

低密度聚乙烯/乙丙烯三元共聚 (LDPE/EPO) 共混体系的结晶动力学*

高 焕 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, 邮政编码: 130022)

摘 要

用 DSC 方法研究了 LDPE/EPO 共混体系的等温及非等温结晶动力学, 对 LDPE/EPO 共混体系的等温结晶动力学研究表明, 共混物是三维生长的异相成核, 共混物在各个结晶温度下的结晶过程都是以方式 $K_2(\text{II})$ 进行的。采用联系 Avrami 方程和 Ozawa 方程导出的新非等温结晶动力学方程, 处理了 LDPE/EPO 共混体系, 得到了非等温结晶过程的一些基本参数, 新方程很好地描述了此共混体系的非等温结晶动力学过程。

关键词 (低密度聚乙烯/乙丙烯-丙烯-辛烯共聚物)共混体系、差示扫描量热法、等温及非等温结晶动力学

聚合物结晶动力学的研究, 从理论上它可研究结晶过程中聚合物精细结构的形成机理, 从实际上它可研究聚合物的结晶对聚合物物理和化学性质的影响。聚合物等温结晶动力学的研究已有很多报道^[1-3]。非等温结晶动力学的研究远不及前者, 但聚合物材料实际加工过程常常是在非等温条件下进行的; 非等温结晶动力学作为聚合物熔融挤出, 模压以及成膜等理论指导已显示出迫切需要及广阔前景, 因此聚合物非等温结晶动力学的报道日益增多^[4,12,13], 本文对 LDPE/EPO 共混体系的等温及非等温结晶动力学进行研究。

实 验 部 分

低密度聚乙烯 (LDPE) 北京燕山化工厂产品, 熔融指数 $MI = 2$ 。密度 $0.9192\text{g}/\text{cm}^3$ 。乙丙烯 (EPO) 由本所合成, 溶液沉淀法制得各共混物样品。

熔点测量: 在 Pekin-Elmer DSC-2C 量热计上进行。将样品在室温下升温至 140°C , 保持 10 分钟, 迅速降温至所要求的结晶温度 ($T_c = 99.5^\circ\text{C}$ 、 100°C 、 100.5°C 、 101°C 、 101.5°C) 充分结晶后, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率在 $30-140^\circ\text{C}$ 范围内升温, 记录吸热曲线, 吸热峰的温度即为体系的熔点。

等温结晶动力学测定: 先将样品以 $320\text{K}/\text{min}$ 的速率升温至 140°C , 保持 10 分钟, 然后以 $80\text{K}/\text{min}$ 的速率迅速降温至所要求的结晶温度 (T_c), 记录 DSC 放热曲线。

* 1990年9月14日收到; 国家自然科学基金资助课题; ** 通讯联系人。

非等温结晶动力学测定: 将样品以 80K/min 的速率升温到 140°C, 保持 10 分钟, 然后以不同的冷却速率 (2.5 K/min、5K/min、10K/min、20K/min、40K/min) 降温, 记录结晶曲线。

结果与讨论

1. 等温结晶动力学

等温下前期结晶动力学可用 Avrami 方程描述:

$$1 - x(t) = \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

其中 $x(t)$ 为 t 时刻的结晶度, K 为动力学速率常数, t 为结晶时间, n 为 Avrami 指数, 将(1)式改写为:

$$\lg[-\ln(1 - x(t))] = \lg K + n \lg t \quad (2)$$

以 $\lg[-\ln(1 - x(t))]$ 对 $\lg t$ 作图(图 1), 由图可知在每一结晶温度下的直线都出现一转折点, 这是因为 PE 结晶非常快, 在结晶后期出现二次结晶现象, 我们仅对结晶前期应用 Avrami 方程进行处理, 图 1 中直线的斜率为 n , 截距为 $\lg K$, 将求得的各个组成下的 n 、 K 值列在表 1 中。

