

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.08.026

聚丙烯酸盐成核剂制备及在聚丙烯中的成核效果

高洁,唐冬梅,孙秒,杨杰,张跃飞,李焰

(长沙理工大学化学与食品工程学院,长沙 410114)

摘要:制备了一类新型高分子型聚丙烯酸盐类成核剂。通过分子量为300万~700万的聚丙烯酸钠分别与氯化钡、氯化钙和氯化锌进行反应,制得了聚丙烯酸钡、聚丙烯酸钙和聚丙烯酸锌三种成核剂,通过傅立叶变换红外光谱仪、X射线光电子能谱分析仪表征合成产物的结构。利用差示扫描量热仪分析了成核剂对等规聚丙烯(iPP)成核效果的影响,结果表明,在制备的三种聚丙烯酸盐成核剂中,聚丙烯酸钡能够明显提高iPP的结晶峰温度。同时,研究了聚丙烯酸钡成核剂在iPP中的最佳添加量,发现聚丙烯酸钡添加量为0.3%时,改性iPP的结晶峰温度比空白iPP增加了6.5℃。非等温结晶动力学研究结果表明,加入聚丙烯酸钡成核剂没有改变iPP结晶的生长方式。综合来看,聚丙烯酸钡是一种优良的iPP α 成核剂。

关键词:聚丙烯酸钡; α 成核剂; 非等温结晶; 聚丙烯

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)08-0139-05

Preparation of Polyacrylate Nucleating Agent and Its Nucleation Effect on Polypropylene

Gao Jie, Tang Dongmei, Sun Miao, Yang Jie, Zhang Yuefei, Li Yan

(School of Chemistry and Food Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

Abstract : The novel polymer polyacrylate nucleating agents were prepared. Three kinds nucleating agents, barium polyacrylate, calcium polyacrylate and zinc polyacrylate, were synthesized by the reaction of sodium polyacrylate (molecular weight $3 \times 10^6 \sim 7 \times 10^6$) with barium chloride, calcium chloride and zinc chloride, respectively. They were characterized by FTIR and XPS. DSC was used to analyze the effects of these nucleating agents on the nucleation of isotactic polypropylene (iPP). The results showed that among these nucleating agents, barium polyacrylate could significantly increase the crystallization temperature of iPP. The addition amount of barium polyacrylate nucleating agent in iPP was optimized. It showed that when the addition amount of barium polyacrylate was 0.3%, the crystallization peak temperature of the nucleated iPP increased by 6.5℃ compared with the pure iPP. The results of non-isothermal crystallization kinetics showed that the addition of barium polyacrylate nucleating agent did not change the growth mode of iPP crystallization. In conclusion, barium polyacrylate is an excellent α nucleating agent for iPP.

Keywords : barium polyacrylate ; α nucleating agent ; non-isothermal crystallization ; polypropylene

聚丙烯(PP)作为一种通用型热塑型树脂,具有力学性能好、相对密度低、无毒、耐化学药品腐蚀、容易加工成型等优点。PP及其相关产品的应用开发非常活跃^[1-3],但脆化温度高、耐冲击性差、无法与极性聚合物和无机填料很好地相容,限制了它进一步的开发与应用,而添加成核剂能有效且便捷地克服这些缺陷^[4-6]。利用成核剂改性后的PP具有更高的结晶度,其结晶速度和结晶温度也得到提高,且球

晶尺寸更小^[7-9]。目前,PP成核剂主要分为 α 成核剂和 β 成核剂。 α 成核剂能够诱导 α 晶型PP的形成,按其分子组成可分为无机型、有机型和高分子型成核剂^[10]。

α 有机成核剂是目前工艺相对较为成熟的一类成核剂,其中应用开发最为活跃的是有机羧酸盐类成核剂。有机羧酸盐类成核剂作为一种高效的分散型成核剂,能帮助聚烯烃类塑料制品提高其刚性

基金项目: 湖南省自然科学基金项目(2019JJ50652)

通讯作者: 李焰,博士,讲师,主要研究方向为高分子材料合成及改性 E-mail: yanli_01@csust.edu.cn

收稿日期: 2020-05-22

引用格式: 高洁,唐冬梅,孙秒,等. 聚丙烯酸盐成核剂制备及在聚丙烯中的成核效果[J]. 工程塑料应用,2020,48(8):139-143.

