

聚丙烯等温结晶实验参数的确定方法*

曾春莲, 林志丹

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 用差示扫描量热分析法, 对纯聚丙烯 PP 在不同结晶温度 T_c 下进行等温结晶。应用 Avrami 方程进行数据处理。结果表明结晶起始时间 t_0 的不同取法, $\lg[-\ln(1-X_c(t))]$ 对 $\lg t$ 关系图的斜率变化很大, 其线性关系的结晶度范围也不同; 等温结晶温度 T_c 在 128~134 °C 之间, 斜率随温度升高而略有增大; 成线性关系的结晶度范围基本不变; T_c 在 128 °C 以下, 斜率随温度的降低减小很大, 成线性关系的结晶度范围明显变窄。

关键词: 聚丙烯; Avrami 方程; 等温结晶

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 02-0121-03

应用 Avrami 理论^[1,2] 研究高聚物的等温结晶行为^[3-5], 解析实验数据 $\lg[-\ln(1-X_c(t))]$ 对 $\lg t$ 关系图偏离线性、斜率变化等, 直接影响 Avrami 方程参数 k 、 n 值的报道很多^[6,7]。但都是从高聚物本身的结构特性和结晶特性, 如相对分子质量大、分子链长、多次成核机理、二次结晶等方面来讨论的。而对测试条件和数据处理方法等因素的讨论很少报道。本文利用 DSC 探讨了纯聚丙烯 PP 在不同温度下结晶, 结晶起始时间 t_0 不同取值, 对 $\lg[-\ln(1-X_c(t))]$ 与 $\lg t$ 的线性关系的影响。从实验中探讨根据 PP 非等温曲线设定 PP 等温结晶温度 T_c , 在等温结晶曲线上确定 t_0 的有效方法。

1 实验部分

1.1 试样 聚丙烯, CTS-700 粒料, 广州银珠聚丙烯有限公司。

1.2 实验方法

在 50 mL/min 流速的 N_2 保护下, 用 Perkin Elmer DSC-7 型示差扫描量热计测定 PP 试样的等温和非等温结晶过程。以 100 °C/min 的速度升到 220 °C, 恒温 3 min, 然后以 10 °C/min 的扫描速度降温到 50 °C。记录非等温结晶的降温曲线。以 100 °C/min 的速度升到 220 °C, 恒温 3 min, 然后以 200 °C/min 的速度快速降到设定的结晶温度 T_c , 恒温 30 min。记录等温结晶曲线。

2 结果与讨论

2.1 Avrami 方程理论 样品的等温结晶行为可用 Avrami 方程来描述, 结晶程度 $X_c(t)$ 与 t 之间的关系可用下式表示:

$$1 - X_c(t) = \exp(-kt^n) \quad (1)$$

其中, n 为 Avrami 指数, 与成核机理及晶体生长方式有关, $X_c(t)$ 为 t 的结晶度。在聚合物研究中, $X_c(t)$ 可用热焓来表示:

$$X_c(t) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_f}$$

其中, ΔH_t 为 t 的热焓, ΔH_f 为完全结晶 t_f 时的热焓。

(1) 式取对数

$$\lg[-\ln(1-X_c(t))] = n \lg t + \lg k \quad (2)$$

以 $\lg[-\ln(1-X_c(t))]$ 对 $\lg t$ 作图, 得一直线, 斜率为 Avrami 指数 n , 截距为结晶速率常数 $\lg k$ 。

2.2 结晶起始时间 t_0 的确定方法 图 1 是 t_0 的不同取法示意图。

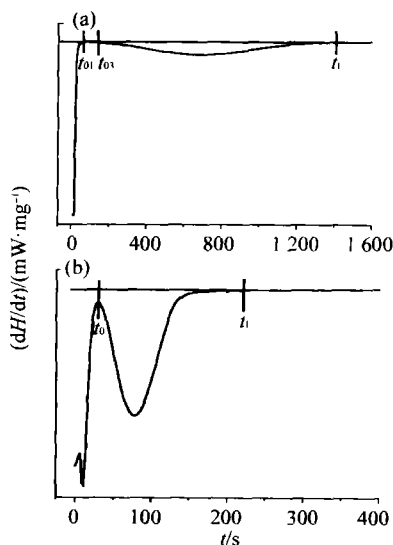


图 1 结晶起始时间 t_0 的不同取法

Fig.1 The different setting of crystallization starting time (t_0)

