

https://img1.wsimg.com/blobby/go/11ec885e-992b-42c5-ab2b-3d97bdbc4d52/Report%20for%20Rheoplast_v1.pdf

Kristallisationsverhalten von Polypropylen mit einem Nan-O-Sil-Additiv

Dr. Pravin Shah, Rheoplast Associates

James Browne
Anwendungstechniker
TA Instruments
159 Lukens Drive
New Castle, DE 19720
(302) 427-4015
E-Mail: jbrowne@tainstruments.com

Proben und Anfrage

3 Proben von Polypropylen:

- 1) Reines PP
- 2) Nan-O-Sil Pulver
- 3) Nan-O-Sil Masterbatch

Die Anfrage zielt darauf ab, den Nukleationseffekt des hinzugefügten Nan-O-Sil auf Polypropylen zu bestimmen, insbesondere in Bezug auf die Nukleationsgeometrie und den Einfluss auf die Aktivierungsenergie.

Experimentell: Methode

- Der Nukleationseffekt wird mit isothermer Differenzscanning-Kalorimetrie (DSC) bewertet.

- Die Probe wird erhitzt und schnell :

$$X(t) = \frac{\int_{t_0}^{t_{\infty}} \left(\frac{dH_C}{dt} \right) dt}{\Delta H_C}$$

nichtsschmelztemperatur
ekühlt, bei der die

Kristallisation erfolgt. Der Bereich unter der Kurve wird als kristallisierter Anteil in Abhängigkeit von der Zeit bewertet. Das Experiment wird bei verschiedenen Temperaturen wiederholt, sodass 5 Wiederholungen in Abständen von etwa 10 °C erzielt werden.

- Gleichung 1

- Gleichung 1 beschreibt den Volumenanteil, der als Funktion der Zeit kristallisiert ist.

Experimentell: Methode

- Die resultierende Kurve, dargestellt durch $X(t)$, wird mit zwei mathematischen Modellen ausgewertet:

- 1) Avrami

$$X(t) = 1 - \exp(-k_a t^{n_a})$$

$$\log(-\ln(1 - X(t))) = \log k_a + n_a \log t$$

- Gleichungen 2 und 3

- Gleichungen 2 und 3 sind die Avrami- und linearisierten Avrami-Gleichungen.

- Der Avrami-Parameter n steht in Beziehung zur Nukleationsgeometrie:

- $n = 1$ – Stäbchenartiges Wachstum, eine Dimension

- $n = 2$ – Planares Wachstum, zwei Dimensionen

- $n = 3$ – Kugelförmiges Wachstum, drei Dimensionen

- k = Avrami-Ratenkonstante

Experimentell: Methode

- 2) Malkin Modell

$$X(t) = 1 - \frac{C_0 + 1}{C_0 + \exp(C_1 t)}$$

- Gleichung 4 – Malkin Gleichung

- Malkin-Parameter C_0 steht in Beziehung zum Wachstum der Nukleation – er ist proportional zum Verhältnis des sekundären Nukleationswachstums (Propagation) zum primären Wachstum.

- Malkin-Parameter C_1 ist eine Ratenkonstante, die proportional zur Gesamtnukleation ist.

Experimentell: Methode

- 3) Malkin-Beziehung zu den Avrami-Parametern k und n

$$X(t) = 1 - \frac{C_0 + 1}{C_0 + \exp(C_0 t)}$$

where

$$C_0 = 4n - 4$$

$$C_1 = \ln(4n - 2) \left(\frac{k}{\ln(2)} \right)^{1/n}$$

Experimentell: Methode

- Aus den Avrami-Parametern berechnete Daten:

- Gleichung 5 $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k} \right)^{1/n}$$

- Gleichung 6 τ

$$\tau = \frac{1}{t_{1/2}}$$

Experimentell: Methode

- 4) Berechnung der Aktivierungsenergie – Der Effekt der Nukleation kann gemessen werden, indem die Aktivierungsenergie von nicht-nukleierten Proben mit nukleierten Proben verglichen wird.

- Die allgemeine Gleichung zur Berechnung der Aktivierungsenergie lautet:

$$\Psi_{T_c} = \Psi_0 \exp(-\Delta E / RT)$$

- Gleichung 7

- wo Ψ sein kann

- ΔE = Kristallisation

Aktivierungsenergie

- k
- $k^{1/n}$
- C_1
- τ
- $dX_{(t)}/dt$

- T = Temperatur (K)

