

## 聚丙烯‘催化合金’组成对结晶行为的影响\*

上官勇刚 谢严莉 郑 强\*\*

(浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

**摘 要** 用示差扫描量热仪(DSC)和偏光显微镜(POM)研究了聚丙烯‘催化合金’(PP-cats)组成对等温结晶行为与动力学的影响,并与等规聚丙烯(*i*PP)进行比较.结果表明,与纯 PP 相比较,PP-cats 的平衡熔融温度明显下降,表明 PP-cats 中作为主要组分的丙烯均聚物和乙丙无规共聚物之间存在较强的相互作用. PP-cats 的结晶初期动力学可用 Avrami 模型很好地描述,结晶过程均为预先成核和三维生长方式. PP-cats 的结晶速率随体系中乙丙共聚物含量的增加而增大,而 PP-cats 的晶体生长速率随体系中乙丙共聚物含量的增加而减小.由于 PP-cats 熔体的粘度远高于纯 PP,使得 PP-cats 中 PP 分子链运动能力降低,导致了 PP-cats 较低的晶体生长速率.此外,与纯 PP 相比,PP-cats 的成核密度大幅度提高,被认为是 PP-cats 具有快的结晶速率的主要原因.

**关键词** 聚丙烯‘催化合金’,熔点下降,结晶动力学

低温抗冲击性能较差,限制了等规聚丙烯(*i*PP)在许多领域的应用.通过与弹性体共混<sup>[1]</sup>或者共聚<sup>[2-5]</sup>,可以改善其韧性.其中,采用超活性球形催化剂在反应器中分段进行丙烯均聚和乙丙烯共聚,可直接合成出粒子形态较好、乙丙共聚物含量及乙烯含量可调的共聚聚丙烯——聚丙烯‘催化合金’(polypropylene catalloys, PP-cats).“催化合金”技术使 PP-cats 具有与工程塑料相仿的高强度,而柔性可与聚氯乙烯相媲美,表现出优良的综合性能.此前的研究结果<sup>[6]</sup>已证明 PP-cats 是一个多组分体系,与传统的 *i*PP/乙丙橡胶(EPR)、*i*PP/三元乙丙橡胶(EPDM)增韧体系相比,有着更为复杂的组成.由于 PP 类材料的形态与结构依赖于其凝聚态结构和结晶行为,研究 PP-cats 结晶行为对体系微结构形成和形态演化的影响,不仅有助于了解 PP-cats 具有高强高韧特殊性能的机理,也可为其加工制备过程积累数据.我们已报道了 PP-cats 在不同结晶条件下的晶相结构及其影响因素<sup>[7-9]</sup>.本文通过对不同组成 PP-cats 的结晶行为及其结晶动力学进行研究,考察 PP-cats 组成对其结晶行为的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 原料及试样制备

等规聚丙烯(牌号 T300,上海石油化工厂产

品);聚丙烯‘催化合金’(代号分别为 PEP20、PEP30、PEP40、PEP50 和 PEP60,由浙江大学范志强教授提供).各样品的熔融指数(MI)及乙烯含量列于表 1. *i*PP 和 PP-cats 样品在 200℃ 下热压成约 60 μm 的膜,用于 DSC 和 POM 研究.

Table 1 The characteristic parameters of *i*PP and PP-cats

| Sample      | Content of ethylene (mol%) | Content of ethylene-propylene random copolymer (wt%) | Content of crystallizable ethylene-propylene copolymer (wt%) | MI (g/10 min) |
|-------------|----------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------|
| <i>i</i> PP | —                          | —                                                    | —                                                            | 3.00          |
| PEP20       | 2.87                       | 16.5                                                 | 11.3                                                         | 1.54          |
| PEP30       | 3.10                       | 17.9                                                 | 12.1                                                         | 1.38          |
| PEP40       | 11.80                      | 24.5                                                 | 9.4                                                          | 1.27          |
| PEP50       | 17.80                      | 28.2                                                 | 13.1                                                         | —             |
| PEP60       | 27.10                      | 31.5                                                 | 12.8                                                         | 0.56          |

### 1.2 共聚物含量的分离与表征

结晶性乙丙共聚物和乙丙无规共聚物通过溶液法分离.首先,约 10 g PP-cats 样品置于正庚烷中,加热到 50℃,剧烈搅拌 30 min 后,过滤,不溶物留作进一步分离.滤液用丙酮沉淀,过滤,烘干称重,计算得乙丙共聚物百分含量.将上一步中的不溶物用铜网包好置于索式抽提器中,加入正庚烷和少量抗氧化剂、沸石,加热至正庚烷沸腾,抽提 24 h.然后将滤液用丙酮沉淀,过滤,烘干称重,计算得结晶性乙丙共聚物百分含量.

