

等规聚丙烯在静态条件下的结晶行为

刘欣^{1,2}, 李晓斌^{1,2}, 谢昕², 竺栋荣², 陈振斌^{1*}, 张立基², 刘小婷¹

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃省兰州市 730050;

2. 中国石油天然气股份有限公司兰州化工研究中心, 甘肃省兰州市 730060)

摘要: 采用热台偏光显微镜研究了等规聚丙烯(*i*PP)结晶形态随时间的变化。通过控制目标结晶温度, 比较了不同结晶温度条件下, 成核速率、球晶生长速率随时间的变化以及温度对结晶完成时间的影响, 并讨论了相对分子质量对结晶速率的影响。结果表明: 等温结晶时, 晶核数目和球晶直径都与时间呈良好的线性关系; 成核速率与球晶生长速率均随温度的升高而逐渐降低; 结晶完成时间实际上是球晶生长速率的反映, 随温度的升高而增加; 相对分子质量对*i*PP结晶速率的影响程度具有明显的温度依赖性, 温度较低时, 影响不明显, 随着温度的升高, 影响逐渐增大, 并且成核时间和结晶完成时间均随着相对分子质量的增加而增加。

关键词: 等规聚丙烯 结晶形貌 结晶行为

中图分类号: TQ 325.1⁴

文献标识码: B

文章编号: 1002-1396(2018)05-0074-04

Crystallization behavior of *i*PP under static condition

Liu Xin^{1,2}, Li Xiaobin^{1,2}, Xie Xin², Zhu Dongrong², Chen Zhenbin¹, Zhang Liji², Liu Xiaoting¹

(1. School of Material & Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The evolution of the crystallization of isotactic polypropylene (*i*PP) with time was observed by hot stage polarizing microscope. The nucleation rate, the spherulite growth rate as a function of time and the effect of temperature on the crystallization completion time at different crystallization temperatures were compared by controlling the target crystallization temperature. The effect of relative molecular mass on the crystallization rate was discussed as well. The results show that the number of nucleus and the diameter of spherulites are proportional to time when isothermal crystallization occurs. The nucleation rate and spherulite growth rate decrease gradually with the increase of temperature. The crystallization completion time reflects the spherulite growth rate, which increases following the temperature. The effect of relative molecular mass on the crystallization rate of *i*PP has a significant temperature dependence. When the temperature is low, the effect is not obvious, while with the temperature increases, the effect gradually improves. Both the nucleation time and the crystallization completion time increase with the increase of relative molecular mass.

Keywords: isotactic polypropylene; crystallization morphology; crystallization behavior

等规聚丙烯(*i*PP)是典型的结晶型高聚物, 其结晶行为对其加工应用有着显著的影响^[1-2]。*i*PP结晶行为受自身特性和外部条件两方面因素的影响。自身的内在因素包括高分子链的对称性、规整性、柔顺性、相对分子质量及其分布等^[3-4]; 外部条件包括温度、应力、杂质与溶剂等^[5]。然而在静态等温结晶条件下, 对*i*PP成核以及球晶生长

的研究主要集中于结晶温度和相对分子质量方面, 常用的研究方法为差示扫描量热法^[6], 该方法

收稿日期: 2018-05-20; 修回日期: 2018-06-29。

作者简介: 刘欣, 男, 1992年生, 在读研究生, 研究方向为聚烯烃加工。E-mail: xinliuxl@163.com。

* 通信联系人。E-mail: zhenbinchen@163.com。

虽然能计算出结晶度、半结晶时间等参数^[7],但无法直观展示具体的结晶过程。本工作采用热台偏光显微镜,更直观地研究了静态等温条件下结晶温度与相对分子质量对*i*PP结晶行为的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

*i*PP: 市售(简称SH); 中试试样(简称ZS): 中国石油天然气股份有限公司兰州化工研究中心中试装置合成,其相对分子质量通过凝胶渗透色谱法(GPC)测得,等规指数按GB/T 2412—2008中的正庚烷抽提法测得。试样详细参数见表1。

表1 *i*PP试样的分子结构参数

试样	$M_w \times 10^{-4}$	等规指数, %	$t_m/^\circ\text{C}$	$t_c/^\circ\text{C}$
SH	19.5	98.80	162.8	110.0
ZS-1	24.1	97.30	163.3	122.5
ZS-2	20.2	97.90	163.0	122.2
ZS-3	18.8	98.64	163.5	121.8
ZS-4	15.3	98.63	162.4	122.3
ZS-5	14.5	98.22	162.9	121.9

