

加苯甲酸类成核剂的等规聚丙烯结晶动力学的研究

潘鉴元 冯开才 黄少慧

(高分子研究所)

摘 要

用膨胀计法和偏光显微镜法研究了加入苯甲酸类成核剂的等规聚丙烯结晶动力学。结果表明,成核剂的加入使聚丙烯成核密度增加而提高结晶速率,但对球晶生长速率影响微小。根据结晶理论,从结晶速率和球晶生长速率数据推算了成核界面能差参数 $\Delta\sigma$ 值,成核剂的 $\Delta\sigma$ 越小,其成核活性越大。

Beck^(1,2)提出等规聚丙烯(IPP)有效成核剂的分子是由烃基和极性基团所组成。据此,我们在以前工作⁽³⁾的基础上,选择了苯甲酸类作为IPP成核剂,其中有苯甲酸、间羟基苯甲酸、对羟基苯甲酸、邻氯苯甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸和苯甲酸钠。为了比较,也选择了个别脂肪酸及二苄叉山梨醇,用膨胀计法及偏光显微镜进行结晶动力学等方面的研究,从中探讨成核剂/IPP体系的结晶机理。

实 验 部 分

1. 样品处理

将等规聚丙烯粉料(北京向阳化工厂产品)用丙酮回流1小时,真空干燥后用十氢萘作溶剂进行重沉淀提纯。用粘度法测定分子量为58万(135℃,十氢萘)。

所用的成核剂为试剂级。采用蒸发溶剂法⁽⁴⁾将成核剂和树脂粉混合均匀后,在有氮气保护的模具中将混好的粉料于230℃熔融挤压成棒条,剪成小碎块作为膨胀计样品。

2. 等温结晶动力学的测定

采用简易玻璃膨胀计。样品用量0.5克。在熔融温度为230℃,经15分钟消除热史影响。结晶温度控制在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。实验数据用Avrami方程处理:

$$\theta = \frac{h_\infty - h_t}{h_\infty - h_0} = \exp\{-kt^n\} \quad (1)$$

本文1983年8月收到

式中 θ 是高聚物未结晶体积分数； h_0 ， h_t ， h_∞ 分别是结晶开始、居间和终了的膨胀计内汞柱高度； k 是结晶速率常数； n 是与成核历程和生长维度有关的常数。以 $\log[-\ln\theta]$ 对 $\log t$ 作图，原则上得一直线，其斜率是 n 。结晶速率用半结晶期 $t_{1/2}$ 的倒数表示，而 $t_{1/2}$ 由 θ 对 t 图中 $\theta = \frac{1}{2}$ 时相应的 t 求出。

3. 球晶生长速率的测定

用装有加热台和微测装置的偏光显微镜，间隔一定时间测量加热台上载波片样品中正在生长的球晶外缘读数。以径向长度对时间作图，从斜率求得生长速率。

结果与讨论

1. 关于结晶动力学数据与时间指数

表1是测得的不同样品的结晶动力学结果。其中 n 是指主要结晶速率部分的斜率。从

表1 不同样品的结晶动力学结果

样 品	结晶温度(°C)	n	$t_{1/2}$ (分)	$k(\text{min})^{-n}$
IPP	120	1.8	0.87	0.890
	123	2.2	1.98	0.159
	126	2.5	4.03	2.12×10^{-2}
	129	2.5	7.81	4.06×10^{-3}
	133	3.0	22.75	5.88×10^{-5}
	139	2.5	87.0	9.81×10^{-6}
	142	2.2	186	7.04×10^{-6}
1%苯甲酸 + IPP	120	1.4	0.35	2.97
	123	1.6	0.63	1.45
	126	1.6	1.13	0.570
	129	1.8	2.07	0.187
	133	2.2	5.70	1.50×10^{-2}
0.5%苯甲酸钠 + IPP	133	1.8	1.30	0.432
	136	1.7	1.85	0.243
	139	1.8	3.25	8.32×10^{-2}
	142	1.85	6.5	2.15×10^{-2}
	145	2.5	10.97	1.74×10^{-3}
0.5%对羟基苯甲酸 + IPP	133	2.0	5.8	2.06×10^{-2}
	139	2.8	24.5	8.93×10^{-5}
0.5%对苯二甲酸 + IPP	133	2.0	2.0	0.173
	139	2.0	7.48	5.54×10^{-3}
0.5%苯甲酸 + IPP	133	2.6	15.7	8.87×10^{-3}
0.5%间羟基苯甲酸 + IPP	133	2.0	5.8	2.06×10^{-2}
0.5%邻苯二甲酸 + IPP	133	2.4	2.8	5.86×10^{-2}
0.5%邻氯苯甲酸 + IPP	133	2.3	2.4	9.25×10^{-3}
0.5%二苯叉山梨醇 + IPP	133	2.6	3.7	2.31×10^{-2}
0.5%己二酸 + IPP	133	1.9	2.2	0.155

