

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.07.024

聚丙烯结晶性能研究

焦旗¹, 田广华¹, 杨坚², 黄河¹, 罗春桃¹, 潘强¹, 罗发亮²

(1. 神华宁夏煤业集团煤炭化学工业公司研发中心, 银川 750411; 2. 中国科学院化学研究所, 工程塑料院重点实验室, 北京 100190)

摘要: 通过差示扫描量热 (DSC), X 射线衍射 (XRD), 偏光显微镜 (POM) 等手段, 研究了聚丙烯 (PP) 1102K, T30S 及 F401 对比牌号试样的结晶性能。结果表明, 3 个牌号的 PP 中, 1102K 结晶温度和熔融温度最高, 结晶速率较快, 结晶效果较好, 结构规整性较高。

关键词: 聚丙烯; 等温结晶; 非等温结晶; 性能

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)07-0109-05

Study on Crystallization Properties of Polypropylene

Jiao Qi¹, Tian Guanghua¹, Yang Jian², Huang He¹, Luo Chuntao¹, Pan Qiang¹, Luo Faliang²

(1. R & D Center of Shenhua Ningxia Coal Group Coal Chemical Industry Company, Yinchuan 750411, China;

2. CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and polarizing optical microscopy (POM) were used to study the crystallization properties of the polypropylene 1102K and the contrast grade samples. The results indicated that 1102K has the highest crystallization and melting temperature, the higher crystallization rate, the better crystallinity and the higher isotactic index in the three samples.

Keywords: polypropylene; isothermal crystallization; nonisothermal crystallization; property

结晶性聚合物的结晶度、晶型、微晶尺寸与分布、晶粒形貌、片晶厚度、形貌等对材料的最终性能有很大的影响^[1]。聚丙烯 (PP) 是一种半结晶性聚合物, 其规则的链结构使其具有较高的结晶倾向, 结晶性能是决定其加工应用性能的关键因素。高的结晶度会使制品拉伸强度升高、断裂伸长率减小、密度增大、透明度降低、耐热性能、耐溶剂性能提高。等规 PP (iPP) 的结晶度不仅与分子链的立构规整性有关, 而且与结晶条件等因素密切相关^[2-4]。

PP 1102K 是经煤化工工艺生产的高立构规整性的均聚 PP 产品^[5]。笔者通过差示扫描量热 (DSC), X 射线衍射 (XRD), 偏光显微镜 (POM) 等手段对 PP 1102K 与其对比牌号结晶性能进行了研究, 分析讨论了 3 个不同牌号的 PP 的结晶性能差异。

1 试验部分

1.1 主要原材料

PP : T30S, 中国石油化工股份有限公司茂名分公司;

PP : F401, 中国石化扬子石油化工有限公司;

PP : 1102K, 神华宁夏煤业集团煤炭化学工业分公司烯烃公司。

1.2 仪器及设备

DSC 仪: Diamond 型, 美国 PE 公司;

POM : Micro Publisher-3.3RTV 型, 日本 Olympus 公司;

热台: LTS350 型, 英国 Linkam 公司;

XRD 仪: Empyrean-1 型, 荷兰帕纳科公司。

1.3 测试方法

(1) DSC 测试。

氮气保护, 用钢作为标准物对温度和熔融焓进行校准。将 4 mg 左右的试样装入铝皿内进行测试。

① 熔融与结晶温度程序: 将试样加热到 200℃ 并保持 5 min 消除热历史, 然后降到 50℃ 并保持 1 min, 再次升温至 200℃, 升降温速率均为 10℃ / min ;

② 等温结晶研究程序: 将试样快速升温到 200℃ 并恒温 5 min, 快速降温至设定温度恒温至热流不再发生变化, 然后再升温至 200℃。记录恒温时热流随时间的变化及升温曲线;