\* 2006-11-02 收稿,2007-02-09 修稿. 国家基础研究专项经费(基金号 2005CB623800)及国家自然科学基金(基金号 50373037)资助项目;

\*\* 通讯联系人, E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn

### 1.3 热分析

用 Perkin-Elmer 7 DSC 示差扫描量热仪对样品进行等温结晶及熔融扫描. 样品被加热到 200℃, 恒温 10 min 以消除热历史. 随后快速降温到设定温度(120, 122, 124, 126, 128, 130℃)进行等温结晶, 完成结晶后降至室温. 结晶样品以 10 K/min 的速率进行升温扫描. 实验在 N<sub>2</sub> 气氛中进行, 以 In 和 Zn 为标准样进行温度校正.

### 1.4 偏光显微镜观察

首先将夹在两块盖玻片中的试样于 200℃ 恒温 10 min, 随后迅速转移到设定温度的热台上进行等温结晶. 其中加热过程和热处理过程均用 N<sub>2</sub> 保护. 整个结晶过程用一台连接程序控制 CCD 的 XP-201 型偏光显微镜(南京江南光学仪器厂)以给定时间间隔进行记录.

## 2 结果与讨论

### 2.1 平衡熔点及熔点下降

此前的研究结果已表明<sup>[6~9]</sup>, PP-cats 的结晶主要是均聚 PP 组分的结晶行为, 因而本文主要研究 PP-cats 中均聚 PP 的等温结晶行为. 图 1 给出了 *i*PP 和 PP-cats 在不同温度下结晶样品的表观熔点. 可见, 与相同条件下结晶的 PP-cats 相比较, *i*PP 的熔点明显高出 2~3℃. 而在 PP-cats 样品中, PEP20 试样的熔点是最低的, 其它几种 PP-cats 的熔点则较为接近, 且未出现随 PP-cats 乙烯含量的增加有规律变化的现象. 由于 PP-cats 主要由丙烯均聚物、结晶性乙丙共聚物和乙丙无规共聚物组成, 其中, 结晶性乙丙共聚物在丙烯均聚物与乙丙无规共聚物之间起到了增容作用<sup>[8]</sup>. 出现这个结果可能与单位体积内起到增容作用的结晶性乙丙共聚物含量并不与参加聚合反应的乙烯含量成严格的正比例有关.

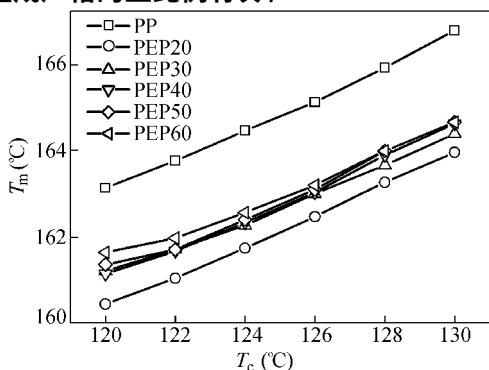


Fig. 1 Melting temperatures of *i*PP and PP-cats crystallized at different temperatures

计算包含半结晶聚合物的高聚物共混体系平衡熔点有两种方法, 一是通过由 Gibbs-Tomson 方程演化而来的公式, 虽然可靠但并不常用, 因为它需要测定片晶厚度; 二是通过 Hoffman-Weeks 方程<sup>[10]</sup> (式 1) 计算平衡熔点.

$$T_m = T_m^0 (1 - 1/\gamma) + T_c / \gamma \quad (1)$$

式中  $T_m$  为实验测得的表观熔点,  $T_m^0$  为平衡熔点,  $\gamma$  为  $T_c$  时片晶增厚因子. 平衡熔点可以从  $T_m$  对  $T_c$  的曲线得到, 即直线  $T_m = T_c$  外推数据的截距. 虽然有研究发现 Hoffman-Weeks 曲线有可能是弯曲的, 并造成所求得的平衡熔点有较大误差, 但是由于这种方法只需测得不同温度下结晶的样品的  $T_m$ , 因此仍得到广泛的应用. 图 2 给出了求得的 *i*PP 和 PP-cats 的平衡熔点. 可以看出, *i*PP 的  $T_m^0$  计算值为 187.0℃, 与文献<sup>[11]</sup>报道值 (186.2℃) 接近. 而不同组成的 PP-cats 的  $T_m^0$  也较接近, 大约为 182.0℃. PP-cats 表现出较明显的熔点下降, 与通常的 *i*PP/EPR 二元体系不同, 意味着 PP-cats 中作为主要组分的丙烯均聚物和乙丙无规共聚物之间表现出了较强的相互作用.

