

茂金属间规立构聚丙烯结晶动力学研究*

于英宁 张宏放 莫志深**

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130022)

陈伟 孙春燕

(中国石油化工科学研究院 北京 100083)

摘 要 用 DSC 和密度法对茂金属间规立构聚丙烯(sPP)样品进行了等温和非等温结晶动力学研究.测得平衡熔点 T_m^0 为 158℃,平衡熔融热焓 ΔH_m^0 为 3.7kJ/mol,侧表面自由能 $\sigma = 5.2\text{erg/cm}^2$,折叠链表面自由能 $\sigma_s = 69\text{erg/cm}^2$,链堆砌功 $q = 33.75\text{kJ/mol}$. 对非等温结晶过程研究表明,由熔体结晶的 sPP 具有非均相成核,三维球状生长机理.成核与生长活化能 $\Delta E = 73.1\text{KJ/mol}$.

关键词 间规立构聚丙烯(sPP),等温结晶动力学,非等温结晶动力学,DSC

1958 年 Natta 等用 Ziegler-Natta 催化剂合成出间规立构聚丙烯(sPP)并对其进行了表征^[1,2].八十年代以后,茂金属催化剂的研究开发及在聚烯烃合成方面的成功应用,使得合成的 sPP 样品间规度有了很大的提高.高间规度的 sPP 具有十分优异的性能,因而引起了各国学者的广泛关注,有关 sPP 的报道逐渐增多. Miller^[3]和 Cheng^[4,5]等分别对 sPP 的等温结晶行为进行了研究,给出了 sPP 的结晶动力学参数和热力学表征. Cheng 根据 Hoffman^[6-8]的成核生长理论,研究了成核方式转变过程,发现 sPP 的结晶生长方式Ⅲ向方式Ⅱ的转变发生在过冷度 $\Delta T \sim 50^\circ\text{C}$. 他们认为 Avrami 指数的不连续可能与结晶的成核和生长方式发生转变有关. Lovinger^[9-11]对 sPP 的结晶形态和结晶结构进行了深入的研究,指出结晶温度 $T_c < 120^\circ\text{C}$ 时, sPP 形成的球晶沿 b 轴生长;在不同热处理条件下 sPP 可形成三种不同的结晶结构. 本工作用 DSC 和密度分析方法,研究了国产茂金属间规聚丙烯的等温和非等温结晶动力学过程,给出了等温和非等温结晶动力学参数. 所得结果将对我国最新合成的茂金属聚丙烯的开发与应用具有一定的指导作用.

1 实验部分

分子量 $\overline{M}_n = 1.8 \times 10^5$, 熔点 $T_m = 133^\circ\text{C}$, 间规规整度 $> 93\%$ ($[\text{rr}]$ 比例 $> 93\%$) 的 sPP 样品由中国石化研究院合成, 样品进行热处理的条件是将置于热台上的样品加热至 180°C 进行热压, 保持 10min 以便使样品充分熔融, 然后, 将其迅速移至另一事先选定结晶温度 T_c (55°C 、 65°C 、 75°C 、 85°C 、 95°C 、 105°C 、 115°C) 的热台上, 恒温处理 10h, 使样品在各 T_c 下充分结晶, 以作为进行密度及熔融热的测定用. 样品密度测试使用上海第二天平厂的 PZ-B-5 型液体比重天平, 采用乙醇和水作为被测样品的浮液. sPP 样品的等温和非

* 1998-04-03 收稿, 1998-07-10 修稿; ** 通讯联系人

等温结晶过程的测试均在 Perkin-Elmer 公司生产的 DSC-7 型差示扫描量热仪上进行. 以铟标做温度校正, 温差为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$, N_2 气氛保护. 等温结晶过程选择了五个结晶温度进行 DSC 等温结晶记录; 非等温过程亦选择了五个不同的降温速率进行 DSC 非等温结晶数据采集.

2 结果与讨论

2.1 平衡熔融热和等温结晶动力学

由密度和 DSC 方法测得的 sPP 样品的密度和熔融热焓数值示于表 1 中. 由表 1 中熔融热焓(ΔH_m)对比容($1/\rho_s$)作图(图 1), 图 1 中样品的晶体密度 ρ_c 由晶胞参数按正交晶系计算得到, $\rho_c = 0.93\text{g}/\text{cm}^3$ ^[1,9~11], 非晶密度 $\rho_a = 0.854\text{g}/\text{cm}^3$ ^[12], 从图 1 中可求得 sPP 的平衡熔融热焓 $\Delta H_m^0 = 88\text{ kJ/g}$ (3.7 kJ/mol). 根据 Hoffman-weeks 方法作 $T_m \sim T_c$ 图, 求得 sPP 平衡熔融温度 $T_m^0 = 158^\circ\text{C}$ (图略). 本文所用 sPP 样品求出的 T_m^0 , ΔH_m^0 与文献报道是一致的^[3].