表中可看到,加了成核剂的样品,结晶速率明显地增加.另测得IPP及加1%的对羟基苯甲酸、苯甲酸、二苯叉山梨醇的IPP在130℃球晶生长速率分别是8.7,8.0,9.2,8.7(μ/分),表明成核剂对IPP球晶生长速率影响微小,因而结晶速率增加主要是由于成核密度增加所引起。

按Avrami方程,以log[-lnθ]对logt作图,一般在0.1<θ<0.9区间对该方程有较好拟合,而θ<0.1和θ>0.9时,数据点会偏离直线.个别样品拟合得很好,如二苯叉山梨醇/IPP,θ从0.6~0.99均拟合.由此可见,IPP结晶行为对Avrami方程是合理的近似。

测得的n值多为分数值,似与核密度—时间关系并非零级或纯1级有关.因从等温下测定的球晶生长速率是恒定的,而用偏光显微镜跟踪照相的方法测得IPP的核密度—时间关系曲线为s形.表明后两者关系并非零级或纯1级.这与Avrami理论中一个假设不符,而导致n值非整数值。

2. 成核界面能差参数Δσ的推算

界面能差参数Δσ表示在基体上成核时,垂直于基体方向的界面自由能变量的1/2,即 $\Delta\sigma = \frac{1}{2}(\sigma + \sigma_{sf} - \sigma_{fl})$ (6). σ, σ_{sf}, σ_{fl}分别是晶体—熔体、晶体—基体、基体—熔体的界面能.为探讨成核剂对IPP结晶影响的本质,本文从结晶速率和球晶生长速率数据近似推算了成核界面能差参数Δσ值.其步骤如下。

(1) 对不同温度下球晶生长速率数据的处理.表2是不同温度下IPP球晶生长速率数据.以lnG + E_D/RT对T_m⁰/T(ΔT)及T_m⁰²/T(ΔT)²作图得图1.其中G为生长速率, E_D为迁移活化能, E_D/RT = 2060/(51.6 + T - T_g) (6), T为结晶温度, ΔT为过

表2 IPP球晶生长速率数据

℃	130	133	136	139	141.8	144.6
μ/分	8.7	5.4	3.2	1.75	0.90	0.50

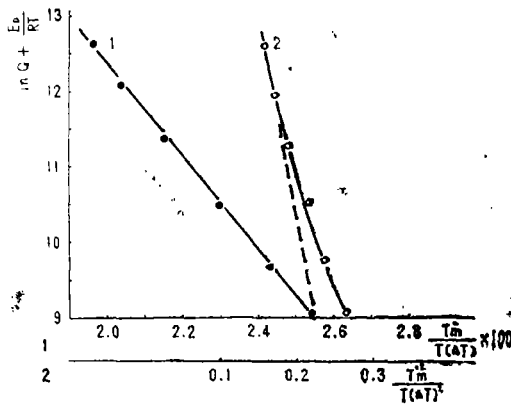


图1 IPP球晶生长速率与温度的关系

冷程度, T_m^0 为平衡熔点, $T_m^0 = 188^\circ\text{C}^{(6)}$, $T_g = -15^\circ\text{C}^{(6)}$. 前者很好地符合线性关系而后者明显偏离. 可推知IPP球晶生长是由表面二维成核所控制的⁽⁷⁾. 即符合下式⁽⁸⁾:

$$G = G_0 \exp \{ -E_D/RT \} \exp \{ -4b_0 \sigma \sigma_e T_m^0 / RT(\Delta T)(\Delta H_u) \} \quad (2)$$

式中 G_0 为常数, b_0 是晶坯单层分子的厚度, σ 是平行分子链的晶面界面能, σ_e 是垂直分子链的晶面界面能, ΔH_u 是克分子熔化热, R 是气体常数. 由直线斜率得 $-4b_0\sigma\sigma_e/R\Delta H_u = -625$. 已知 $b_0 = 6.56 \text{ \AA}^{(9)}$, $\Delta H_u = 1.76 \times 10^9 \text{ erg/cm}^3^{(10)}$, $\sigma = 8.8 \text{ erg/cm}^2^{(6)}$, 算得 $\sigma_e = 68 \text{ erg/cm}^2$.