表 1 LDPE/EPO 共混体系在不同结晶温度 (T_c) 下的 K 、 n 、 $\tau_{1/2}$ 、 T_m^0 值

LDPE/EPO	T_c (°C)	K	n	$t_{1/2}$ (min)	$\tau_{1/2}^{-1}(\text{min}^{-1}) = G$	T_m^0 (°C)
100/0	100.5	0.550	1.48	1.17	0.86	128.4
	101.0	0.316	1.38	1.77	0.57	
	101.5	0.224	1.46	2.17	0.46	
	102.0	0.182	1.47	2.48	0.40	
80/20	98.5	1.288	1.50	0.66	1.51	125.7
	99.0	0.851	1.35	0.86	1.16	
	99.5	0.813	1.46	0.89	1.11	
	100.0	0.457	1.45	1.33	0.75	
60/40	100.0	0.501	1.47	1.25	0.80	124.3
	100.5	0.389	1.48	1.48	0.68	
	101.0	0.234	1.50	2.06	0.48	
40/60	98.5	0.603	1.61	1.09	0.92	123.8
	99.0	0.380	1.57	1.47	0.68	
	99.5	0.324	1.65	1.58	0.63	
	100.5	0.182	1.56	2.35	0.42	

动力学速率常数 K 与结晶进行一半所需时间 $t_{1/2}$ 关系如下:

$$t_{1/2} = (\ln 2/K)^{1/n} \quad (3)$$

利用上式可求得某相应 n 、 K 下的 $t_{1/2}$ 值, 我们使用 $\tau_{1/2}^{-1} = 1/t_{1/2}$ 来代表结晶速率 G , 各个组成下的 G 值列在表 1 中。

从表 1 中可看出纯 LDPE 的 n 值近似为 1.5, 按照成核理论^[5], 三维生长“无热成核”时, $n = 3/2$, 因为均相成核是有热成核^[6], 而异相成核既可是有热, 也可无热成核, 所

以本文所用纯 LDPE 在结晶过程中为异相成核,成核点可能是 LDPE 分子链中的支化点,这些支化点在热运动中相对稳定,提供了一个较好的成核场所,成核点还可能是样品中残留的催化剂和杂质等,对组成为 80/20、60/40、40/60 的共混物 Avrami 指数 n 也近似为 1.5,这说明 EPO 的加入对 LDPE 的成核机理没有影响,共混物仍然是三维生长的异相成核。

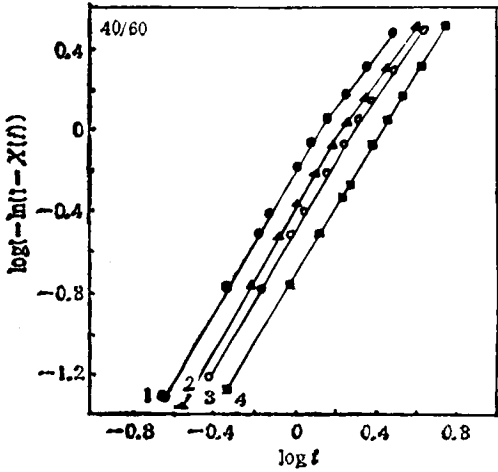


图 1 LDPE/EPO = 40/60 共混体系的 Avrami 曲线

●-●- $T_c = 98.5^\circ\text{C}$; ○-○- $T_c = 99.5^\circ\text{C}$;
▲-▲- $T_c = 99.0^\circ\text{C}$; ■-■- $T_c = 100.5^\circ\text{C}$

由表 1 中 $\tau_{1/2} = G$ 的值可看出, $\tau_{1/2}$ 随 T_c 的升高而减小,因为 T_c 处于接近 T_m^0 的较高温度区域内,结晶过程受成核步骤的控制,提高 T_c 不利于形成稳定的核,使 $\tau_{1/2}$ 下降,从表 1 中还可看出 $\tau_{1/2}$ 值随 EPO 组分的加入也减慢,这是由于 EPO 的加入阻碍了 LDPE 在结晶过程中的液-固迁移运动,不利于 LDPE 的结晶生成使其结晶速度减小。