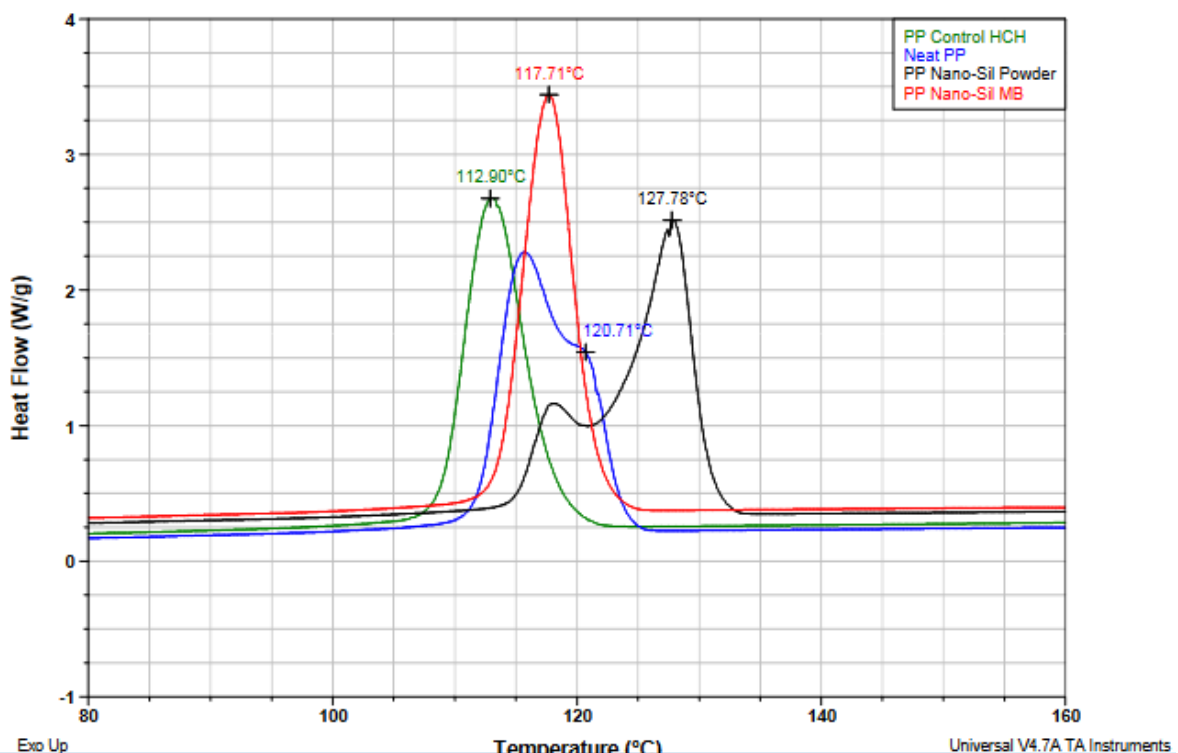
- R = Gaskonstante

Experimentell: Methode

- Polypropylen, das einen Nukleator enthält, zeigt einige einzigartige Merkmale, darunter:

- Erhöhte Kristallisationstemperatur bei dynamischer Kühlung
- Avrami-Geometrie-Exponent (n) von etwa 2
- Verringerte Malkin-Konstante C_0 – Malkin C_0 ist direkt proportional zum Verhältnis von sekundärer zu primärer Nukleation.
- Niedrigere Aktivierungsenergie der Kristallisation
- Höhere Ratekonstanten, niedrigere Werte von $t_{1/2}$ (höheres τ)
- Offensichtliche Unterschiede im Wärmefluss und im kristallisierten Anteil in Abhängigkeit von der Zeit

Experimentell: Ergebnisse - Umfrage-Scans Kühlung bei 10 °C / Minute (nicht isotherm)



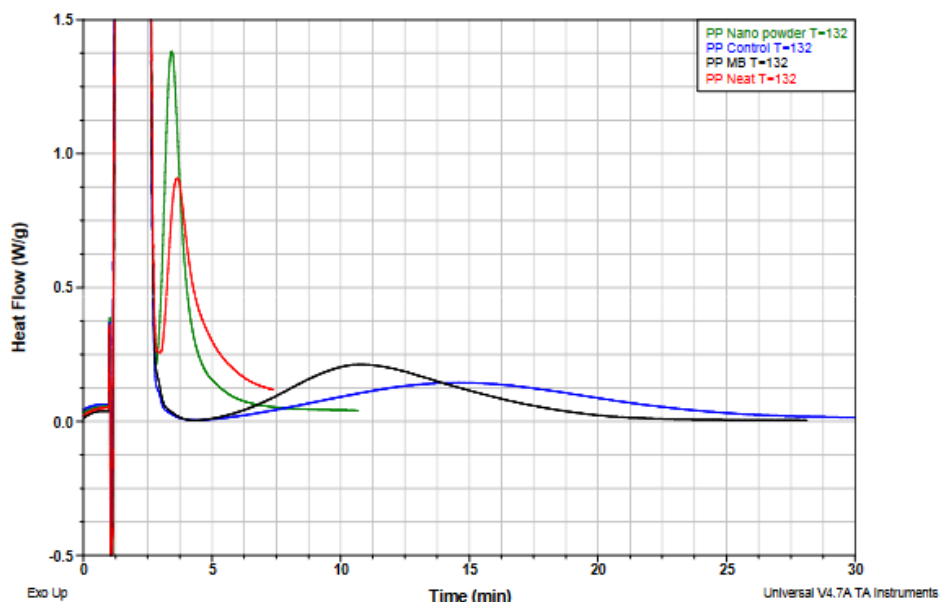
Experimental: Results – Survey Scans Cooling at 10 C / minute (Non-Isothermal)

- Die Kühlscans zeigen mehr als einen Kristallisationspeak im reinen PP und im Nano-Sil-Pulver. Der PP Nano-Sil Masterbatch zeigt nur einen Peak. Die gespaltenen Peaks deuten auf eine schlechte Dispersion des Nukleierungsmittels hin.
- Das reine PP scheint ein Nukleierungsmittel zu enthalten, daher werden wir eine Referenz auf nicht-nukleiertes Polypropylen in die isothermische Studie aufnehmen.