(2) 对不同温度下结晶速率数据的处理. 根据长方体晶核模型⁽⁵⁾, 参照文献⁽¹¹⁾的公式的推导线索, 可得下式:

$$\ln \frac{1}{t_{1/2}} = K'_0 - E_D/RT - 32[(n-1)a + 1] \sigma \sigma_e \Delta \sigma T_m^{0^2} / nRT(\Delta T)^2 (\Delta H_u)^2 \quad (3)$$

式中 K'_0 为常数, $\bar{a} = \Delta F_2^* / \Delta F_1^*$, 即初级成核为三维成核时, 二次核与初级核生成的活化能之比, 可近似看作一常数.

据前所推知的IPP球晶生长由表面二维成核控制机理, 用参数 $\beta = 1/a = \Delta F_1^* / \Delta F_2^*$ 进行推导, 我们得到下面结晶速率与温度关系的方程:

$$\ln \frac{1}{t_{1/2}} = K''_0 - E_D/RT - 4(n-1+\beta) b_0 \sigma \sigma_e T_m^0 / nRT(\Delta T)(\Delta H_u) \quad (4)$$

按式(3)、(4), 以 $\ln \frac{1}{t_{1/2}} + E_D/RT$ 对 $T_m^{0^2}/T(\Delta T)^2$ 及 $T_m^0/T(\Delta T)$ 作图得图2及图3.

三个样品在图中都各给出一条直线(同时附上只有两个数据点的两个样品). 这种结晶速率对两种温度函数形式都符合的现象, 在PE样品也出现⁽¹²⁾. 其原因是 $\Delta F_2^* / \Delta F_1^*$ 即 \bar{a} 对过冷程度 ΔT 不敏感, 所以认定 \bar{a} 为常数是合理的.

从图2、3, 及式(3)、(4), 两组直线的斜率分别为:

$$K_p = \frac{32[(n-1)\bar{a} + 1] \sigma \sigma_e \Delta \sigma}{nR(\Delta H_u)^2} \quad (5)$$

$$|K_s| = \frac{4(n-1+\beta)b_0\sigma\sigma_e}{nR\Delta H_u} \quad (6)$$

式(5)、(6)中未知参数只有 $\bar{a}(1/\beta)$ 和 $\Delta \sigma$, 故可求. n 取实验的近似整数, 依上求得不同样品的 \bar{a} 、 $\Delta \sigma$ 值(表3).