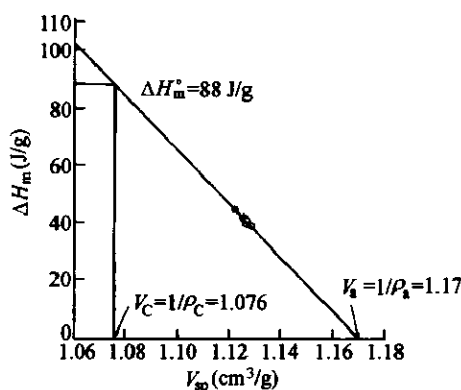


Fig. 1 Determination of heat of fusion for sPP from the relationship between specific volume V_{sp} and heat of fusion ΔH_m

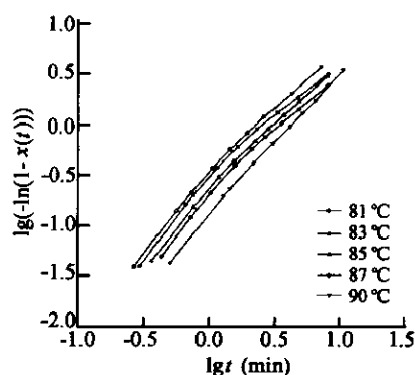


Fig. 2 Avrami treatment of sPP at different temperatures

等温结晶动力学过程可用 Avrami 方程处理:

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

这里, $X(t)$ 是 t 时刻体系在某一结晶温度下的相对结晶度, k 是与晶体的成核、生长有关的结晶速率常数, n 是与生长维数有关的 Avrami 指数, (1) 式取两次对数后得到:

$$\lg(-\ln(1 - X(t))) = \lg k + n \lg t \quad (2)$$

以 $\lg(-\ln(1 - X(t)))$ 对 $\lg t$ 作图(图 2), 由图 2 可求出 sPP 样品等温结晶动力学参数(表 2), 表 2 中的 t_p 和 $t_{1/2}$ 分别表示 sPP 样品在 DSC 曲线上的放热峰最高峰位和 $X(t)$ 达到一半时各自所对应的时间.

从图 2 及表 2 中可以看出, k 值随 T_c 的增加有规律地减小, 这表明随着 T_c 的增加, 过冷度 $\Delta T = T_m^0 - T_c$ 减小, sPP 结晶生长速度降低, 是符合成核生长规律的; n 在 1.5~1.6 范围内变化, 属非均相二维生长. $t_{1/2}$ 由 $t_{1/2} = (\ln 2/k)^{1/n}$ 求得. 体系的成核与生长速

Table 1 Densities ρ_c and melting enthalpies ΔH_m of sPP at different crystallization temperatures T_c

$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\rho_c(\text{g}/\text{cm}^3)$	$\Delta H_m(\text{J}/\text{g})$
55	0.8854	37.63
65	0.8866	38.95
75	0.8871	39.15
85	0.8875	40.87
95	0.8903	43.31
105	0.8879	41.44
115	0.8867	39.99

Table 2 Parameters k , n , $t_{1/2}$ from Avrami analysis of sPP at melt crystallization

$T_c(^{\circ}\text{C})$	$k(1/\text{min})^{1/n}$	n	$t_p(\text{min})$	$t_{1/2}(\text{min})$
81	0.330	1.586	0.742	1.579
83	0.288	1.599	0.782	1.732
85	0.222	1.581	0.901	2.055
87	0.193	1.598	1.033	2.226
90	0.126	1.561	0.301	2.981