联系人: 焦旗, 工程师, 硕士研究生, 主要从事聚丙烯材料加工与结构性能研究

收稿日期: 2014-04-26

③非等温结晶研究程序:将试样快速升温到 200℃并恒温 5 min,设定的降温速率降温至 50℃,记录相应的曲线。

(2) POM 测试。

将适量 PP 粒料放在聚酰亚胺薄膜之间,采用平板硫化机进行压膜制样,设定温度为 200℃,压力为 20 MPa,保压 3 min,制备膜样。

用丙酮和乙醇将盖玻片擦洗干净,然后将试样膜放置其上,安放在热台上进行处理,同时采用 POM 进行拍照。试样处理条件如下:

①以 100℃/min 的速率升温至 200℃并保持 5 min,然后以 100℃/min 的速率降温至 30℃,然后进行拍照;

②以 100℃/min 的速率升温至 200℃并保持 5 min,然后以 100℃/min 的速率降温至 140℃,进行等温结晶,结晶过程中进行拍照;

③以 100℃/min 的速率升温至 200℃并保持 5 min,然后以 100℃/min 的速率降温冷却至 135℃,进行等温结晶,结晶过程中进行拍照。

(3) XRD 检测。

在 220℃熔融压膜,空气冷却,制得厚度为 1 mm 试样,水平放置反射法检测。X 射线源为 $\text{CuK}\alpha$ 。扫描范围为 5°~30°,扫描速度为 2°/min。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

(1) 结晶与熔融。

图 1 和表 1 分别为 1102K, T30S 和 F4013 个牌号 PP 试样的 DSC 降温曲线和相应参数。

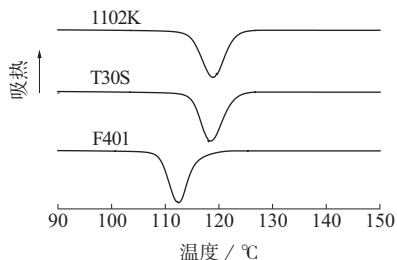


图 1 3 个试样的 DSC 降温曲线 (先冷却)

从图 1 可见,1102K 的起始结晶温度和结晶峰值温度均最高,结晶峰值温度 (即结晶温度) 为 118.7℃, T30S 略低于 1102K, F401 的起始结晶温度和结晶峰值温度均最低。结晶温度的高低,不仅与分子链结构如分子量、立构规整度等有关,而且与试样中有没有成核剂及其种类、含量有很大的关系。由于 3 个试样均为 iPP,未添加成核剂,所以 3 个试

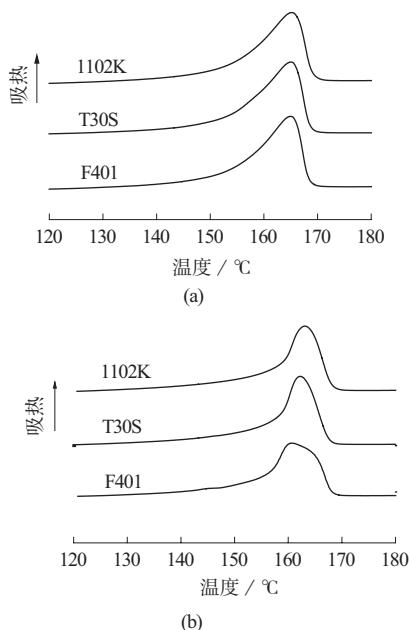
样结晶温度的高低主要是由分子量及链结构立构规整度等造成^[6-8]。通常随分子量降低,熔体中缠结点将有所减少,分子链段的运动速率加快,结晶速率将加快。

表 1 DSC 降温过程的相关性能参数

PP 牌号	$T_{c,p} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_{c,on} / ^\circ\text{C}$	$T_{c,end} / ^\circ\text{C}$
1102K	118.7	95.9	122.8	114.4
T30S	117.5	92.8	122.3	114.2
F401	112.5	97.3	115.8	108.9