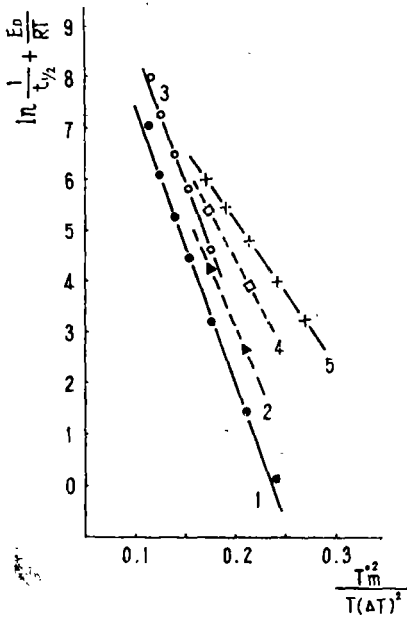


图2. 结晶速率与温度的关系

- 1. IPP, 2. 添加0.5%对羟基苯甲酸,
- 3. 添加1%苯甲酸,
- 4. 添加0.5%对苯二甲酸,
- 5. 添加0.5%苯甲酸钠

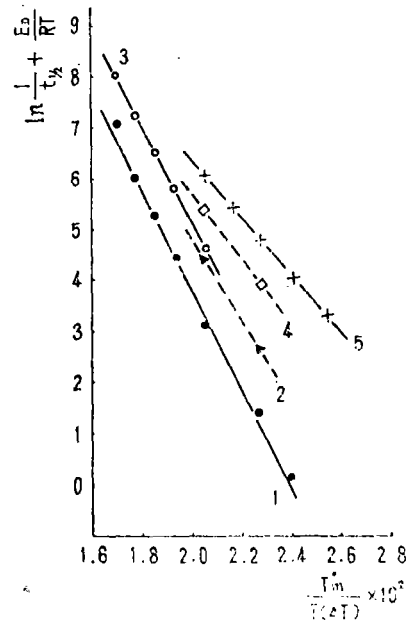


图3. 结晶速率与温度的关系

- 1. IPP, 2. 添加0.5%对羟基苯甲酸,
- 3. 添加1%苯甲酸,
- 4. 添加0.5%对苯二甲酸,
- 5. 添加0.5%苯甲酸钠

表3 加成核剂的IPP成核作用参数

成核剂	α	$\Delta\sigma(\text{erg/cm}^2)$
均相成核	—	8.8 ⁽⁶⁾ (σ)
未加	0.37	2.1
苯甲酸	0.56	1.42
对羟基苯甲酸	0.62	1.25
对苯二甲酸	1.0	0.85
苯甲酸钠	1.25	0.57

结果表明, 成核剂的 $\Delta\sigma$ 越小, 成核活性越大. 从IPP的 $\Delta\sigma$ 与均相成核时 σ 的值比较, 未加成核剂的IPP也是异相成核的, 这与文献⁽¹⁰⁾所述IPP均相成核的临界温度为105°C相符(实验温度高于此温度). 文献⁽⁵⁾曾估计对叔丁基苯甲酸钠作为IPP成核剂, 其 $\Delta\sigma < 1.9 \text{ erg/cm}^2$. 表3数据也符合这种估计.

参 考 文 献

- [1] H. N. Beck, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9 (1965), 2131.
 [2] H. N. Beck, *J. Appl. Polymer Sci.*, 11 (1967), 673.
 [3] 潘鉴元等, 塑料工业, 2 (1979), 23.
 [4] F. L. Binsbergen, *Polymer*, 11 (1970), 309.
 [5] F. L. Binsbergen, *J. polymer Sci., A-2*, 11 (1973), 117.
 [6] Valery P. Privalk, *Polymer J.*, 10 (1978), 607.
 [7] 上出健二, 高化, 24 (1967), 264, 259—71.
 [8] J. D. Hoffmann, *SPE Trans.*, 7 (1964), 315
 [9] 向阳等译, 聚丙烯树脂, 科学出版社, (1972), 30, 41.
 [10] Journne R. Burns etal, *J. Appl. Phys.*, 37 (1966), 4021.
 [11] Leo Mandelkern, *Crystallization of Polymers*, McGraw-Hill Book Company, New York, (1964), 255—258.
 [12] Padden, Tr., *J. Appl. Phys.*, 30(1959), 1479.
 [13] D. Turnbull, J. C. Fish, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949), 71.
 [14] A. V. 托博尔斯基, H. F. 马克, 聚合物科学与材料, 科学出版社, (1977), 201.
 [15] P. Price, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons, Inc. New York, (1968), 66.

The Effect of Nucleating Agents on Crystallization Kinetics of Isotactic polypropylene

Pan Jianyuan Feng Kaicai Huang Shaohui

Abstract

The effect of several derivatives of benzoic acid on crystallization kinetics of isotactic polypropylene (IPP) in bulk have been investigated by dilatometry. Their nucleation behaviors with nucleated IPP samples and rate of spherulite growth were observed by polarizing microscope. The results show that the kinetics of spherulite growth can be condrolled by surface nucleation in two—dimensions. The values of crystallization rate and two temperature expressions for IPP and nucleated IPP might be fitted in with straight lines. Finally we obtained the following equation

$$\ln \frac{1}{t_{1/2}} = K_0'' - E_D/RT - 4(n-1+\beta) b_0 \sigma \sigma_c T_m^0 / n RT (\Delta T) (\Delta H_u)$$

and utilized it to calculated the values of $\Delta\sigma$ (the interfacial energy difference parameters) and \bar{a} (the rate of the secondary and primary nucleation activation energy).