

磷酸盐与山梨醇类成核剂成核 PP 样品等温结晶行为与熔融特性^{*}

麦堪成, 汪克风, 曾汉民

(中山大学化学与化学工程学院 // 教育部聚合物复合材料及功能材料重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要: 用差动扫描量热计(DSC)研究了一种有机磷酸盐类成核剂(A)、山梨醇类成核剂(D)成核PP和纯PP的等温结晶行为和熔融特性。结果表明成核样品缩短PP的半结晶时间, 成核剂A比D更明显; 纯PP样品的半结晶时间正比于结晶温度, 而成核PP的半结晶时间与结晶温度的关系在结晶温度低时, 依赖性较纯PP的小, 而在高结晶温度, 半结晶时间对结晶温度的依赖性比纯PP的大。成核剂的加入使PP结晶完善性提高, 且熔融峰发生改变, 熔融峰高温区出现一肩峰; 而纯PP在低温区有一很宽的肩峰。根据半结晶时间, 2种成核剂的成核效果为A>D, 与非等温结晶的结果一致。

关键词: 聚丙烯; 成核剂; 等温结晶; 熔融特性

中图分类号: O631.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 01-0043-03

聚丙烯(PP)中添加成核剂已成为PP高性能化的重要手段之一, 这方面的研究报道也很活跃^[1-12]。向PP中添加有效的成核剂不仅可以提高PP的力学性能和透明性, 而且可以缩短成型周期。目前较常用的成核剂可分为标准型如Talc、苯甲酸钠^[1], 增强型如有机磷酸盐, 透明型如山梨醇类^[2,3], 特殊型成核剂如 β 晶成核剂。人们对标准型、透明型、特殊型成核剂的研究报道较多, 但对增强型的有机磷酸盐类成核剂成核PP以及山梨醇类与有机磷酸盐类成核剂的比较的文献报道很少。本文在研究了有机磷酸盐类成核剂(A)、山梨醇类成核剂(D)成核PP和纯PP的非等温结晶行为和熔融特性的基础上^[1,12], 进一步研究这2种成核剂成核PP的等温结晶行为与熔融特性。

1 实验部分

1.1 原料

PP: 日本 Idemitsu 石油化学公司生产的 J 900 GP (熔体流动速率为每 10 min 19.5 g) 和北京燕山石油化工(集团)有限公司生产的 1600。成核剂 A 为磷酸盐, 成核剂 D 为山梨醇类。

1.2 成核母料的制备

成核剂用易挥发的溶剂溶解后与聚丙烯(J 900

GP)在高速混合机内混匀, 于南京航空航天大学信立塑料机械厂生产的 SHJN-200 型双螺杆挤出机中制备成核母料。挤出温度为 205~220℃, 转速为 80 r/min。成核母料中成核剂质量分数为 2.1%。不含成核剂的 PP 经同样处理, 作为空白试样。

1.3 成核母料 PP 注塑样品的制备

成核母料 PP (牌号 1600) 质量比为 1:20, 在震德塑料机械有限公司的 CJ 150 M2 型双螺杆注塑机中注塑样品, 注塑温度为 225~230℃。加有空白样品的 PP 同样处理记为 PP, 加成核剂 A 的记为 PPA, 加成核剂 D 的记为 PPD。

1.4 等温结晶 DSC 实验

用 Perkin Elmer DSC 7 型量热计在氮气氛围中先以 100℃/min 的速度从室温升到 210℃保温 3 min 以消除热历史, 然后再以 -100℃/min 的速度降至预定温度进行结晶, 结晶 30 min 后再以 -100℃/min 降温到 50℃, 最后以 20℃/min 升温到 210℃, 观察等温结晶的熔融行为。

2 结果与讨论

2.1 成核剂对 PP 等温结晶行为的影响

表 1 是 PP 和成核 PP 注塑样品经 210℃熔融 3 min 后在不同温度下等温结晶的 DSC 结晶参数。从

^{*} 收稿日期: 2001-04-20;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59873029); 教育部跨世纪优秀人才培养基金与骨干教师基金资助项目; 广东省自然科学基金团队研究项目; 广东省高校优秀人才培养基金资助项目

