

文章编号: 1005—8893 (2000) 01—0025—04

间规聚丙烯与等规聚丙烯共混物的结晶行为^{*}

俞 强¹, 刘建忠¹, 林明德¹, 王 勇², 刘 芬²

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 使用 DSC 和偏光显微镜对间规聚丙烯 (sPP) 和等规聚丙烯 (iPP) 共混物的形态和结晶行为和结晶动力学进行了研究。发现 sPP 与 iPP 共混后形成了不相容的多相共混体系, 两共混组分在各自微区形成结晶。在 sPP 中混入少量 iPP 一方面改变了 sPP 结晶的成核机理和生长方式, 另一方面对 sPP 的结晶起到明显的促进作用, 使 sPP 的结晶速率常数增大、半结晶时间减少、结晶活化能下降。同时共混还可以提高 sPP 的结晶度和结晶熔点。

关键词: 间规聚丙烯 (sPP); 等规聚丙烯 (iPP); 共混; 结晶行为; 示差量热扫描仪

中图分类号: O 63

文献标识码: A

间规聚丙烯与等规聚丙烯在立体构型上的差别使得它们的结晶结构有很大的差异^[1], 两种聚合物共混可能会使共混组分的结晶行为发生变化, 进而对共混形态和共混物的机械性能产生较大的影响。等规聚丙烯的结晶行为早已有大量的报道^[2], sPP 结晶形态和结晶行为的研究也已引起了广泛的关注^[3, 4]。但有关 sPP/ iPP 共混物结晶性能的研究还未见报道。本文用 DSC 对间规聚丙烯与等规聚丙烯共混物在不同结晶条件下的结晶和熔融行为进行了研究。

1 实验部分

1.1 样品制备

间规聚丙烯 (sPP) 是 Fina Oil & Chem. 公司的中试产品, 熔点为 128 °C, MFI=4.3 (230 °C, 2.16 kg); 等规聚丙烯 (iPP) 选用扬子石化公司的 F401, 其熔点为 162 °C, MFI=3.5 (230 °C, 2.16 kg); 先将两种聚丙烯用溶剂萃取无规成份处理后分别加热溶解于二甲苯中形成聚合物溶液, 然后将两种聚合物溶液按一定比例混合, 充分搅拌均

匀, 待大部分溶剂蒸发后成膜、干燥即得到不同共混组成的 sPP/ iPP 共混物。

1.2 DSC 扫描

用 Perkin—Elmer DSC4 型示差扫描量热计对样品的结晶和熔融过程进行扫描。先将样品快速升温至 473 K, 恒温 5 min 消除热历史。在等温结晶研究中, 以 320 K/min 急冷至等温结晶温度 (363 K、365 K、367 K), 记录等温结晶过程中的热焓变化, 结晶完成后以 10 K/min 进行等速升温扫描, 观察结晶熔融情况。在非等温结晶过程中, 以不同的降温速度 (5 K/min、10 K/min、20 K/min) 从 473 K 等速降温至 323 K, 记录过程的热焓变化, 最后以 10 K/min 等速升温至 473 K, 采集结晶熔融数据。所有 DSC 扫描过程均在氮气氛下进行。

1.3 偏光显微镜观察

sPP、iPP 和共混样品置于载玻片上, 在 200 °C 熔融后加上盖玻片恒温 5 min, 然后在 135 °C 甘油浴中等温结晶 5 h。使用 XPT—7 偏光显微镜观察样品的结晶形态。

* 收稿日期: 1999—09—27

基金项目: 江苏石油化工学院科技基金资助 (9815)

作者简介: 俞强 (1956—), 男, 江苏南京人, 江苏石油化工学院副教授, 2. 本院化工系 99 届毕业生。

2 结果与讨论

2.1 共混物的形态

sPP 和 iPP 在偏光显微镜下表现出完全不同的结晶形态。iPP 具有典型的球晶结构, 球晶尺寸较大而且表现出特有的“黑十字”消光现象; 而 sPP 结晶样品在则呈现外观形状不规则的小晶片, 这种结果与文献报道一致^[5]。对组成为 sPP/iPP=70/30 的共混样品进行偏光显微镜观察, 可以发现样品中除了分散有许多细小、外观不规则的 sPP 晶粒外, 在一些局部区域 iPP 的球晶结构占了主体, 而且 iPP 的球晶尺寸并未因 sPP 的存在而发生明显改变。这种观察结果表明 sPP 与 iPP 共混后两组分的晶相明显处于相分离状态, 即: iPP 和 sPP 在各自的微区内形成各自的结晶结构。

