

文章编号:1674-2869(2012)11-0001-05

动态交联聚丙烯/ 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物结晶行为

江学良,李 凡,范一泓,任 军,吴天骥,曾溢宇

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:通过差示扫描量热法(DSC)和 X 射线衍射(XRD)来研究动态交联聚丙烯(PP)/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)共混物中 PP 非等温结晶动力学和晶体结构.结果表明:Ozawa 方程适合于描述动态交联 PP/EVA 共混物中 PP 的非等温结晶动力学过程. EVA 颗粒和动态交联的 EVA 颗粒都能够对 PP 的结晶起到异相成核剂的作用,促进 PP 的结晶. PP/EVA 共混物和动态交联 PP/EVA 共混物中的 PP 结晶活化能(ΔE)均小于纯 PP 的 ΔE ,且后者略小于前者. 共混和动态交联都没有改变共混物中 PP 的晶体结构.

关键词:聚丙烯; 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物; 非等温结晶; 动态交联; 异相成核剂

中图分类号: TQ325.1⁺4

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.11.001

0 引 言

聚合物共混物的性能不仅与其配比有关系,还受其形态结构等等方面的影响^[1-2]. 而通常共混物的形态结构则由下述因素决定: 配比、结晶行为、黏度以及工艺条件等. 因此,研究共混物这些方面的参数对系统地研究新材料时有着重要的意义.

结晶性聚合物在其成型加工过程中会发生结晶行为,这种现象会直接影响到聚合物制品的使用性能. 所以,研究聚合物结晶过程中的各项参数并了解这些参数的影响条件,在制定配方和选择合适的工艺条件上有着非常重要的作用.

国内外的学者和单位对纯聚丙烯及共混物中聚丙烯的结晶行为已进行了大量的研究^[3-5]. Li 等^[3]研究了聚丙烯(PP)/聚碳酸酯(PC)中 PP 的结晶行为,发现 PC 在体系中起到 PP 成核剂的作用,促进了 PP 的结晶. Zhang 等^[4]通过研究,发现乙烯-辛烯共聚物(POE)加入共混体系中也能够促进 PP 的结晶. Xu^[5]等则系统地研究了不同成核剂对 PP 成核作用的影响.

本研究成功地将动态交联技术应用到聚丙烯(PP)/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)共混体系中,制备了一种动态交联 PP/EVA 共混物. 动态交联 PP/EVA 共混物的力学性能和加工性能直

接与 PP 的结晶行为有关. 研究动态交联 PP/EVA 共混物中 PP 的结晶过程有利于材料配方优化和成型工艺条件的选择. 迄今为止,有关动态交联 PP/EVA 共混物中 PP 的结晶行为研究,还少见文献报道. 在本研究中,研究了动态交联 PP/EVA 共混物中 PP 的非等温结晶动力学,同时还考察了共混物中 PP 的晶体结构.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯(PP),牌号 T30S,中国石化天然气股份有限公司生产; 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA),VA 质量分数为 28%,扬子石化有限公司生产; 过氧化二异丙苯(DCP),国药集团生产; 氧化镁(MgO),山东鲁华化工有限公司生产.

1.2 共混物的制备

共混前,PP、EVA 于 80 ℃真空干燥约 10 h. 动态交联 PP/EVA 共混物在南京诚盟化机械有限公司 SHJ-36 型双螺杆共混挤出机上制得,共混温度为 190 ℃,转速为 180 r/min. 先将 PP、EVA、DCP 等按照一定比例置于高速混合机中充分混合均匀,然后加入双螺杆挤出机挤出造粒成型,干燥后待用.

1.3 性能测试

1.3.1 DSC 分析 样品的非等温结晶过程测

收稿日期:2012-09-14

基金项目:湖北省自然科学基金(2011CBD220);武汉工程大学研究生教育创新基金项目(20110034);2012 年度武汉工程大学校长基金

作者简介:江学良(1972-),男,安徽肥东人,副教授,博士. 研究方向:有机-无机杂化材料与功能高分子.

