

聚乙烯的非等温结晶动力学研究

廖凯荣 莫彬

(高分子研究所) (测试中心)

摘 要

用 DSC 法研究了 HDPE、LDPE 和三个型号 LLDPE 的非等温结晶动力学,并用 Jeziorny 方法获得了它们的非等温结晶动力学参数。结果表明,在 2.5—10°C/min 的冷却速率范围内,它们都很好地符合 Avrami 动力学方程,非等温结晶速率常数 (Z_c) 和比动力学结晶能力 (G_c) 均受冷却速率的影响。在相同的冷却速率下,各种聚乙烯的 Z_c 值和 G_c 值都很接近,表明聚合物的结构性质对它们的影响很小。文中还讨论了非等温结晶下聚乙烯结晶的生长方式和形态与分子结构的关系。

关键词 聚乙烯,非等温结晶,DSC

结晶性聚合物在加工成形过程中的结晶行为,对产品的质量有重要影响。由于聚合物的加工成形多为非等温结晶过程,因此,研究聚合物的非等温结晶动力学,具有重要的理论和实际意义。

关于聚合物非等温结晶动力学的处理方法,文献中多是在 Avrami 等温结晶动力学方程的基础上作冷却速率的修正^[1]和延伸^[2,3],再通过求得的动力学参数对聚合物的非等温结晶行为作出评价和比较。本文用 DSC 法研究了 5 种结构不同的聚乙烯(PE)的非等温结晶行为,并用 Jeziorny^[1]动力学处理方法来获得它们的非等温结晶动力学参数,观察了冷却速率为 2.5—10°C/min 范围内冷却速率对它们的结晶速率常数 (Z_c) 和比动力学结晶能力 (G_c) 以及结晶生长方式和结晶形态的影响。

1 实验及数据处理

1.1 PE 的非等温结晶

实验样品见表 1。仪器为 Perkin Elmer DSC-2C 差示量热扫描仪。样品重量 8-12mg。每一测定样品都先以 10°C/分升温至 160°C,恒温 5 分钟,然后记录在选定的冷却速率下的冷却结晶曲线。所有测定均在氮气氛下进行。

本实验以结晶末期基线开始趋于平直的温度 (T'_e , 见图 1) 为结晶终点。

1.2 数据处理

图 1 示出了 Jeziorny 法中各符号在 DSC 曲线中的物理意义。基于等温结晶动力

表1 PE样品的 \bar{M}_w 和支化度Tab. 1 \bar{M}_w and branched degree of PE samples

| 样品 | 来源 | $\bar{M}_w \times 10^{-4}^{(1)}$ | 支化度 |
|------------|---------------|----------------------------------|------------------------------|
| HDPE 5602 | Chemplex(美) | 22.0 | 1.6甲基/1000 C ⁽²⁾ |
| LDPE 151 | USI NA(美) | 10.0 | 24.8甲基/1000 C ⁽²⁾ |
| VLDPE | Unicarbide(美) | 14.7 | 33.5乙基/1000 C ⁽³⁾ |
| LLDPE 2088 | Dowlex(美) | 11.3 | 17.2己基/1000 C ⁽³⁾ |
| LLDPE(ZD) | 中山大学 | 89.3 | 35.0乙基/1000 C ⁽⁴⁾ |

(1) 粘度法, 135°C, 十氢化萘; (2) IR法; (3) ¹³C NMR法; (4) 按投料比计算

学的假设, 从 Avrami 方程:

$$\lg[-\ln(1-x_t)] = \lg Z_t + n \lg t \quad (1)$$

求出 Avrami 指数 n 和速率常数 Z_t 后, 对 Z_t 作出冷却速率的修正, 得到非等温结晶速率常数 Z_c :

$$\lg Z_c = (\lg Z_t) / \phi \quad (2)$$

式中 ϕ 是冷却速率. 式(1)中的 x_t 是对应于某时刻 t 的结晶转化度:

$$x_t = \int_{t_0}^t u_c(t) dt / \int_{t_0}^{t_E} u_c(t) dt \quad (3)$$

聚合物动力学结晶能力 G 按下式计算:

$$G = \int_{T_g}^{T_m} K(T) dT = (\pi / \ln 2)^{\frac{1}{2}} \cdot K_{\max} \cdot D / 2 \quad (4)$$