从 DSC 熔融曲线(图 2)可看出,高聚物结晶的熔化在一个较宽的温度范围,而且是在非平衡状态下进行的,很难从实验中直接得到聚合物的平衡熔点,而平衡熔点又是一个很重要的参数,它不仅反映分子和链的结构特征,而且在研究结晶动力学的过程中有着重要的作用,本文采用 Hoffman 和 Weeks^[7] 提出的平衡熔点外推法求得了各个组成下的 T_m^0 (表 1)。

从表 1 中可知随 EPO 组分的加入 T_m^0 值下降,这可能是由于 EPO 的加入阻碍了 LDPE 晶体排列成规整的表面和内部结构,同时 EPO 和 LDPE 非晶部分的相互缠结渗透造成 T_m^0 的下降。

目前文献上大多采用 Hoffman^[8] 方程研究球晶生长速率,但其中迁移过程活化能项,

$$\Delta F_1^0 = \frac{C_1 T_c}{C_2 + T_c - T_g} \quad (4)$$

而 LDPE 的 T_g 目前仍有争议,因此我们采用了 Mandelkern 方法来处理。

Mandelkern^[9] 球晶增长速率的经验公式为:

$$G = G_0 \exp[-E_D/RT_c] \exp[-k_2 T_m^0 / KT_c \Delta T] \quad (5)$$

其中: E_D 迁移自由能。

从 DSC 熔融曲线(图 2)可看出,高聚物结晶的熔化在一个较宽的温度范围,而且是在非平衡状态下进行的,很难从实验中直接得到聚合物的平衡熔点,而平衡熔点又是一个很重要的参数,它不仅反映分子和链的结构特征,而且在研究结晶动力学的过程中有着重要的作用,本文采用 Hoffman 和 Weeks^[7] 提出的平衡熔点外推法求得了各个组成下的 T_m^0 (表 1)。

从 DSC 熔融曲线(图 2)可看出,高聚物结晶的熔化在一个较宽的温度范围,而且是在非平衡状态下进行的,很难从实验中直接得到聚合物的平衡熔点,而平衡熔点又是一个很重要的参数,它不仅反映分子和链的结构特征,而且在研究结晶动力学的过程中有着重要的作用,本文采用 Hoffman 和 Weeks^[7] 提出的平衡熔点外推法求得了各个组成下的 T_m^0 (表 1)。

从 DSC 熔融曲线(图 2)可看出,高聚物结晶的熔化在一个较宽的温度范围,而且是在非平衡状态下进行的,很难从实验中直接得到聚合物的平衡熔点,而平衡熔点又是一个很重要的参数,它不仅反映分子和链的结构特征,而且在研究结晶动力学的过程中有着重要的作用,本文采用 Hoffman 和 Weeks^[7] 提出的平衡熔点外推法求得了各个组成下的 T_m^0 (表 1)。

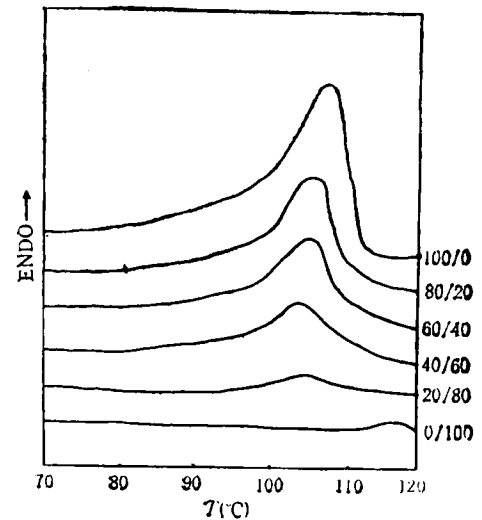


图 2 LDPE/EPO 共混体系的 DSC 熔融曲线

$$k_2 = 4b_0\sigma\sigma_s/\Delta H_u$$

ΔH_u 为单位体积熔融热.