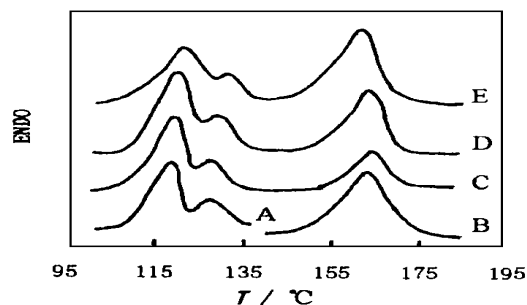
2.2 等温结晶样品的熔融行为

图 1 是纯组份和各种共混样品等温结晶后的 DSC 结晶熔融谱图。sPP 和 iPP 纯组分分别在 (110—130)℃和 (155—165)℃温度范围内出现结晶熔融峰, 对 sPP/iPP 共混样品等温结晶后的 DSC 扫描发现, DSC 结晶熔融曲线在两个纯组分结晶熔融的位置附近出现了两个熔融峰, 显然这两个熔融峰分别与共混物中 sPP 组分和 iPP 组分相对应。这种实验结果证实了偏光显微镜观察所得出的结论, 即: sPP/iPP 共混物是不相容体系。

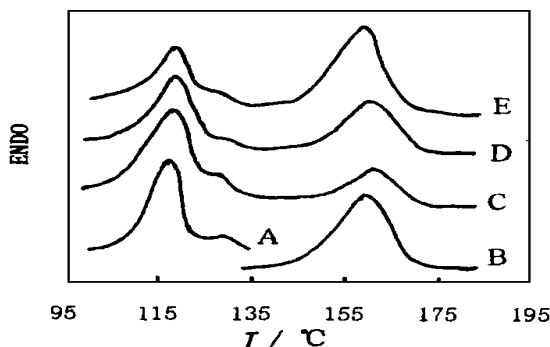
另外, 样品的 DSC 结晶熔融曲线表明, sPP 表现出熔融双峰行为, 其高温峰约在 128℃, 低温峰约在 120℃。双峰的形状和强度受结晶条件的影响, 随结晶温度升高, 高温峰减弱, iPP 的加入对 sPP 熔融双峰的形状没有明显影响。J. Petermann 曾经报道过 sPP 具有同质多晶现象, 并且对 sPP 三种晶型 (I、II、III 晶型) 的转变进行了研究^[4]。本实验中的熔融双峰现象是否与 sPP 的不同晶型有关? 我们发现高温峰和低温峰所对应的晶型在不同结晶条件下的生长速率不一样, 结晶温度的升高有利于低温峰晶型生长。不同温度下等温结晶共混样品的熔点和熔融热数据列于表 1。

由表 1 可以看出, 各种样品的结晶熔点随结晶温度的升高而略有增加, 这是因为在较高的温度下结晶时分子链运动能力增强, 结晶更加完善的缘故。值得注意的是, 在 sPP 中混入 iPP 后, 共混物

中 sPP 相的结晶熔融热明显增大, 熔点也有所上升。表明 iPP 对 sPP 的结晶具有明显地促进作用, 这种促进作用可能与共混物中 iPP 对 sPP 结晶的诱导成核有关。另外表 1 还显示出 iPP 与 sPP 共混后 iPP 熔点有所下降。