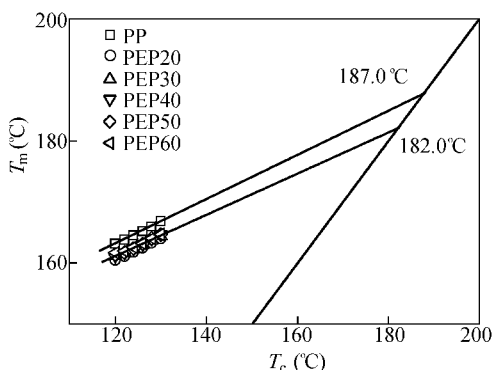


Fig. 2 Hoffman-Weeks plots of *i*PP and PP-cats

### 2.2 结晶速率

图 3 给出了 *i*PP 和 PEP20、PEP40、PEP60 在不同结晶温度下相对结晶度随结晶时间变化的曲线. 可以看出, 120℃ 下完成结晶所需的时间最短. 随着结晶温度的升高, 结晶时间逐渐延长. 对于纯 PP, 温度越高, 熔体的粘度越小, 这无疑有利于高分子链段运动. 然而这种链段的运动却不利于成核以及链段吸附在晶核表面折叠生长, 因而成核速率和晶体生长速率反而越低. PP-cats 随着结晶温度的变化也表现出这一特点, 表明温度对 PP-cats 结晶的影响作用与纯 PP 类似.

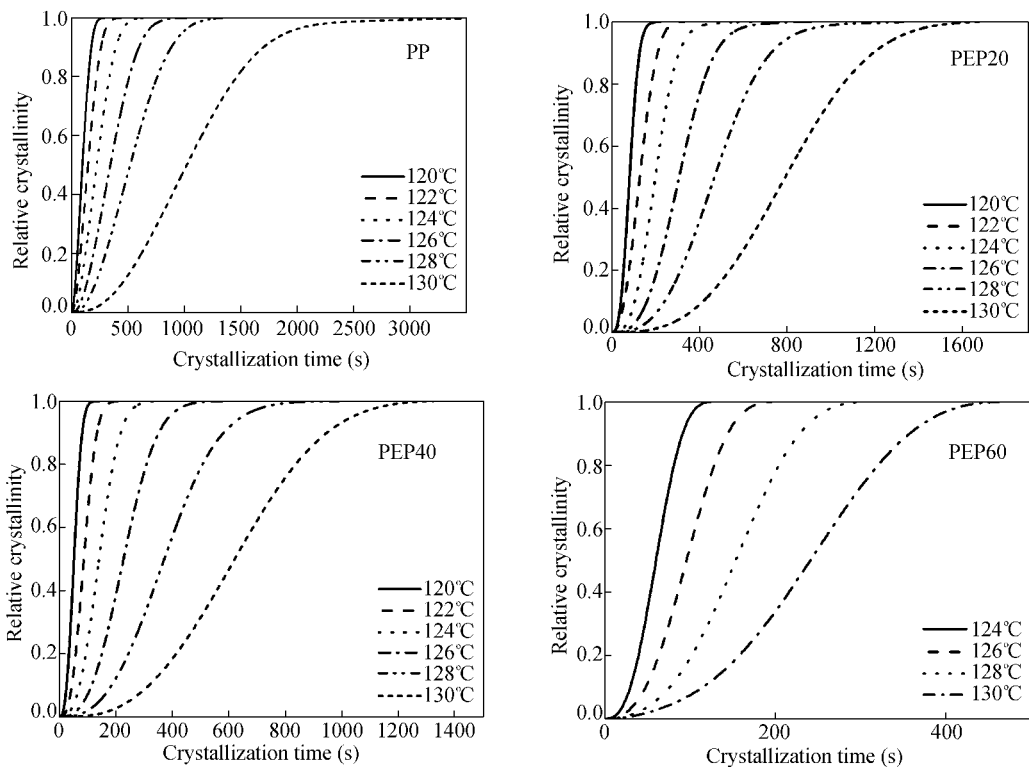


Fig. 3 Variation of the relative crystallinity of *i*PP and various PP-cats with time

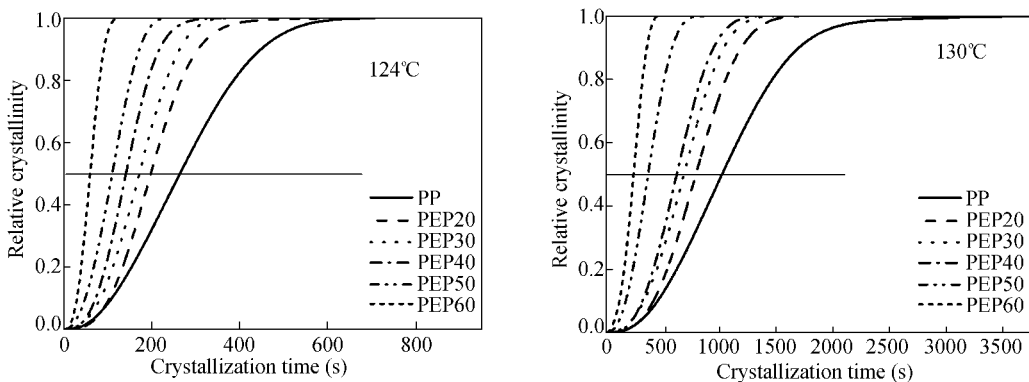


Fig. 4 Variation of relative crystallinity for *i*PP and PP-cats crystallized isothermally at different temperatures