收稿日期: 2002-09-09

作者简介: 曾春莲 (1965 年生), 女, 工程师; E-mail: cedc29@zsu.edu.cn

在等温结晶曲线上, 从完全结晶时间 t_f 点作一条与基线相切的直线, 并向低结晶区域延伸, 在开始结晶区域段与结晶曲线相交一点或相切一段, 或不相交, 如图 1 所示。相交一点时, 交点为 t_0 ; 相切一段时, 在切段上分别取 t_{01} , t_{02} , t_{03} 3 点作为开始结晶时间。其中 t_{01} 为切线上左边开始偏离基线的时间点, t_{03} 为切线上右边开始偏离基线的时间点, t_{02} 为切线上 t_{01} 和 t_{03} 之间的时间点。

2.3 结晶起始时间 t_0 的影响 聚丙烯 PP 等温结晶温度 T_c 分别为 130, 132, 134 °C 时, 根据 Avrami 方程作出的 $\lg[-\ln(1-X_c(t))]$ 对 $\lg t$ 的关系图 (图略)。每个等温结晶温度有 3 组线, t_0 分别取 t_{01} , t_{02} , t_{03} 时的 $\lg[-\ln(1-X_c(t))]$ 对 $\lg t$ 的关系图。

表 1 列出了相应的 k , n 值, 以及实验数据 $\lg[-\ln(1-X_c(t))]$ 对 $\lg t$ 成线性关系的结晶度范围。结果表明 t_0 取值影响很大。在数据处理过程中 t_0 的不同取法, 直接影响 $\lg[-\ln(1-X_c(t))]$ 对 $\lg t$ 的线性关系及符合线性关系的结晶度范围、直线斜率和截距等。特别在低结晶区域, 随 T_c 升高 t_0 影响愈大, 高结晶区域影响相对小。从图表可以看出 t_{01} 作为开始结晶时间 t_0 时, 实验数据在较宽的结晶度范围 (3% ~ 97%) 内, $\lg[-\ln(1-X_c(t))]$ 对 $\lg t$ 表现出良好的线性关系。因此, 结晶起始时间 t_0 应在等温结晶曲线上, 从完全结晶时间 t_f 点作一条与基线相切的直线, 并向低结晶区域延伸, 在开始结晶区域段与结晶曲线相交一点或相切一段, 相交一点时, 交点为结晶起始时间 t_0 ; 相切一段时, 在这相切段上, 左边开始偏离基线时间点为结晶起始时间 t_0 , 使实验数据更符合实际动力学。

表 1 Avrami 方程参数值

Tab.1 The various parameters of Avrami function

$T_c / ^\circ\text{C}$	t_0	n	$\lg k$	线性 X_c 范围/%
130	t_{01}	2.92	-1.892 5	2.6 ~ 97.9
	t_{02}	2.79	-1.756 8	4.0 ~ 97.8
	t_{03}	2.64	-1.645 7	6.4 ~ 97.9
132	t_{01}	3.03	-2.705 9	2.6 ~ 97.7
	t_{02}	2.82	-2.430 8	4.3 ~ 97.8
	t_{03}	2.53	-2.078 3	6.4 ~ 97.7
134	t_{01}	3.12	-3.534 76	2.1 ~ 97.5
	t_{02}	2.67	-2.865 37	5.0 ~ 97.7
	t_{03}	2.37	-2.406 93	12.6 ~ 97.3