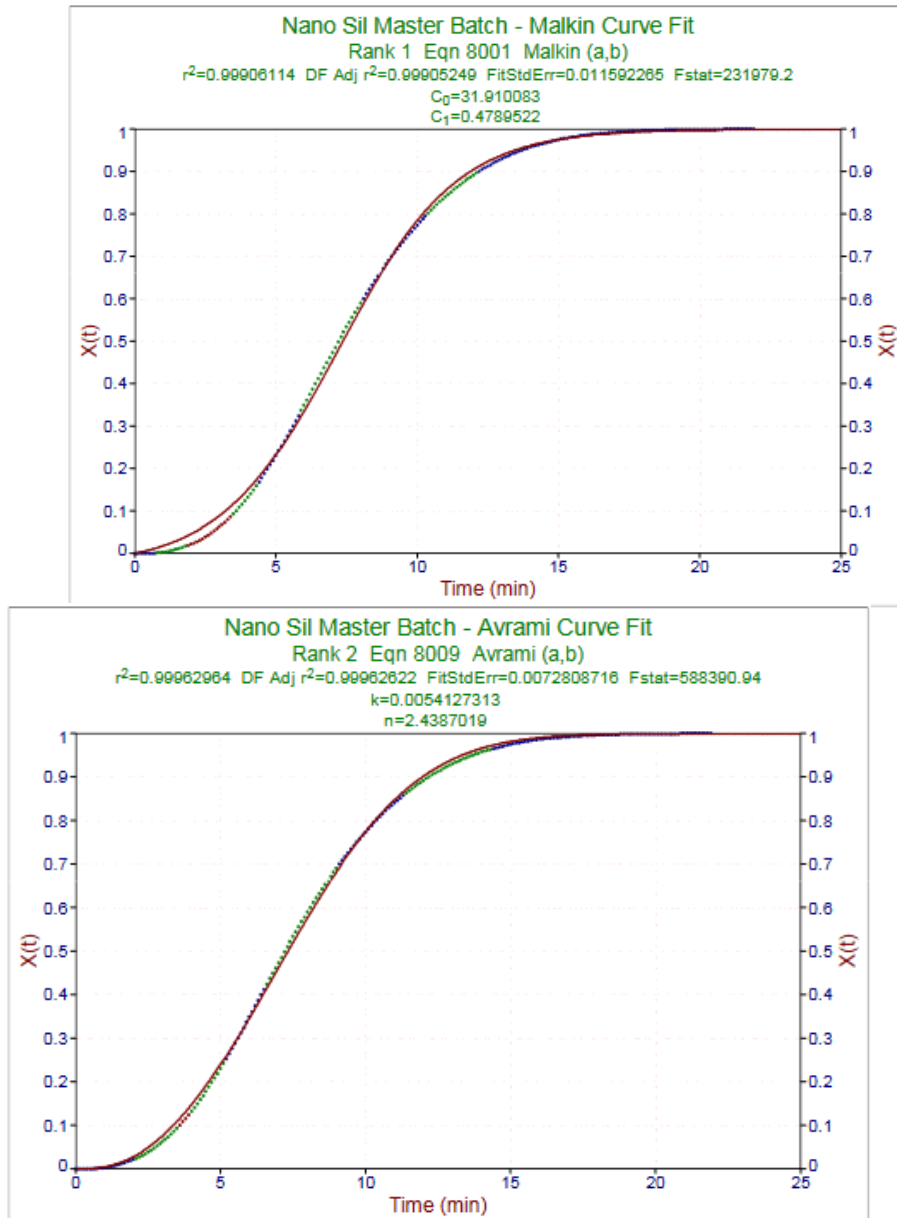
Experimentell

- Die Daten werden mit den Malkin und Avrami Modellen angepasst.
- Die Aktivierungsenergie wird bestimmt, in dem die Proben bei 5 verschiedenen Heizstufen durchgeführt werden, so dass der Temperaturbereich etwa 10K auseinander liegt.