a 90℃等温结晶样品



b 94℃等温结晶样品

A. sPP; B. iPP; C. sPP/iPP=90/10;

D. sPP/iPP=80/20; E. sPP/iPP=70/30

图1 共混样品等温结晶后的 DSC 结晶熔融曲线

表 1 等温结晶样品的结晶熔融热力学参数

| 样品 | 结晶温度 /℃ | sPP 熔点/℃ | | iPP 熔点 | | sPP 熔融热 (J/g) |
|-------------------|------------|----------|-------|--------|--------------------------|------------------|
| | | 低温峰 | 高温峰 | /℃ | | |
| sPP | 90 | 119.9 | 127.5 | — | | 14.2 |
| | 92 | 120.6 | 127.9 | — | | 14.6 |
| | 94 | 121.6 | 128.2 | — | | 14.8 |
| sPP/iPP= 90/10 | 90 | 119.8 | 128.1 | 159.3 | | 17.2 |
| | 92 | 120.8 | 128.5 | 159.2 | | 17.6 |
| | 94 | 121.9 | 128.7 | 159.3 | | 17.6 |
| sPP/iPP= 80/20 | 90 | 119.7 | 128.3 | 160.2 | | 17.3 |
| | 92 | 120.9 | 128.6 | 160.8 | | 17.6 |
| | 94 | 122.2 | 128.8 | 161.2 | | 17.7 |
| sPP/iPP= 70/30 | 90 | 120.5 | 128.3 | 159.4 | | 17.3 |
| | 92 | 121.5 | 128.5 | 159.6 | | 17.7 |
| | 94 | 122.3 | 129.2 | 159.4 | | 17.5 |
| iPP | 90 | — | — | 162.2 | 43.7 ¹⁾ (iPP) | |
| | 92 | — | — | 162.6 | 43.5 ¹⁾ | |
| | 94 | — | — | 162.5 | 43.1 ¹⁾ | |

1) 纯组份

2.3 等温结晶动力学

聚合物的等温结晶过程符合 Avrami 方程^[6]:

$1-X(t)=\exp(-Kt^n)$

式中: $X(t)$ 是结晶时间 t 时结晶完成部分所占的百分数 (相对结晶度), n 是 Avrami 指数, K 是反映结晶速率的动力学常数, t 为结晶时间。按

照 Avrami 方程, 对共混物中 sPP 组分等温结晶 DSC 曲线以 $\lg[-\ln(1-X(t))]$ 对 $\lg t$ 作图, 得到了共混样品中 sPP 组分等温结晶的 Avrami 曲线 (图 2), 曲线均表现出较好的线性关系。从直线的斜率和截距可以计算出 n 和 K , 结晶完成一半所需时间 $t_{1/2}$ 可由下式计算: $t_{1/2}=(\ln 2/K)^{1/n}$ 。这些结果列于表 2。