注: M_w 为重均分子量; t_m 为熔融温度; t_c 为结晶温度。

DM2500P型热台偏光显微镜,德国徕卡公司,物镜和目镜的放大倍数 20×10 倍。

1.2 实验方法

取少量试样固定于热台中,首先以 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 将试样由室温升至 200°C ,恒温5 min以消除热历史,然后以 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至目标结晶温度,用偏光显微镜观察试样在目标结晶温度时的结晶行为。

1.3 数据处理

成核时间及成核速率: 采用偏光显微镜每2 s拍摄一次,选定视场中出现5个晶核的时间作为结晶开始生长的时间。间隔固定时间,对视野中的晶核数量计数,获取成核速率。

球晶生长速率: 采用偏光显微镜每10 s测量一次球晶直径,通过计算球晶直径的变化表征球晶的生长速率。

2 结果与讨论

2.1 *i*PP结晶形态分析

从图1看出: 随时间延长, *i*PP由熔融态开始成核、长大,最终结晶平衡。大多数球晶独立生长,不受其他球晶影响。从图1f看出: 相邻球晶在晶界处由层片状晶胞组成的丝状发散对称良好,类似于金属材料中的“孪生”。对比图1c和图1d看出: 在一个较完整的球晶上,通过次级结晶,还可生成小球晶依附其上,说明结晶过程中晶片的变厚有部分原因是由次级结晶所导致的。

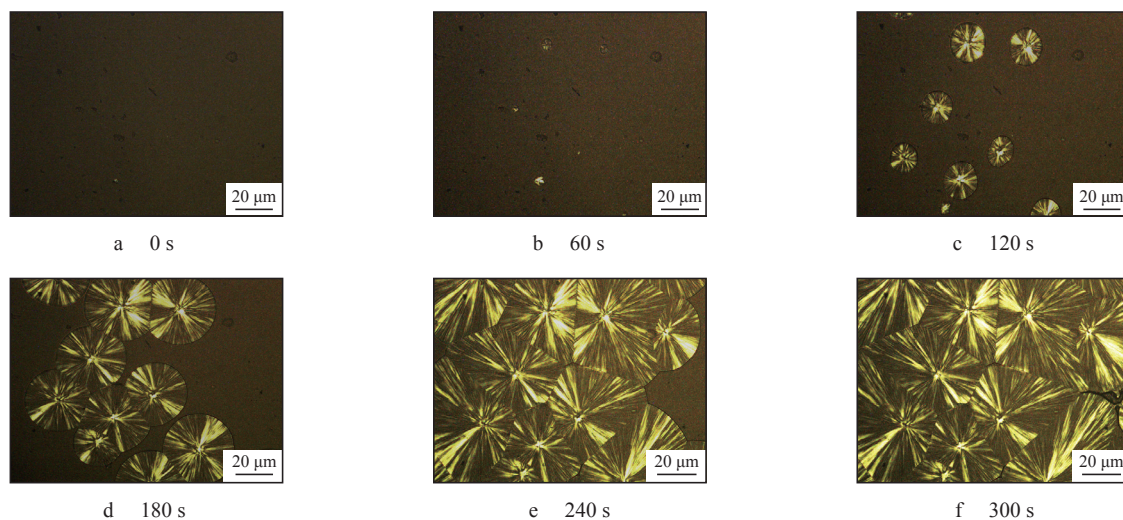


图1 试样SH在 130°C 条件下的等温结晶过程

Fig.1 Isothermal crystallization of sample SH at 130°C

将图1f放大,从图2看出: 部分球晶间存在深色区域及其边缘与球晶相连沿晶界分布的黑色边缘。这些深色区域是被不断长大的球晶排斥推挤到球晶间的非晶区^[8],说明*i*PP不可能完全结晶。