Vergleich von Isothermen bei 132°C



Beispiel einer Malkin-Kurvenanpassung



Ergebnisse: Isothermer Vergleich bei 132°C

Muster

Neat

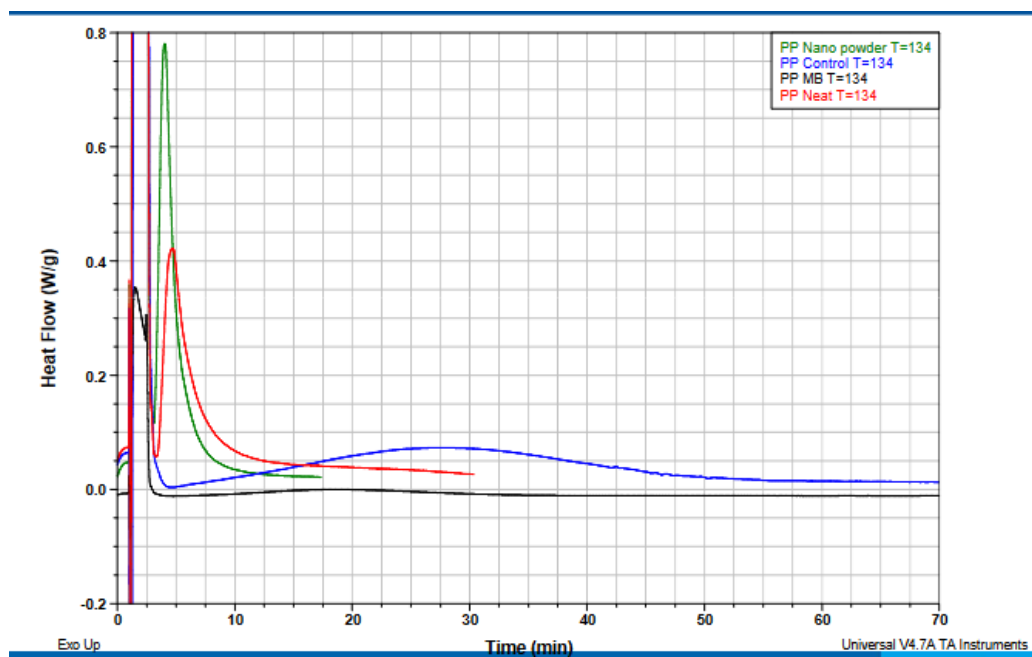
Kontrolle

Masterbatch

Pulver

ΔH (J/g)	43.51	99.71	99.55	54.85
$t_{1/2}$ from DSC	0.66	10.23	6.28	0.064
$1/T$ (K ⁻¹)	0.00246889	0.0024689	0.0024689	0.0024689
Malkin Fit				
C0	7.359	35.867	31.910	23.732
C1	2.460	0.334	0.479	4.324
n	1.753	2.659	2.583	2.397
k	0.819	0.001	0.004	1.376
$t_{1/2}$ (min)	0.909	10.872	7.357	0.751
τ (s ⁻¹)	1.100	0.092	0.136	1.331
$1/n \ln(k)$	-0.114	-2.524	-2.138	0.133
Avrami Fit				
n	1.736	2.511	2.439	2.259
k	0.837	0.002	0.005	1.346
$t_{1/2}$ (min)	0.897	10.813	7.314	0.745
τ (s ⁻¹)	1.114	0.092	0.137	1.342
$1/n \ln(k)$	-0.103	-2.527	-2.140	0.132

Vergleich der Isothermen bei 134°C



Ergebnisse: Isothermer Vergleich bei 134°C

Muster

Neat

Kontrolle

Masterbatch

Pulver

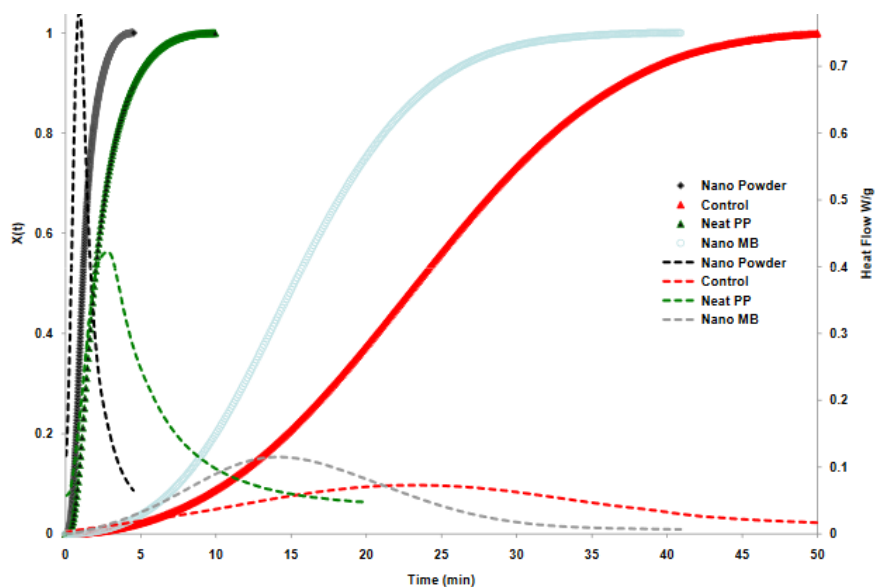
ΔH (J/g)	54.89	133.8	133.8	133.8
$t_{1/2}$ from DSC	1.38	103.2	111.5	55.78
$1/T$ (K ⁻¹)	0.0024572	0.0024572	0.0024572	0.0024572
Malkin Fit				
C0	4.933	36.573	40.549	11.013
C1	0.942	0.157	0.244	2.149
n	1.580	2.671	2.739	1.954
k	0.222	0.000	0.000	0.490
$t_{1/2}$ (min)	2.055	23.309	15.366	1.194
τ (s ⁻¹)	0.487	0.043	0.065	0.837
$1/n \ln(k)$	-0.952	-3.286	-2.866	-0.365
Avrami Fit				
n	1.593	2.537	2.578	1.896
k	0.225	0.000	0.001	0.506
$t_{1/2}$ (min)	2.028	23.187	15.297	1.180
τ (s ⁻¹)	0.493	0.043	0.065	0.847
$1/n \ln(k)$	-0.937	-3.288	-2.870	-0.359