图 4 比较了 PP-cats 组成对体系半结晶时间 ( $t_{1/2}$ ) 的影响.  $t_{1/2}$  反映结晶体系的总结晶速率. 在 124℃ 和 130℃, PP-cats 的  $t_{1/2}$  均呈现出随乙丙共聚物含量增大而减小的情况, 表明 PP-cats 中的乙丙共聚物含量的增加使得体系的结晶速率逐渐提高, 这与 Jang 等<sup>[3]</sup> 所报道的 PP/EPR 反应共聚体系的结晶行为类似. 然而更多的研究结果表明, 对于相容的 *i*PP/非晶共混体系, 如无成核作用, 结晶速率一般是降低的<sup>[12~15]</sup>. 对于不相容的 *i*PP/非晶共混体系, Arroyo 等<sup>[16]</sup> 在研究 *i*PP/EPDM 共混物时发现其体系的结晶速率依赖于组成. 在 EPDM 含量较低时, EPDM 充当了成核剂, *i*PP 结

晶速率增加; 而 EPDM 含量较高 (> 25 wt%) 时, EPDM 的存在降低了 *i*PP 分子链的活动能力, 使得 *i*PP 结晶速率下降. Silvestre 等<sup>[17]</sup> 对相容的 *i*PP/聚  $\alpha$  烯烃 (P $\alpha$ P) 结晶/非晶共混体系的研究发现, P $\alpha$ P 的存在使总结晶速率降低; 而对 PP/PE 体系的研究发现, PE 的存在可以降低 PP 的结晶速率和结晶温度<sup>[18, 19]</sup>. 由于总结晶速率的增大有可能是由成核能力提高引起, 也有可能是晶体生长速率增加而导致, 在以下部分我们将对晶体生长速率和成核现象做进一步的讨论.

Avrami 模型<sup>[20, 21]</sup> 是处理聚合物等温结晶动力学最常用的方法:

$$X_t = 1 - \exp(-kt^n) \tag{2}$$

或 
$$\lg[-\ln(1-X_t)] = \lg k + n \lg t \tag{3}$$

式中  $t$  为结晶时间,  $X_t$  为对应不同结晶时间的相对结晶度,  $k$  为等温结晶速率常数,  $n$  为 Avrami 指数. 可见,  $t_{1/2}$  亦可由下式求得:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{1/n} \tag{4}$$

图 5 给出了用 Avrami 方程分析的 *i*PP 和 PP-cats 动力学曲线. 由于 Avrami 模型不能处理聚合物晶体碰撞以后的结晶行为<sup>[1]</sup>, 因而图中所选择的均为相对结晶度达到 50% 之前的数据. 可见,  $\lg(-\ln(1-X))-\lg t$  的曲线基本呈线性, 表明 Avrami 模型能够描述 PP-cats 的等温结晶行为. 表 2 给出了 Avrami 模型结晶参数的计算值.  $\lg k$  值直接从图 5 中得到,  $t_{1/2}$  直接从图 3 得到, 而  $t'_{1/2}$  则是根据式(4)由  $k$  值求得. 比较表 2 中两种不同的半结晶时间  $t_{1/2}$  和  $t'_{1/2}$ , 可以看出, 通过式(4)计算得到的  $t_{1/2}$  与从实验直接得到的值非常接近, 这一结果从另一角度证明 Avrami 模型适于描述 PP-cats

的结晶动力学. 随着结晶温度的降低, 各种 PP-cats 样品的  $t_{1/2}$  迅速减小, 说明结晶体系在较低的温度下具有较高的结晶能力. 对于乙丙共聚物含量较高的 PEP50 和 PEP60 试样, 在 120℃ 等温结晶时, 由于结晶太快, 热焓曲线上的结晶峰已无法分辨, 因而未求得半结晶时间. 此外, 可以看到, 纯 PP 的 Avrami 指数均介于 2 到 3 之间, 这与文献[17, 22, 23]报道的数据基本一致. 由于聚合物结晶过程的复杂性, 即成核过程并非完全按相同模式进行以及晶体形态存在差异等, Avrami 指数通常不为整数. 根据偏光显微观察, 纯 PP 的结晶在碰撞之前均是以球晶形式进行生长. 根据 Avrami 指数的物理意义, 纯 PP 的等温结晶以预先成核为主. 而对于不同乙丙共聚物含量的 PP-cats 样品, 在所有实验结晶温度下  $n$  值更接近于 3, 这表明 PP-cats 与纯 PP 具有同样的等温结晶机理, 结晶以预先成核和三维生长为主. 这种预先成核可能是因为异相的杂质成核引起, 也可能是 PP 均相成核导致.