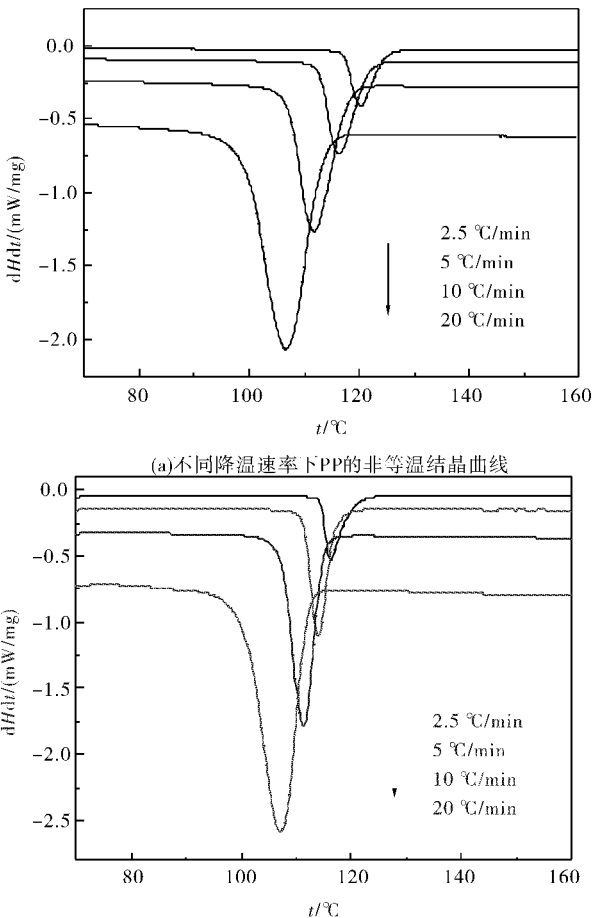
试在差示扫描量热仪(美国 TA 公司, Q10 型)上进行, 仪器经钢标校正, 实验气氛为 N_2 , 气体流速为 20 mL/s. 每次取样品 5~10 mg. 将试样以 20 $^{\circ}C/min$ 升温至 210 $^{\circ}C$, 恒温 6 min. 然后以设定的降温速率匀速降温至 40 $^{\circ}C$, 记录结晶过程中的热焓随着温度的变化.

1.3.2 X 射线衍射分析 将试样压制成 2 mm 薄片, 采用日本理学 D/MAX-III 型 X 射线衍射仪测定样品的晶型. 在管电流 40 mA, 管电压 40 kV 的 $CuK\alpha$ (发射波长 1.5406×10^{-10} m) 射线条件下, 以 4 $^{\circ}/min$ 的扫描速度对 $2\theta=5\sim60^{\circ}$ 的范围进行扫描.

2 结果与讨论

2.1 非等温结晶行为

图 1 是 PP 和动态交联 PP/EVA 共混物在不同降温速率下的非等温结晶 DSC 曲线. 而结晶过程参数见表 1.



(a)不同降温速率下PP的非等温结晶曲线
(b)不同降温速率下动态交联PP/EVA (50/50) 的非等温结晶曲线
图 1 不同降温速率下 PP 和动态交联 PP/EVA 共混物的非等温结晶 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of nonisothermal crystallization at different cooling rate

从表 1 可知, 随着降温速率的增加, 材料的结晶放热峰变宽并且向着低温方向移动; 试样的结晶初始温度(T_i)、结晶结束温度(T_e)和结晶峰温度(T_p)也都向着低温方向移动. 完成整个结晶过程所用的时间(t_c)随着降温速率的提高而缩短.

在相同的降温速率下, PP/EVA 共混物及动态交联 PP/EVA 的 T_i 较 PP 低且完成整个结晶过程的时间(t_c)明显缩短. 这表明共混物中的 EVA 颗粒起到了异相成核的作用, 促进了 PP 的结晶. 对比 PP/EVA 和动态交联 PP/EVA 的各项数据, 发现动态交联以后, 共混物的 T_i 、 T_e 和 T_p 在纯 PP/EVA 共混体系的基础上均发生了下降, 并且完成结晶过程的时间 t_c 略有下降. 这说明动态交联 EVA 强化了 EVA 颗粒的异相成核作用.

表 1 不同降温速率下 PP 和 PP/EVA 共混物的非等温结晶过程参数

Table 1 Parameters for nonisothermal crystallization of PP and PP/EVA blends at different cooling rate

组成	$\Phi/(^{\circ}C/min)$	$T_i/^{\circ}C$	$T_p/^{\circ}C$	$T_e/^{\circ}C$	t_c/min
PP	2.5	124.7	120.3	117.3	2.96
	5	121.5	116.4	112.7	1.76
	10	117.9	111.8	106.9	1.10
	20	113.4	106.7	99.2	0.71
PP/EVA=50/50	2.5	120.6	116.6	114.9	2.28
	5	117.1	114.4	112.2	0.98
	10	114.9	111.5	108.0	0.69
	20	112.1	107.2	101.4	0.535
动态交联 PP/EVA=50/50	2.5	120.0	116.3	114.4	2.24
	5	116.9	114.0	111.4	1.10
	10	114.8	111.3	107.3	0.75
	20	112.0	107.1	100.7	0.565

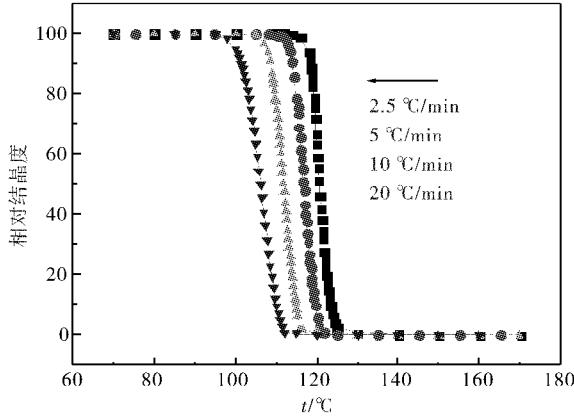
图 2 为 PP 和 PP 共混物中的 PP 在不同降温速率下的相对结晶度随着温度变化的曲线图. 从图中可知, 随着降温速率的提高, 各组共混物中的 PP 达到同一相对结晶度 $X(T)$ 时所需的温度明显降低; 而在同一降温速率下, PP 共混物中的 PP 达到某一结晶度时所需要的温度要高于纯 PP 所需的温度.