Ergebnisse: Isothermale Kristallisation

- Neat PP Sample
 - Erscheint Nukleierungsmittel zu enthalten, was sich durch Folgendes zeigt:
 - Niedriger Avrami-Exponent (n)
 - Niedriges Malkin C0
 - Hohe Geschwindigkeitskonstanten (k und C1) im Vergleich zur Polypropylen-Kontrolle
 - Höherer Wert von Tau
 - Nukleator ist in diesem Muster schlecht dispers (geteilte Peaks in der nicht-isothermen Kristallisationskurve).
- Nan-O-Sil Pulver
 - Muster ist nukleiert.
 - Niedriger Avrami-Exponent (n)
 - Niedriges Malkin C0
 - Hohe Geschwindigkeitskonstanten (k und C1) im Vergleich zur Polypropylen-Kontrolle
 - Höherer Wert von Tau
 - Nukleator ist auch in diesem Muster schlecht dispers (geteilte Peaks in der nicht-isothermen Kristallisationskurve).
- Polypropylen-Kontrolle (unbehandelt)

- Nicht nukleiert, wird für den Vergleich in dieser Arbeit verwendet.
 - Typischer Avrami-Exponent ~ 3
 - Relativ hoher Malkin-Wert
 - Niedrigere nicht-isotherme Kristallisationstemperatur
- Nan-O-Sil Masterbatch
- Muster kristallisiert signifikant langsamer als entweder das Nan-O-Sil Pulver oder das reine Polypropylenmuster.
 - Hat ähnliche Eigenschaften wie die Polypropylen-Kontrolle.

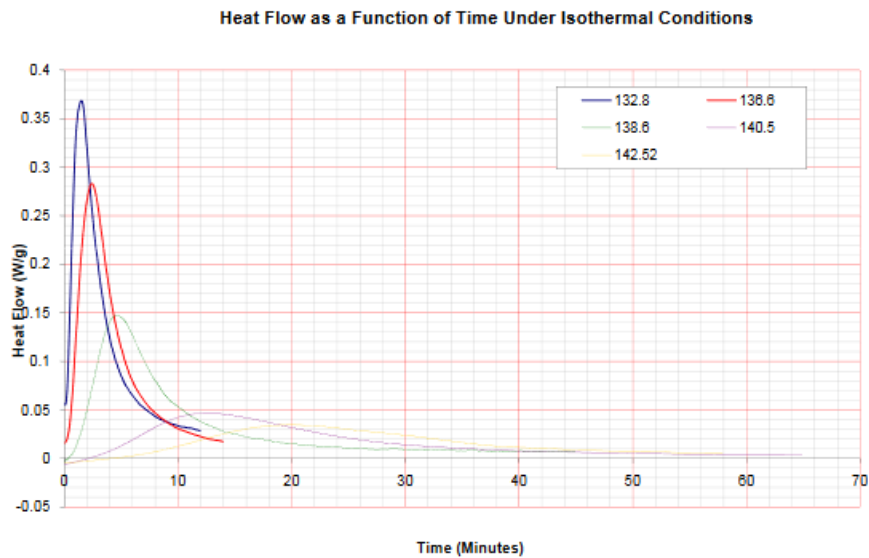
Experimentell: Vergleich isothermer Kristallisationsläufe bei 134 °C



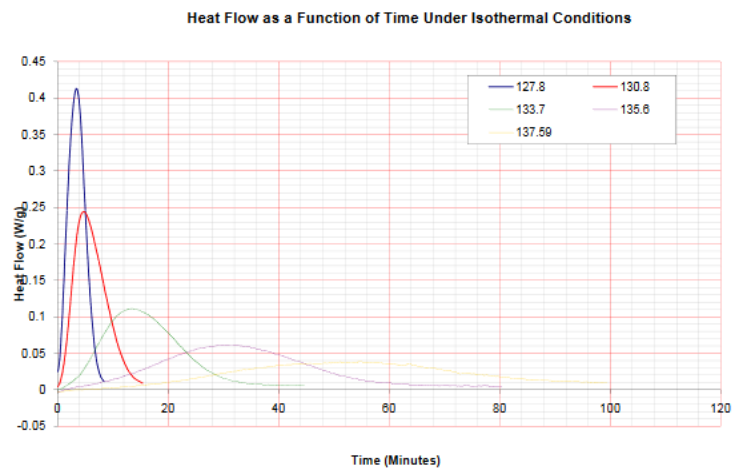
Experimentell: Isotherme Kristallisationsläufe zur Bestimmung von ΔE (Aktivierungsenergie)