注: $T_{c,p}$ 为结晶峰温度; ΔH 为结晶焓; $T_{c,on}$ 为结晶初始温度; $T_{c,end}$ 为结晶结束温度。

图 2 和表 2 分别为 3 个试样第一次升温和第 2 次升温的 DSC 曲线和相关热性能参数。DSC 法求得的结晶度,通常是取经过测量结晶熔融热焓与 100% 结晶时 PP 的熔融焓 209.0 J/g 之比得出结晶度^[9],由此可知 1102K, T30S 和 F401 的结晶度分别为: 39.9%, 41.4%, 39.4%。1102K 和 F401 的结晶度很接近, T30S 的结晶度略高。二次升温过程中 1102K 的熔融峰值温度 (T_m) 最高, F401 最低。3 种试样热性能有区别,但区别不大,基本在同一水平范围内。



a—第 1 次; b—第 2 次

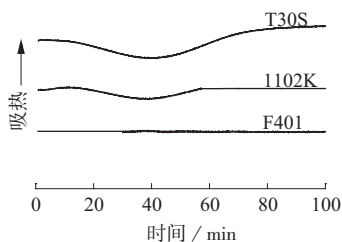
图 2 3 种试样的第 1 次以及第 2 次 DSC 升温曲线

表 2 3 种试样的熔融参数

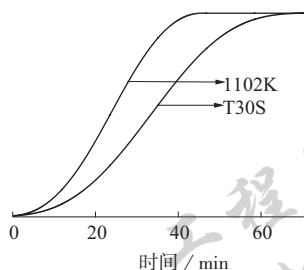
PP 牌	$T_{m,p} / ^\circ\text{C}$		$\Delta H / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$		$T_{m,on} / ^\circ\text{C}$		$T_{m,end} / ^\circ\text{C}$	
号	第 1 次	第 2 次	第 1 次	第 2 次	第 1 次	第 2 次	第 1 次	第 2 次
1102K	165.4	163.2	82.9	83.3	153.7	157.7	169.2	168.2
T30S	165.2	162.4	83.1	86.6	153.2	157.4	168.6	167.6
F401	164.9	160.6	83.6	82.4	153.7	155.3	168.4	168.2

(2) 等温结晶。

图3分别为3个试样在140℃下的等温结晶曲线及其相应的相对结晶度随结晶时间的变化曲线。从图3可以看出,1102K和T30S均能在140℃下完成等温结晶,1102K在此温度下结晶速率较快。但F401在140℃下经历较长时间难以完成等温结晶,等温结晶随时间变化曲线为直线,其相对结晶度随结晶时间的变化曲线与时间轴重合,这可能是由于F401分子量较高,分子链结构缠结点较多,分子链运动困难,造成难以结晶。



(a)



(b)

