

文章编号: 1005—8893 (2001) 01—0010—04

间规立构聚丙烯非等温结晶行为研究^{*}

俞 强, 龚方红, 刘建忠, 林明德

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 使用 DSC 对间规立构聚丙烯 (sPP) 和等规聚丙烯 (iPP) 的非等温结晶行为进行了研究。发现间规聚丙烯具有与等规聚丙烯不同的结晶结构。修正的 Avrami 方程和 Ozawa 方程对非等温结晶过程处理得到的结晶动力学参数表明: 两种聚丙烯非等温结晶过程中的成核和生长机理不同; 由于立构规整性的差异, 间规聚丙烯的结晶速度明显低于等规聚丙烯。

关键词: 间规聚丙烯 (sPP); 非等温结晶动力学; 示差扫描量热计; 结晶行为

中图分类号: O 631; TQ 325

文献标识码: A

间规立构聚丙烯 (sPP) 最初是从丙烯 Ziegler—Natta 催化聚合得到的副产物, 八十年代后期茂金属催化剂的出现使得以高等规度和工业化规模生产间规聚丙烯成为现实, 目前世界主要的石油化学公司都在进行茂金属间规聚丙烯的工业化开发。与等规聚丙烯 (iPP) 相比, 间规聚丙烯具有较高的透明度、冲击韧性和较低的密度, 这些特点将使它的应用领域不同于传统的等规聚丙烯。

立构规整性与聚合物的结晶速率、结晶温度和熔点密切相关。间规聚丙烯与等规聚丙烯在立体构型上的差别使得它们在结晶行为上会有一定的差异, 这种差异必然对实际聚合物的加工过程产生较大影响。因此有关 sPP 结晶形态和结晶行为的研究已引起了广泛的关注^[1~8]。本文用 DSC 对间规聚丙烯和等规聚丙烯的非等温结晶过程进行了研究。使用修正的 Avrami 方程和 Ozawa 方程测定了不同等速降温条件下的结晶动力学参数, 比较了间规聚丙烯和等规聚丙烯的非等温结晶行为的差异。

1 实验部分

间规聚丙烯是 Fina Oil & Chemical 的中试产品, MFI: 4.3 (230 °C, 2.160 g); 等规聚丙烯选

用扬子石化公司的 F401, MFI: 4.3 (230 °C, 2.160 g)。两种聚丙烯均经过红外光谱表征, sPP 在 1 230 cm⁻¹、977 cm⁻¹、和 866 cm⁻¹具有间规聚丙烯的特征吸收峰, 而 iPP 在 997 cm⁻¹、840 cm⁻¹、894 cm⁻¹和 809 cm⁻¹处有等规聚丙烯的特征吸收峰^[9]。DSC 扫描前样品经过去除无规物萃取处理。

用 Perkin—Elmer DSC4 型示差扫描量热计跟踪聚丙烯的非等温结晶过程。先将样品快速升温至 453 K, 恒温 5 min 消除热历史, 然后选择四个不同的降温速率 (2.5 K/min、5 K/min、10 K/min、20 K/min) 从 453 K 等速降温至 323 K, 记录该过程的热焓变化, 最后以 10 K/min 等速升温至 453 K, 采集结晶熔融数据。所有过程都在 N₂ 保护下进行。