Isotherme Kristallisationsexperimente werden bei 4-5 verschiedenen Temperaturen durchgeführt, die sich über etwa 10 K erstrecken, wenn möglich. Dies stellt sicher, dass die Berechnung von ΔE aus einem vernünftig linearen Bereich der in Gleichung 7 beschriebenen Funktionen erfolgt. Für die Berechnungen von ΔE gilt: $\psi = 1/n \ln k$. Für die isokonversionale Methode gilt: $\psi = dX(t) / dt$

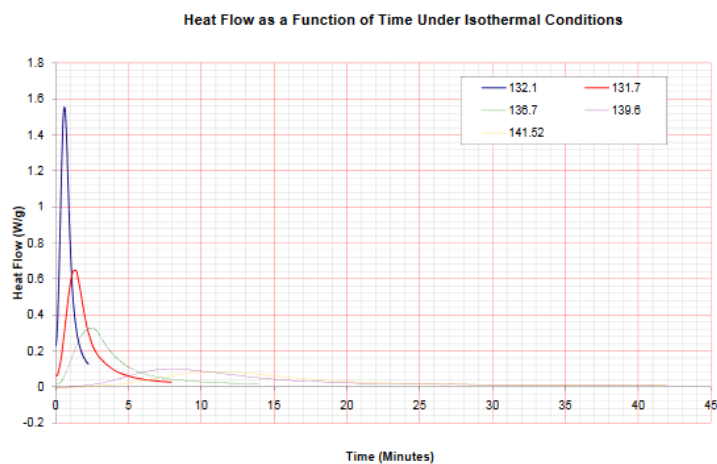
Experimentell: Ergebnisse isotherme Kristallisation – reines PP



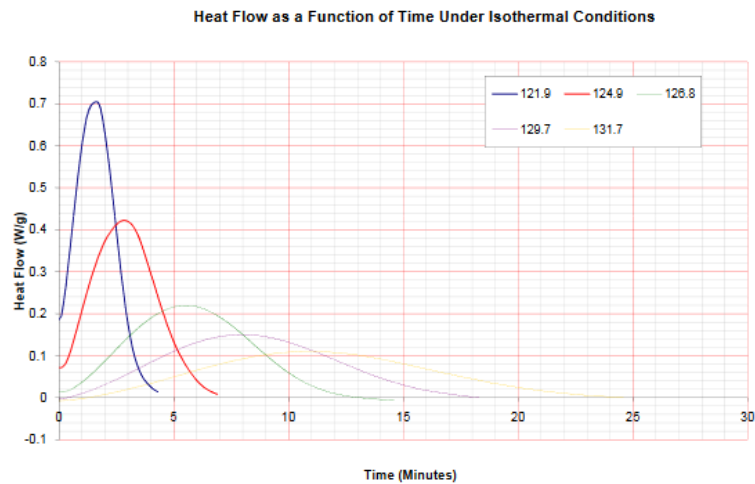
Experimentell: Ergebnisse isotherme Kristallisation – Nan-O-Sil Masterbatch



Experimentell: Ergebnisse isotherme Kristallisation – Nan-O-Sil-Pulver



Experimentell: Ergebnisse isotherme Kristallisation – Polypropylen-Kontrolle



Ergebnisse: Kinetische Daten für reines PP-Muster

T ° C	132.8	136.6	138.6	140.5	142.52
ΔH (J/g)	50.42	62.03	75.7	66.46	52.99
$t_{1/2}$ from DSC	1.5	2.43	4.57	12.4	19.11
1/T (K-1)	0.00246366	0.0024403	0.002429	0.0024173	0.002405755
Malkin Fit					
C0	7.101	8.134	2.206	8.004	29.320
C1	1.029	0.690	0.190	0.127	0.151
n	1.736	1.800	1.317	1.793	2.529
k	0.184	0.078	0.048	0.004	0.000
$t_{1/2}$ (min)	2.146	3.355	7.566	18.093	22.852
τ (s ⁻¹)	0.466	0.298	0.132	0.055	0.044
1/n ln(k)	-0.975	-1.414	-2.302	-3.100	-3.274
Avrami Fit					
n	1.727	1.771	1.366	1.770	2.389
k	0.190	0.083	0.044	0.004	0.000
$t_{1/2}$ (min)	2.118	3.313	7.499	17.859	22.710
τ (s ⁻¹)	0.472	0.302	0.133	0.056	0.044
1/n ln(k)	-0.962	-1.405	-2.283	-3.090	-3.276