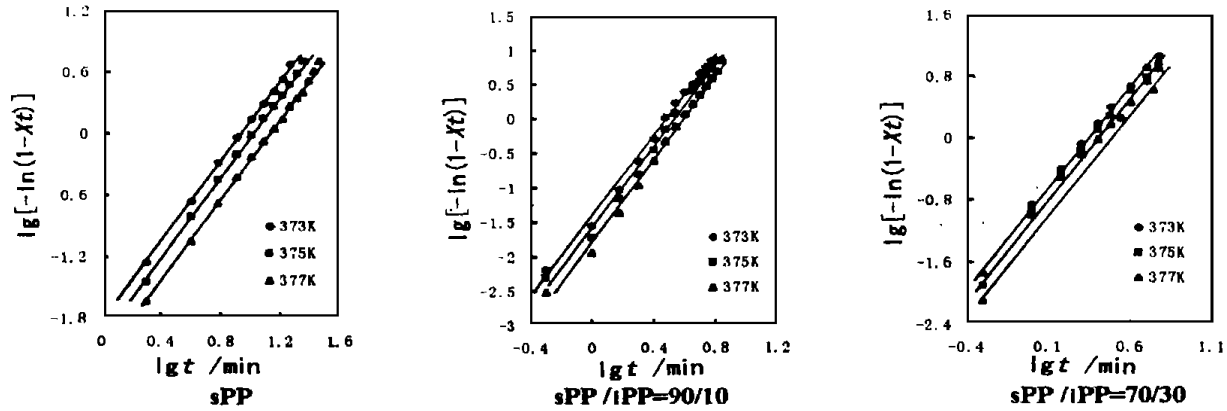


图 2 共混样品中 sPP 组分等温结晶 Avrami 曲线

表 2 共混样品中 sPP 组分等温结晶动力学参数

| 样品 | $T_c/^\circ\text{C}$ | n | $K/\text{min}^{-1/n}$ | $t_{1/2}/\text{min}$ |
|---------------|----------------------|-----|-----------------------|----------------------|
| sPP | 90 | 2.0 | 0.014 1 | 7.01 |
| | 92 | 2.1 | 0.009 8 | 8.42 |
| | 94 | 2.0 | 0.006 2 | 10.60 |
| sPP/iPP=90/10 | 90 | 3.3 | 0.025 1 | 2.71 |
| | 92 | 3.4 | 0.016 2 | 3.09 |
| | 94 | 3.4 | 0.011 0 | 3.47 |
| sPP/iPP=80/20 | 90 | 3.2 | 0.070 8 | 2.03 |
| | 92 | 3.3 | 0.060 3 | 2.13 |
| | 94 | 3.3 | 0.050 1 | 2.20 |
| sPP/iPP=70/30 | 90 | 3.1 | 0.137 4 | 1.68 |
| | 92 | 3.0 | 0.114 7 | 1.78 |
| | 94 | 3.1 | 0.097 7 | 1.87 |

Avrami 指数 n 是与成核的机理和晶体生长方式有关的常数, 等于晶体生长的空间维数和成核过程的时间维数之和。共混前 sPP 的 n 值在 2 左右, 表明 sPP 可能是以均相成核的一维生长方式或者异相成核的二维生长方式结晶。有研究报道 sPP 的结晶是针状实体^[3]。共混后 sPP 的 n 值大于 3, 说明 iPP 加入后使 sPP 结晶的成核机理和生长方式都发生了改变, 生长维数增大。另外从表 4 可以看出, sPP 与 iPP 共混后, 它的半结晶时间 $t_{1/2}$ 明显减小, 结晶速率常数 K 大大提高; 而且随共混物中 iPP 含量增加, sPP 结晶速率不断加快。这是因为 iPP 的结晶温度、结晶速率明显高于 sPP, 分散在 sPP 基体中的 iPP 形成结晶后会对 sPP 的结晶起到成核剂作用, 使得 sPP 的结晶速率大大加快。另外表 2

的结果还表明, 随结晶温度升高, 过冷度减小, 共混样品的结晶速率常数下降, 半结晶期 $t_{1/2}$ 延长。

样品在等温结晶过程中的结晶成核和生长活化能可由 Cebe 等^[6]方法求得:

$K^{1/n}=k_0\exp(-\Delta E/RT_c)$

式中: K 是 Avrami 方程中的结晶速率常数, ΔE 为结晶的总的活化能, n 是 Avrami 指数, R 为气体常数, T_c 为结晶温度, k_0 是频率因子。以表 2 中 $(1/n)\ln K$ 对 $1/T_c$ 作图, 可以求得结晶活化能见表 3。

表 3 共混样品中 sPP 等温结晶活化能

| 样品 | sPP | sPP/iPP=90/10 | sPP/iPP=80/20 | sPP/iPP=70/30 |
|----------------------------|-------|---------------|---------------|---------------|
| $\Delta E/(\text{kJ/mol})$ | 104.7 | 65.1 | 35.5 | 33.5 |

结晶活化能的数据表明, iPP 的加入使共混物中 sPP 的结晶活化能大幅度降低。这可能是因为共混物中 iPP 对 sPP 的异相成核作用使得 sPP 结晶对温度的依赖性下降, 导致 sPP 的结晶更容易进行。

2.4 非等温结晶动力学

聚合物的非等温结晶行为与聚合物的实际加工过程有着更为密切的联系。有不同的处理非等温结晶过程的方法。本文采用修正的 Avrami 方程, 在得到不同冷却速率下的结晶动力学常数 Z_l 后用冷却速率 R 进行校正: $\ln Z_c=\ln Z_l/R$, 由此得到的