2 结果与讨论

2.1 非等温结晶动力学

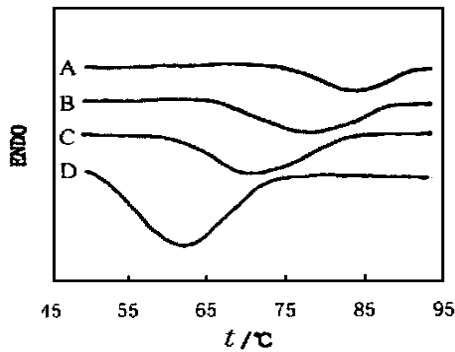
两种聚丙烯的非等温结晶 DSC 曲线如图 1, 图 2 所示。

由图 1、图 2 的 DSC 结晶曲线可以看出随冷却速率增加, 样品的结晶峰温度 T_p 明显向低温方向

^{*} 收稿日期: 2001—02—18

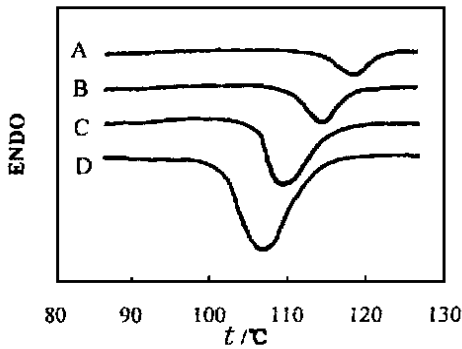
基金项目: 江苏石油化工学院科技基金资助 (9801)

作者简介: 俞强 (1957—), 男, 江苏南京人, 副教授, 主要从事聚合物改性方面研究。



冷却速率: A. 2.5 K/min; B. 5 K/min;
C. 10 K/min; D. 20 K/min

图1 sPP 非等温结晶 DSC 谱图



冷却速率: A. 2.5 K/min; B. 5 K/min;
C. 10 K/min; D. 20 K/min

图2 iPP 非等温结晶 DSC 谱图

移动。将结晶开始和结束时的温度 T_0 、 T_e 用冷却速率转换成结晶时间后可以得到样品总的结晶时间 t_s ，这些参数列于表 1 中。

表 1 sPP 和 iPP 非等温结晶的 T_0 、 T_e 、 T_p 、 t_s 和 ΔH_c 值						
Sample	$D/K^{\circ}\text{min}^{-1}$	T_0/K	T_e/K	T_p/K	t_s/min	$\Delta H_c/J^{\circ}\text{g}^{-1}$
sPP	-2.5	373.2	347.2	360.4	10.4	12.5
	-5.0	365.2	335.2	352.7	6.0	12.2
	-10	357.2	330.2	344.5	2.8	11.8
	-20	350.2	320.2	335.7	1.5	11.5
iPP	-2.5	400.2	387.2	393.2	5.2	55.6
	-5.0	398.2	382.2	388.7	3.2	55.1
	-10	396.2	376.2	384.8	2.0	54.6
	-20	392.7	368.2	380.7	1.2	54.2

由表 1 可以看出，等规聚丙烯的结晶发生在较高的温度范围（100 °C ~ 130 °C），而间规聚丙烯在较低的温度下才开始结晶（50 °C ~ 100 °C），最高结晶温度 T_p 相差了几十度。这是由于间规聚丙烯和等规聚丙烯在立体构型上的差异使得它们在晶体中采取了不同的螺旋链构象，形成了不同的结晶结构^[8]。另一方面，间规聚丙烯的结晶完成时间 t_s 很长，但结晶热焓 ΔH_c 又远小于等规聚丙烯，表明 sPP 的结晶速率较慢，即使在较长的结晶时间

内完成的结晶程度仍非常低。聚合物的立构规整性对结晶速率和结晶程度有很大影响，大量实验事实表明，分子链的立构规整性越好，结晶速率和结晶程度越高。茂金属催化剂生产出的间规聚丙烯其分子结构中间同结构序列长度 $[rrrr]$ 相对较短，间规规整度较低，这可能是 sPP 具有较低结晶速率和结晶度的主要原因。

由 DSC 曲线中 t 时刻的积分面积与总结晶峰面积之比可以得到 t 时刻结晶完成部分所占的百分数 $X(T)$ （相对结晶度），图 3、图 4 给出了间规聚丙烯和等规聚丙烯的相对结晶度 $X(T)$ 与温度的关系。显然对两种样品，随着冷却速率增加，要达到相同的相对结晶度 $X(T)$ 将移向更低的温度才能够完成。

