

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.11.021

PE100 级管材树脂等温结晶动力学

胡跃鑫¹, 韩向艳¹, 蔡冰¹, 李稳², 雷良才¹

(1. 辽宁石油化工大学化学与材料科学学院, 辽宁抚顺 113001; 2. 中国石油抚顺石化公司, 辽宁抚顺 113008)

摘要: 利用差示扫描量热仪研究了 PE100 级管材树脂的等温结晶动力学, 并讨论了分子量分布的双峰相对高度对等温结晶过程的影响。研究结果表明: 随着结晶温度的升高, 结晶速率下降, 半结晶时间增大; 样品的低峰相对高度越大, 结晶速率越大, 半结晶时间越小, 结晶活化能越小; PE100 的等温结晶过程属于三维生长的球晶。

关键词: PE100 级管材树脂; 等温结晶动力学; 双峰相对高度; 结晶速率

中图分类号: O631.2+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)11-0091-04

Isothermal Crystallization Kinetics of PE100 Pipe Resin

Hu Yuxin¹, Han Xiangyan¹, Cai Bing¹, Li Wen², Lei Liangcai¹

(1. School of Chemistry and Materials Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. Fushun Petrochemical Company of Petrochina, Fushun 113008, China)

Abstract: The isothermal crystallization kinetics of PE100 pipe resin was studied by differential scanning calorimeter and the influence of the bimodal relative height on isothermal crystallization process was discussed. The results show that the crystallization rate gradually reduce and half crystallization time ($t_{1/2}$) gradually increase with the increasing of crystallization temperature. The $t_{1/2}$ and crystallization activation energy reduce with the increasing of crystallization rate and low modal relative height of samples. The spherulite growth way of PE100 belongs to the three dimensions growth process.

Keywords: PE100 pipe resin; isothermal crystallization kinetics; bimodal relative height; crystallization rate

PE100 级管材料是分子量双峰分布的聚乙烯, 它是由高分子量聚乙烯和低分子量聚乙烯两部分组成, 低分子量部分为均聚聚乙烯, 高分子量部分为共聚聚乙烯, 支链较多。低分子量部分能起到分子间的润滑作用, 从而改善加工性能, 高分子量部分可为产品提供良好的强度、韧性和耐环境应力开裂性能, 从而为材料力学性能与加工性能的兼顾和平衡获得必要条件^[1-2]。由于 PE100 具有更加优异的性能, 使其广泛地应用于燃气输送、供水、供热、以及油田、化工、邮电通讯等领域^[3-5]。由于材料的结晶行为和材料的成型过程密切相关, 并影响材料的最终使用性能^[6-10], 因此研究结晶动力学对材料的成型加工具有重要意义。笔者主要研究了两种 PE100 级管材树脂的等温结晶动力学行为, 并讨论了双峰相对高度对管材树脂结晶行为的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE100: 密度为 0.948 g/cm³, 共聚单体为丁烯-1, 抚顺石化公司, 标记为 PE100a;

PE100: 密度为 0.948 g/cm³, 共聚单体为丁烯-1, 吉林石化公司, 标记为 PE100b。

1.2 主要设备及仪器

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q20 型, 美国 TA 公司; 凝胶渗透色谱 (GPC) 仪: PL-GPC 220 型, 英国 PL 公司。

1.3 性能测试与结构表征

等温结晶动力学测试: 采用 DSC 仪进行等温结晶过程测试。测试条件: 在氮气保护下, 样品首先以 20℃/min 速率升至 180℃, 使样品全熔, 保持 5 min 消除样品的热历史, 将保持在 180℃熔融的样品以 50℃/min 快速降至结晶温度 T_c 进行结晶并记录 DSC 曲线。 T_c 分别为 121.5, 122, 122.5, 123℃。