Gao Jie, Tang Dongmei, Sun Miao, et al. Preparation of polyacrylate nucleating agent and its nucleation effect on polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8):139-143.

以及表面硬度等性能^[11-13]。而高分子型成核剂比有机羧酸盐成核剂更易于在PP中分散并与其相容,因此,高分子型成核剂的开发与研究也在持续进行^[14-15]。在PP熔融过程中,高分子型成核剂可在树脂基体中均匀分布;在冷却过程中,成核剂率先结晶,为PP提供晶核,加快PP结晶的速度。目前,关于高分子型成核剂,暂时还没有其工业化产品投入使用的相关报道^[16]。但它在PP成核剂改性技术的研究中,具有很广阔的应用前景,因此高分子成核剂具有很高的研发价值。

笔者合成了聚丙烯酸钡(PAA-Ba)、聚丙烯酸钙(PAA-Ca)、聚丙烯酸锌(PAA-Zn)三种高分子型成核剂,并对成核剂种类以及最佳添加量进行了优化筛选,同时研究了成核剂对PP成核性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

等规聚丙烯(iPP):工业级,中国石化集团巴陵石化分公司;

抗氧剂1010和168:工业级,瑞士Ciba公司;

无水氯化钙:分析纯,广东省化学试剂工程技术研究开发中心;

二水氯化钡:分析纯,西陇化工股份有限公司;

无水氯化锌:分析纯,西陇化工股份有限公司;

聚丙烯酸钠(PAA-Na):分析纯,平均分子量300万~700万,上海阿拉丁试剂有限公司。

1.2 主要设备与仪器

差示扫描量热(DSC)仪:Q2000型,美国TA公司;

双螺杆挤出机:SHJ-20B型,南京杰恩特机电有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Avstar-360型,美国Nicolet公司;

X射线光电子能谱分析(XPS)仪:ESCALAB Xi+型,美国Thermo Fisher公司。

1.3 成核剂制备

在500 mL烧杯中加入PAA-Na(2.82 g, 0.030 mol)和水(300 mL),将其放置在80℃的水浴环境中进行搅拌,使PAA-Na溶解完全。PAA-Na(以丙烯酸钠单体分子量进行物质的量计算)和氯化钡按2:1的物质的量比进行反应,在250 mL的烧杯中加入二水合氯化钡(3.66 g, 0.015 mol),并用水(100 mL)溶解。在PAA-Na溶液中加入氯化钡溶液,在80℃水浴条件下恒温搅拌反应30 min,停

止反应后将液体快速冷却、过滤,干燥最终得到产物PAA-Ba-2,产量为3.67 g,产率为65.7%。同理,分别按照丙烯酸钠的单体分子量与氯盐以1:1和2:1的物质的量比制得其它五种产物,分别记为PAA-Ba-1, PAA-Ca-1, PAA-Ca-2, PAA-Zn-1 和 PAA-Zn-2。干燥后的产物研磨成细粉备用。

1.4 复合材料试样准备

(1)分别称取六种产物各0.3%(以基体iPP树脂的质量计,下同),与0.1%抗氧剂和iPP均匀混合后在双螺杆挤出机中挤出造粒。同时制备空白iPP作为参比。

(2)分别称取PAA-Ba-2成核剂0.05%, 0.08%, 0.10%, 0.20%, 0.30%, 0.50%, 0.80%, 1.00%, 将其分别与0.1%抗氧剂和iPP混合均匀,挤出造粒。

1.5 性能测试

FTIR表征:采用溴化钾压片法,扫描次数为32,分辨率 4 cm^{-1} 。

XPS检测:以Al作为激发源,用 $K\alpha$ 射线($h\nu=1486.6\text{ eV}$)进行扫描。

DSC分析:采用DSC仪测试空白iPP及不同成核剂改性iPP样品的结晶熔融行为,称取3~5 mg样品放入氧化铝坩埚中,在氮气保护下进行测试,设定程序如下:将样品升温至210℃保温5 min以消除结晶热历史,然后降温至50℃,再升温至210℃,升温 and 降温速率均为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,系统自动记录过程的热焓变化。对于非等温结晶动力学研究,设定程序如下:将样品升温至210℃,保温5 min以消除结晶热历史,然后分别以2.5, 5, 10, 20, 30, 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至50℃,得到样品的非等温结晶曲线。