a—等温结晶曲线; b—结晶度对时间积分曲线

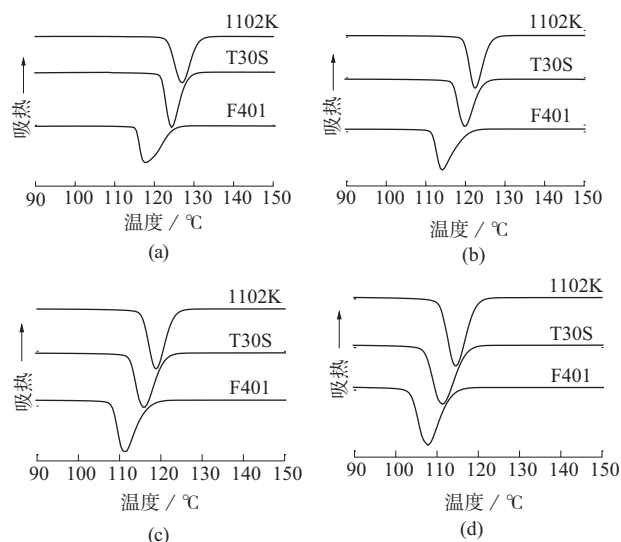
图3 3个试样在140℃的等温结晶曲线和结晶度对时间积分曲线

(3) 非等温结晶。

图4和图5分别为不同结晶速率下的结晶曲线。由图4可见,当3个试样在不同的结晶速率下结晶时,1102K的结晶温度最高,T30S的结晶温度次之,F401的结晶温度最低。在不同的结晶速率下完成结晶后,再以10℃/min的速率熔融时,1102K都只有一个熔融峰,峰位置也基本一致(见图6)。随着结晶速率的提高,F401的熔融峰逐渐发生了裂分,高温侧峰逐渐增大。这种熔融行为可能是因为试样中存在两种结晶结构,两者规整性不同,规整性好的结晶结构具有较低的自由能和较高的熔点,当结晶后重熔融时,得两个熔融峰。原因是,快速冷却时,结晶区域被迅速冷冻,在区域间的分子链受到一定的应力而被拉紧,产生熔点较高的原纤维状晶体,成为晶桥,随着冷却速率增大,应力增加,这部分晶体增多,因而高温峰值增大。

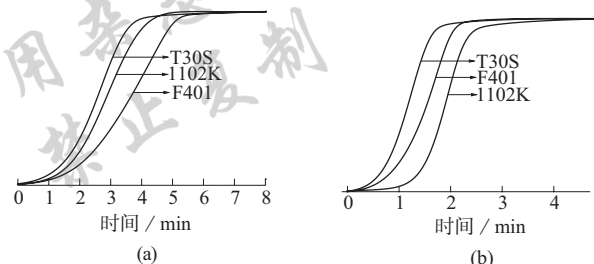
F401和T30S都有形成双重熔融峰的趋势,而1102K没有,这也表明1102K的结晶效果较好,形

成晶体结构规整性整体较高。

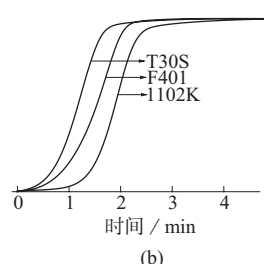


a—2℃/min; b—5℃/min; c—10℃/min; d—20℃/min

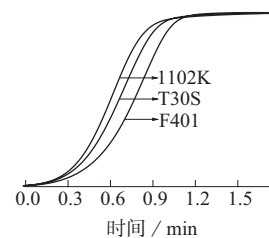
图4 3个试样在不同结晶速率下的非等温结晶 DSC 曲线



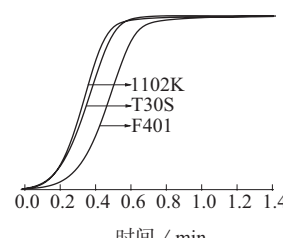
(a)



(b)



(c)



(d)

a—2℃/min; b—5℃/min; c—10℃/min; d—20℃/min

图5 3个试样在不同结晶速率下的非等温结晶度对时间的积分曲线

2.2 XRD 分析

图7为3个试样的XRD谱图。从图7可见,3个试样XRD图形状相似,衍射峰位置相同^[10],都在 $2\theta=13.9^\circ, 16.8^\circ, 18.4^\circ, 20.8^\circ$ 和 21.6° 处,分别对应着3个试样的110,040,130,111和131晶面,属于常见的 α 单斜晶系,未观察到 β 晶型。

根据Scherrer公式,可以计算出微晶尺寸 $L_{(hkl)}$,见表3。Scherrer公式如下:

$$L_{(hkl)} = k\lambda / \beta_0(\cos\theta)$$

式中: θ ——入射角;

λ ——入射X射线的波长($\lambda=0.1542\text{ nm}$);