作者简介: 麦堪成(1956—), 男, 教授, 博士生导师; E-mail: csmkc@zsu.edu.cn

表 1 中可看出, 由于成核剂使 PP 在高温下结晶, PP 与成核 PP 的等温结晶行为难以在相同结晶温度下进行比较, 但从表中可看出即使在高温下结晶, 成核 PP 的结晶偏离基线时间 t_o 、结晶峰时的时间 t_p 、半结晶时间 $t_{1/2}$ 、结晶结束时间 t_f 、用切线法得到的结晶开始时间 t_m 都比纯 PP 的短。如 PP 在结晶温度 $\theta_c = 128\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其半结晶时间 $t_{1/2}$ 为 8.8 min; 而 PPA 在 $\theta_c = 135 \sim 139\text{ }^\circ\text{C}$ 下结晶, 其半结晶时间 $t_{1/2}$ 为 2.5~8.0 min; PPD 在 $\theta_c = 133 \sim 136\text{ }^\circ\text{C}$ 下结晶, 其半结晶时间 $t_{1/2}$ 为 3.8~6.5 min, 这对于缩短加工时间十分有利。对于恒温结晶, 其半结晶时间 $t_{1/2}$ 的长短可作为结晶快慢的表征参数, 成核剂的加入, 缩短了半结晶时间 $t_{1/2}$, 即加快了结晶速度。对于不同成核剂, 成核 PP 的 $t_{1/2}$ 可作为评价成核剂成核能力的参数, 如 PPA 和 PPD 在 $\theta_c = 135\text{ }^\circ\text{C}$ 时, PPA 的半结晶时间 $t_{1/2}$ 为 2.5 min, PPD 的为 5.6 min; 在 $\theta_c = 137\text{ }^\circ\text{C}$ 时, PPA 的半结晶时间 $t_{1/2}$ 为 4.5 min, PPD 的为 10.3 min。因此在相同结晶温度下 PPA 的结晶速度大于 PPD 的结晶速度, 则成核剂 A 的成核效果比成核剂 D 的好。这与用非等温结晶的结晶峰温来判断成核剂成核效果相一致^[12]。但成核剂对等温结晶 PP 的结晶热 ΔH_c 几乎无明显的影响。

表 1 PP 与成核 PP 在不同温度下
等温结晶的 DSC 结果

Tab 1 DSC isothermal crystallization results of PP
and nucleated PP crystallized at different temperatures

样品	θ_c $^\circ\text{C}$	t_o min	t_p min	t_f min	$t_{1/2}$ min	t_m min	$\frac{\Delta H_c}{(\text{J g}^{-1})}$
PP	125	0.8	3.6	7.5	3.7	1.0	100.2
	126	1.1	5.0	10.4	5.1	1.4	96.0
	127	1.5	6.3	14.2	6.7	2.2	98.5
	128	1.7	8.5	16.9	8.8	2.3	100.0
PPA	135	0.8	2.4	7.5	2.5	1.0	101.4
	137	1.3	4.3	8.8	4.5	1.7	95.1
	138	1.8	5.1	11.7	6.0	2.5	98.1
	139	2.2	7.8	15.8	8.0	2.6	96.3
	140	2.4	10.2	17.9	10.1	6.4	97.9
PPD	133	1.9	3.6	7.1	3.8	2.2	102.9
	134	2.6	4.5	15.3	4.8	2.8	94.8
	135	2.4	5.3	10.6	5.6	3.1	98.6
	136	2.9	6.0	11.8	6.5	3.5	94.1
	137	3.8	9.5	18.0	10.3	5.4	98.2

