

· 研究简报 ·

## 分子量对聚丙烯等温结晶的影响\*

姚瑞刚 龙程奋 徐端夫 罗秉和\*\*

(中国科学院化学研究所,北京)

**关键词** 聚丙烯、结晶速率、分子量依赖性

在高聚物结晶动力学的研究中,分子量对结晶速率的影响是一个有实际意义和理论兴趣的研究课题。由于聚烯烃可以得到分子量变化范围相当宽(MW从 $10^3$ 到 $10^6$ )的试样,因而它是研究结晶速率分子量依赖性较合适的对象,其中研究最多的是聚乙烯和聚丙烯。从前人的研究报道看来,影响聚丙烯结晶速率的因素比聚乙烯要复杂。除了聚丙烯可生成多种晶型结构,会影响其结晶速率以外,用不同聚合方法制备的试样,由于其链结构、等规度或所含杂质不同,也能显著地影响其结晶速率<sup>[1,2]</sup>。此外,聚合物的热历史(例如熔化的条件,或试样的制备方法等)和分子量分布也会影响其结晶快慢。可能由于上述诸多因素的干扰,前人对于聚丙烯结晶速率的分子量依赖关系的研究报道颇有分歧。对聚丙烯分级得到的样品和一些厂家提供的不同分子量样品的实验结果表明,结晶速率随分子量增加而变慢<sup>[3,4]</sup>;而对热降解聚丙烯研究表明,结晶速率随分子量减小而变慢<sup>[5,6]</sup>;还有一些实验数据似乎表明,分子量对聚丙烯的结晶速率影响不大(例如,样品在 $120^\circ\text{C}$ 以下结晶)<sup>[3,4]</sup>。然而,这些明显的分歧似乎一直没有引起人们的注意,至今也没有见到对这些实验分歧作适当的解释或评论。

大家知道,在聚丙烯的加工过程中,例如纺丝或注射成型等等,分子量是一个首先必须加以考虑的重要参数,因为它对制品的结晶形态(或生成这种形态结构的非等温结晶过程)和力学性能的影响是十分显著的。例如,纺丝实验表明,分子量较大的聚丙烯易于结晶成 $\alpha$ -晶型结构而分子量较小的聚丙烯易于生成次晶结构<sup>[7]</sup>。这意味着在纺丝过程的相同冷却条件下分子量较小的聚丙烯熔体可过冷较长时间,当它达到较低温度时才结晶。因为,据 Gezovich 等人报道<sup>[8]</sup>,结晶温度在 $60-70^\circ\text{C}$ 以上聚丙烯生成 $\alpha$ 晶型结构,在 $60-70^\circ\text{C}$ 以下结晶时聚丙烯才逐渐生成次晶。由此推测,分子量较小的聚丙烯可能结晶速率较低。对注射成型乙炔共聚聚丙烯试样的研究<sup>[9]</sup>,也可得到相似的推论,分子量较大的级分较先在试样的外层结晶析出,而芯部试样的分子量较小。

由于前人对聚丙烯结晶速率的分子量依赖性研究的意见分歧迄今尚未澄清,而近年来,用化学降解法调节聚丙烯的分子量来改善制品的性能已在实际生产中大量应用。因此,我们认为,有必要对化学降解聚丙烯树脂的结晶特性进行表征以增进对于这类聚丙烯树脂新牌号的了解。据报道,用化学降解法可将熔体流动指数 MFI 小于  $1\text{g}/10\text{min}$  的

\* 1989年10月9日收到。

\*\* 在北京理工大学化学工程系工作。

聚丙烯降解为 MFI 大于 300g/10min 的样品. 因此, 本文用示差扫描量热法 (DSC) 对化学降解聚丙烯试样的结晶行为, 特别是它的结晶速率分子量依赖性进行了测定并与文献报道的常规聚丙烯树脂的结晶特征进行比较研究.

### 1. 样品制备、表征和测试

以新加坡 Polyolefin Co. Pte. Ltd. 的商品聚丙烯树脂 (Cosmoplene FY4012,  $M_n = 30 \times 10^4$ , MFI = 4g/10min, 230°C) 为原料, 用适量的过氧化二叔丁基进行化学降解, 制得四种分子量较小的样品. 按照常规方法对这些试样进行表征 (表 1). 测定结果表明, 聚丙烯经化学降解后, 其熔点、结晶温度及其热焓变化 (结晶性) 基本不变. 核磁共振的研究结果也表明, 化学降解对试样的等规度和链结构无显著影响<sup>[10]</sup>.