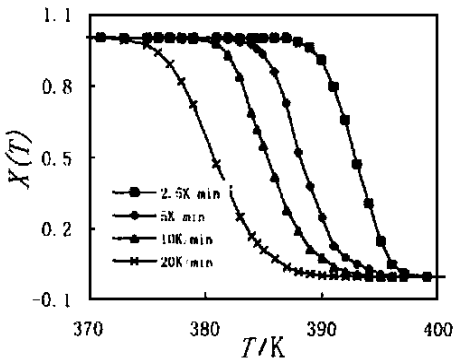


图3 sPP 非等温结晶时 $X(T)$ 与温度的关系

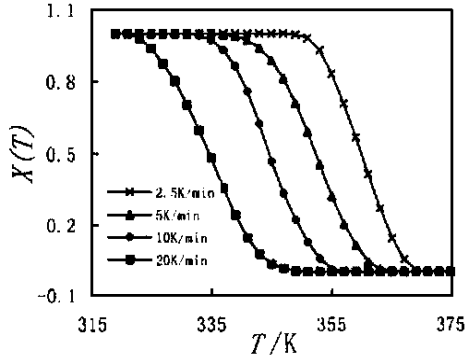


图4 iPP 非等温结晶时 $X(T)$ 与温度的关系

非等温结晶过程中样品相对结晶度变化可以用修正的 Avrami 方程和 Ozawa^[10] 方程描述:

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

$$1 - X(T) = \exp(-K(T)/D^m)$$

式中， $X(T)$ 是温度 T 时的相对结晶度， Z_t 和 $K(T)$ 分别是 Avrami 动力学常数和 Ozawa 动力学参数， n 和 m 分别是 Avrami 指数和 Ozawa 指数， D 为降温速率。在等速降温条件下， Z_t 可用冷却速率来校正： $\lg Z_c = (\lg Z_t)/D$ ，而按照

$(T_0 - T) / D = t$ 可以进行结晶温度与结晶时间之间的转换。

从修正的 Avrami 方程和 Ozawa 方程, 以 $\lg [-\ln [1 - X(T)]]$ 分别对 $\lg t$ 和 $\lg D$ 作图, 分别得到了 sPP 和 iPP 的 Avrami 曲线和 Ozawa 曲线。所有曲线均表现出较好的直线关系, 说明两种样品的非等温结晶过程能较好的符合 Avrami 方程和 Ozawa 方程。由直线的斜率和截距计算出的结晶动力学参数列于表 2、表 3。

表 2 sPP 和 iPP 非等温结晶由 Avrami 方法得到的动力学参数

Sample	Cooling rate/ $^{\circ}\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	n	Z_t	Z_c	$t_{1/2}/\text{min}$
sPP	2.5	2.50	0.014	0.182	4.75
	5.0	2.45	0.036	0.513	3.28
	10.0	2.50	0.251	0.871	1.50
	20.0	2.50	1.059	1.003	0.84
iPP	2.5	3.50	0.032	0.251	2.41
	5.0	3.52	0.119	0.653	1.65
	10.0	3.57	0.473	0.944	1.11
	20.0	3.62	4.467	1.078	0.59

表 3 sPP 和 iPP 由 Ozawa 方法得到的结晶动力学参数

	343 K	345 K	347 K	349 K	351 K	353 K
sPP						
m	2.20	2.30	2.20	2.25	2.30	2.30
$K(T)$	177.8	154.9	83.2	44.7	33.8	25.1
iPP						
m	3.15	3.15	3.15	3.18	3.18	3.18
$K(T)$	2818.4	1148.3	128.8	81.3	31.6	11.2

Avrami 指数 n 与 Ozawa 指数 m 相似, 都是与结晶成核机理以及生长方式有关的常数。从两种处理方法得到的结果来看, sPP 和 iPP 在非等温结晶过程中成核以及生长的机理是不同的。由于两种聚丙烯的结晶速率对冷却速率表现出很大的依赖性, 可以认为它们的结晶以均相成核为主, iPP 的成核、生长指数在 3.2 至 3.6 之间, 说明它是以均相成核的三维生长方式结晶。而 sPP 的 n 值和 m 值都在 2.4 左右, 说明其结晶主要以均相成核的二维方式生长。偏光显微镜对两种结晶样品的观察证实了这种推测。iPP 在偏光显微镜下呈现典型的球晶形态, 球晶生长状况良好而且表现出特有的 Maltese 消光图案。而 sPP 样品在观察范围内呈外观尺寸不规则的小晶片。也有研究报道 sPP 的结晶可能是针状实体^[7]。这种晶体生长维数上的差别可能也与两种树脂立构规整性的高低有关。

