

Diss. ETH No. 15661

# Nucleation and Clarification of Semi-Crystalline Polymers

A dissertation submitted to the  
EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE ZÜRICH

for the degree of  
Doctor of Natural Sciences

presented by  
Per Magnus Kristiansen  
Dipl. Werkstoff-Ing. ETH  
born November 28, 1975  
citizen of Stockholm, Sweden

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Paul Smith, examiner  
Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt, co-examiner  
Prof. Dr. Wolfgang Kaiser, co-examiner  
Dr. Theo A. Tervoort, co-examiner

Zürich, 2004

## Summary

The present thesis is concerned with the elucidation of the principles that govern either the drastic improvement of the optical transparency (clarification) or the versatile and efficient enhancement of heterogeneous nucleation of isotactic polypropylene (*i*-PP), achieved by certain members of a special class of processing additives that display beneficial capabilities of (self-)organization and (partial) solubility in the polymer melt.

In the first part, one selected *commercial clarifying agent*, 1,3:2,4-bis-(3,4-dimethyl benzylidene) sorbitol (DMDBS) was investigated as a model system, in order to gain insight into the physico-chemical principles causing the dramatic optical effect in *i*-PP. The phase behavior of the above compound and *i*-PP was determined and its relevance to the optical characteristics explored. The presence of liquid-liquid immiscibility over a broad concentration regime was found to be crucial for the clarification efficiency of this particular additive, because it causes the eutectic composition, below which this additive ceases to function, to be located at very low additive contents. Furthermore, a pronounced influence of cooling kinetics on the resulting optical properties of *i*-PP/DMDBS mixtures was observed.

Subsequently, the influence of the presence of the above sorbitol derivative on the solid-state structure and the mechanical properties of *i*-PP was investigated. The increase in the crystallization temperature of *i*-PP, observed at additive contents exceeding the eutectic composition, was found to be accompanied by an increase in the lamellar thickness of the polymer and, not fully unexpectedly, the yield stress. Hence, the latter reflected the here advanced monotectic phase behavior of the system *i*-PP/DMDBS in terms of mechanical properties, similar to the more conventional thermal or morphological properties.

In the second part of this thesis, a versatile family of *novel nucleating/clarifying agents*, substituted 1,3,5-benzene trisamides, synthesized by the group of Prof. H.-W. Schmidt (University of Bayreuth, Germany), was investigated. The partial phase behavior of selected members of the above family and *i*-PP was investigated and the additive dissolution/crystallization behavior was correlated with the concentration-dependent optical properties. The additive concentration at which maximum transparency of the mixtures with *i*-PP was observed, was found to coincide with the solubility limit for the compounds investigated. Unexpectedly, the polymer crystallization temperature did not correlate with the optical properties. Differences in nucleating efficiency observed for and the crystal modification induced by different members of the versatile family of novel additives were proposed to be related to subtle changes in the chemical and, therewith, crystal structure.

In a brief subsequent study, monotectic phase behavior was demonstrated for *i*-PP with one particular member of the above family of novel nucleating/clarifying agents, *N,N',N''*-tris-isopentyl-1,3,5-benzene tricarboxamide, similar to the commercial additive DMDBS studied in the first part of this work.

In addition, structural and morphological aspects of certain of the above novel compounds were investigated. Compounds carrying (cyclo-)aliphatic or bulky, polycyclic substituents were observed to form needle-shaped, fibrillar crystals, which was found to coincide with a high efficiency of nucleation and frequent clarification by these compounds in *i*-PP. By contrast, phenyl-substituted compounds generally were found to crystallize into globular entities from high-boiling hydrocarbon solutions, indicative of the lack of preferential, directional hydrogen bonding in these compounds. The very different, sheaf-like crystallization behavior of these compounds from molten *i*-PP, suggested  $\pi$ - $\pi$ -interactions to dominate their stacking behavior. This group of species did not display significant improvement of the optical properties of *i*-PP.