对方程(5)两边取对数得

$$\ln G + E_D/RT_c = \ln G_0 - k_2 T_m^0 / KT_c \Delta T \quad (6)$$

本体系中 $E_D = 2.93 \times 10^4 \text{J/mol}$, PE 的单位体积熔融热 $\Delta H_u = 2.93 \times 10^9 \text{J/cm}^3$, $b_0 = 0.415 \text{nm}$. 以 $\ln G + E_D/RT_c$ 对 $T_m^0/T_c \cdot \Delta T$ 作图得一直线, 由直线斜率 K_2/K 可分别求出折叠链和侧表面自由能 σ 及 σ_s .

$$\sigma\sigma_s = k\Delta H_u \cdot C/4b_0 \quad (7)$$

$C = k_2/K$ 为直线的斜率, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/}^\circ\text{K}$.

表2 LDPE/EPO 共混体系在不同结晶温度下 (T_c) 的各种参数

LDPE/EPO	T_c	$\ln G + E_D/RT_c$	$T_m^0/T_c \Delta T$	$k_2/K = C$	$\sigma\sigma_s (\text{J}^2/\text{cm}^2)$
100/0	100.5	9.28	0.038	500.0	1.218×10^{-11}
	101.0	8.86	0.039		
	101.5	8.63	0.040		
	102.0	8.48	0.041		
80/20	98.5	9.89	0.039	414.3	1.009×10^{-11}
	99.0	9.67	0.040		
	99.5	9.56	0.041		
	100.0	9.16	0.042		
60/40	100.0	9.22	0.044	328.6	8.004×10^{-12}
	100.5	9.05	0.045		
	101.0	8.69	0.046		
40/60	98.5	9.40	0.048	233.3	5.684×10^{-12}
	99.0	9.47	0.049		
	99.5	8.99	0.050		
	100.5	8.56	0.052		

由于 σ 是一个常数^[10], 故可用 $\sigma\sigma_s$ 的变化来表示 σ_s 的变化. 不同组成、结晶温度 (T_c) 下对应的各种参数值列在表 2 中.

$\sigma\sigma_s$ 随 EPO 组分的加入而下降, 是由于 EPO 分子对 LDPE 的结晶有阻碍作用, 使 LDPE 表面结晶更不完善而造成的.

结晶过程方式可用 Lauritzen 公式^[10,11]判断:

$$Z = nW(L/2a)^2 \exp[-X/T\Delta T] \quad (8)$$

式中: L 晶体中有效片状晶体的厚度.

a 晶体中分子链宽度 $= 4.55 \times 10^{-8} \text{cm}$, b 分子链的厚度. $W = \exp(2ab\sigma_s/KT)$, Lauritzen 已得出对 PE $nW = 8.96 \times 10^4$.

$X = K_g$, K_g 是不依赖于结晶温度但随成核方式的变化而变化的成核参数, 当表面二次成核是快速完成时为 一维成核, $K_g = K_g(\text{I})$. 当表面二次成核是缓慢生长, 为二维成核, $K_g = K_g(\text{II})$.

如果式(8)中 $X = K_g(I)$ 结果 $Z \leq 0.1$ 则结晶过程按方式 $K_g(I)$ 进行, 如果式(8)中 $X = K_g(II)$ 结果 $Z \geq 1$ 则结晶过程按方式 $K_g(II)$ 进行. 用此种方法算得纯 LDPE 及共混物在不同结晶温度下的结晶过程都是以方式 $K_g(II)$ 进行的.