由表 2、表 3 列出的结晶动力学参数可以发现, 随冷却速率增加, 两种聚丙烯的半结晶时间 $t_{1/2}$ 明显下降, $K(T)$ 、 Z_t (Z_c) 则增大。这表明随过冷度增大, 样品的结晶生长速度加快。尽管用 $K(T)$ 的数值无法比较两种树脂结晶速率的快

慢, 但是从 $t_{1/2}$ 以及 Z_t (Z_c) 的大小仍可看出 sPP 的结晶生长速度要小于 iPP 的结晶速度。这与前面有关 t_s 的结果是一致的。

非等温结晶过程的结晶活化能可以通过 Kissinger 方法求得^[10]:

$$d(\ln(D/T_p^2))/d(1/T_p) = -\Delta E/R$$

式中, ΔE 是结晶活化能, R 是气体常数, D 为冷却速率, T_p 是等速降温的最大结晶温度。由此式求得 sPP 非等温结晶活化能为 93 J/mol, iPP 的结晶活化能为 198 kJ/mol。

2.2 非等温结晶样品的熔融

对不同冷却速率下非等温结晶的 sPP 和 iPP 进

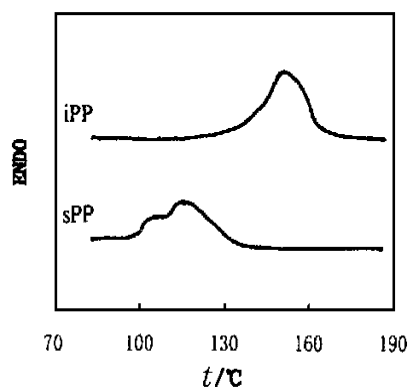


图 5 iPP 和 sPP 非等温结晶后的结晶熔融曲线

行 DSC 扫描, 得到它们的结晶熔融曲线 (图 5)。

sPP 在 110 $^{\circ}\text{C}$ ~ 130 $^{\circ}\text{C}$ 范围内出现结晶熔融峰, 而 iPP 结晶在 150 $^{\circ}\text{C}$ ~ 165 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内熔融。

另外 sPP 的 DSC 熔融曲线还呈现双峰, 峰的形状与冷却速率有关。样品熔点及熔融热焓的数据列于表 4。

表 4 sPP 和 iPP 样品的熔点 (T_m) 和熔融热焓 (ΔH_f)

Sample	Cooling rate / $^{\circ}\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_m / ^{\circ}\text{C}$		$\Delta H_f / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
		Low peak	High peak	
sPP	2.5	118.6	128.2	12.8
	5.0	117.9	127.8	12.5
	10.0	—	127.4	12.3
	20.0	—	127.1	11.9
iPP	2.5	—	162.3	55.6
	5.0	—	161.5	54.9
	10.0	—	160.2	54.5
	20.0	—	158.9	54.1

由 T_m 和 ΔH_f 值可以看出, 在较快的冷却速率下结晶, 结晶熔点及熔融热焓均减小。这是因为过冷度增大后分子链在较低温度范围内扩散进入结晶结构的比例增多, 在较低的温度下分子链运动能力变差, 导致结晶完善程度下降。另外 sPP 结晶熔

点及熔融热焓远小于 iPP, 说明 sPP 除了晶型不同外, 结晶度也非常低。正是这种低结晶度以及细小的晶片结构赋予了 sPP 良好的透明性和冲击韧性。

一般说来, 结晶熔融双峰现象既可能与不同晶型有关, 也可以从结晶的完善程度的观点进行解释。图 9 和表 4 中, 慢速冷却有利于低温峰, 表明 sPP 熔融的双峰现象与结晶完善程度似乎无关。J. Petermann 曾报道了 sPP 具有的同质多晶现象, 并且对生成 sPP I、II、III 三种晶型的条件进行了研究^[7]。本工作中 sPP 的熔融双峰现象很可能与 sPP 在不同的结晶条件下生成不同的晶型有关, 高温峰和低温峰各自对应的晶型在不同结晶条件下的生长速率不一样, 慢速冷却对低温峰晶型有利。