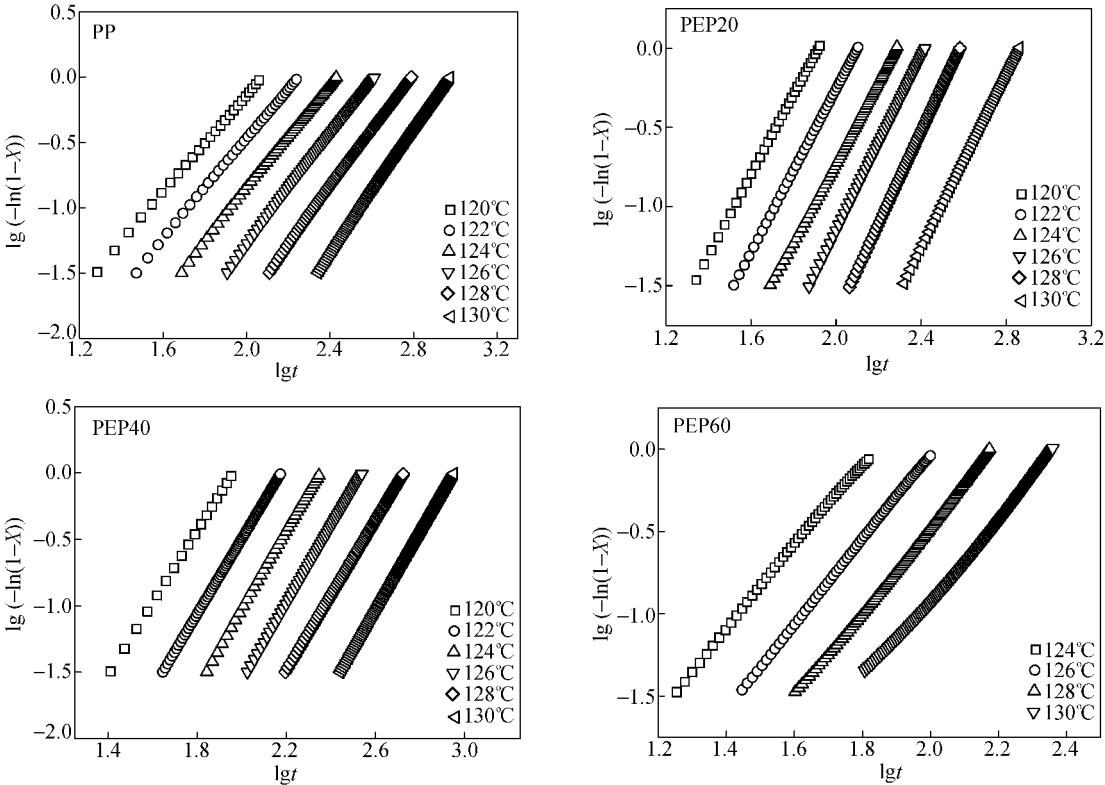


Fig. 5 The plots of  $\lg[-\ln(1-X)]$  versus  $\lg t$  of *i*PP and PP-cats crystallized at different temperatures

研究结果表明, 均聚物的晶体径向生长速率是结晶温度的函数<sup>[24, 25]</sup>. 对于大多数聚合物共混物体系而言, 其径向生长速率仍然仅是温度的函

数<sup>[25]</sup>. 然而, 有研究表明<sup>[26]</sup>, 在给定温度下, 其径向生长速率与结晶时间也可能呈现非线性. 实验结果发现<sup>[27]</sup>, PP-cats 球晶生长半径随时间呈现出

Table 2 The Avrami values of  $n$ ,  $\lg k$  and  $t_{1/2}$  for  $i$ PP and PP-cats