2. 非等温结晶动力学

根据式(2)以 $\lg[-\ln(1 - X(t))]$ 对 $\lg t$ 作图(图 3), 由图可知在结晶过程中出现二次结晶, 本文仅考虑结晶前期的情况, 由直线的截距可得 $\log Z_c$, 考虑到非等温特征, 对 $\log Z_c$ 做适当校正, 假设结晶以恒定的冷却速率 R 进行, 则表征非等温结晶动力学的参数可写为^[12]:

$$\log Z_c = \log K/R = \log Z_c/R \tag{9}$$

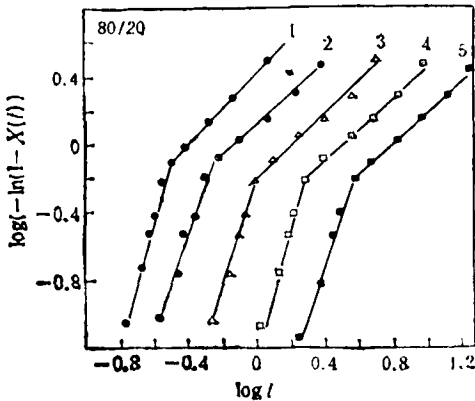


图 3 LDPE/EPO = 80/20 共混体系 $\log[-\ln(1 - x(t))]$ 随 $\log t$ 变化图

- R = 40K/min; -⊗- R = 20K/min;
- ▲- R = 10K/min; -□- R = 5K/min;
- R = 2.5K/min

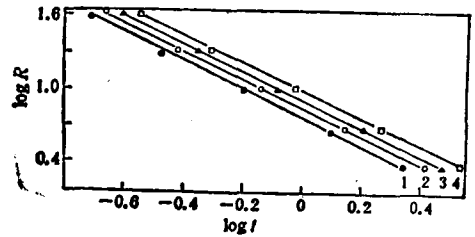


图 4 LDPE/EPO = 80/20 共混体系 $\log R$ 随 $\log t$ 变化图

- $X(t) = 11.8\%$; -⊙- $X(t) = 18.1\%$;
- ▲- $X(t) = 27.1\%$; -□- $X(t) = 39.4\%$

将计算得到的 Z_c 、 Z_c 、 n 、 $t_{1/2}$ 值列于表 3, 从表 3 中可看出在同一组成下, 动力学速率常数 Z_c 随冷却速率的增大而增大, 半结晶时间 $t_{1/2}$ 随之缩短, 但在冷却速率 R 超过 10 K/min 时, Z_c 的增加和 $t_{1/2}$ 的减少有减慢趋势, 说明冷却速率越大, 体系结晶速率越大, 但在 R 大于 10K/min 时, 这种变化变得越来越缓慢, 在同一冷却速率 (R) 下, 动力学速率常数 Z_c 的值随共混物中非晶 EPO 的增加几乎是不变的, 说明非晶 EPO 组份的加入对 LDPE 的 Z_c 没有直接影响.

从表 3 中 Avrami 指数 n 值可看出尽管冷却速率和共混组成不同, 但 n 值都在 2.5—4.0 之间波动, 说明冷却速率和 EPO 组份对 LDPE 的成核和结晶生长方式影响不大. LDPE/EPO 共混体系仍为三维的异相结晶成核生长, 这与等温结晶动力学中得到的结果及文献报道^[13]是一致的.

由于结晶度与冷却速率和时间有关, 因此可以建立在某一给定结晶转化度下的冷却速率与时间的关系, 联系 Avrami 方程和 Ozawa 方程^[14], 得方程(10):

$$\log R = \log F(T) - a \log t \tag{10}$$

$$F(T) = [K(T)/k]^{1/n}$$

式中 $a = n/m$ n : Avrami 指数. m : Ozawa 指数.

表 3 LDPE/EPO 共混体系在不同冷却速率下的 Z_i 、 n 及 $t_{1/2}$ 值

LDPE/EPO	$R(K/min)$	n	Z_i	Z_c	$t_{1/2}(min)$
100/0	40	2.75	21.88	1.080	0.285
	20	2.67	2.29	1.042	0.639
	10	3.00	0.66	0.959	1.016
	5	3.86	0.04	0.525	2.094
	2.5	3.43	0.01	0.142	3.728
80/20	40	3.75	50.12	1.103	0.319
	20	3.00	4.57	1.079	0.533
	10	3.25	0.63	0.955	1.030
	5	3.50	0.06	0.570	2.012
	2.5	3.13	0.01	0.158	3.874
60/40	40	3.50	39.81	1.096	0.314
	20	3.86	7.41	1.105	0.541
	10	4.00	0.69	0.964	1.001
	2.5	3.50	0.01	0.152	3.460
40/60	40	3.33	19.95	1.078	0.365
	20	3.75	2.19	1.040	0.736
	10	4.00	0.12	0.809	1.550
	5	3.75	0.02	0.437	2.732
	2.5	3.25	0.01	0.120	4.561