Detailed structure analysis of one compound, N,N',N''-tris-*t*-butyl-1,3,5-benzene tricarboxamide, representative of an excellent nucleating agent/clarifier, revealed that the very high nucleating efficiency at unprecedentedly low concentrations of this particular additive was directly related to its supramolecular structure. Owing to its high degree of planar symmetry, this compound displayed predominant 1-dimensional aggregation. This resulted in fairly hexagonal, elongated crystals, which feature six epitaxially active surfaces, thereby rendering virtually the entire aggregate surface active for nucleation; this is in contrast to conventional nucleating agents, which often possess only a few epitaxially active facets. Furthermore, crystallographic order of this particular additive was found to be frustrated, as indicated by the presence of diffuse X-ray scattering. This crystallographic frustration, caused by the presence of two different directional orientations of the molecular aggregate in the crystal, together with the weak intercolumnar interactions, is believed to promote "*2-dimensional melting/dissolution*" of the additive, thus, facilitating its dispersion in the molten polymer.

Finally, the beneficial use of the commercial clarifying additive DMDBS for solution processing of ultra-high molecular weight *i*-PP, until present crystallizing at unpractically slow rates, was explored. Synergistic rapid crystallization/gelation was observed in solutions comprising only minute amounts of said additive, which allowed production of filaments and tapes with mechanical properties close to the theoretical limits.

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beleuchtet die zu Grunde liegenden Prinzipien, welche entweder zur drastischen Verbesserung der optischen Transparenz (Klärung) oder zur vielseitigen und effizienten Verbesserung der heterogenen Nukleierung in isotaktischem Polypropylen (*i*-PP) führen. Diese Effekte werden durch Vertreter einer speziellen Klasse von Verarbeitungsadditiven, welche durch die vorteilhaften Eigenschaften der (Selbst-)Organisation und (teilweisen) Löslichkeit in der Polymerschmelze charakterisiert sind, hervorgerufen.

Im ersten Teil wurde als Modellsystem ein bestimmtes, *kommerzielles Klärungsmittel*, 1,3:2,4-Bis-(3,4-Dimethyl Benzyliden) Sorbitol (DMDBS), untersucht, um Einblick in die zu Grunde liegenden physiko-chemikalischen Prinzipien, welche den drastischen optischen Effekt in *i*-PP hervorrufen, zu gewinnen. Das Phasenverhalten der obigen Substanz in *i*-PP und dessen Relevanz für die optischen Eigenschaften wurden untersucht. Die Unmischbarkeit zweier flüssiger Phasen über einen weiten Konzentrationsbereich erwies sich als ausschlaggebend für die Klärungseffizienz dieses Additivs, weil dadurch die eutektische Zusammensetzung, unterhalb welcher das Additiv nicht mehr wirksam war, zu sehr tiefen Additivkonzentrationen verschoben wurde. Desweiteren zeigte die Abkühlkinetik starken Einfluss auf die resultierenden optischen Eigenschaften von Mischungen von *i*-PP und DMDBS beobachtet.

Anschliessend wurde der Einfluss des obigen Sorbitolderivats auf Festkörperstruktur und mechanische Eigenschaften von *i*-PP untersucht. Der Anstieg in der Kristallisationstemperatur von *i*-PP, welcher oberhalb der eutektischen Konzentration beobachtet wurde begleitet von einer Vergrößerung der Lamellendicke des Polymers sowie, nicht ganz unerwartet, der Streckgrenze. Letzteres widerspiegelte damit das vorgeschlagene monotektische Phasenverhalten

des Systems *i*-PP/DMDBS, mittels der mechanischen Eigenschaften statt, wie üblich, der thermischen oder morphologischen Charaktere.

Im zweiten Teil dieser Dissertation wurde eine vielseitige Familie *neuartiger Nukleierungs-/Klärungsmittel* untersucht: Substituierte 1,3,5-Benzoltrisamide, welche durch die Gruppe von Prof. H.-W. Schmidt (Universität Bayreuth, Germany) synthetisiert wurden. Vorerst wurde das partielle Phasenverhalten von ausgewählten Vertretern der oben erwähnten Substanzklasse untersucht, und das Lösungs-/Kristallisationsverhalten der entsprechenden Additive mit den konzentrationsabhängigen optischen Eigenschaften korreliert. Die Additivkonzentration, bei welcher maximale Transparenz der Mischungen mit *i*-PP erreicht wurde, fiel mit der Löslichkeitsgrenze der untersuchten Verbindungen zusammen. Etwas unerwartet konnte keine Korrelation zwischen der Kristallisationstemperatur des Polymers und der optischen Eigenschaften gefunden werden.