2.2 结晶温度对 PP 和成核 PP 的结晶行为的影响
结晶温度 T_c 是影响聚合物结晶的主要因素。PP 和成核 PP 的 $t_{1/2}$, t_p , t_{on} , t_o 都随着结晶温度 θ_c 提高而延长。但纯 PP 的结晶时间与结晶温度关系几乎为线性; 成核 PP 的结晶时间与结晶温度关系呈现 2 个线段。在结晶温度低时, 结晶时间对结晶温度的依赖性较纯 PP 的小, 这与 Kim 等^[4] 研究结果相符; 而结晶温度高时, 结晶时间对结晶温度的依赖性比纯 PP 的大。这点在文献中未见报道。从表 1 可见, 虽然 PP 与成核 PP 的 t_p 略低于 $t_{1/2}$ 值, 但十分接近。因此, 通常也用 t_p 进行结晶速率比较。

2.3 结晶温度对 PP 熔融行为的影响

表 2 是 PP 和成核 PP 注塑样品在不同结晶温度下结晶 30 min 的 DSC 熔融结果。PP, PPA, PPD 的熔融偏离基线温度 T_m^o 、熔融峰温 T_m^p 、熔融结束温度 T_m^f 、用切线法得到的熔融开始温度 T_m^m 都随结晶温度提高移向高温, 说明在较高的结晶温度下结晶, 其结晶完善程度有所提高。从表 2 中还可看出, 成核 PP 虽然对 PP 的熔点影响不大, 但 T_m^o 、 T_m^f 明显提高, 熔融峰 ΔT_m 变窄、半高宽 $\Delta T_m^{1/2}$ 加宽。表明成核剂使 PP 结晶的完善性提高。但通过切线法从熔融峰求出的 T_m^m 则相反, 即成核 PP 的反而比纯 PP 的低得多, 这归结于成核剂对 PP 熔融峰形的影响。

2.4 成核剂对熔融峰形的影响

从表 2 中可以看出, 纯 PP 的熔融峰宽 ΔT_m 较成核 PP 的大。从 DSC 熔融曲线来看, 虽然 PP 在熔融峰高温区很窄, 但在低温区拖出一个长“尾巴”, 归结为在恒温或恒温后冷却过程形成的完善性较低的结晶的熔融, 尤其是后者的影响。成核 PP 熔融峰峰宽较纯 PP 的窄, 但熔融峰半高宽 $\Delta T_m^{1/2}$ 比纯 PP 的宽, 表明加入成核剂使纯 PP 中不完善的结晶部分 (“尾巴”) 变成较完善的结晶, 因而熔融峰峰宽变窄而半高宽加宽; PP 出现单熔融峰, 而 PPA、PPD 则在高温区出现一肩峰, 且随着结晶温度的增加而更加明显。显然, PP 与成核的 PPA、PPD 在恒温结晶时形成完善性不同的结晶。成核 PP 在恒温结晶时, 除了形成纯 PP 熔点时的结晶外 (此时结晶完善性也略比纯 PP 的高), 在熔点高温区还形成结晶完善性更高的结晶, 且其完善性随恒温温度提高而提高。

表 2 在不同温度下结晶 30 min 的 PP
与成核 PP 的 DSC 熔融结果

Tab 2 DSC melting results of PP and nucleated PP
crystallized at different temperatures for 30 min °C

样品	T_c	T_m^o	T_m^p	T_c^f	ΔT_m	T_m^{on}	$\Delta T_m^{1/2}$	$\frac{\Delta H_m}{(J \cdot g^{-1})}$
PP	125	129.4	166.5	172.3	42.9	159.7	7.5	98.3
	126	130.0	165.4	171.0	41.0	161.0	5.3	99.3
	127	131.9	166.3	171.7	39.8	161.9	5.6	96.5
	128	132.1	166.4	171.9	39.8	161.3	6.6	101.3
PPA	135	138.8	166.3	175.6	36.8	150.6	13.6	99.7
	137	141.5	166.2	176.2	34.7	151.0	14.4	98.5
	138	141.9	166.2	175.6	33.7	151.3	14.9	100.5
	139	143.3	167.6	179.2	35.9	152.3	15.0	99.9
PPD	140	144.6	167.8	178.5	33.9	152.5	15.5	102.0
	133	137.5	164.0	172.5	35.0	149.3	14.4	100.1
	134	138.3	165.8	174.6	36.3	149.1	14.7	98.1
	135	139.4	165.6	174.6	35.2	149.2	14.4	101.5
	136	140.8	166.1	175.4	34.6	150.3	14.3	97.7
	137	141.3	165.7	175.0	33.7	151.8	14.3	97.9

参考文献：

[1] FUJIYAMA M, WAKINO T. Structure and properties of injection moldings of crystallization nucleator-added PP[J] . J Appl Polym Sci, 1991, 42: 2739.