分子量及分子量分布测定方法: 采用 GPC 仪测定样品的相对分子质量及其分布, 流动相溶剂为三氯苯, 标样为单分散的聚苯乙烯, 测试温度为 150℃。

2 结果与讨论

2.1 PE100 的分子量及其分布

图 1 为具有双峰分布的 PE100 样品的分子量

联系人: 韩向艳, 讲师, 主要从事聚合物共混改性研究

收稿日期: 2015-08-22

及分子量分布曲线图。从图1中可以看出,两种样品的双峰相对位置基本相同,但各个峰高度却有所不同。PE100a样品低分子量峰相对高度大,高分子量峰相对高度小,而PE100b与其相反。即前者低分子量部分含量较高,高分子量部分含量较低,而后者高分子量部分含量较高,低分子量部分含量较低。

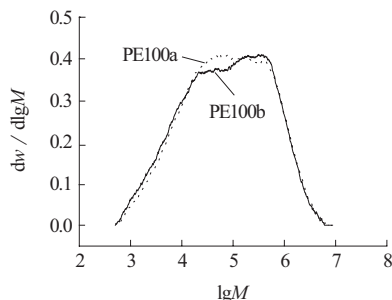


图1 PE100的分子量分布曲线

由图1所得数据列于表1中,可以看出,两种样品的数均分子量(M_n),重均分子量(M_w)相差不大,分子量分布宽度基本相同。

表1 样品的分子量参数

样品	$M_w / \times 10^5$	$M_n / \times 10^4$	M_w / M_n
PE100a	3.15	1.50	21.0
PE100b	2.90	1.30	22.3

2.2 PE100的等温结晶曲线

图2为PE100在不同温度下的等温结晶曲线。

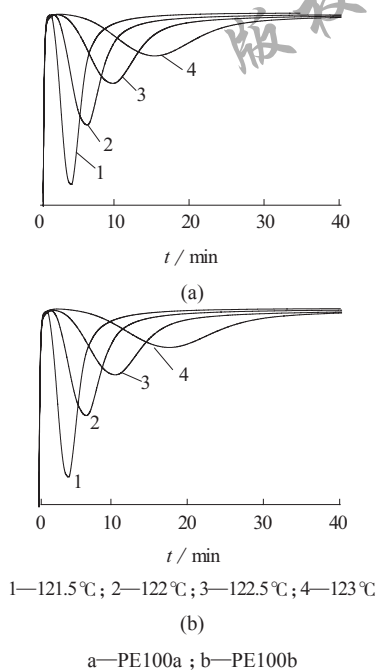


图2 PE100的等温结晶曲线

由图2可以看出,结晶温度越高,结晶时间越长。这是因为温度越高,聚合物链的热运动越快,不易形成晶核,或者成核不稳定,导致结晶时间延长,

结晶速率下降。在相同的温度下,两种样品的结晶峰位置及峰形没有明显的差别。

2.3 等温结晶动力学

利用 Avrami 方程处理等温结晶过程,关系式如下:

$$1 - X_t = \exp(-Z_t t^n) \quad (1)$$

式中, n 为 Avrami 指数, n 值反映了聚合物晶体成核机理和生长方式; Z_t 为结晶速率常数; X_t 为相对结晶度。定义为:

$$X_t = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c/dT) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c/dT) dT} \quad (2)$$

其中, T_0 为开始结晶时的温度; T_∞ 为结晶终止时的温度; dH_c 为很小的温度范围 dT 内的结晶放热焓。

不同温度下,两种样品的 $X_t \sim t$ 的关系见图3。

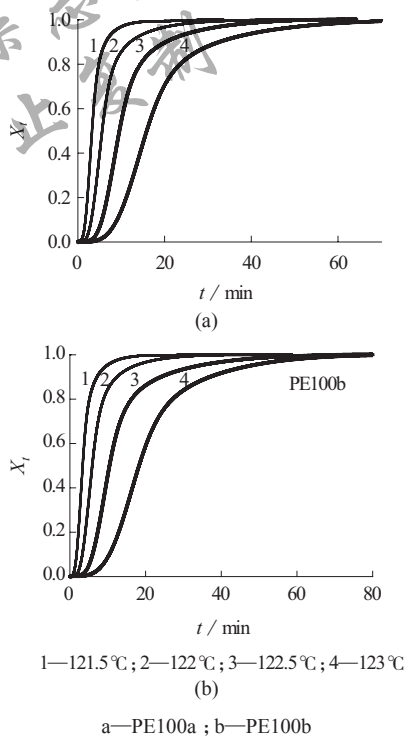


图3 PE100的 $X_t \sim t$ 曲线

由图3可以看出,在结晶初期,结晶度随时间变化较小,结晶中期,结晶度随时间增加较快,结晶后期,结晶度增加变缓,直至最大值。随着结晶温度的升高,曲线向右偏移,斜率变小,结晶时间增加。说明结晶温度升高,结晶速率变小。