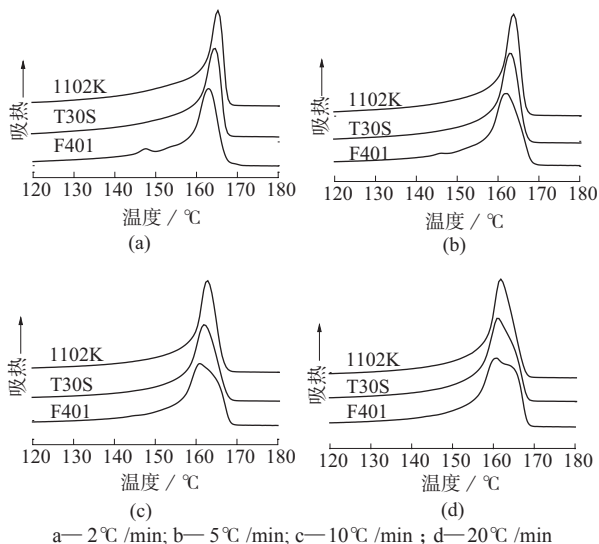


图6 3个试样在不同结晶速率下的非等温结晶后的升温熔融曲线

β_0 ——纯衍射线宽度(以弧度为单位);

k ——微晶的形状因子,与微晶形状及 β_0 , $L_{(hkl)}$ 的定义有关,当 β_0 定义为衍射峰最大值的半高宽(弧度为单位)时, k 取0.89。

从表3可以看出,3个试样的各晶面的晶粒尺寸存在一定差别,说明各试样的结晶细节略有不同,对应着3个试样球晶大小的不同。

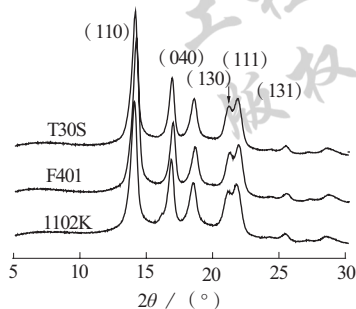


图7 3个试样的XRD谱图

表3 垂直于晶面 $L_{(hkl)}$ 的亚晶尺寸

牌号	$L_{(110)}$	$L_{(040)}$	$L_{(130)}$	$L_{(111)}$	$L_{(131)}$
1102K	15.9	17.3	12.8	20.1	7.2
T30S	15.3	13.4	18.9	13.7	10.5
F401	14.3	18.5	13.1	13.6	10.5

2.3 POM分析

(1) 等温结晶偏光分析。

图8为3个试样在135℃与140℃等温结晶后的POM照片。从图8可以看出,3个试样均形成了典型的iPP的放射状球晶,球晶大小和密集程度略有差异。1102K球晶较小且较密,T30S次之,F401均较大。球晶大小和密集程度不同对试样最终的力学和加工性能等有一定的影响。一般而言,iPP具有较完善的球晶,较高的强度和刚性,高等规度,高