Ergebnisse: Kinetische Daten für Nan-O-Sil Masterbatch

T ° C	127.8	130.8	133.7	135.6	137.59
ΔH (J/g)	89.6	96.41	108.4	118.3	103.5
$t_{1/2}$ from DSC	3.46	4.7	13.5	29.3	51.14
1/T (K-1)	0.00249401	0.0024759	0.002458	0.0024464	0.00243463
Malkin Fit					
C0	46.337	27.891	38.739	49.971	66.269
C1	1.107	0.578	0.243	0.126	0.086
n	2.827	2.498	2.709	2.877	3.067
k	0.020	0.008	0.000	0.000	0.000
$t_{1/2}$ (min)	3.503	5.882	15.243	31.297	49.137
τ (s ⁻¹)	0.285	0.170	0.066	0.032	0.020
1/n ln(k)	-1.383	-1.919	-2.859	-3.571	-4.014
Avrami Fit					
n	2.663	2.368	2.549	2.708	2.896
k	0.025	0.011	0.001	0.000	0.000
$t_{1/2}$ (min)	3.489	5.838	15.174	31.188	49.048
τ (s ⁻¹)	0.287	0.171	0.066	0.032	0.020
1/n ln(k)	-1.387	-1.919	-2.863	-3.575	-4.019

Ergebnisse: Kinetische Daten für Nan-O-Sil-Pulver

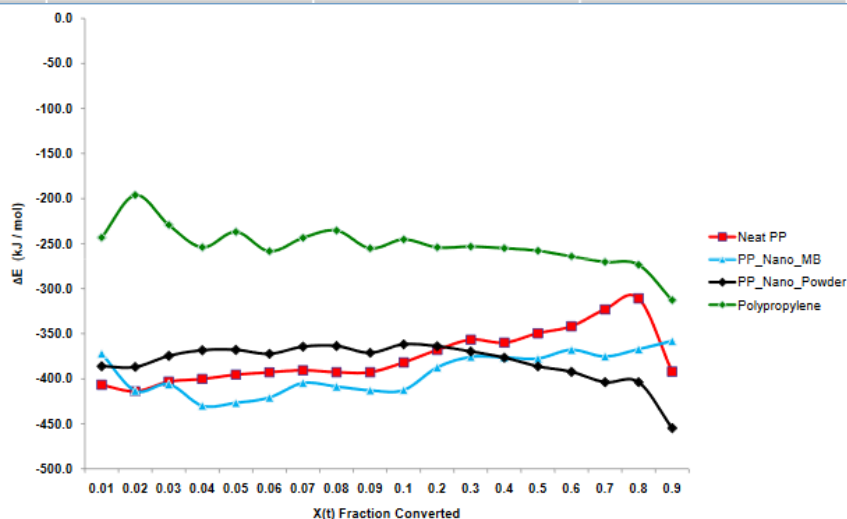
T ° C	132.1	131.7	136.7	139.6	141.52
ΔH (J/g)	59.22	63.01	66.85	71.5	68.98
$t_{1/2}$ from DSC	0.61	1.36	2.46	7.85	11.05
$1/T$ (K ⁻¹)	0.00246792	0.0024701	0.0024402	0.002423	0.002411556
Malkin Fit					
C0	30.749	13.185	9.265	10.743	23.989
C1	5.037	1.650	0.765	0.229	0.241
n	2.559	2.052	1.865	1.941	2.403
k	1.774	0.249	0.081	0.006	0.001
$t_{1/2}$ (min)	0.693	1.648	3.164	11.097	13.497
τ (s ⁻¹)	1.444	0.607	0.316	0.090	0.074
$1/n \ln(k)$	0.224	-0.678	-1.348	-2.596	-2.755
Avrami Fit					
n	2.406	1.968	1.819	1.881	2.258
k	1.702	0.265	0.087	0.008	0.002
$t_{1/2}$ (min)	0.688	1.631	3.125	10.971	13.402
τ (s ⁻¹)	1.453	0.613	0.320	0.091	0.075
$1/n \ln(k)$	0.221	-0.675	-1.341	-2.590	-2.758

Ergebnisse: Kinetische Daten für PP-Kontrolle

T ° C	121.9	124.9	126.8	129.7	131.7
ΔH (J/g)	66.09	74.15	82.7	83.5	83.49
$t_{1/2}$ from DSC	1.69	2.89	5.56	8.01	11.16
$1/T$ (K ⁻¹)	0.00253139	0.0025125	0.0025003	0.0024823	0.002470051
Malkin Fit					
C0	38.756	39.867	42.438	42.260	46.352
C1	2.271	1.286	0.652	0.456	0.344
n	2.709	2.728	2.769	2.766	2.827
k	0.184	0.038	0.005	0.002	0.001
$t_{1/2}$ (min)	1.633	2.904	5.818	8.313	11.262
τ (s ⁻¹)	0.612	0.344	0.172	0.120	0.089
$1/n \ln(k)$	-0.626	-1.201	-1.893	-2.250	-2.551
Avrami Fit					
n	2.567	2.579	2.613	2.601	2.669
k	0.194	0.045	0.007	0.003	0.001
$t_{1/2}$ (min)	1.642	2.892	5.793	8.276	11.218
τ (s ⁻¹)	0.609	0.346	0.173	0.121	0.089
$1/n \ln(k)$	-0.638	-1.204	-1.897	-2.254	-2.555