对式(1)两边取对数,得:

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = \ln Z_t + n \ln t \quad (3)$$

以 $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\ln t$ 作图,可得到一条直线,

见图 4。由直线的斜率和截距可分别求出 Avrami 指数 n 和 $\ln Z_t$, $\ln Z_t$ 再经计算得到结晶速率常数 Z_t , 以及半结晶时间 $t_{1/2}$ 。半结晶时间的表达式为:

$$t_{1/2} = (\ln 2 / Z_t)^{1/n} \quad (4)$$

到达最大结晶速率所用的时间 $t_{\max}$:

$$t_{\max} = [(n-1)/nZ_t]^{1/n} \quad (5)$$

计算结果列于表 2 中。

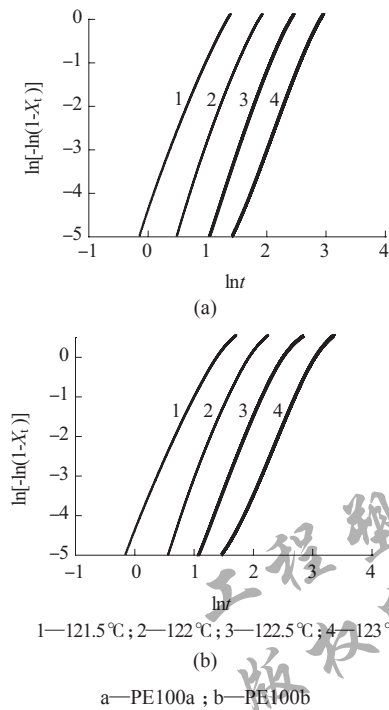


图 4 PE100 的 $\ln[-\ln(1-X_t)] \sim \ln t$ 曲线

表 2 PE100 等温结晶动力学参数

试样	$T_c / ^\circ\text{C}$	$t_{1/2} / \text{min}$	n	Z_t / min^{-n}	$t_{\max} / \text{min}$	$\Delta E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
PE100a	121.5	3.33	3.31	1.29×10^{-2}	3.34	152.7
	122	5.31	3.81	1.20×10^{-3}	5.41	
	122.5	9.16	3.84	1.40×10^{-4}	9.31	
	123	15.85	3.49	4.49×10^{-5}	15.98	
PE100b	121.5	3.51	3.39	9.82×10^{-3}	3.53	167.5
	122	5.56	3.95	7.90×10^{-4}	5.66	
	122.5	10.09	3.67	1.43×10^{-4}	10.22	
	123	18.15	3.42	3.43×10^{-5}	18.26	

由图 4 可以看出,在大部分范围内, $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\ln t$ 作图呈现很好的线性关系,表明 Avrami 方程可以描述 PE100 样品的等温结晶行为。从表 2 数据可知, n 值在 3~4 之间变化,表明 PE100 的结晶属于三维生长的球晶。

对于每一种样品,随着结晶温度的升高, Z_t 减小, $t_{1/2}$, $t_{\max}$ 增大,说明提高结晶温度,聚合物链段运动加快,不利于稳定成核及晶体的稳定生长,所以 Z_t 值下降, $t_{1/2}$ 值增大。在相同的温度下, PE100a

样品的 $t_{1/2}$ 较小,说明其结晶速率更快。这是由于 PE100a 样品低分子量级份含量较高,高分子量级份含量较低。低分子量级份先结晶,且结晶速率快,甚至可能使未结晶的高分子链被“冻结”,因而结晶速率较快,半结晶时间较短。相反, PE100b 试样中,高分子量级份含量较高,低分子量级份含量较低,高分子量级份分子链运动相对困难,因而结晶速率慢,结晶时间长。