表 1 聚丙烯试样的表征

试样编号	分子量 $M_n \times 10^{-4}$	熔融峰温度(°C)	熔融焓变 (cal/g)	结晶峰温度(°C)	结晶焓变 (cal/g)
1	30	167	21	104	21
2	23	167	19	105	21
3	13	170	20	103	21
4	8.2	167	20	105	19
5	7.0	166	21	103	20

聚丙烯的等温结晶过程用北京光学仪器厂生产的 SR-1 型示差扫描量热仪进行测定. 将约 10mg 试样密封于铝质坩埚内, 以 20°C/min 的升温速率加热到 220°C, 恒温 10 分钟, 然后以 160°C/min 的速率降温至所需等温结晶温度  $T_c$ , 测定其结晶放热曲线, 并以结晶放热曲线的峰值时间  $t_{max}$  (即结晶转变最快的时间) 作为结晶速率的表征量. 表 1 所示试样的熔融数据和结晶数据分别是在 20°C/min 升温速率和 40°C/min 降温速率下测定的. 量热仪的温度按常规用  $KNO_3$ , In 和 Sn 进行标定. 热焓变化用 In 标定. 根据前人的经验, 聚丙烯的预熔化温度低于 180—190°C 时, 试样的热历史不易消除; 而熔化温度过高, 则会引起聚丙烯的热降解. 因此, 本文选用 220°C 为试样的预熔化温度. 试验测定结果表明, 这样的熔化条件可得到重复性较好的测定结果 (表 2).

表 2 预熔融温度对  $t_{max}$  (min) 的影响\*

样品号	等温结晶温度 $T_c$ (°C)	预熔化温度(°C)						
		190	200	220	240	250	260	270
1	130	—	11.3	11.8	13.3	13.1	13.8	15
	131.5	26.7	28.8	—	29.3	—	—	—
	135	44	48	49	—	—	—	—
5	130	—	23.8	25	25.5	23	24.5	27.5

\* 预熔融时间均为 10 分钟.

### 2. 分子量对聚丙烯结晶速率的影响

图 1 是不同分子量的聚丙烯试样等温结晶放热曲线的比较. 可以看到, 未经化学降

解处理分子量最大的 1 号试样  $t_{\max}$  最小, 即其结晶速率最快, 而其余四种分子量较小的化学降解试样的结晶速率都比较慢。图 2 归纳了五种试样在 125—135°C 之间等温结晶时聚丙烯的分子量对结晶速率的影响。由图可见, 结晶速率随分子量减小而降低的倾向是十分明显的。

