

文章编号: 0529-6579 (1999) 05-0121-03

稀土化合物对聚丙烯结晶形态与热稳定性的影响^{*}

邓庆仪, 喻 淼, 黄少慧

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘 要: 采用 TGA 研究了稀土化合物对聚丙烯的热稳定作用. 通过电镜观察了经铬酸蚀刻的 PP 球晶在不同稀土化合物含量下的变化. 用 X 射线衍射法比较了加入稀土化合物前后 PP β 结晶峰及结晶度的变化. 结果表明, 在 $w(\text{PP})/w(\text{REC}) = 100/1.0 \sim 100/2.0$ 范围内, PP 热稳定性较好. REC 对 PP 还有一定程度的成核作用.

关键词: 稀土化合物; 聚丙烯; 热稳定性

中图分类号: O 631 **文献标识码:** A

稀土化合物 (REC) 作为稳定剂的研究始于 70 年代, 主要应用在的 PVC 热稳定体系^[1,4]. REC 的热稳定性比钡皂, 铬皂和它们的混和物好, 并具有耐候性显著改善, 透明性良好, 不会受硫化物污染, 无毒, 能与锌皂起协同效应等优点, 因此 REC 比目前常用的热稳定剂有更为广泛的应用前景^[3]. 以 REC 作为 PP 热稳定剂的研究还未见报导. 本文测定了不同 REC 含量对 PP 的热稳定作用, 探讨其作为 PP 热稳定剂的可能性.

1 试样和实验方法

(1) 聚丙烯, 广州银珠聚丙烯有限公司生产; 稀土化合物, 广东广洋高科技实业有限公司广洋化工新材料公司生产.

(2) XSS-300 扭矩流变仪, 上海轻机模具厂. TGA-50 Thermogravimetric Analyzer TA-501, 日本 Shimadzu 公司. 扫描电子显微镜, S-520 Scanning Electory Microscope, 日本 Hitachi 公司. X-射线衍射仪, 岛津 XD-3AX (铜靶).

(3) 按一定比例将 PP 和 REC 加入扭矩流变仪, 在 170 °C 下共混 8 min, 取出后破碎, 在干燥器中保存. 在 180 °C 下将样料恒温 5 min 后加压, $p = 5 \text{ kg/cm}^2$, 降温后取出. 取 5 mm × 5 mm 的模压片置于 80 °C 铬酸溶液 (CrO_3 50 g + 蒸馏水 80 mL + 浓硫酸 20 mL) 中浸泡, 到设定时间后取出, 用蒸馏水冲洗干净, 晾干.

(4) 测试条件: TGA 温度范围 20 ~ 400 °C; 升温速率 10 °C/min, 空气气氛. X 射线扫描角度 30° ~ 4°.

2 结果与讨论

2.1 REC 的热稳定作用 图 1 为用 TGA 法测定的样品失质量 5% 时的温度与组分关系. 从图 1 可看出, 加入 REC 后, 样品失质量 5% 时的温度 T 比纯 PP 都有不同程度的提高,

^{*} 收稿日期: 1998-12-14 作者简介: 邓庆仪, 女, 1969 年生, 讲师.

可见 REC 对 PP 有一定的热稳定作用. 随着 REC 含量的增大, T 先上升后下降. REC 对 PP 的热稳定作用可能是由于稀土元素独特的原子结构所造成的. 从微观理论讲, 稀土元素原子的电子层结构为 $4f^{n-1}5d^14s^2$ 或 $4f^n6s^2$. 形成离子后, 居于外层的 5d 和 6s 的电子失掉, 剩下的 4f 电子有较强的络合能力, 能通过离子络合来稳定重金属杂质, 减小其催化分解的作用. 稀土离子中空的 f 轨道还能及时捕获不稳定的自由基^[4,5]. PP 分子链上靠近季碳原子的键较薄弱, 特别是