这里 $K(T)$ 是 Ziabicki 速率常数^[4], D 是结晶峰的半宽, K_{\max} 是对应于最大结晶速率 $u_{c,\max}$ 时的速率常数, 可按下式求得:

$$K_{\max} = \frac{1}{t_{\max}} \left[\int_{t_0}^{t_{\max}} u(t) dt / \int_{t_{\max}}^{t_E} u_c(t) dt \right] \quad (5)$$

G 表征聚合物在整个结晶温度范围 ($T_m - T_g$) 的结晶转化程度. 对 G 进行冷却速率修正, 得

$$G_c = G / \phi \quad (6)$$

G_c 称比动力学结晶能力, 为单位冷却速率的动力学结晶能力, 是一个无量纲量.

2 结果与讨论

2.1 PE 非等温结晶的 DSC 曲线特征

典型的 PE 非等温结晶的 DSC 曲线如图 2 所示. 图 2a 是 HDPE 样品, 与它相似的有 LDPE 和 LLDPE(ZD). 图 2b 和 c 分别是 VLDPE 和 LLDPE, 它们在结晶后期另有一宽而平的结晶峰出现(见图中的阴影部分), 后者在 $\phi = 2.5-5.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 在主结晶峰的后半部尚出现一很小的肩峰. 关于这种现象的解释, 我们将在另文作详细的讨论, 而在以下的动力学处理中, 结晶后期出现的宽而平的峰不作考虑(它们应有相

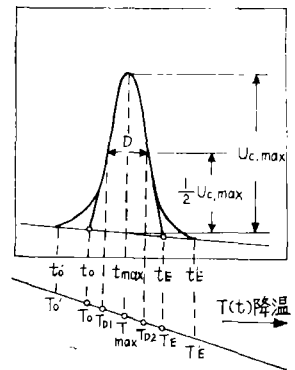


图1 Jeziorny 处理方法示意图^[1,8]

Fig. 1 Scheme of Jeziorny's method

应的动力学过程)。在 LLDPE 主结晶峰后半部出现的小肩峰,对总的峰面积贡献很小,在动力学计算中也不考虑。

图 2 表明,不管冷却速率如何,结晶峰的形状都不同程度的不对称,结晶后期拖尾严重。这是因为在结晶后期结晶速度显著减缓以及二次结晶^[5]的出现。与结晶开始时相比,在结晶终了时,基线明显向放热方向位移。这是因为样品从熔融态冷却结晶过程中,样品中一部分转变成结晶相,后者的比热较无定形相要小,因此结晶终了时样品的总热容要比结晶开始时小,从而使基线向放热方向位移。

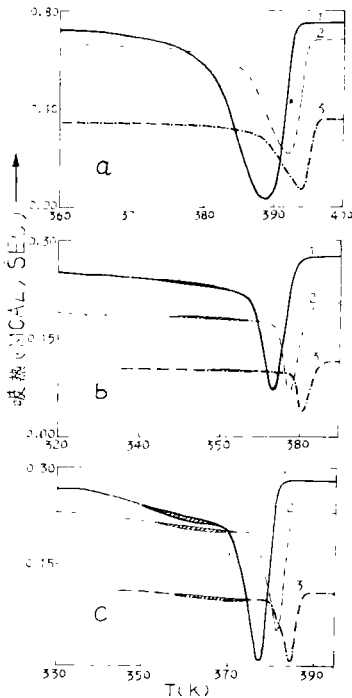


图 2 PE 的非等温结晶 DSC 曲线
Fig. 2 Non-isothermal crystallization DSC curves of PEs
a. HDPE, b. VLDPE, c. LLDPE
 ϕ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$): 1. 2.5, 2. 5.0, 3. 10.0