3 结 论

间规聚丙烯和等规聚丙烯具有不同的结晶结构, 而且由于间规聚丙烯分子结构中间规整度较低, 使得 sPP 具有较低的结晶速率和结晶度。利用修正的 Avrami 方程和 Ozawa 方程对 sPP 和 iPP 非等温结晶过程处理后表明: iPP 是以均相成核的三维生长方式进行结晶。而 sPP 的结晶主要以均相成核的二维方式生长, 形成了外观尺寸不规则的小晶片。sPP 的熔融双峰现象很可能与 sPP 在不同的结晶条件下生成不同的晶型有关。

参考文献:

- [1] Miller R L, Seeley E G. Crystallization Kinetics of Syndiotactic Polypropylene [J]. J Polym Sci Polym Phys ED, 1982, 20: 2 297—2 307.
- [2] Lovinger A J, Lotz B, Davis D. Interchain Packing and Unit Cell of Syndiotactic Polypropylene [J]. Polymer, 1990, 31: 2 253—2 259.
- [3] Lovinger A J, Lotz B, Davis D, et al. Structure and Defects in Fully Syndiotactic Polypropylene [J]. Macromolecules, 1993, 26: 3 494—3 503.
- [4] Lovinger A J, Davis D. Temperature Dependence of Structure and Morphology of Syndiotactic Polypropylene and Epitaxial Relationship with Isotactic Polypropylene [J]. Macromolecules, 1991, 24: 552—560.
- [5] Rodriguze—Arnold J, Zhang A, Cheng S Z D, et al. Crystallization, Melting and Morphology of Syndiotactic Polypropylene Fraction. 1 Thermodynamic Properties, Overall Crystallization and Melting [J]. Polymer, 1994, 35: 1 884—1 895.
- [6] Lovinger A J, Lotz B, Davis D, et al. Morphology and Thermal Properties of Fully Syndiotactic Polypropylene [J]. Macromolecules, 1994, 27: 6 603—6 611.
- [7] Loos J, Buhk M, Petermann J. Morphological Studies on Syndiotactic Polypropylene Prepared by Ansametallocenes [J]. Polymer, 1996, 37: 387—391.
- [8] Thomann R, Kressler J, Setz S, et al. Morphology and Phase Behavior of Blends of Syndiotactic and Isotactic Polypropylene: 1 X-ray Scattering, Light Microscopy, Atomic Force Microscopy and Scanning Electron Microscopy [J]. Polymer, 37: 2 627—2 633.
- [9] Quirk RP, Alsamarraie MAA. Polymer Handbook [M]. 3rd. New York: Wiley, 1989.
- [10] 于英宁, 张宏放, 莫志深. 茂金属间规立构聚丙烯结晶动力学研究 [J]. 高分子学报, 1999 (3): 302—308.

Nonisothermal Crystallization Behavior of Syndiotactic Polypropylene

YU Qiang, GONG Fang—hong, LIU Jian—zhong, LIN Ming—de

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

Abstract: Nonisothermal crystallization behavior of a syndiotactic polypropylene sample and an isotactic polypropylene counterpart were studied by differential scanning calorimetry (DSC) at different scanning rates. It was found that the crystalline structure of sPP was different from that of iPP. The kinetic parameters of crystallization, obtained from the corrected Avrami equation and Ozawa equation for sPP and iPP samples crystallized nonisothermally at various cooling rates, suggested that there were different nucleation and growth mechanisms existing between sPP and iPP samples. Because of the lower tacticity of sPP molecular chains, it had a lower rate of crystallization and a much lower degree of crystallinity, compared with those of iPP.

Key words: syndiotactic polypropylene; nonisothermal crystallization kinetics; DSC; crystallization behavior