2 结果与讨论

2.1 成核剂的表征

图1为三种成核剂和聚丙烯酸(PAA)的FTIR谱图。

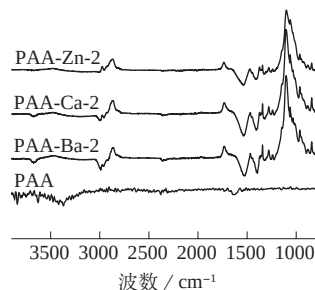


图1 PAA-Ba, PAA-Ca, PAA-Zn与PAA的FTIR谱图

PAA 在 3300 cm^{-1} 处显示出 —OH 特征峰,在 1690 cm^{-1} 处显示出 C=O 特征峰,两个峰的出现均源自 PAA 分子侧链上的羧基结构。三种成核剂在波数 $1610\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ 和 $1400\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ 处显示出的强吸收,所表征的分别是一 COO 的反对称伸缩振动峰及其对称伸缩振动峰。同时,三种成核剂在 $3300\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 区间内均显示出了羧酸二聚体的特征峰,而钙、钡、锌均为二价金属离子,该峰的存在证实了金属离子的引入破坏了 PAA 中的羧酸分子结构。原因是金属离子与 —COO 构成了新的多电子共轭体系。

利用 XPS 仪对 PAA-Ba-2, PAA-Ca-2, PAA-Zn-2 三种成核剂进行检测,处理测试数据后得到不同物质中各个元素的相对含量,数据见表 1。

根据表 1 数据可判断,在反应过程中,不同金属离子与 PAA 的结合能力有所不同,以至于最终产物中金属元素的含量各不相同,三种成核剂中分别引入了 6.63% 的 Ba 元素、6.83% 的 Ca 元素和 9.99% 的 Zn 元素。XPS 元素含量分析结果表明成核剂中成功引入了金属离子。

表 1 PAA-Ba-2, PAA-Ca-2, PAA-Zn-2 中各个原子的含量 %

成核剂	C ^{1s}	O ^{1s}	金属原子
PAA-Ba-2	55.45	37.92	6.63 (Ba ^{3d})
PAA-Ca-2	58.98	34.20	6.83 (Ca ^{2p})
PAA-Zn-2	56.54	33.48	9.99 (Zn ^{2p})

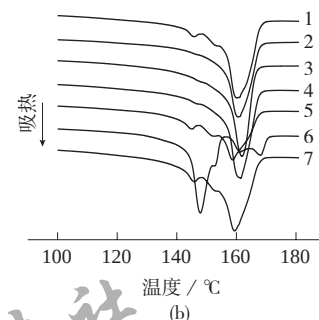
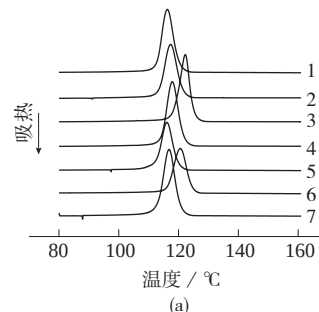
2.2 成核剂对 iPP 结晶和熔融行为的影响

(1) 成核剂种类对 iPP 结晶和熔融行为的影响。

对加入了 PAA-Ba, PAA-Ca, PAA-Zn 的改性 iPP 以及空白 iPP 进行 DSC 检测,得到其结晶曲线和熔融曲线见图 2。由图 2a 可知,三种成核剂均有提高 iPP 结晶温度的作用。从提高幅度来看, PAA-Ba-2 成核剂的效果最好,同样添加量下加入 PAA-Ba-2 可以提高 6.5°C 。图 2b 显示,加入 PAA-Ba 改性后的 iPP 和空白 iPP 均只在 $160\sim 165^{\circ}\text{C}$ 显示出 α 晶型 iPP 的特征熔融峰,并未出现其它的熔融峰,说明 PAA-Ba 是一种 α 成核剂。综合以上结果可知, PAA-Ba-2 是一种优良的 α 成核剂,且相对于其它几种成核剂效果更佳。