2.4 结晶活化能

结晶活化能可以通过 Arrhenius 方程计算得到,见式 (6)。

$$Z_t^{1/n} = Z_0 \exp \left[-\frac{\Delta E}{RT} \right] \quad (6)$$

式中, Z_0 为指前系数, R 为摩尔气体常数,将上式两边取对数,得:

$$\frac{1}{n} \ln Z_t = \ln Z_0 - \frac{\Delta E}{RT} \quad (7)$$

以 $(1/n) \ln Z_t$ 对 $1/T$ 作图,为一直线,由直线斜率可以求出 ΔE ,如图 5 所示。PE100a 和 PE100b 样品的 ΔE 值列于表 2 中。

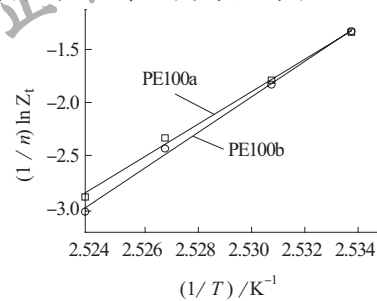


图 5 PE100 的 $1/n \ln Z_t \sim 1/T$ 曲线

由图 5 可以看出,两种样品 $(1/n) \ln Z_t \sim 1/T$ 作图,有很好的线性关系。其中, PE100a 样品的结晶活化能比 PE100b 样品的小。这是因为,结晶活化能取决于结晶成核与晶体生长两因素, PE100b 样品中高分子量部分含量较多,分子链运动并排入晶格较困难,造成结晶困难,因此结晶活化能较 PE100a 更大些。

3 结论

(1) PE100 级管材树脂分子量分布呈现双峰分布特征。两种样品双峰相对高度不同;

(2) 随着结晶温度的升高, PE100 样品结晶速率常数 Z_t 减小,半结晶时间 $t_{1/2}$, $t_{\max}$ 增大;

(3) PE100a 样品低分子量级份含量较高,因而结晶速率较快,半结晶时间较短。相反, PE100b 试样中,高分子量级份含量较高,因而结晶速率慢,结晶时间长;

(4) 利用公式可计算出 PE100 级管材树脂的等温结晶活化能。

参考文献

- [1] 吴桐,蔡燎原,蓝芳,等. PE100 管材专用料的结构与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(2): 77-82.
- Wu Tong, Cai Liaoyuan, Lan Fang, et al. Relationship between structure and properties of PE100 resins[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(2): 77-82.
- [2] 孙鑫,申红望,谢邦互,等. 摩尔质量分布的双峰相对高度对聚乙烯断裂及力学性能的影响 [J]. 塑料工业, 2011, 39(2): 75-77.
- Sun Xin, Shen Hongwang, Xie Banghu, et al. Influence of the bimodal relative height on the fracture and mechanical properties of Polyethylene[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(2): 75-77.
- [3] 毕家林,李连鹏,胡建洪,等. 国内外 PE100 级管材专用料的发展和概况 [J]. 弹性体, 2014, 24(2): 73-79.
- Bi Jialin, Li Lianpeng, Hu Jianhong, et al. Research and application status of special materials for PE100 pipe at home and abroad[J]. China Elastomerics, 2014, 24(2): 73-79.
- [4] 吴洁. 双峰聚乙烯 PE100 管材的市场分析 [J]. 石油化工技术与经济, 2009, 25(3): 29-35.
- Wu Jie. Market analysis of bimodel PE100 pipe material[J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2009, 25(3): 29-35.
- [5] 张英杰,李玉松,马国玉. 我国聚烯烃管材专用料的应用与开发现状 [J]. 塑料工业, 2008, 36(7): 1-10.
- Zhang Yingjie, Li Yusong, Ma Guoyu. Review on application and development of polyolefin special compound for pipes in China[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(7): 1-10.
- [6] Yu Jinshu, Zhou Deri, Chai Weimin, et al. Synthesis and non-isothermal crystallization behavior of poly(ethylene-co-1, 4-butylene terephthalate)[J]. Macromolecular Research, 2003, 11(1): 25-35.
- [7] 任强,孙春燕,刘伟. 茂金属聚乙烯的非等温结晶行为 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 260-263.
- Ren Qiang, Sun Chunyan, Liu Wei. Non-isothermal crystallization behavior of metallocene polyethylene[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21(3): 260-263.
- [8] 廖凯荣,莫彬. 聚乙烯的非等温结晶动力学研究 [J]. 中山大学学报 (自然科学版), 1989, 28(2): 45-50.
- Liao Kairong, Mo Bin. Studies of non-isothermal crystallization kinetics of polyethylenes[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni(Natural Science Edition), 1989, 28(2): 45-50.
- [9] 张发军,刘结平,傅强,等. 窄分子量分布茂金属短链支化聚乙烯结晶动力学 [J]. 高分子学报, 2000, 6: 722-726.
- Zhang Fajun, Liu Jieping, Fu Qiang, et al. Crystallization kinetics of narrow molecular weight distribution metallocene short-chain-branched polyethylene[J]. Acta Polymerica Sinica, 2000, 6: 722-726.
- [10] 郭来辉,方省众,王贵宾,等. 热塑性聚酰胺与聚醚醚酮共混物的等温结晶动力学 [J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(12): 2908-2915.
- Guo Laihui, Fang Xingzhong, Wang Guibin, et al. Isothermal crystallization kinetics of thermoplastic polyimide and poly(ether ether ketone)blend[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(12): 2908-2915.