[2] 张权,施用唏,王洪澎,等. 成核剂对聚丙烯的透明性和结晶微观结构的影响[J] . 化工学报, 1992, 43(5) : 615.

[3] SMITH T L, MASILAMANI D, BUI L K, et al. Acetals as nucleating agents for polypropylene[J] . J Appl Polym Sci, 1994, 52: 591.

[4] KIM C Y, KIM Y C, Kim S C. Temperature dependence of the nucleation effect of sorbitol derivatives on PP crystallization [J] . Polym Eng Sci, 1993, 33: 1445.

[5] NAGARAJAN K, LEVON K, MYERSON A S. Nucleating agents in polypropylene[J] . J Therm Anal Calorim, 2000, 59: 497— 508.

[6] STERZYNSKI T, LAMBLA M, CROZIER H. Structure and properties of nucleated random and block copolymers of propylene[J] . Adv Polym Technol, 1994, 13: 25.

[7] SMITH T L, MASILAMANI D, BUI L K, et al. The mechanism of action of sager acetals as nucleating agents for PP[J] . Macromolecules, 1994, 27: 3147.

[8] GAHLEITNER M, WOLFSCHWENGER J, BACHNER C, et al. Crystallinity and mechanical properties of PP-homopolymers as influenced by molecular structure and nucleation[J] . J Appl Polym Sci, 1996, 61: 649.

[9] SHEPARD T A, DELSORBO C R, LOUTH R M, et al. Self-organization and polyolefin nucleation efficacy of 1, 3; 2, 4-di p-methylbenzylidene sorbitol[J] . J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1997, 35: 2617.

[10] RABELLO M S, WHILE I R. Photodegradation of PP containing a nucleating agent[J] . J Appl Polym Sci, 1997, 64: 2505.

[11] MACAULEY N J, HARKIN-JONES E M A, MURPHY W R. The influence of nucleating agents on the extrusion and thermoforming of polypropylene[J] . Polym Eng Sci, 1998, 38: 516.

[12] 汪克风,麦堪成,曾汉民. 成核 PP 注塑样品的非等温结晶行为与熔融特性[J] . 高分子材料科学与工程, 2001, 17(2): 125.

Isothermal Crystallization Behavior and Melting Characteristics of
Injection Sample of Nucleated Polypropylene

MAI Kan cheng, WANG Ke feng, ZENG Han min

(School of Chemistry and Chemical Engineering,

Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The isothermal crystallization behavior and melting characteristics of polypropylene (PP) nucleated by a phosphate nucleating agent (A) and a sorbitol nucleating agent (D) were studied by differential scanning calorimetry. Compared with pure PP, nucleated PP showed a shorter half time of crystallization. For the pure PP, a linear dependence of half time of crystallization on the crystallization temperature was observed. However, nucleated PP showed a little dependence of half time of crystallization on crystallization temperature when nucleated PP crystallized at low temperature; while a stronger dependence of half time of crystallization was observed when nucleated PP crystallized at high temperature. Addition of nucleating agent improved crystal perfection of PP. A shoulder peak in the high temperature range of melting peak of nucleated PP but a wide peak in the low temperature range of melting peak of pure PP were observed. Obviously, PP and nucleated PP form different distribution of crystal perfection in the isothermal crystallization process. According to the half time of crystallization, nucleating agent A is more effective than D for PP crystallization.

Key words: polypropylene; nucleating agents; isothermal crystallization; melting characteristics