| Samples | $T_c (^{\circ}\text{C})$ | $n$  | $\lg k$ | $t_{1/2} (\text{s})$ | $t'_{1/2} (\text{s})$ |
|---------|--------------------------|------|---------|----------------------|-----------------------|
| $i$ PP  | 120                      | 2.26 | -3.96   | 99                   | 97                    |
|         | 122                      | 2.31 | -4.47   | 147                  | 145                   |
|         | 124                      | 2.46 | -5.01   | 263                  | 223                   |
|         | 126                      | 2.51 | -5.72   | 345                  | 327                   |
|         | 128                      | 2.64 | -6.33   | 520                  | 502                   |
|         | 130                      | 2.76 | -7.27   | 1023                 | 869                   |
| PEP20   | 120                      | 2.54 | -4.86   | 80                   | 80                    |
|         | 122                      | 2.58 | -5.41   | 127                  | 130                   |
|         | 124                      | 2.55 | -5.82   | 198                  | 213                   |
|         | 126                      | 2.75 | -6.65   | 306                  | 317                   |
|         | 128                      | 2.91 | -7.52   | 467                  | 465                   |
|         | 130                      | 2.73 | -7.81   | 791                  | 803                   |
| PEP30   | 120                      | 2.71 | -5.33   | 69                   | 70                    |
|         | 122                      | 2.83 | -6.15   | 106                  | 108                   |
|         | 124                      | 2.88 | -6.89   | 174                  | 165                   |
|         | 126                      | 2.89 | -7.35   | 278                  | 229                   |
|         | 128                      | 2.83 | -7.71   | 412                  | 338                   |
|         | 130                      | 2.93 | -8.67   | 685                  | 634                   |
| PEP40   | 120                      | 2.73 | -4.84   | 53                   | 51                    |
|         | 122                      | 2.86 | -5.71   | 87                   | 83                    |
|         | 124                      | 2.82 | -6.21   | 141                  | 137                   |
|         | 126                      | 2.76 | -6.67   | 228                  | 231                   |
|         | 128                      | 2.72 | -7.15   | 372                  | 368                   |
|         | 130                      | 2.84 | -8.09   | 621                  | 620                   |
| PEP50   | 120                      | -    | -       | -                    | -                     |
|         | 122                      | 2.79 | -5.25   | 70                   | 66                    |
|         | 124                      | 2.76 | -5.53   | 109                  | 88                    |
|         | 126                      | 2.73 | -6.15   | 167                  | 156                   |
|         | 128                      | 2.80 | -6.84   | 245                  | 243                   |
|         | 130                      | 2.77 | -7.22   | 369                  | 354                   |
| PEP60   | 120                      | -    | -       | -                    | -                     |
|         | 122                      | -    | -       | -                    | -                     |
|         | 124                      | 2.52 | -4.62   | 59                   | 58                    |
|         | 126                      | 2.59 | -5.21   | 96                   | 89                    |
|         | 128                      | 2.62 | -5.70   | 156                  | 130                   |
|         | 130                      | 2.48 | -5.88   | 241                  | 202                   |

良好的线性关系。图 6 给出了等温条件下测得的 PP-cats 及纯 PP 的球晶生长速率。从低温下的晶体生长速率数据可以看出,与纯 PP 的相比较,PP-cats 的生长速率较低,且 PP-cats 中乙丙共聚物含量越高,晶体生长速率越低。这一现象可从 PP-cats 的熔体粘度增大来理解。由于 PP-cats 的熔体粘度随着乙丙共聚物含量的提高而逐渐增大,使得丙烯分子链段的运动能力要比在纯 PP 中的低,从而造成了 PP-cats 球晶生长速率随乙丙共聚物含量增加而降低。另一方面,结晶温度越高,过冷度逐渐降低,晶体生长速率也逐渐降低。在低温下差异明显的各种 PP-cats 和  $i$ PP,在高温下晶体生长速率的差别都逐渐变小,晶体生长速率曲线逐渐逼近。这表

明,虽然熔体粘度和过冷度均为球晶生长速率的影响因素,熔体粘度过大和过冷度过低,均会使球晶生长速率降低。然而,PP-cats 和  $i$ PP 的结晶温度远远高于其  $T_g$ ,较接近  $i$ PP 的  $T_m$ ,显然,在此结晶温度范围内,过冷度的影响远远超过粘度的影响,使得在实验温度范围内球晶生长速率随着结晶温度的降低而迅速增大。

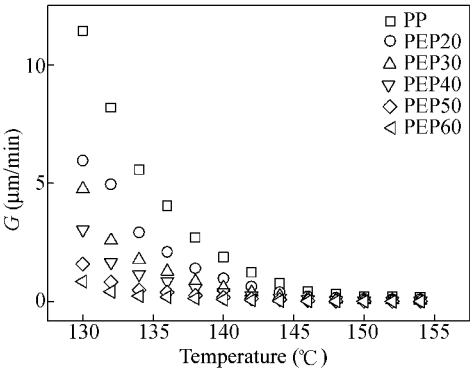


Fig. 6 Spherulite growth rates of  $i$ PP and PP-cats crystallized at different temperatures

图 7 给出了 PP-cats 及纯 PP 在 140℃ 等温结晶的偏光显微照片。由于实际上结晶成核在空间分布并不均匀,难免有少量邻近的晶核提前发生碰撞。但这种显微观察仍然有助于直观了解各个体系的成核密度。在同样的视场区域纯 PP 的球晶可以长到很大,但球晶数量很少,因而其成核密度最小;PEP60 样品的球晶尺寸比较均匀,尺寸很小,但球晶数量大大增加,使其成核密度最大。通过比较,可以发现 PP-cats 成核密度基本上随样品中乙丙共聚物含量的增加而增加。经估算,同样的结晶条件下 PEP60 的成核密度相比纯 PP 增加了约 2 个数量级。

以上结果表明,PP-cats 中乙丙共聚物的存在提高了体系的成核能力。考虑到 PP-cats 体系的总结晶速率和球晶生长速率,我们认为,PP-cats 比纯 PP 总结晶速率快的主要原因源自其高成核密度。根据已有的结晶理论,这可能是乙丙共聚物的存在降低了丙烯均聚物的成核活化能,提高了均相成核的能力。