共混物中 sPP 组分非等温结晶动力学参数列于表 4。

表 4 共混物中 sPP 非等温结晶动力学参数

| 样品 | $R/$ (K/min) | $T_c/$ °C | n | $Z_c/$ $\text{min}^{-1/n}$ | $Z_c/$ $\text{min}^{-1/n}$ | $t_{1/2}/$ min |
|---------------|-----------------|--------------|------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| sPP | 5 | 79.5 | 2.45 | 0.036 | 0.513 | 3.28 |
| | 10 | 71.3 | 2.50 | 0.251 | 0.871 | 1.50 |
| | 20 | 63.9 | 2.50 | 1.059 | 1.003 | 0.84 |
| sPP/iPP=90/10 | 5 | 88.2 | 3.28 | 0.050 | 0.549 | 2.25 |
| | 10 | 80.9 | 3.25 | 0.304 | 0.888 | 1.18 |
| | 20 | 72.4 | 3.20 | 2.645 | 1.050 | 0.66 |
| sPP/iPP=80/20 | 5 | 93.0 | 3.32 | 0.061 | 0.572 | 2.08 |
| | 10 | 86.1 | 3.30 | 0.506 | 0.934 | 1.12 |
| | 20 | 72.4 | 3.25 | 3.364 | 1.063 | 0.62 |
| sPP/iPP=70/30 | 5 | 93.9 | 3.30 | 0.077 | 0.599 | 1.95 |
| | 10 | 86.7 | 3.28 | 0.579 | 0.947 | 1.05 |
| | 20 | 73.3 | 3.30 | 5.997 | 1.095 | 0.52 |

表 4 中 T_c 数据表明, iPP 与 sPP 共混后, sPP 冷却结晶峰向高温方向移动, 这意味着熔体在冷却时更容易结晶。同样由结晶速率常数 Z_c 以及半结晶时间 $t_{1/2}$ 的大小也可以看出 iPP 对 sPP 结晶的促进作用。但是通过比较表 2 与表 4 的数据可以发现, 在非等温结晶过程中 iPP 对 sPP 结晶的促进作用没有在等温结晶过程中强烈。这可能与结晶成核对冷却速率的依赖有关。

3 结 论

偏光显微镜和 DSC 研究结果表明, sPP/iPP

共混物中的晶相处于不相容状态, 两共混组分在各自微区形成结晶。在共混物中加入 iPP 使得 sPP 结晶成核机理和生长方式发生了变化。少量 iPP 的存在可以明显促进 sPP 的结晶, 使 sPP 的结晶速率常数增大、半结晶时间减少、结晶活化能下降。iPP 对 sPP 结晶的促进作用在等温结晶过程中要比非等温结晶过程更加强烈。

参 考 文 献

- [1] 关肇基, 姜斌. 间规聚丙烯的研究开发进展 [J]. 合成树脂及塑料, 1997, 14 (1): 58—60.
- [2] Janimak J, Cheng S, Zhang A, et al. Isotacticity effect on crystallization and melting in PP fraction [J]. Polymer, 1992, 33 (4): 728.
- [3] Thomann R, Kressler J, Rudolf B, et al. Morphology and phase behaviour of blends of s-PP and i-PP [J]. Polymer, 1996, 37 (13): 2 635—2 639.
- [4] Loos J, Buhk M, Petermann J. Morphological studies on s-PP prepared by ansametalloenes [J]. Polymer, 1996, 37 (3): 387.
- [5] 内川进隆. S-PP 的特性和应用开发 (日) [J]. Polymer Digest (日), 1998, 50 (4): 33—53.
- [6] Cebe P, Hong S D. Crystallization behaviors of poly (ether—ether—ketene) [J]. Polymer, 1986, 27 (8): 1 183.

Crystallization Behavior of Blends of Syndiotactic and Isotactic Polypropylene

YU Qiang¹, LIU Jian—zhong¹, LIN Ming—de¹, WANG Yong, LIU Fen

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The crystallization morphology and behaviors of blends of metallocene catalyzed syndiotactic polypropylene (sPP) and conventional isotactic polypropylene (iPP) were studied by differential scanning calorimetry and polarizing microscope methods. It was observed that sPP and iPP in the blends each formed its own crystallization structure, which gives the evidence of incompatibility of the two components in the blends. The remarkable increase of Avrami index of sPP, after blending with iPP, suggests that the nucleation and growth mechanism in the crystallization process of sPP in the blends have changed. Acting as nuclear agent, the existence of small proportions of iPP in the blends dramatically hastened crystallization of sPP, in both isothermal and nonisothermal processes. The rate constant (K) of crystallization of sPP increased and the half time of crystallization ($t_{1/2}$), the crystallization activation energy (ΔE) decreased with the increase of iPP amounts. The higher degree of crystallinity of sPP in the blends was also observed.

Key words: syndiotactic polypropylene; isotactic polypropylene; blends; crystallization behavior; DSC