(2) PAA-Ba 成核剂添加量对 iPP 结晶行为的影响。

对 PAA-Ba-2 成核剂的添加量进行梯度试验,通过 DSC 测试得到其结晶曲线,见图 3。对各样品的曲线峰值与空白 iPP 进行对比分析可知, PAA-Ba-2 添加量为 0.3% 的改性 iPP 样品的结晶温度提



1—iPP; 2—iPP/PAA-Ba-1; 3—iPP/PAA-Ba-2; 4—iPP/PAA-Ca-1; 5—iPP/PAA-Ca-2; 6—iPP/PAA-Zn-1; 7—iPP/PAA-Zn-2
a—结晶曲线; b—熔融曲线

图 2 改性 iPP 及空白 iPP 的结晶曲线和熔融曲线

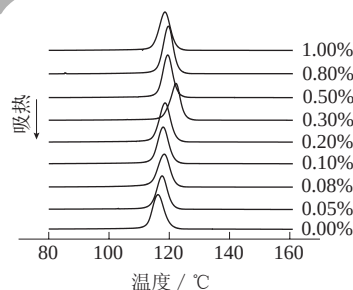


图 3 加入不同剂量 PAA-Ba-2 改性后 iPP 的结晶曲线

高幅度最大,增幅为 6.5°C 。说明 PAA-Ba-2 的最佳添加量为 0.3%,此时其成核作用效果最好。

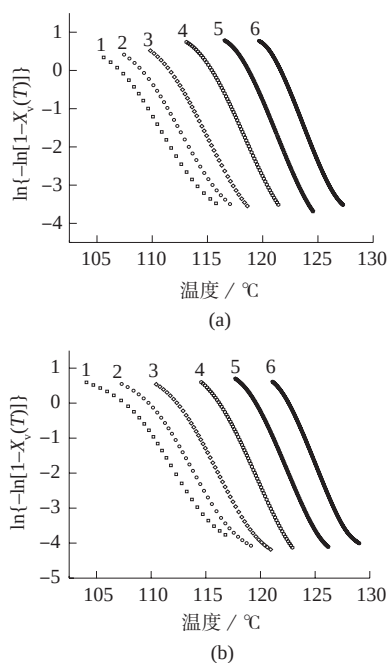
2.3 PAA-Ba 改性 iPP 的非等温结晶动力学

取 iPP 和 iPP/PAA-Ba-2 样品进行非等温结晶动力学测试,其非等温结晶曲线如图 4 所示,其中非等温结晶速率用 $\ln\{-\ln[1-X_v(T)]\}$ 表示,采用 Caze 法按公式 (1) 计算。

$$\ln\{-\ln[1-X_v(T)]\}=a(T-T_q) \quad (1)$$

式中: $X_v(T)$ 是在结晶温度 T 时聚合物晶体的体积分数, a 为经验常数, T_q 为经过结晶动力学计算得到的 iPP 结晶峰温度。

根据图 4 可以看出 $\ln\{-\ln[1-X_v(T)]\}$ 与温度 T 之间存在较好的线性关系。而曲线的斜率和截距就是 a 和 aT_q ,通过对图形进行积分计算就可以得出 a 及 T_q 的值。



降温速率: 1—40 °C/min; 2—30 °C/min; 3—20 °C/min;
4—10 °C/min; 5—5 °C/min; 6—2.5 °C/min
a—空白 iPP; b—PAA-Ba-2 改性 iPP

图4 空白 iPP 和 PAA-Ba-2 成核剂改性 iPP 的非等温结晶曲线

从图4可看出, iPP 的结晶峰温度与降温速率成反比, 降温速率越大, 结晶峰温度越低, 峰宽越大。这可能是由于在 iPP 结晶过程中, 不规整的 PP 想要排列成晶体结构是需要一定时间来完成的。在降温速率较高的情况下, 温度降低过快, 使部分不规整的 PP 链段来不及形成排列整齐的晶胞, 增大了 PP 的过冷度, 使结晶速率降低。在结晶温度降低的同时, PP 链段运动速率会减慢, 使得 PP 完成结晶所需的时间增加, 结晶峰宽度增大。