2.2 温度对*i*PP结晶行为的影响

2.2.1 温度对成核速率的影响

从图3看出: 温度相同时,在成核数目达到稳定之前,晶核数量随时间变化以近似直线的趋势增长,随着结晶温度的升高,成核速率逐渐降低。

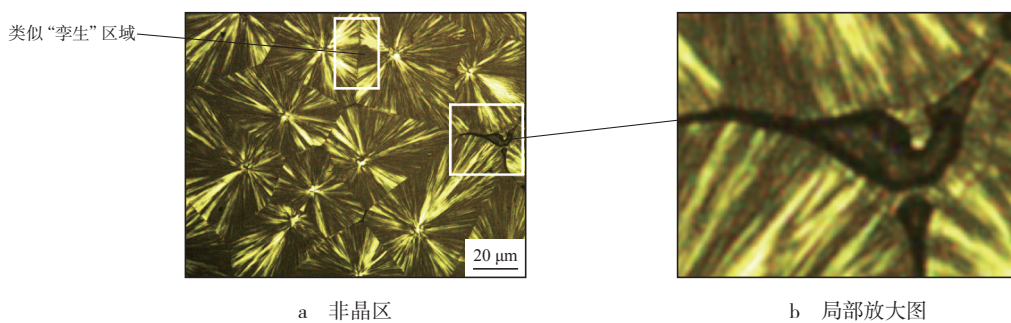


图2 iPP试样中非晶区示意

Fig.2 Diagram of amorphous region in iPP

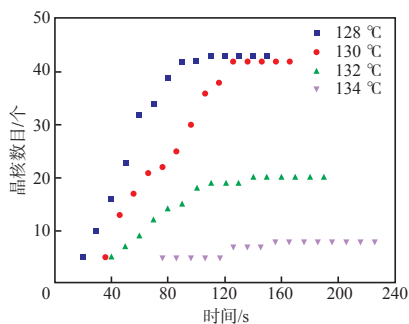


图3 不同温度条件下试样SH的晶核数目与时间的关系

Fig.3 Number of crystal nuclei as a function of time at different temperatures

将成核数目达到稳定之前的结果进行线性回归(见图4),从表2看出:在不同温度条件下的晶核数目与时间呈良好的线性关系,直线斜率(即该温度条件下的成核速率)随温度升高逐渐降低。这是因为晶核是由分子链段的规整排列形成的有序区域,温度升高时,分子热运动变得剧烈,不易发生规整排列;同时,一些已经生成的晶核也会由于分子热运动而被破坏^[9]。

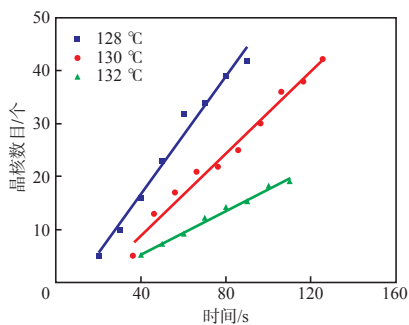


图4 晶核数目随时间变化的线性回归

Fig.4 Linear regression of number of nucleus with time

表2 不同结晶温度条件下的成核速率

结晶温度/°C	成核速率/s ⁻¹	R ²
128	0.556	0.976 5
130	0.384	0.979 4
132	0.206	0.988 8

注: R²为相关系数,数值越接近1,拟合越好。下同。

2.2.2 温度对球晶生长速率的影响

从图5看出:在给定时间内,球晶直径随时间延长呈近似线性增长,说明球晶以恒速率生长。

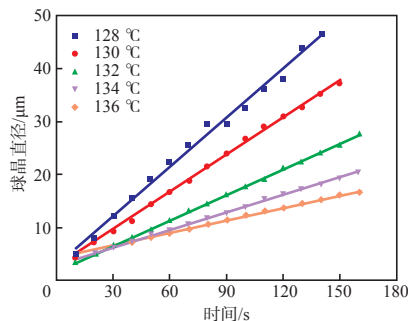


图5 不同温度条件下试样SH的球晶直径与时间的关系

Fig.5 Spherulite diameter as a function of time at different temperatures

对图5中的不同温度下球晶直径随时间变化做线性拟合,从表3看出:不同温度条件下球晶直径与时间呈良好的线性关系,球晶生长速率随温度的升高而降低。由于球晶的生长是分子链段重排进入晶格并由无序变为有序的过程,随结晶温度的升高,自由体积增加,iPP的熵变增加,使结晶变得困难,因此球晶生长速率降低^[10]。

表3 不同结晶温度条件下的球晶生长速率

Tab.3 Spherulite growth rates at different crystallization temperatures

结晶温度/°C	球晶生长速率/(μm·s ⁻¹)	R ²
128	0.315	0.991 7
130	0.241	0.996 0
132	0.162	0.996 9
134	0.116	0.984 0
136	0.088	0.951 6

2.2.3 温度对结晶完成时间的影响

在实验中定义的视野范围内,从iPP出现5个晶核开始计时,到球晶长满整个视野结束的时间为测试温度条件下的结晶完成时间。从图6可以看出:在结晶过程中,随着结晶温度的增加,结晶

完成时间呈不断增加的趋势。由于聚合物的总结晶速率是由成核速率和球晶生长速率共同控制的, 温度升高, 成核速率和球晶生长速率均降低, 因此总结晶速率降低, 结晶完成时间增加。公式 $t=t_0+A\exp(-\theta/t_1)$ 能较好地拟合结晶完成时间曲线, 其中, t 为结晶完成时间; θ 为温度; t_0 , A 和 t_1 均是常数; $R^2=0.9900$ 。

2.3 相对分子质量对*i*PP结晶行为的影响

从图7可以看出: ZS的成核时间和结晶完成时间均随着相对分子质量的增大而增加, 且相对分子质量对*i*PP试样结晶行为的影响程度随着结晶温度的升高而增强。由于*i*PP相对分子质量的增大意味着分子链长度的增加, 链段的相互缠结和牵扯的概率就越大, 分子链重排并入晶格所需的活