表 4 LDPE/EPO 共混体系的 $F(T)$ 、 a 值

LDPE/EPO		100/0	80/20	60/40	40/60
-0.3	a	1.08	1.11	1.11	1.02
	$F(T)$	0.963	0.992	0.988	1.100
-0.5	a	1.14	1.12	1.11	1.04
	$F(T)$	0.888	0.925	0.913	1.038
-0.7	a	1.04	1.11	1.11	1.03
	$F(T)$	0.825	0.850	0.850	0.988
-0.9	a	0.94	1.12	1.11	1.04
	$F(T)$	0.750	0.775	0.788	0.925

以 $\log R$ 对 $\log t$ 作图 (图 4) 得直线, 直线的斜率为 a , 截距为 $\log F(T)$, 由于 $F(T)$ 是单位时间内达到某一转化度时应取的冷却速率值, 所以要达到某一相同的转化度, $F(T)$ 值越大, 所选取的冷却速率值越大, 说明体系的结晶速率越低, 从表 4 中 $F(T)$ 值可看出, 在同一冷却速率下, $F(T)$ 值随体系中非晶组份含量的增加而增加, 说明增加非晶组份的含量, 体系的结晶速率降低, 这与前面等温结晶所得结果是一致的。

参 考 文 献

- [1] 刘结平、莫志深、蔡玉臣、张宏放、陈东霖. 功能高分子学报, 1990, 3(1), 53
[2] Lopez, L. C., Willkes, G. L., *Polymer*, 1988, 29, 106
[3] Mandelkern, L., Stack, G. M., *Macromolecules*, 1984, 17, 871
[4] Addonizio, M. L., Martuscelli, E. Silvestre, C., *J. Polymer*, 1987, 28, 183
[5] Wunderlich, B., "Macromolecular physics," Academic Press, New York, 1976, 2, P. 140
[6] 同上, p.70
[7] Hoffman, J. D., Weeks, J. I., *J. Res. Nat. Bur. Std., A*, 1962, 66, 13
[8] Hoffman, J. D., *SPE Trans.*, 1964, 4, 315
[9] Mandelkern, L., Jain, N. L., Kim, H., *J. Polym. Sci., A-2*, 1968, 6, 165
[10] Hoffman, J. D., Frolen, L. J., Ross, G. S., Lauritzen, J. I., *J. Res. NBS*, 1975, 79A, 684
[11] Lauritzen, J. I. Jr., *J. Appl. Phys.*, 1973, 44, 4353
[12] Jeziorny, A., *Polymer*, 1978, 19, 1142
[13] 廖凯荣、莫彬, 中山大学学报, 1989, 28(2), 45
[14] Ozawa, T., *Polymer*, 1971, 12, 150

CRYSTALLIZATION KINETICS OF LDPE/EPO BLENDS UNDER ISOTHERMAL AND NON-ISOTHERMAL CONDITIONS

GAO Huan, MO Zhishen

(Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

The isothermal crystallization kinetics of LDPE/EPO blends have been investigated by DSC. It indicated that blends are of three-dimensional growth a thermal nucleation. The nucleation process in every crystallization temperature belong to regime II. A new kinetic equation of non-isothermal crystallization was derived by combining Avrami and Ozawa equations. Some parameters of crystallization kinetics can be obtained from the new kinetic equation. The kinetics of non-isothermal crystallization of a LDPE/EPO blends has been investigated by using differential scanning calorimeter. The experimental results analyzed showed agreements with the new kinetic equation.

Key words LDPE/EPO blends, DSC, Crystallization kinetics under isothermal and non-isothermal conditions