2.4 结晶温度 T_c 的影响 图 2 是在不同的 T_c 下

的等温结晶曲线; 图 3 是以 t_{01} 作为结晶起始时间 t_0 , 不同 T_c 下的等温结晶曲线所作的 $\lg[-\ln(1-X_c(t))]$ 对 $\lg t$ 曲线图; 表 2 是相应的等温结晶动力学参数。

从图 2 可以看出, 随着结晶温度 T_c 的升高, 结晶峰趋于平坦, 结晶时间延长, 也即结晶速率下降。这是因为 T_c 越高, 成核自由能越大, 结晶越不容易。这从 $t_{\max}$ 和 $t_{1/2}$ 的变化趋势也反应出。

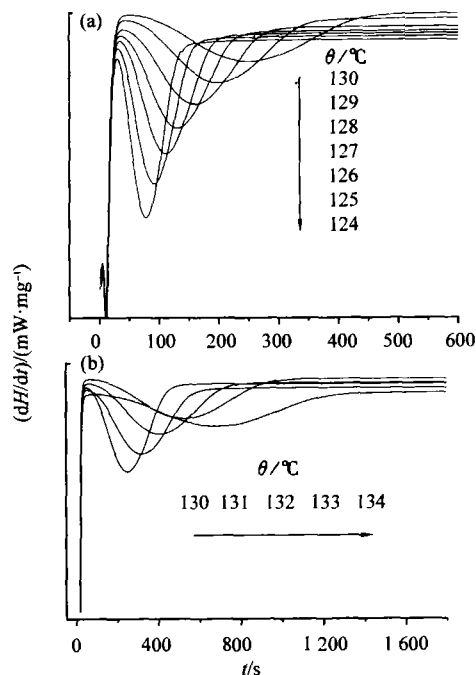


图 2 PP 的等温结晶曲线

Fig.2 The DSC curves of PP crystallized at different temperatures

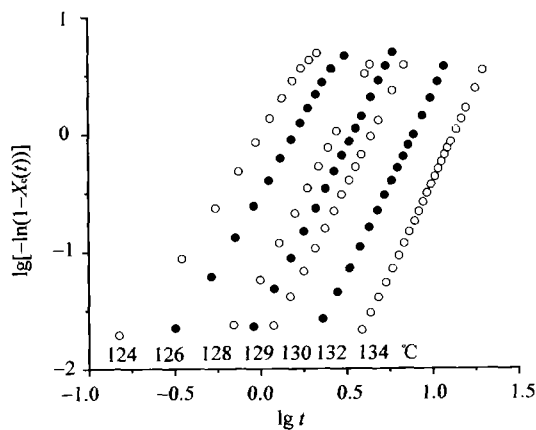


图 3 不同 T_c 等温结晶 Avrami 方程图

Fig.3 The plots of $\lg[-\ln(1-X_c(t))]$ and $\lg t$ for different T_c

在所分析的结晶温度 T_c 范围内, n 随结晶温度升高而略增大, 说明实验过程中 T_c 对 n 值有影响。从图 2 和表 2 可以看出 T_c 在 128 ~ 134 °C 范围内, 数据点在较宽的结晶度范围 3.0% ~ 97.5% 内,

$\lg[-\ln(1-X_c(t))]$ 对 $\lg t$ 表现出良好的线性关系;斜率在2.3~3.1,说明PP异相成核与均相成核并存。 T_c 在128℃以下时,高结晶区域和低结晶区域的数据点明显偏离直线;成线性关系的结晶度范围变窄;斜率明显变小。说明 T_c 过低,误差大,这可能是其中包含了部分非等温结晶成分所致。以往报道PP的等温结晶范围基本上在124~128℃左右, $\lg[-\ln(1-X_c(t))]$ 对 $\lg t$ 表现出良好的线性关系的结晶度范围最好的在2%~90%。本文的最佳温度是128~134℃。

表2 PP等温结晶动力学参数

Tab.2 The parameters of isothermal crystallization kinetics of PP crystallized at different temperatures