率 G 可用 Hoffman 方程表达为^[6-8]:

$$G = G_0 \exp(-U^*/R(T_c - T_{\infty})) \exp(-k_g/(T_c \Delta T f)) \quad (3)$$

这里, G_0 为予成核常数, U^* 是成核活化能, $U^* = 6280 \text{ J/mol}$ ^[4,6-8], R 为气体常数, $T_{\infty} = T_g - 30 \text{ K}$, k_g 是与成核、生长有关的速率常数, f 为校正因子, 且 $f = 2T_c/(T_m^0 + T_c)$, (3)式取对数后, 得:

$$\ln G + U^*/R(T_c - T_{\infty}) = \ln G_0 - k_g/(T_c \Delta T f) \quad (4)$$

以 $\ln G + U^*/R(T_c - T_{\infty})$ 对 $1/(T_c \Delta T f)$ 作图(图 3, $G = 1/t_p$), 由图 3 直线的斜率可求得为 $k_g = 3.075 \times 10^5$, k_g 与侧表面及折叠链表面自由能有如下关系:

$$k_g = \frac{4b_0\sigma\sigma_e T_m^0}{Bk\Delta h_u^0} \quad (5)$$

这里, b_0 为单分子层厚($b_0 = 0.56 \text{ nm}$), σ 是侧表面自由能, σ_e 是折叠链表面自由能, B 是不同生长方式下的修正参数^[3], k 是玻尔兹曼常数, T_m^0 和 Δh_u^0 分别是平衡熔融温度及单位体积平衡熔融热, $\sigma = 0.1A^{1/2}\Delta h_u^0$, A 是单胞中分子链形成的最小横截面积, 即 $A = a_0b_0$ (a_0 是分子链宽, 且 $a_0 = 0.725 \text{ nm}$, $\Delta h_u^0 = \Delta H_m^0/\rho_c$), 由此中求得 $\sigma = 5.2 \text{ erg/cm}^2$. 为了确定 sPP 样品结晶生长方式, 可用 Lauritzen-Hoffman^[13]方法进行判断:

$$Z = 10^3(L/2a_0)^2 \exp(-X/(T_c \Delta T)) \quad (6)$$

这里, Z 是判据函数, L 是片晶厚度, X 为可变参数. 由式(6)判据可以算得, 本文所采用的 sPP 样品在 $T_c = 81 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 范围内, 其等温结晶过程属于第三种结晶生长方式, 即 $B = 1$, 故由式(5)得 $\sigma\sigma_e$ 值, 进而可求得 $\sigma_e = 69 \text{ erg/cm}^2$. 并可求出折叠链功 $q = 2A\sigma_e = 33.75 \text{ KJ/mol}$. 由于本文所用 sPP 样品的 $\overline{M}_n$ 较高, 分子链间缠结较明显, 因此这里所获得的 σ_e 及 q 值比文献[3]和[4]大是合理的.

sPP 样品等温结晶的结晶成核和生长活化能可由 Cebe 等^[14]的方法求得:

$$k^{1/n} = k_0 \exp(-\Delta E/RT_c) \quad (7)$$

这里, k 是与晶体的成核、生长有关的结晶速率常数, 由 Avrami 方程求得; k_0 是予成核常数, ΔE 为结晶的总的活化能, R 为气体常数, T_c 为结晶温度, 以 $(1/n) \ln k$ 对 $1/T_c$ 作图, 由其直线斜率求得 $\Delta E = 73.7 \text{ KJ/mol}$ (图 4).

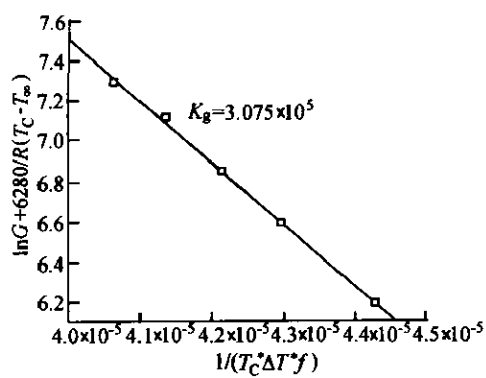


Fig. 3 Plot of $\ln G + U^*/R(T_c - T_\infty)$ versus $1/(T_c\Delta T_f)$ of sPP

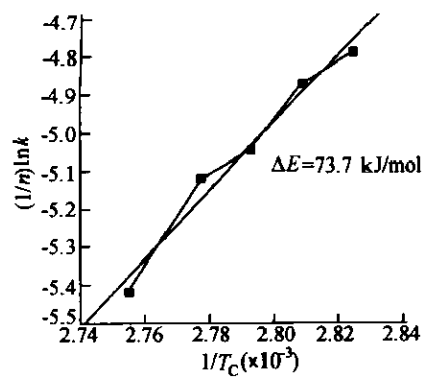


Fig. 4 Plot of isothermal melt crystallization activation energy for sPP

2.2 非等温结晶动力学

具有五个不同降温速率的 DSC 结晶放热曲线表明,随着降温速率的增加,其放热峰位置明显向低温方向移动(图 5).非等温结晶过程可用修正的 Avrami^[15]方程和 Ozawa^[16]方程描述,它们分别是:

1 - C(T) = exp(- Z_tt^{n_t}) (8)

1 - C(T) = exp(- K(T)/R^m) (9)

这里,C(T)是温度为 T 时的相对结晶度,Z_t和 K(T)分别是非等温结晶过程改进 Avrami 动力学常数和 Ozawa 动力学系数,n_t和 m 分别为相应的 Avrami 指数和 Ozawa 指数,R 是降温速率.在降温速率 R 一定的条件下,Z_t可用冷却速率来校正^[17]:lg Z_c = (lg Z_t)/R.图 6 是相对结晶度与温度的关系,图 6 表明随着降温速率的增加,达到同一相对结晶度 C(T)所需要的结晶温度也将降低.根据 DSC 测试结果(见图 6),并考虑到作

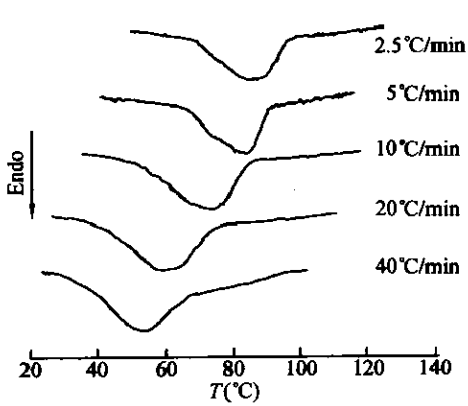


Fig. 5 Typical DSC thermograms of nonisothermal melt crystallization for sPP at different cooling rates

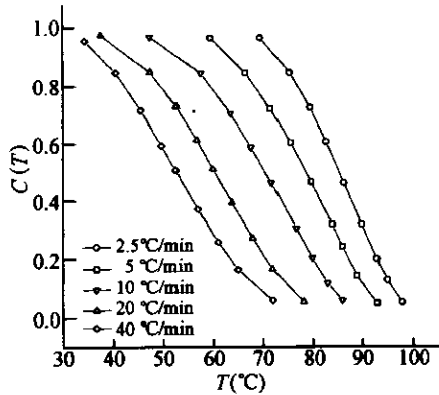


Fig. 6 Development of relative degree of crystallinity with temperature for nonisothermal melt crystallization of sPP at different cooling rates

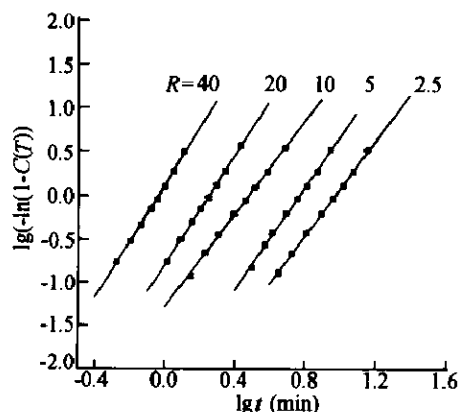


Fig. 7 Plot of $\lg(-\ln(1-C(T)))$ versus $\lg t$ (min) for nonisothermal melt crystallization of sPP at different cooling rates

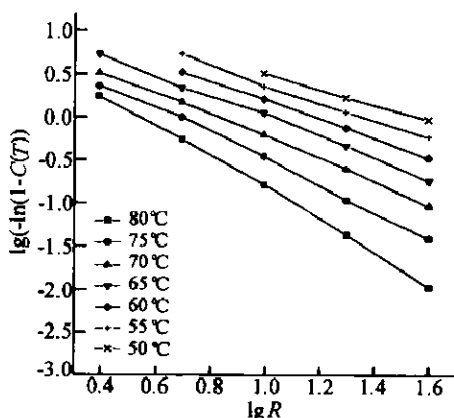


Fig. 8 Plot of $\lg(-\ln(1-C(T)))$ versus $\lg R$ for sPP during nonisothermal melt crystallization