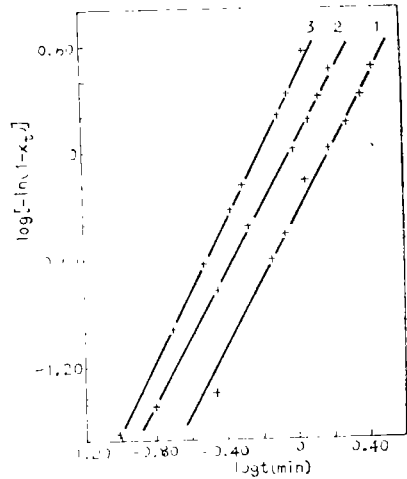


图 3 按 Jeziorny 法得到的 HDPE 的 Avrami 动力学曲线
Fig. 1 Avrami kinetic plots of HDPE by Jeziorny's method
 ϕ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$): 1. 2.5, 2. 5.0, 3. 10.0

2.2 PE 的非等温结晶动力学

图 3 以 HDPE 为例,说明按 Jeziorny 方法所得的 Avrami 动力学曲线,在所研究的 ϕ 范围内,所有 PE 样品都很好符合 Avrami 动力学方程。由各样品的 Avrami 动力学曲线求得的 n 值和 Z_c 值(通过式(2))和用同一处理方法计算的 G_c 值以及各样品在不同 ϕ 的半结晶期 $t_{1/2}$ 和结晶度(按完全结晶 PE 为 68.4 cal/g 计算)列于表 2。

表 2 的数据表明:

① 在所研究的 ϕ 范围内,HDPE 和 LLDPE(ZD)的 n 值随 ϕ 增加而略有增加,VLDPE、LLDPE 和 LDPE 随 ϕ 增加而略有减小。但变化幅度都很小,都可视为不随 ϕ 而变。

表2 按 Jeziorny 法得到的 PE 非等温结晶动力学参数
 Tab.2 Non-isothermal crystallization kinetic parameters of PEs by Jeziorny's method

| 动力学参数 | $\phi, ^\circ\text{C}/\text{min}$ | HDPE | LDPE | VLDPE | LLDPE | LLDPE (ZD) | 平均值 |
|---------------------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|------------|-------|
| n | 2.5 | 1.80 | 2.41 | 2.36 | 2.16 | 1.91 | |
| | 5.0 | 1.83 | 2.37 | 2.35 | 2.14 | 1.90 | |
| | 10.0 | 1.99 | 2.10 | 2.21 | 2.14 | 1.93 | |
| $Z_c, \text{min}^{-n}/^\circ\text{C}$ | 2.5 | 0.732 | 0.672 | 0.683 | 0.869 | 0.727 | 0.737 |
| | 5.0 | 1.028 | 1.021 | 1.077 | 1.142 | 0.991 | 1.051 |
| | 10.0 | 1.101 | 1.092 | 1.138 | 1.144 | 1.082 | 1.114 |
| G_c | 2.5 | 0.384 | 0.561 | 0.558 | 0.492 | 0.493 | 0.498 |
| | 5.0 | 0.214 | 0.224 | 0.252 | 0.261 | 0.228 | 0.236 |
| | 10.0 | 0.118 | 0.111 | 0.113 | 0.097 | 0.076 | 0.103 |
| $t_{1/2}, \text{min}$ | 2.5 | 2.284 | 2.436 | 2.372 | 2.188 | 2.712 | |
| | 5.0 | 1.242 | 1.548 | 1.023 | 1.324 | 1.764 | |
| | 10.0 | 0.788 | 0.932 | 0.887 | 0.712 | 1.084 | |
| 结晶度% | 2.5 | 60.8 | 24.4 | 8.8 | 12.8 | 11.8 | |
| | 5.0 | 57.5 | 26.1 | 9.6 | 13.1 | 23.5 | |
| | 10.0 | 57.1 | 27.1 | 10.3 | 14.4 | 22.3 | |