T_c ℃	$t_{\max}$ min	$t_{1/2}$ min	n	$\lg k$	线性 X_c 范围/%
124	1.28	1.33	2.34	-0.007 22	8.4~94.1
126	1.8	1.85	2.63	-0.543 63	6.0~93.7
128	2.63	2.72	2.81	-1.227 15	3.0~97.9
129	3.29	3.40	2.89	-1.553 65	2.2~99.3
130	4.13	4.23	2.92	-1.892 50	2.6~97.9
132	6.63	6.86	3.03	-2.705 90	2.6~97.7
134	11.35	11.49	3.12	-3.534 76	2.1~97.5

2.5 结晶温度 T_c 的确定 根据图4的非等温结晶曲线知道结晶起始温度(即开始偏离基线点)为129.8℃。所以根据非等温结晶数据知道:在开始偏离基线点的温度129.8℃左右或略偏高的温度128~134℃范围是研究聚丙烯等温结晶动力学的最佳温度范围。

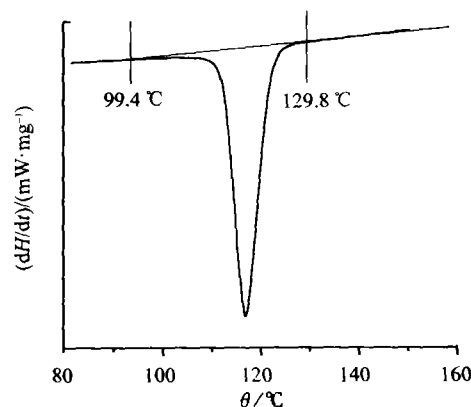


图4 PP非等温结晶曲线

Fig.4 The DSC cooling curve of pure PP for non-isothermal crystallization

参考文献:

- [1] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理[M]. 上海:复旦大学出版社,1990:71.
- [2] AVRAMI M. Kinetics of phase change[J]. J Chem Phys, 1940(8):212~224.
- [3] 叶春民,唐功本,刘景江. 氧化钨填充聚丙烯的等温结晶动力学研究[J]. 高分子学报,1996(2):178~182.
- [4] 陈国康,顾利霞. 聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂的结晶特性和结晶动力学[J]. 高分子材料科学与工程,2001,17(1):141~145.
- [5] 麦堪成,汪克风,曾汉民. 磷酸盐与山梨醇成核剂成核PP样品等温结晶行为与熔融特性[J]. 中山大学学报(自然科学版),2002,41(1):43~45.
- [6] 崔新宇,周小东,戴干策. 玻璃纤维增强聚丙烯结晶动力学[J]. 华东理工大学学报,2001,27(6):639~641.
- [7] 余坚,何嘉松. 聚丙烯接枝马来酸酐及其共聚物的等温结晶行为[J]. 高分子学报,1999(1):87~92.

The Setting Method of Experiment Parameters for Polypropylene Isothermal Crystallization

ZENG Chun-lian, LIN Zhi-dan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The isothermal crystallization of polypropylene under the different crystallization temperatures was studied by using differential scanning calorimetry. The parameters of isothermal crystallization kinetics were calculated with the Avrami equation. Results show that the setting of crystallization starting time (t_0) has great effect on the slope of the relation of $\lg[-\ln(1-X_c(t))]$ and $\lg t$. The linear range of crystallization degree in which the $\lg[-\ln(1-X_c(t))]$ and $\lg t$ showed a linear relation is also influenced by this factor. When the isothermal crystallize temperature (T_c) is increased from 128℃ to 134℃, the slope of the relation of $\lg[-\ln(1-X_c(t))]$ and $\lg t$ increases slightly and the linear range of crystallization degree is affected insignificantly. However, when the T_c is below 128℃, the slope decreases greatly as the T_c decreases and the linear range narrows down respectively.

Key words: polypropylene; Avrami function; isothermal crystallization