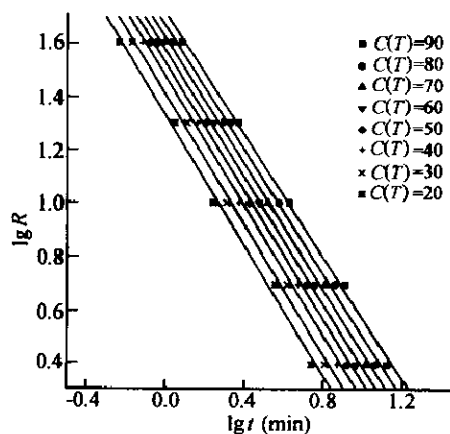


Fig. 9 Plot of $\lg R$ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) versus $\lg t$ (min) for sPP during nonisothermal melt crystallization

$(T_0 - T)/t = R$ (T_0 为结晶放热峰起始温度) 关系, 由式(8)作 $\lg(-\ln(1-C(T))) \sim \lg t$ 曲线 (图 7). 由图 7 中曲线的截距和斜率可分别求得 Z_t (或 Z_c) 及 n_t (表 3). 从图 7 或表 3 中可以看到, 随 R 的增加 $t_{1/2}$ 明显下降, 亦表明过冷度 ΔT 越大, 样品的结晶生长越快. 根据图 6 结果, 选定某一结晶温度, 对不同 $C(T)$ 和 R , 应用 Ozawa 方程式(9)作图 (图 8), 由图 8 可获知在某温度 T 下的 $K(T)$ 和 m 值 (表 4), 由表 4 可知, 随着 ΔT 增大 (即 T_c 的减小), 其结晶动力学常数 $K(T)$ 迅速增加, 表明结晶生长加快. 图 8 还表明 Ozawa 方法对 sPP 样品非等温结晶过程的处理是合宜的, 原因可能是 sPP 样品的结晶速度较慢, 这一点也可从图 8 中看出. 但当 T_c

$< 55^{\circ}\text{C}$ 时, 图中仅可有三个实验点. 为此, 我们提出一个新的描述聚合物非等温结晶过程的方程^[18,19], 考虑在某一相对结晶度时, 式(8)和式(9)的左边相等, 则有:

$$\lg R = \lg F(T) - a \lg t \quad (10)$$

这里, R 是降温速率, $F(T) = (K(T)/Z_t)^{1/m}$ 是冷却速率函数, 其物理意义是在某一温度下, 达到给定结晶度所需要的降温速率, $a = n_t/m$, 由(10)式并据图 6 数据, 作 $\lg R \sim \lg t$ 曲线 (图 9), 可以获得很好的线性关系, 表 5 给出了由式(10)求出的 $F(T)$ 和 a 值.

采用 Kissinger 方法可求出非等温过程的结晶活化能^[20]:

$$\frac{d(\ln(\Phi/T_p^2))}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (11)$$

其中, Φ 是降温速率, T_p 是等速降温过程的峰值温度, ΔE 是结晶活化能, R 是气体常数, 由(11)式求得 $\Delta E = 73.1 \text{ kJ/mol}$. 它与等温结晶过程的结晶活化能十分接近.

Table 3 Avrami parameter, n , and rate constants Z_i , Z_c and time constant $t_{1/2}$, during nonisothermal crystallization of sPP at different cooling rates

$R(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	40	20	10	5	2.5
Z_i	1.2618	0.1574	0.0513	0.0057	0.0023
Z_c	1.006	0.9117	0.7430	0.3558	0.0879
n_i	3.22	3.09	2.636	2.877	2.688
$t_{1/2}(\text{min})$	0.8302	1.6157	2.6853	5.3046	8.3739

Where: $t_{1/2} = (\ln 2 / Z_i)^{1/n}$

Table 4 Ozawa parameter, m , and rate constant $k(T)$ during nonisothermal crystallization of sPP

$T(^{\circ}\text{C})$	80	75	70	65	60	55	50
$K(T)$	4.25	5.22	10.46	16.11	19.63	27.58	24.14
m	1.2711	1.0646	1.2195	1.2086	1.1041	1.0628	0.8923

Table 5 Nonisothermal crystallization kinetic parameter of sPP at different degree of crystallization by combination of Avrami-Ozawa equation

$C(T)(\%)$	90	80	70	60	50	40	30	20
$F(T)$	31.62	27.54	24.00	21.38	19.06	16.60	14.45	12.30
a	0.8724	0.8620	0.8523	0.8426	0.8361	0.8276	0.8205	0.8190

等温结晶过程的 Avrami 指数在 1.5~1.7 之间, 而非等温结晶过程的 Avrami 指数在 2.5~3.5 之间, 这充分说明了等温和非等温结晶过程的成核及生长方式是不同的; 等温结晶过程中, 结晶速率常数随结晶温度逐渐变小, 但半结晶期随之增大; 非等温过程中, Z_i 随冷却速率的增大而增大, 半结晶期却随之减小, 可见, 冷却速率越大, 则体系的结晶速率越大, 这与等温结晶过程是相同的.