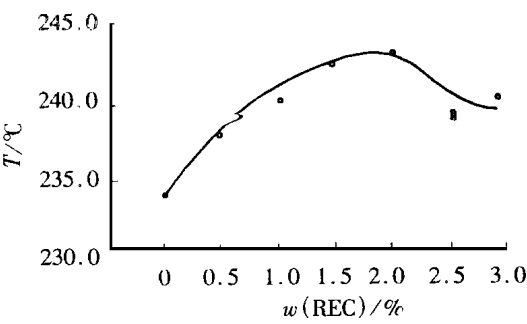


图 1 不同 PP/REC 组成下 PP 的热稳定性
Fig. 1 Thermostability of PP with different PP/ REC composition

$CH-CH_3$ 最易形成 $CH_3^\bullet$ 活性自由基, 它又能使新的分子链断裂或交联. 加入 REC 后, 自动催化断裂, 链反应受到抑制, 从而提高了 PP 的热稳定性. 但 REC 含量增大时, 可能会降低 PP 原来的结构规整度, 致使耐热性下降.

2.2 SEM 观察结果 SEM 观察结果见图 2. 从照片上可以看到, 增加 REC 在配方中的含量, 在相同的蚀刻条件下, 样品被蚀刻的程度加深. 当 $w(PP)/w(REC)$ 为 100/0.5 时, 照片上的球晶边界难以判断; 当 $w(PP)/w(REC)$ 为 100/2.0 时, 球晶已清晰可见, 被蚀刻掉的条纹也非常明显. 样品蚀刻程度的差异, 一方面在于 REC 本身为有机小分子, 在铬酸作用下首先被分解, 使其在样品位置上留下空穴. 这些空穴随即成为能加快样品基体被蚀刻的缺陷, 从而引起更深程度的蚀刻. 另一方面, 从 X 射线衍射结果 (图 3) 可见, REC 能促进 β 晶的生成, 而 β 晶比 α 晶更不稳定, 易被腐蚀^[6,7]. 因此 REC 含量多的样品, 其蚀刻也较为严重.

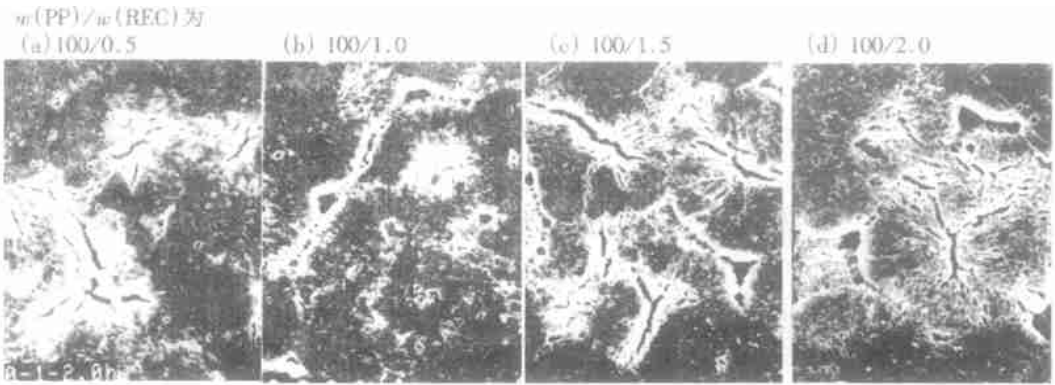


图 2 PP/REC 的蚀刻形态
Fig. 2 Morphologies of etched PP/ REC samples

2.3 X 射线衍射结果 图 3 是纯 PP 和分别加入 $w(PP)/w(REC)$ 为 100/1.0 和 100/2.0 的 XRD 谱图. β 结晶峰位于 $\beta=16.2^\circ$ 处. 按照 Turner-Jones 的方法计算 β 晶的相对含量^[8]

$$R_\beta = H_\beta / [H_\beta + (H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3})] \times 100\%$$

可知 $w(PP)/w(REC)$ 为 100/0, 100/1.0, 100/2.0 时 R_β 分别为 13.5%, 25.3% 和 26.9%. 可见, REC 的加入, 促进了 β 结晶的形成, 在一定程度上具有成核作用.