2.3 结晶活化能

结晶活化能是聚合物结晶动力学的重要参数之一。将 Arrhenius 方程与 Avrami 模型联用,可得到聚合物的结晶活化能  $\Delta E$  与结晶速率常数  $k$  之间的关系<sup>[28]</sup>

$$k^{1/n} = k_0 \exp(-\Delta E/RT_c) \tag{5}$$

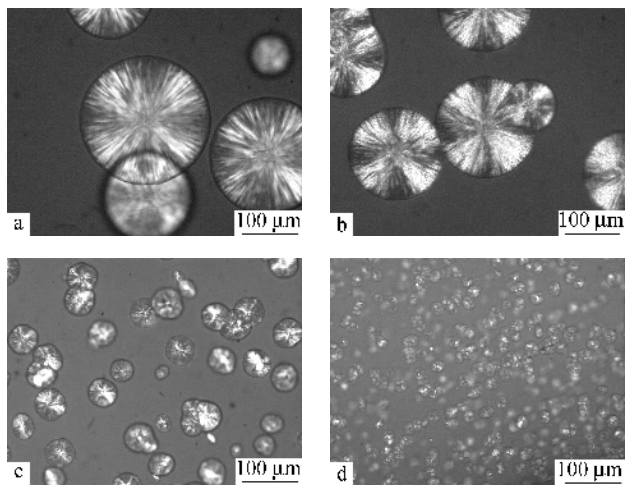


Fig. 7 Optical microscope images for PP and PP-cats crystallized isothermally at 140°C  
a) PP ; b) PEP20 ; c) PEP40 ; d) PEP60

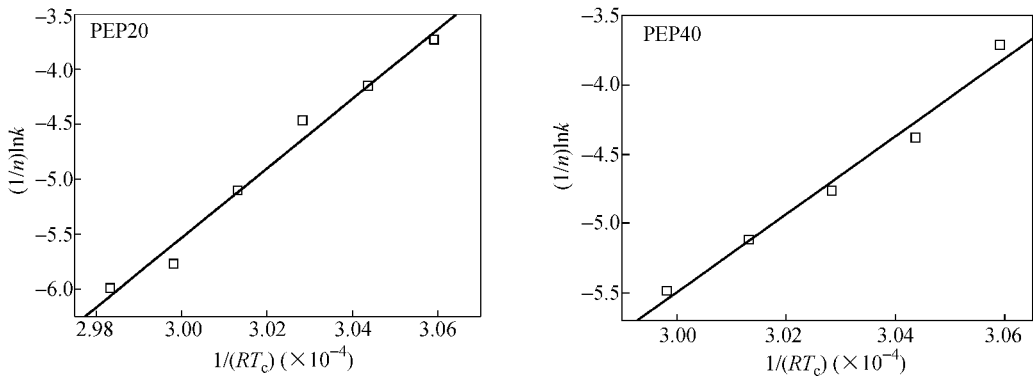


Fig. 8 Plots of  $(1/n)\ln k$  versus  $1/(RT_c)$  for isothermal crystallization of PP-cats  
 $k$  and  $n$  are deduced from Avrami analysis.

式中  $k_o$  为与温度无关的指前因子,  $R$  为气体常数,  $T_c$  为结晶绝对温度. 以  $(1/n)\ln k$  对  $1/RT_c$  作图(图 8), 其斜率即为  $\Delta E$ . 由此求得的 PEP20、PEP30、PEP40、PEP50 和 PEP60 的结晶活化能分别为 316.5、315.6、281.0、266.8 和 218.3 kJ/mol., 而求得的纯 PP 的结晶活化能为 329.8 kJ/mol. 由于结晶活化能反映同等条件下聚合物熔融结晶的难易程度. 可见, PP-cats 要比纯 PP 更容易结晶. 在

各种 PP-cats 中, PEP20 和 PEP30 的结晶活化能接近, 而 PEP40、PEP50 和 PEP60 的结晶活化能相差较大. 考虑到 PEP20 和 PEP30 的乙烯摩尔比和乙丙共聚物含量非常接近, 而其它几种 PP-cats 的乙烯摩尔比和乙丙共聚物区别明显, 表明 PP-cats 的结晶活化能强烈依赖于样品的组成, PP-cats 中乙丙共聚物含量的增大有助于体系结晶能力的提高.