REFERENCES

- 1 Natta G, Pasquon I, Corradini P, Peraldo M, Pegoraro M, Zambeli A. Rend Accod Naz Lincei, 1960, 28:539~544
- 2 Corradini P, Natta G, Ganis P. J Polym Sci, Part C, 1967, 16:2477~2484
- 3 Miller R L, Seeley E G. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1982, 35:2297~2307
- 4 Rodriguze-Arnold J, Zhang A, Cheng S Z D, Lovinger A J. Polymer, 1994, 35:1884~1895
- 5 Rodriguze-Arnold J, Bu Z, Cheng S Z D. Polymer, 1994, 35:5194~5201
- 6 Hoffman J D, Polymer, 1982, 23:656~657
- 7 Hoffman J D. Polymer, 1983, 24:3~26
- 8 Clork E J, Hoffman J D. Macromolecules, 1984, 17:878~885
- 9 Lovinger A J, Davis D. Macromolecules, 1994, 24:552~560
- 10 Lovinger A J, Lotz B, Davis D, Padden F J. Macromolecules, 1993, 26:3494~3503
- 11 Lovinger A J, Lotz B, Davis D, Schumacher M. Macromolecules, 1994, 27:6603~6611
- 12 Boor J, Youngmann E A. J Polym Sci(A-1), 1966, 4:1861~1884
- 13 Lauritzen J I, Hoffman J D. J Appl Phys, 1973, 44:4340~4352

- 14 Cebe P, Hong S D. *Polymer*, 1986, 27: 1183~1192
- 15 Mandelkern L. *Crystallization of Polymers*, New York: McGraw-Hill, 1964. 213~290
- 16 Ozawa T. *Polymer*, 1971, 12: 150~158
- 17 Jeziorny A. *Polymer*, 1978, 19: 1142~1144
- 18 Liu Jieping(刘结平), Mo Zhishen(莫志深). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1991, (4): 199~205
- 19 Liu T X, Mo Z S, Wang S E, Zhang H F. *Polym Eng Sci*, 1997, 37: 568~575
- 20 Kissinger H E. *J Res Natl Stds*, 1956, 57: 217~221

ISOTHERMAL AND NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF SYNDIOTACTIC POLYPROPYLENE

YU Yingning, ZHANG Hongfang, MO Zhishen

(*Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022*)

CHEN Wei, SUN Chunyan

(*Research Institute of Petroleum Processing, Sinopec, Beijing 100083*)

Abstract Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of a syndiotactic polypropylene(sPP) sample synthesized by new metallocene catalyst at different annealing temperatures and different cooling rates have been investigated by using differential scanning calorimetry(DSC) and density analysis. The equilibrium melting temperature(T_m^0) is 158°C by Hoffman-Weeks method. The equilibrium heat of fusion(ΔH_m^0) is 88J/g in terms of the density analysis and DSC methods. The lateral and end surface free energies derived from the Lauritzen-Hoffman spherulitic growth rate equation are $\sigma = 5.2\text{erg/cm}^2$ and $\sigma_e = 69\text{erg/cm}^2$, respectively. The work of chain folding is determined to be $q = 33.75\text{kJ/mol}$. Modified Avrami equation and Ozawa equation can be used to describe the non-isothermal crystallization behavior. And a new and convenient approach by combining the Avrami equation and Ozawa equation in a same crystallinity is used to describe the non-isothermal behavior as well. The crystallization activation energies are evaluated to be 73.7kJ/mol and 73.1kJ/mol for isothermal crystallization and non-isothermal crystallization, respectively. The Avrami exponent n is 1.5~1.6 for isothermal crystallization procedure, while the Avrami exponent n is 2.5~3.5 for non-isothermal crystallization procedure. This indicated the difference of nucleation and growth between the two procedures.

Key words Syndiotactic polypropylene, Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics, DSC