Zusammenfassung der Aktivierungsenergie der Kristallisation

	Neat PP	PP_Nano_MB	PP_Nano_Powder	Polypropylene
	ΔE kJ mol ⁻¹	ΔE kJ mol ⁻¹	ΔE kJ mol ⁻¹	
Malkin	-364.8	-385.2	-388.1	-265.8
Avrami Non Linear Isoconversional X(t)	-366.3	-385.6	-382.0	-264.8
0.01	-406.75	-372.0	-386.1	-243.3
0.02	-414.01	-413.4	-387.0	-196.2
0.03	-403.30	-406.2	-374.6	-229.2
0.04	-400.31	-429.9	-368.4	-254.1
0.05	-395.51	-426.8	-367.9	-237.0
0.06	-392.86	-420.9	-372.3	-258.5
0.07	-390.69	-404.9	-364.4	-243.7
0.08	-392.74	-408.7	-363.7	-235.5
0.09	-392.75	-412.9	-371.2	-255.2
0.1	-381.95	-412.7	-361.8	-245.4
0.2	-368.07	-387.5	-363.9	-254.1
0.3	-356.67	-375.9	-369.7	-253.3
0.4	-360.00	-376.3	-376.5	-255.2
0.5	-349.54	-377.6	-386.2	-257.9
0.6	-341.78	-368.0	-392.3	-264.3
				-270.4
				-273.5
				-312.8



Experimentell: Ergebnisse - Interpretation der Daten

Reines PP

- Das Muster ist mit einem ΔE -Wert von ca. -365 kJ/mol nukleiert im Vergleich zum Kontroll-PP mit -285 kJ/mol.
- Die Geschwindigkeitskonstanten sind durchweg höher als bei der Kontrolle.
- Der Avrami-Exponent 'n' liegt im Allgemeinen näher bei 2, außer in einem Fall, was wahrscheinlich auf eine schlechte Dispersion zurückzuführen ist.
- Malkin C0 ist durchweg niedriger, außer in einem Fall aufgrund der Dispersion. Dies deutet darauf hin, dass die Nukleation hauptsächlich die Ausbreitung neuer Kristallisationsstellen ist.

Nan-O-Sil-Pulver

- Das Muster zeigt eine Aktivierungsenergie von ca. -385 kJ/mol, was niedriger ist als bei reinem PP und signifikant niedriger als beim Polypropylen-Referenzwert.
- Die Geschwindigkeitskonstanten sind signifikant höher.
- Der Avrami-Exponent 'n' liegt in den meisten Fällen nahe bei 2, nähert sich aber in einem Fall aufgrund von Dispersionsschwierigkeiten an.
- Malkin C0 ist durchweg niedriger, außer in einem Fall aufgrund der Dispersion.

Kontroll-Polypropylen

- Typisches Verhalten von Polypropylen mit einem Avrami-Exponenten 'n' von etwa 3 und einer relativ hohen Malkin C0-Konstanten.
- ΔE im typischen Bereich von ca. -280 kJ/mol für nicht nukleiertes PP.

Nan-O-Sil Masterbatch

- Das Muster zeigt eine Aktivierungsenergie von ca. -385 kJ/mol, was eine signifikante Senkung der Aktivierungsenergie darstellt.
- Trotz der niedrigen ΔE sind die Geschwindigkeitskonstanten niedriger. Dies ist auf einen Avrami-Exponenten 'n' von etwa 3 zurückzuführen. Die Nukleationseffizienz bei PP scheint bei 'n' = 2 optimal zu sein.
- Malkin C0 ist relativ hoch, was darauf hindeutet, dass der vorherrschende Nukleationsmechanismus die Ausbreitung bestehender Kristalldomänen ist.
- Der Masterbatch verhält sich ähnlich wie einige mineralische Füllstoffe (z. B. Talk), was zu einer niedrigeren Aktivierungsenergie und einer gewissen Verbesserung der Zykluszeit führt, jedoch mit einer sphärischen Geometrie.
- Typischerweise haben Nukleatoren optimale Konzentrationsniveaus.

Schlussfolgerungen:

- Das Q 2000 DSC ist das optimale Werkzeug zur Bewertung der Leistung von Nukleatoren in Polypropylen und anderen Kunststoffen. Dies liegt an mehreren Faktoren, darunter:

- Tzero-Baselinienleistung - Eine flache Baseline ist entscheidend bei isothermen Studien, und die Baseline-Leistung ist überlegen.
- Zuverlässiger Autosampler
- Einfache Kalibrierung
- Das Nan-O-Sil-Additiv hat einen signifikanten Nukleationseffekt auf Polypropylen, wie durch die Senkung der Aktivierungsenergie, verbesserte Geschwindigkeitskonstanten, Änderung des Avrami-Geometrie-Exponenten 'n' und niedrigeren Wert von Malkin C0 angezeigt wird.
- All dies sollte zu verbesserten Zykluszeiten bei der Verarbeitung von PP führen.

Vielen Dank

Der weltweit führende Anbieter für thermische Analyse, Rheologie und
Mikrokalorimetrie