按 Avrami 的原意, n 值与成核机理和结晶的生长方式有关。研究^[6,7]表明, 在一定的结晶条件下, PE 结晶可以从生长得很好的球晶到完全非球晶间组织。我们曾用小角光散射 (SALS) 研究了从 180°C 以约 30°C/min 速度冷却至室温的样品薄膜 [LLDPE(ZD) 样品除外] 的结晶形态, 得到的衍射花样 (Hv) (图略) 表明, 即使在那样大的 ϕ 下, LDPE、VLDPE 和 LLDPE 仍能形成较好的球晶。在 ϕ 更小的本实验条件下, 它们可望得到发育得更好的球晶组织。因此, 上述三种 PE 样品的 $2 < n < 3$ 可解释为三维的异相结晶生长方式。HDPE 的衍射花样表明它的结晶可能是棒状或片状的非球晶组织^[6]。在 ϕ 较小的本实验条件下, 它也有可能往更好的结晶组织发展, 但其 $n < 2$, 因此, HDPE 结晶以二维生长方式的可能性更大。这里没有 LLDPE(ZD) 的 SALS 结果, 但它的分子量远较 HDPE 和其它样品的为大, 且其 n 值与 HDPE 的相近 (均小于 2), 可以认为它与 HDPE 一样, 得到的是二维生长的非球晶组织。

以上讨论的各种 PE 在非等温条件下结晶的生长机理和形态, 与它们的分子量和分子结构有关。由于支化度很低, 在整个结晶过程中, HDPE 的结晶度约达 60%, 远较其它聚乙烯样品高, 且其半结晶期 $t_{1/2}$ 又几乎要比其它样品为短, 因此, HDPE 的成核和结晶速度都很快, 从而妨碍了结晶往较完善的结晶组织发展, 所以其 n 值较小。另一方面, LDPE 由于支化度高, 其成核和结晶生长速度都要比 HDPE 的慢, 有利于生长成较完善的球晶组织, 其相应的 n 值也就较 HDPE 的大。VLDPE 和 LLDPE 均是线

型低密度 PE, 虽然它们的支化链结构和支化度(见表1)都不同, 但分子量与LDPE的相近, 所以它们表现出的成核和结晶生长方式与LDPE相同, 均是三维晶生长。LLDPE(ZD)与VLDPE具有相同的支化链结构和相近的支化度, 但由于其分子量远较LLDPE的大, 从而使它与HDPE具有相同的二维结晶生长方式。

② 在相同的 ϕ 时, 各种 PE 样品的 Z_c 值都比较接近。由 Z_c 的平均值变化可见 Z_c 随 ϕ 增加而增大, 但当 ϕ 在 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上时, Z_c 的增加迅速减缓。对聚丙烯^[8]的研究表明, ϕ 在 $1-5^\circ\text{C}/\text{min}$ 范围内, Z_c 是随 ϕ 增加而迅速增加的; 而在 $\phi = 8.5-17^\circ\text{C}/\text{min}$ 范围内, 聚对苯二甲酸二乙酯^[1]的 Z_c 不随 ϕ 而变。这些结果表明, Z_c 是与 ϕ 的大小有关的。各种 PE 样品的 Z_c 值十分接近的这一事实, 说明 PE 的结构特征对 Z_c 没有直接影响, 但却造成了各样品的成核和结晶生长方式的差异(表现在 n 的大小), 因此尽管在整个结晶过程中, 各样品的结晶度不同甚至相差很大, 但在相同的 ϕ 下, 它们的 Z_c 值仍基本一样。

③ 在相同的 ϕ 时, 各种 PE 样品的 G_c 值也比较接近。与 Z_c 的情形相反, 由其平均值变化可见, G_c 是随 ϕ 增加而减小的。由于 G_c 是聚合物在非等温条件下结晶能力的量度, 上述结果表明, 尽管各种 PE 结晶难易程度不一, 但在相同的 ϕ 时, 都有几乎相同的结晶转化能力, 样品的结构特征没有对 G_c 产生明显的影响。 ϕ 对聚丙烯^[8]和聚对苯二甲酸二乙酯^[1]的 G_c 是没有影响的。把相同 ϕ 时各种 PE 的 G_c 平均值对 ϕ 作图, 当 ϕ 增加时, G_c 明显趋向一个定值, 如图4的曲线1所示。由此说明只有在 ϕ 较大时(约 $15^\circ\text{C}/\text{min}$), G_c 才与 ϕ 无关。