In einer kurzen Folgestudie wurde, in Anlehnung an das im ersten Teil dieser Arbeit untersuchte kommerzielle Additiv DMDBS, monotektsches Phasenverhalten für *i*-PP mit einem bestimmten Vertreter der obidgen Stoffklasse, N,N',N''-tris-isopentyl-1,3,5-Benzoltricarboxamid, nachgewiesen.

Darüber hinaus wurden strukurelle und morphologische Aspekte der neuartigen Stoffklasse anhand ausgewählter Verbindungen untersucht. Substanzen mit (cyclo-)aliphatischen oder sperrigen, polyzyklischen Substituenten wurden beobachtet, nadelförmige, fibrillare Kristalle auszubilden, was mit einer hohen Effizienz, mit welcher diese Substanzen *i*-PP nukleieren oder teilweise auch klären, einherging. Im Gegensatz dazu neigten phenyl-substituierte Verbindungen dazu als globulare Strukturen aus hochsiedenden Kohlenwasserstoffen zu kristallisieren. Dies deutete darauf hin, dass diesen Verbindungen ausgeprägte, direktionale Wasserstoffbrücken fehlen. Das sehr unterschiedliche Kristallisationsverhalten, das für diese Verbindungen in geschmolzenem *i*-PP beobachtet wurde (plättchenförmige

Ausscheidungen), deutete ferner darauf hin, dass deren Aggregation von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen dominiert wird. Diese Gruppe von Verbindungen zeigte ausserdem keine Verbesserung der optischen Eigenschaften von *i*-PP.

Detaillierte strukturelle Analyse der Verbindung N,N',N''-tris-*t*-butyl-1,3,5-Benzoltricarboxamid, eines repräsentativen Nukleierers/Clarifiers, machte deutlich, dass die sehr hohe Nukleierungseffizienz dieser Verbindung bei beispiellos tiefen Konzentrationen direkt mit der supramolekularen Struktur zusammenhängt. Wegen des hohen Grades an planarer Symmetrie zeigt diese Verbindung vorwiegend 1-dimensionales Aggregationsverhalten. Dies resultiert in ziemlich hexagonalen Kristallen, die durch sechs epitaktisch wirksame Oberflächen charakterisiert sind, wodurch praktisch die gesamte Oberfläche des Additivs nukleiert. Dies steht im Gegensatz zu konventionellen Nukleierungsmitteln, welche oft nur wenige epitaktisch aktive Oberflächen besitzen. Desweiteren, wurde eruiert, dass die Kristallstruktur dieses Additivs frustriert, was sich durch die Beobachtung diffuser Röntgenstreuung erhärtete. Es wurde angenommen, dass diese Frustration der Kristallstruktur, welche durch die Existenz zweier verschiedener Orientierungen der molekularen Aggregate hervorgerufen wird, zusammen mit der schwachen interkolumnaren Wechselwirkungen einen Prozess begünstigt, welcher als "*2-dimensionales Schmelzen/Lösen*" des Additivs beschrieben wurde, wodurch dessen Dispersion im geschmolzenen Polymer vereinfacht wird.

Zum Schluss wurde noch die vorteilhafte Verwendung des kommerziellen Klärungsmittels DMDBS zur Verarbeitung von ultrahochmolekularem *i*-PP aus Lösung untersucht. Solche verdünntent Lösungen kristallisierten zuvor nur sehr langsam und waren damit technologisch uninteressant. In Lösungen, welche nur winzige Mengen des obigen Additivs enthielten, wurde synergistische, rasante Gelierung beobachtet, was die Herstellung von Fasern und Bänder mit mechanischen Eigenschaften nahe des theoretischen Limits erlaubte.