结晶度等,常用作刚性热塑性材料,但其冲击性能较差,容易发生脆性断裂^[11-13]。

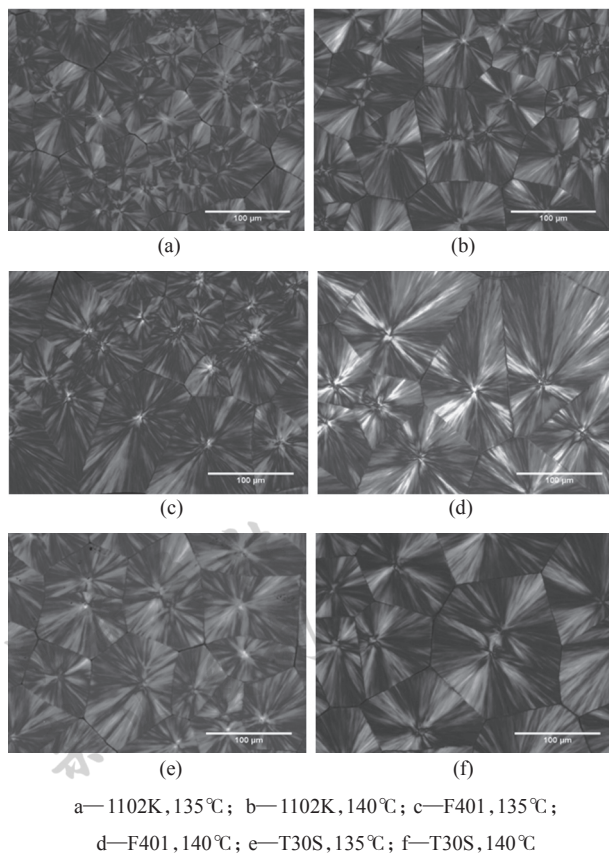
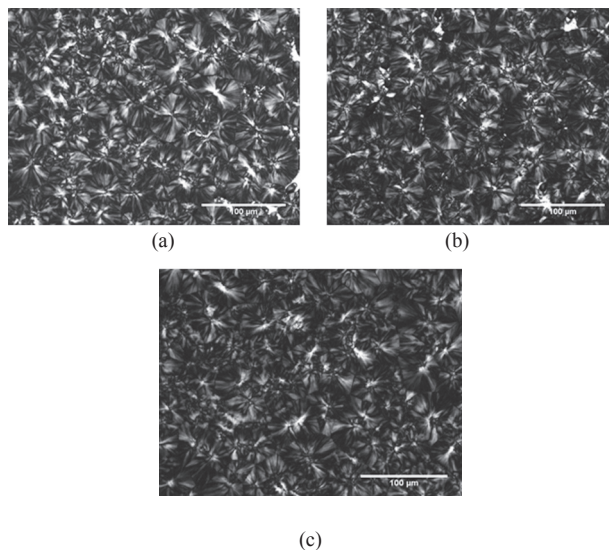


图8 3个试样在135和140℃经历不同时间等温结晶的POM照片

(2) 非等温结晶偏光分析。

图9为3个试样在以10℃/min的降温速率从200℃降温至室温后的POM照片。



a—1102K; b—F401; c—T30S

图9 3个试样经历非等温结晶后的POM照片

非等温结晶过程更接近实际的加工过程,冷却

速率直接影响塑料制品的结晶结构、晶粒尺寸、取向行为以及塑料制品的收缩和翘曲变形等。因此,研究聚合物非等温结晶行为及其动力学过程,对于调控和优化材料的结构和性能具有重要指导意义。从图9可见,3个试样经历非等温结晶后球晶形貌及分布基本一样,均呈仿射状、较密集的球晶,可见3种试样的实际加工应用性能相近。

3 结论

(1) 3个试样中1102K的结晶温度和熔融温度最高,T30S的结晶温度和熔融温度略低,F401的结晶温度和熔融温度最低。但1102K和F401的结晶度很接近,T30S的结晶度略高。

(2) 1102K和T30S均能在140℃下完成等温结晶,1102K在此温度下结晶速率较快。但F401在140℃下经历较长时间难以完成等温结晶。

(3) 3个试样在不同的结晶速率下结晶时,1102K的结晶温度最高,T30S的结晶温度次之,F401的结晶温度最低。F401和T30S都有形成双重熔融峰的趋势,1102K仅有单重熔融峰,表明1102K结晶效果较好,形成晶体结构规整性整体较高。