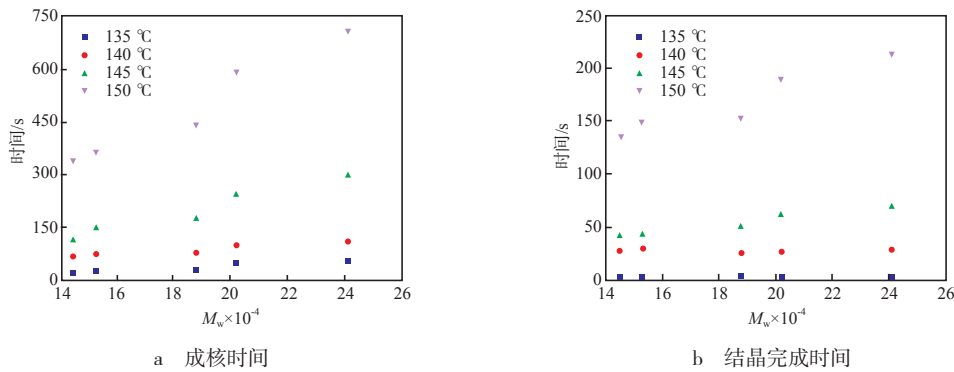


图7 成核时间及结晶完成时间与相对分子质量的关系

Fig.7 Crystallization completion time as a function of relative molecular mass

3 结论

a) 在本工作温度范围内, *i*PP成核速率与球晶生长速率均随结晶温度的升高而显著降低。

b) 相对分子质量对*i*PP成核速率及球晶生长速率的影响有较大的温度依赖性, 成核时间和结晶完成时间都随着相对分子质量的增加而增加, 并且温度越高, 增加趋势越明显。

4 参考文献

- [1] Zhou Xiang, Feng Jiachun, Cheng Dong, et al. Different crystallization behavior of olefin block copolymer in α - and β -polypropylene matrix [J]. Polymer, 2013, 54 (17): 4719-4727.
- [2] Wang Shichao, Zhang Jun. Effect of nucleating agent on the crystallization behavior, crystal form and solar reflectance of polypropylene [J]. Sol Energy Mat Sol C, 2013, 117: 577-584.
- [3] 薛江. 过氧化物降解对聚丙烯结晶性能的影响 [J]. 合成树脂及塑料, 2006, 23 (1): 26-28.
- [4] 雷华, 徐涛, 于杰. 分子量及其分布对聚丙烯材料结晶形态的

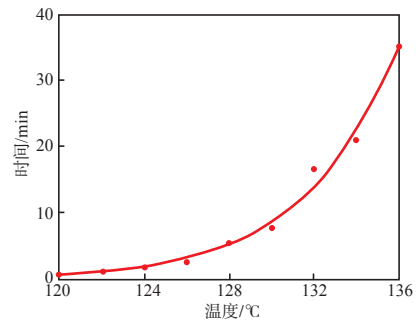


图6 结晶完成时间与结晶温度的关系

Fig.6 Crystallization completion time as a function of crystallization temperature

化能提高, 因此, 在结晶温度一定时, 相对分子质量越大, 结晶速率越慢^[11-12], 成核时间和结晶完成时间越大。

- 影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20 (5): 166-168.
- [5] 张勤星, 李倩, 王利霞, 等. 压力场对等规聚丙烯结晶行为的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28 (9): 92-95.
- [6] 钟赤峰, 毛炳权. 聚丙烯规整性和分子量对结晶性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26 (3): 50-53.
- [7] 胡军妹. DSC测试条件对 β 晶型聚丙烯结晶行为的影响 [J]. 石油化工技术与经济, 2011, 27 (2): 31-33.
- [8] 朱涛, 伍玉娇, 周芳, 等. 热处理对聚丙烯结晶形态的影响 [J]. 贵州工业大学学报 (自然科学版), 2008, 37 (5): 17-23.
- [9] 宋本生, 辛勇. 熔体温度对聚丙烯注塑制品结晶和力学性能的影响 [J]. 塑料工业, 2016, 44 (3): 59-62.
- [10] 张勤星, 李倩, 王利霞, 等. 压力场对等规聚丙烯结晶行为的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28 (5): 92-95.
- [11] Isayev A I, Catignani B F. Crystallization and microstructure in quenched slabs of various molecular weight polypropylenes [J]. Polym Eng Sci, 1997, 37 (9): 1526-1539.
- [12] 李文东, 杨桂生. 分子量及其分布对聚丙烯力学性能和结晶行为的影响 [J]. 高分子材料科学与工程. 1996, 12 (1): 41-45.