非等温结晶数据还表明, 相同降温速率下, iPP / PAA-Ba-2 的结晶峰温度高于 iPP 的结晶峰温度, 证明 PAA-Ba-2 的加入能够提高 iPP 的结晶峰温度。造成该结果的原因可能是 PAA-Ba-2 在 iPP 的熔体中为 PP 链段提供了较多附着点, 使其能在较高温度下结晶完全, 从而提高了结晶峰温度, 即结晶速率也得到提升。

通过对 iPP 和 iPP / PAA-Ba-2 的非等温结晶曲线进行积分, 计算得到两者的相对结晶度与温度的关系。结果表明, 温度升高降低了 iPP 的相对结晶度。

结晶峰温度还可根据方程 (2)^[4] 进行计算。

$$T_q = n \ln \phi / a + b \quad (2)$$

式中: n 为 Avrami 指数, ϕ 为聚合物晶体的冷却速率, a 和 b 均为经验常数。

计算得到 iPP 的 n 值为 1.94, iPP / PAA-Ba-2 的 n 值为 1.89, 两者的 n 值接近, 说明两者的结晶方式相同, 即加入 PAA-Ba-2 后, iPP 的成核方式不发生变化。

3 结论

PAA-Ba, PAA-Ca, PAA-Zn 三种高分子成核剂可以通过 PAA-Na 和其相应的金属氯化物通过沉淀法简单制得, FTIR 和 XPS 表征发现合成了目标产物。通过 DSC 研究了添加不同成核剂后 iPP 的结晶和熔融行为, 发现三种成核剂均能在一定程度上加快结晶速率, 其中 PAA-Ba-2 是效果最好的一种 α 成核剂, 最佳添加量为 0.3%, iPP / PAA-Ba-2 比 iPP 的结晶峰温度提高 6.5 °C。非等温动力学数据表明, 加入成核剂没有改变 iPP 结晶的生长方式。

参考文献

- [1] Li C C, Zhu G, Li Z Y. Effects of rosin-type nucleating agent on polypropylene crystallization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(5):1 069-1 073.
- [2] Zhang Y F, Lin X F, Li Y, et al. Synergistic nucleation effect of calcium sulfate whisker and β -nucleating agent dicyclohexylterephthalamide in isotactic polypropylene[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 139(1):343-352.
- [3] Zhang Y F, Zhou P Z, Mao J J, et al. Influences of octamethylenedicarboxylic dibenzoylhydrazide on crystallization, melting behaviors, and properties of isotactic polypropylene[J]. Polymer Bulletin, 2018, 76(4):1 685-1 696.
- [4] Zhou P Z, Zhang Y F, Lin X F. Crystallization kinetics of isotactic polypropylene nucleated with octamethylenedicarboxylic dibenzoylhydrazide under isothermal and non-isothermal conditions[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 136(2):749-757.
- [5] 李胜男, 蒋团辉, 张翔, 等. 成核剂对 PP 发泡行为和力学性能影响[J]. 现代塑料加工应用, 2019, 31(5):32-35.
- [6] Li Shengnan, Jiang Tuanhui, Zhang Xiang, et al. Effects of nucleating agent on the foaming behaviors and mechanical properties of PP composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2019, 31(5):32-35.
- [7] Breidi A, Pedro H, Daniel D, et al. An evaluation of modified Kaolinite surface on the crystalline and mechanical behavior of polypropylene[J]. Polymer Testing, 2019, 75:237-245.
- [7] Zhang Y F, Hou H H, Guo L H. Nucleus density dependency of