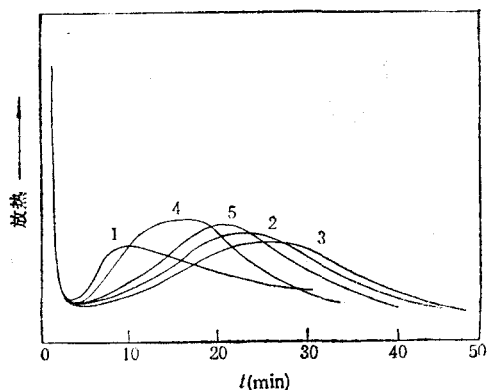


图 1 不同分子量聚丙烯等温结晶 ( $T_c = 127^\circ\text{C}$ ) DSC 曲线

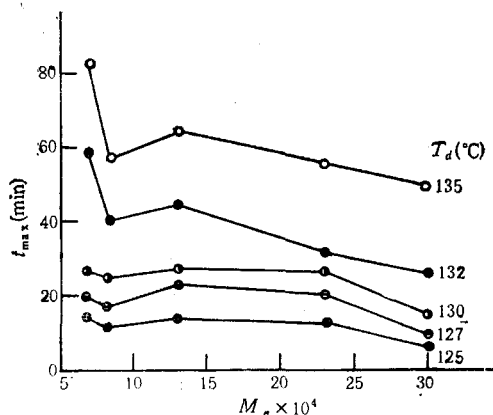


图 2 聚丙烯等温结晶  $t_{\max}$  与  $M_n$  依赖关系

我们认为, 尽管聚丙烯在结晶时可生成多种晶型, 各种晶型的结晶速率不同; 聚丙烯分子的等规度会影响其熔点或结晶时的过冷度<sup>[12-14]</sup>; 聚合物中的少量“杂质”可能是有效的成核剂等等, 这些因素都会对聚丙烯结晶速率的分子量依赖性产生影响, 使得问题比较复杂。但是本文的 DSC 测量和形态观察表明, 化学降解对试样的熔点, 结晶热影响不大; 由于聚丙烯在化学降解时并未添加其他助剂, 试样中的“杂质”含量基本相同。因此, 本文测得的结晶速率分子量依赖性是可贵的。值得指出, 我们观察到的结晶速率分子量依赖性与生岛等<sup>[1]</sup>报道的结果相反, 尽管两者所用的实验方法相同。这一分歧可能是由于试样的制备方法不同而引起的。他们<sup>[1]</sup>所用的五组试样是由五个制造厂提供的十几种分子量不同的商品树脂。在相同的结晶条件进行比较, 虽然分子量相同而试样来源不同的样品结晶速率差别很大, 但是每系列试样的结晶速率随分子量增大而减慢的倾向都是肯定的。

综上所述, 就结晶速率来说, 化学降解聚丙烯具有不同于常规聚丙烯树脂的分子量依赖性。如果能够进一步深入阐明化学降解聚丙烯不同于直接聚合的聚丙烯结晶特性的本质是很有意义的。例如, 在聚丙烯纺丝的实际生产过程中, 化学降解聚丙烯容易生成次晶结构, 从而可在较低的温度和较高的速度纺丝得到高质量的细旦纤维<sup>[7,11]</sup>。若能肯定化学降解聚丙烯的结晶特性与它在加工时易于生成次晶有关, 则将深化对聚丙烯结晶行为的分子量依赖性与加工过程相互关系的认识。

致谢 本工作得到中国科学院重大研究项目和国家自然科学基金的资助。

## 参 考 文 献

- [1] 生岛, 田中, 野本, 高分子化学, **1972**, 29, 186.  
 [2] Walczak, Z.K., Formation of Synthetic Fibers, Gordon and Breach, New York, **1977**.  
 [3] 上出健二, 藤井清, 高分子化学, **1968**, 25, 155.  
 [4] Parrini, P., Corrieri, G., *Makromol. Chem.*, **1963**, 62, 83.  
 [5] 石塚修, 纤维学会志, **1962**, 18, 198.  
 [6] Donald, H. J., Humes, E. S. and White, L. W., *J. Polym. Sci.*, **1964**, C6, 93.  
 [7] 徐端夫, 范庆荣, 赵德祿, 钱人元, 科学通报, **1981**, 1046.  
 [8] Gezovich, D. M., Geil, P. H., *Polym. Eng. Sci.*, **1968**, 8, 202.  
 [9] Henke, S. J., Smith C. E. and Abbott, R. F., *Polym. Eng. Sci.*, **1975**, 15, 79  
 [10] 朱善农, 化学研究所工作报告, **1986**.  
 [11] Fan, Q., Xu, D., Zhao, D. and Qian, R., *J. Polym. Eng.*, **1985**, 5, 95  
 [12] Martuscelli, E., Avella, M., Segre, A.L., Rossi, E., Drusco, G.D., Galli, P., and Simonazzi, T., *Polymer*, **1985**, 26, 259.  
 [13] Martuscelli, E., Pracella, M. and Zambelli, A., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, **1980**, 18, 619.  
 [14] Martuscelli, E., Pracella, M. and Crispino, L., *Polymer*, **1983**, 24, 693.

## EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT ON ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF POLYPROPYLENE

YAO Ruigang, LONG Chengfen, XU Duanfu and LUO Binghe

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

### ABSTRACT

The effect of molecular weight (MW) on the isothermal crystallization of polypropylene (PP) has been studied using a differential scanning calorimeter (DSC). PP samples with  $M_w$  ranging from  $7 \times 10^4$  to  $30 \times 10^4$  were prepared with controlled oxidative degradation. Based on the experimental data of crystallization peak time, it is obvious that the isothermal crystallization rate of PP decreases with decreasing MW. This result is consistent with the phenomena of smectic structure formation in fiber spinning process and injection moulding.

**Key words** Polypropylene, crystallization rate, Molecular weight dependence