(4) 3个试样X射线衍射图形状相似,衍射峰位置相同,均属于常见的 α 单斜晶系。

(5) 3个试样经等温结晶和非等温结晶后均形成了典型的等规聚丙烯的放射状球晶,球晶大小和密集程度略有差异。

参考文献

- [1] 王文生,王旭霞. 聚合物结晶度对注塑制品性能影响的研究[J]. 科技情报开发与经济,2002,12(8):116-117.
Wang Wensheng, Wang Xuxia. Study on influence of polymer crystallinity on properties of injection moulding products[J]. SCI/TECH Information Development and Economy, 2002, 12(8):116-117.
- [2] 徐涛,雷华. 成核剂对聚丙烯结晶形态及冲击断裂行为的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2003,19(1):160-163.
Xu Tao, Lei Hua. Effects of nucleating agent on crystalline morphology and impact behavior of polypropylene[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(1):160-163.
- [3] 梁明霞,张晓红,宋志海,等. 复合成核剂对聚丙烯结晶行为的影响[J]. 高分子学报,2008(10):985-992.
Liang Mingxia, Zhang Xiaohong, Song Zhihai, et al. The effects of compound nucleating agent on the crystallization behavior of polypropylene[J]. Acta Polymerica Sinica, 2008(10):985-992.
- [4] 李娟,张敏敏,向宇妹,等. 复合成核剂对聚丙烯性能的影响[J]. 塑料,2014,43(2):47-50.
- Li Juan, Zhang Minmin, Xiang Yushu, et al. Effects of compound nucleating agent on properties of polypropylene[J]. Plastics, 2014, 43(2):47-50.
- [5] 焦旗,张玉柱,杨坚,等. 煤基均聚聚丙烯1102K及对比牌号结构性能研究[J]. 塑料工业,2013,41(11):124-127.
Jiao Qi, Zhang Yuzhu, Yang Jian, et al. Investigation on structure and properties of the coal-based homo-PP 1102K and the grades contrast[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(11):124-127.
- [6] 李剑,周持兴,王刚,等. 低等规聚丙烯的等温结晶动力学[J]. 高分子材料科学与工程,2002,18(6):106-109.
Li Jian, Zhou Chixing, Wang Gang, et al. Isothermal crystallization kinetics of low isotactic polypropylene[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2002, 18(6):106-109.
- [7] Virkkunen V, Laari P, Pitkanen P, et al. Tacticity distribution of isotactic polypropylene prepared with heterogeneous Ziegler-Natta catalyst: 1. fractionation of polypropylene[J]. Polymer, 2004, 45(9):3091-3098.
- [8] Randai J C, Alamo R G, Agarwal P K, et al. Crystallization rates of matched fractions of $MgCl_2$ supported Ziegler Natta and metallocene isotactic poly(propylene). II. Chain microstructures from a supercritical fluid fractionation of a $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta isotactic poly(propylene)[J]. Macromolecules, 2003, 36(5):1572-1584.
- [9] 洪定一. 聚丙烯—原理、工艺与技术[M]. 北京:中国石化出版社,2007.
Hong Dingyi. Principle process and technology of PP[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2007.
- [10] 李宏伟. 聚合物/碳纳米管复合材料的制备及性能[D]. 成都:四川大学,2006.
Li Hongwei. Preparation and properties of polymer/carbon nanotube composites[D]. Sichuan: Sichuan University, 2006.
- [11] 朱胜杰,陈占勋. 成核剂对聚丙烯力学性能的影响[J]. 现代塑料加工应用,2005,17(1):55-57.
Zhu Shengjie, Chen Zhanxun. The effect of nucleating agent on PP mechanical properties[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2005, 17(1):55-57.
- [12] 沈俊芳,陈静波,周应国,等. 聚合物结晶过程及计算机模拟研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2007,23(1):1-5.
Shen Junfang, Chen Jingbo, Zhou Yingguo, et al. Research of crystallization and simulation in polymer[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(1):1-5.
- [13] 熊芬,肖兆新,鲁德平,等. α -成核剂对聚丙烯结晶性能和形态的影响[J]. 现代塑料加工应用,2006,18(1):29-42.
Xiong Fen, Xiao Zhaoxin, Lu Deping, et al. Influence of α -nucleating agent on PP crystallinity and morphology[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2006, 18(1):29-42.