- crystallization of isotactic polypropylene nucleated with nucleating agent sodium bicyclic [2,2,1] heptane dicarboxylate[J]. Polymer Bulletin, 2018, 75 (8):3 693–3 703.
- [8] 张健,许多琦,汪乃东,等. 添加剂改性聚丙烯的研究[J]. 上海塑料, 2019(2):5–11.
- Zhang Jian, Xu Duoqi, Wang Naidong, et al. The study on polypropylene modified by additives[J]. Shanghai Plastics, 2019 (2):5–11.
- [9] Fu J X, Li X P, Zhou M, et al. The α -, β -, and γ -polymorphs of polypropylene-polyethylene random copolymer modified by two kinds of β -nucleating agent[J]. Polymer Bulletin, 2019, 76 (2):865–881.
- [10] 董莉,李丽,段宏义,等. α 成核剂对聚丙烯力学性能与结晶性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2019, 36(2):53–56.
- Dong Li, Li Li, Duan Hongyi, et al. Effect of α nucleating agent on mechanical and crystallization properties of PP[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2019, 36(2):53–56.
- [11] 任娜,李效军,朱孔营. 有机磷酸酯盐与羧酸盐复配成核剂对等规聚丙烯性能的影响[J]. 复合材料学报, 2016, 33 (9):2 006–2 012.
- Ren Na, Li Xiaojun, Zhu Kongying. Effect of organic phosphate salt and carboxylic acid salt combined nucleating agent on properties of isotactic polypropylene[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(9):2 006–2 012.
- [12] Wilsens C, Hawke L, Troisi E, et al. Effect of self-assembly of oxalamide based organic compounds on melt behavior, nucleation, and crystallization of isotactic polypropylene[J]. Macromolecule, 2018, 51(13):4 882–4 895.
- [13] Jürgen E, Felix B, Ingo A. Non-isothermal crystallization of polypropylene with sorbitol-type nucleating agents at cooling rates used in processing[J]. Polymer International, 2019, 68(2):240–247.
- [14] Meng X, Tong C C, Xin Z, et al. Promotion of zeolite as dispersion support for properties improvement of α nucleating agent in polypropylene[J]. Journal of Polymer Research, 2019, 26 (5):1–9.
- [15] Zhang Y F, Sun T T, Jiang W, et al. Crystalline modification of a rare earth nucleating agent for isotactic polypropylene based on its self-assembly[J]. Royal Society Open Science, 2018, 5(5):180 247.
- [16] 曹阳. 国内聚丙烯工艺技术现状及展望[J]. 现代塑料加工应用, 2019, 31 (5):61–63.
- Cao Yang. Current status and prospects of domestic polypropylene process technology[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2019, 31(5):61–63.
-
- (上接第 134 页)
- [13] Tolstov A, Grigoryeva O, Fainleib A, et al. Reactive compatibilization of polyethylene / ground tire rubber inhomogeneous blends via interactions of pre-functionalized polymers in interface[J]. Macromolecular Symposia, 2007, 254(1):79–94.
- [14] Colom X, Marín-Genescà M, Mujal R, et al. Structural and physico-mechanical properties of natural rubber / GTR composites devulcanized by microwaves: Influence of GTR source and irradiation time[J]. Journal of Composite Materials, 2018, 52(22):3 099–3 108.
- [15] 时玉娇,王兆波. SBS 增容 HDPE / WGTR TPE 的微观结构与界面研究[J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2018, 39(S1):64–67.
- Shi Yujiao, Wang Zhaobo. Interface and microstructure research on SBS compatibilized HDPE / WGRT thermoplastic elastomer[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2018, 39(S1):64–67.
- [16] Isayev A I, Huang K. Decrosslinking of crosslinked high-density polyethylene via ultrasonically aided single-screw extrusion[J]. Polymer Engineering & Science, 2014, 54(12):2 715–2 730.
- [17] 郭骏骏,晏华,包河彬,等. 衰减全反射红外光谱法的高密度聚乙烯自然老化特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(6):1 520–1 524.
- Guo Junjun, Yan Hua, Bao Hebin, et al. Attenuated total reflection infrared spectroscopy for degradation profile of high density polyethylene[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(06):1 520–1 524.
- [18] 王少波. 废轮胎胶粉的改性及应用[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2017.
- Wang Shaobo. Preparation and application of modified ground tire rubber[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2017.
- [19] 汤琦,曹兰,宗成中. 丁基橡胶 / 聚丙烯热塑性硫化胶的结晶和动态力学性能研究[J]. 橡胶科技, 2019, 17(12):670–674.
- Tang Qi, Cao Lan, Zong Chengzhong. Crystallization and dynamic mechanical properties of butyl rubber / polypropylene thermoplastic vulcanizate[J]. Rubber Science and Technology, 2019, 17(12):670–674.