潍坊新型降解材料通过国家鉴定

由大众报业集团、青岛科技大学、山东省环境保护科学研究设计院主办,潍坊市科学技术协会、潍坊综合保税区管委会承办的“可降解新材料创新研讨会”在潍坊东方大酒店举行。

记者从会上获悉,由潍坊华潍膨润土集团有限公司研究的一种膨润土改性淀粉复合材料,顺利通过国家鉴定,运用这种新型材料,可彻底解决“白色污染”问题。

目前塑料应用较为广泛,从农业、工业以及日用方面,随处可见。但人们也认识到了塑料降解带来的土地污染,普通塑料降解时间较长需要 200~300 年。目前,全生物降解发展迅猛,先后有聚乳酸、聚己内酯、聚丁二醇酯、聚羟基酸酯、丁酸醇酯、戊酸酯,然而这些全生物降解聚合物造价非常高,大都在 2.8~5 万元/吨。淀粉基作为全生物降解树脂为降低成本而掺入但掺加量仅能在保证其性能的前提下可掺加 10%~30%,由于淀粉没有完全塑化,多加会降低制品强度,做膜影响热封。

为彻底解决白色污染,人们寻求低成本的途径,开发全

生物降解材料的关键技术并突破以膨润土改性淀粉复合材料。潍坊华潍膨润土集团有限公司研发出一种可以独立使用的膨润土改性淀粉的复合材料,此材料可以大比例添加到其他生物基材料中,最大限度降低成本而不影响其力学性能。同时,它还是当前发展最快的 PLA 树脂,由于它是以淀粉发酵制备葡萄糖再聚合,因此大量消耗淀粉,最低 1.7 吨淀粉或更多的淀粉生产一吨 PLA。膨润土改性淀粉复合材料的出现,可以大量节约资源。

据悉,新研制的膨润土改性淀粉塑料,淀粉含量在 80% 以上,并加入其他塑化剂、改性剂等。其原理是使淀粉变构无序化,形成具有热塑性能的膨润土/淀粉。其淀粉分子构型发生改变,但其化学组成并没有改变,其熔体在 120~180℃加工工艺条件范围内表现出优异的化学与流变稳定性。

潍坊华潍采用玉米淀粉、聚乙烯醇、膨润土、助剂共混,突破了膨润土改性淀粉复合材料塑化技术、工艺设计及设备制造技术等关键领域的核心技术,制成供注塑、吹塑用的颗粒母料。

(中国山东网)