REFERENCES

1 Paul D R, Bucknall C B. Polymer Blends Formulation & Performance. New York : John Wiley & Sons, Inc., Chap. 6, 2000. 124 ~ 137  
2 Nitta K, Kawada T, Yamahiro M, Mori H, Terano M. Polymer, 2000, 41 : 6765 ~ 6771  
3 Jang G S, Cho W J, Ha C S, Kim W, Kim H K. Colloid Polym Sci, 2002, 280 : 424 ~ 431  
4 Wang Zhong(王重), Wang Liangshi(王良诗), Guo Meifang(郭梅芳), Sheng Jianfang(盛建方), Huang Honghong(黄红红), Yin Xuhong(殷旭红), Wei Dong(魏东), Xu Huan(徐焕), Luo Hangyu(罗航宇), Song Wenbo(宋文波), Wu Hongmei(吴红枚), Qiao Jinliang(乔金樑). Acta Polym Sinica(高分子学报), 2005, (6) : 885 ~ 890  
5 Tan Hongsheng(谭洪生), Xie Kan(谢侃), Liu Wenhua(刘文华), Hou Bin(侯斌), Shanguan Yonggang(上官勇刚), Zheng Qiang(郑强). Acta

- Polym Sinica(高分子学报),2006,(9):1106~1111
- 6 Fan Z Q,Zhang Y Q,Xu J T,Wang H T,Feng L X.Polymer,2001,42:5559~5566
- 7 Zheng Q,Shangguan Y G,Yan S K,Song Y H,Peng M,Zhang Q B.Polymer,2005,46:3163~3174
- 8 Shangguan Yonggang(上官勇刚),Zheng Qiang(郑强),Peng Mao(彭懋).Acta Polym Sinica(高分子学报),2005,(3):389~392
- 9 Shangguan Yonggang(上官勇刚),Zheng Qiang(郑强),Peng Mao(彭懋),Wang Huijun(王慧君),Zhang Mingqiu(章明秋).Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),2005,26:2386~2390
- 10 Hoffman J D,Weeks J J.J Res Natl Bur Stand,1962,66A:13~28
- 11 Yamada K,Hikosaka M,Toda A,Yamazaki S,Tagashira K.Macromolecules,2003,36:4790~4801
- 12 Martuscelli E,Pracella M,Wang P Y.Polymer,1984,25:1097~1106
- 13 Zhong Z,Guo Q.Polymer,2000,41:1711~1718
- 14 Chiu F C,Huang K H,Yang J C.J Polym Sci Polym Phys,2003,41:2264~2274
- 15 Qiu Z B,Fujinami S.Polymer,2004,45:4515~4521
- 16 Arroyo M,Zitzumbo R,Avalos F.Polymer,2000,41:6351~6359
- 17 Silvestre C,Cimmino S,D'Alma E,Di Lorenzo M L,Di Pace E.Polymer,1999,40:5119~5128
- 18 Blom H P,Teh J W,Bremner T,Rudin A.Polymer,1997,39:4011~4022
- 19 Li J,Shanks R A,Olley R H,Greenway G R.Polymer,2001,42:7685~7694
- 20 Avrami M.J Chem Phys,1939,7:1103~1112
- 21 Avrami M.J Chem Phys,1940,8:212~224
- 22 Monasse B,Haudin J M.Colloid Polym Sci,1986,264:117~122
- 23 Bogoeva G,Janevski A,Grozdanov A.J Appl Polym Sci,1998,67:395~404
- 24 Wunderlich B.Macromolecular Physics.Crystal Nucleation,Growth,Annealing,Vol.2.New York:Academic Press,1976.Chap 6
- 25 Di Lorenzo M L.Prog Polym Sci,2003,28:663~689
- 26 Kamal M R,Feng L.Int Polym Proc,2005,20:78~85
- 27 Lin Z H,Peng M,Zheng Q.J Appl Polym Sci,2004,93:877~882
- 28 Cebe P,Hong S D.Polymer,1986,27:1183~1193

## EFFECT OF COMPOSITION ON CRYSTALLIZATION BEHAVIOR FOR POLYPROPYLENE CATALLOYS

SHANGGUAN Yonggang, XIE Yanli, ZHENG Qiang

(Department of Polymer Science and Engineering, Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and  
Functionalization, Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** Effect of composition on crystallization behavior for polypropylene catalloys (PP-cats) was studied by using differential scanning calorimetry (DSC) and polarized optical microscopy (POM). The decrease of melting point for PP-cats indicates the existence of stronger interaction between the propylene homopolymer and the ethylene-propylene random copolymer (EPR) in PP-cats. The isothermal crystallization kinetics of PP-cats in the early stage could be described by the Avrami model, and a comparison with that of pure *i*PP was carried out. It is found that the crystallization of PP-cats proceeds with instantaneous nucleation and three-dimensional growth. The overall crystallization rate of PP-cats is higher than that of pure *i*PP and increases with the increase of the EPR content. However, the spherulite growth rate of PP-cats appears slower than that of pure *i*PP and decrease with the increase of the EPR content, which is ascribed to the difficulty in moving of propylene chains due to the higher viscosity of PP-cats melt. Furthermore, the results of morphology observation reveal that the nucleation density of PP-cats is rather higher than that of pure *i*PP. It is suggested that the higher overall crystallization rate of PP-cats is a result of the nucleation effect of the EP content.

**Key words** Polypropylene catalloys (PP-cats), Melting point depression, Crystallization kinetics