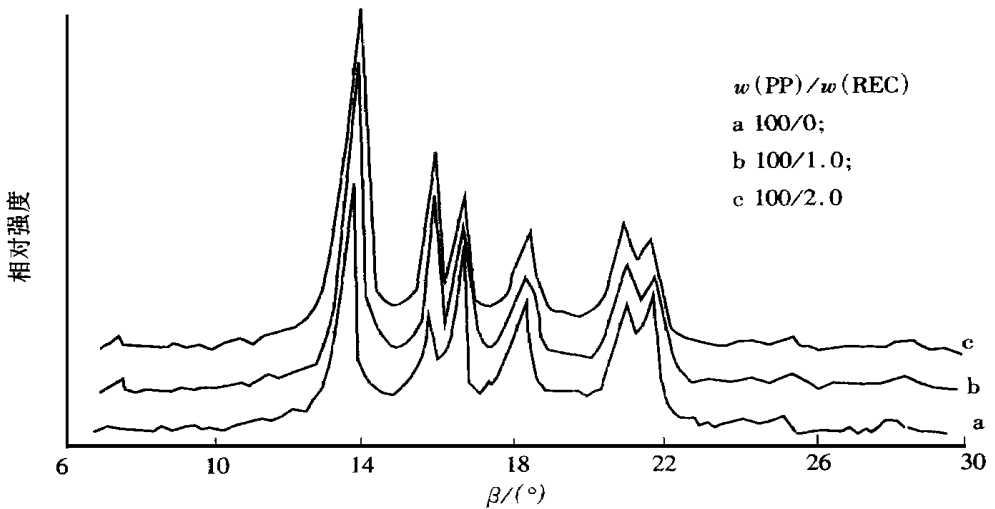


图 3 PP 及 PP/REC 的 XRD 谱图

Fig 3 XRD spectra of PP and PP/REC

参考文献:

- [1] 左秀琴. 稀土氯化物在 PVC 改性中的应用 [J]. 塑料, 1995, 24 (4): 26~29.
- [2] 王增林, 孙万明, 唐功本. 添加稀土氧化物对聚丙烯热稳定性的影响 [J]. 稀土, 1994, 15 (2): 13~17.
- [3] 杨占红, 舒万. 稀土热稳定剂在聚丙烯塑料中的应用前景 [J]. 稀土, 1995, 16 (5): 46~48.
- [4] 丁仲芬, 黄少慧. 稀土在高分子材料中的应用 [J]. 广州化工, 1997, 25 (4): 30~36.
- [5] 黄少慧, 邓庆仪, 陆志刚, 等. 稀土复合稳定剂多功能效应的研究 [J]. 碳酸盐工业, 1999 (1): 18~24.
- [6] 黄少慧. 聚丙烯 β 型球晶形态及成因的探讨 [J]. 高分子学报, 1991 (2): 134~141.
- [7] 黄少慧, 李似楚. IPP/LDPE 共混体系中聚丙烯 β 晶型的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1990 (4): 48~55.
- [8] JONES A T, AIZLEWOOD J M, BECKETT D R. Crystalline forms of isotactic polypropylene [J]. Die Makromolekulare Chemie, 1964, 75: 134~158.

Effects of Rare Earth Compound on the Crystalline Morphology and Thermostability of PP

DENG Qing-yi^{*}, YU Miao, HUANG Shao-hui

Abstract: Thermostability of PP with rare earth compound (REC) was studied by TGA. Morphologies of etched PP/REC samples were also observed. Comparison of β crystal peak on XRD spectra between PP and PP/REC was made. It was found that the thermostability of PP could be improved by REC. When the composition fell into the range of PP/REC = 100/1.0 ~ 100/2.0, the samples had higher 5% weight-lost temperature than others. Results from XRD spectra showed that REC could increase the crystallinity of PP.

Keywords: rare earth compound; polypropylene; thermostability

^{*} Institute of Polymer Sciences, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China