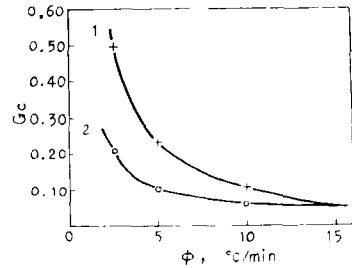


图4 G_c 与 ϕ 的关系:

1. Jeziorny 法, 2. 参看 2,3 节
Fig. 4 Relation of G_c and ϕ : 1. Jeziorny's method, 2. referred to section 2,3

2.3 二次结晶对 PE 结晶动力学的影响

如图1所示, Jeziorny 方法并未考虑结晶初期(t'_0-t_0)和后期($t_E-t'_E$)的热焓对总的结晶热的贡献。从 DSC 法测量角度来看, 结晶热应从 t'_0 算起至 t'_E 止。因此 Avrami 动力学方程中的 x_t 也应是从 t'_0 开始到 t 时刻的结晶热对整个结晶过程($t'_0-t'_E$)的结晶热的百分数。考察各种 PE 样品的非等温结晶 DSC 曲线发现, 结晶初期(t'_0-t_0)的结晶热对总的结晶热的贡献, 要比结晶后期($t_E-t'_E$)的小得多。因为结晶后期峰形拖尾主要是二次结晶造成的, 因此可以认为 Jeziorny 的处理方法, 实际上是忽略了二次结晶的影响。当把结晶初期和后期的结晶热都考虑在内时, 除 VLDPE 外, 所有其它 PE 样品在结晶转化率为 60—70% 时就偏离 Avrami 动力学方程。用这样方法计算得到的 G_c 仍随 ϕ 增加而减小, 在相同的 ϕ 时, 各种 PE 的 G_c 值也非常接近, 但比由 Jeziorny 法求得的小。当 ϕ 增加时, G_c 的平均值也趋近和 Jeziorny 法相同的定值(见图4中的曲线2), 同样表明在 ϕ 较大时, G_c 是与 ϕ 无关的。

参 考 文 献

- [1] Jeziorny A, *Polymer*, 19(1978), 1142
[2] Ozawa T, *ibid*, 12(1971), 150
[3] Eder, M et al., *ibid.*, 24(1983), 1593
[4] Ziabicki A, *Appl. Polym. Symp.*, 6(1967), 1
[5] Wunderlich B, *Macromolecular Physics*, Part II, Academic Press, New York, 1976
[6] Maxfield J, et al., *Macromolecules*, 10(1977), 1141
[7] Mandelkern L, et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 19(1981), 1769
[8] 潘鉴元等, 中山大学学报(自然科学版)论丛[7], 化学论文集, 1985, 22

Studies of Non-isothermal Crystallization Kinetics of Polyethylenes

Liao Kairong* Mo Bin

Abstract

The non-isothermal crystallization of HDPE, LDPE and 3 types of LLDPE has been studied with DSC. The results based on the Jeziorny's method showed that in the range of cooling rate of 2.5 to 10°C/min, the kinetics of crystallization for all of samples agrees with the Avrami equation quite well. Both the crystallization rate constant Z_c and the specific crystallizability G_c are affected by the cooling rate. All of samples have nearly the same Z_c value and the same G_c value when they crystallize at the same cooling rate, indicating that the two parameters are much less influenced by the structural features of the samples. In addition, a discussion about the relation of the growing mechanism and morphology of crystals and the structural features of the samples was made based on the Avrami exponents and the small angle light scattering results.

Keywords polyethylene, non-isothermal crystallization, DSC