2.2 Ozawa 法计算非等温结晶动力学参数

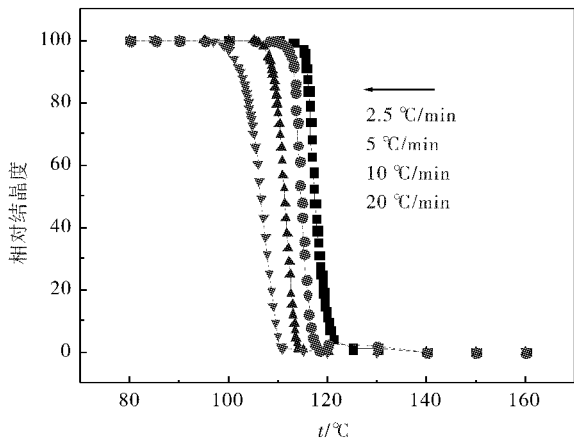
有关聚合物非等温结晶动力学研究有多种模型, 其中 Avrami^[6-7] 方程是最常用的模型之一. 但是因其没有考虑到连续降温对结晶造成的影响, 所以用 Avrami 方程来分析非等温结晶过程得不到良好的线性关系. Ozawa^[8] 则考虑了这一重要因素, 在 Avrami 方程的基础上得到了对非等温结

晶过程更为适用的结晶动力学方程. 根据 Ozawa 模型, 聚合物在一定温度下某一降温速率时的相对结晶度 $X(T)$ 可由下式计算:

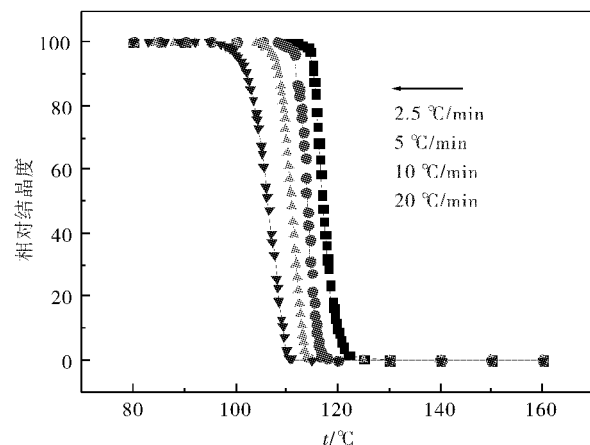
$$X(T) = 1 - \exp\left(-\frac{K^*(T)}{\Phi^m}\right) \quad (1)$$



(a) PP非等温结晶过程中相对结晶度随温度变化曲线



(b) PP/EVA (50/50)非等温结晶过程中相对结晶度随温度变化曲线



(c) 动态交联PP/EVA(50/50)非等温结晶过程中相对结晶度随温度变化曲线

图 2 PP 和不同 PP/EVA 共混物非等温结晶过程中相对结晶度随温度的变化

Fig. 2 Development of relative crystallinity with temperature for nonisothermal crystallization of PP and PP/EVA blends

式中, $X(T)$ 是温度为 T 时的相对结晶度, Φ 是降温速率, m 是 Ozawa 指数, 是与成核结晶机理及生长方式有关的常数. 而 $K^*(T)$ 则是与成核速率、成核方式及晶核的生长速率等因素有关的参数, 是温度的函数. $X(T)$ 可以根据以下公式计算:

$$X(T) = Q_T / Q_{T\infty} = \int_{T_0}^T (dH/dT) dT \div \int_{T_0}^{T\infty} (dH/dT) dT \quad (2)$$

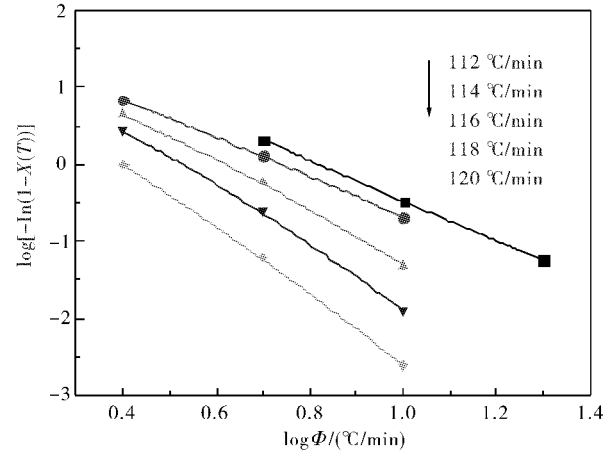
式中, Q_T 和 $Q_{T\infty}$ 是在结晶温度为 T 和结晶温度无限高时释放的热量. dH/dT 为热量流率.

式(1)取对数后可得下式:

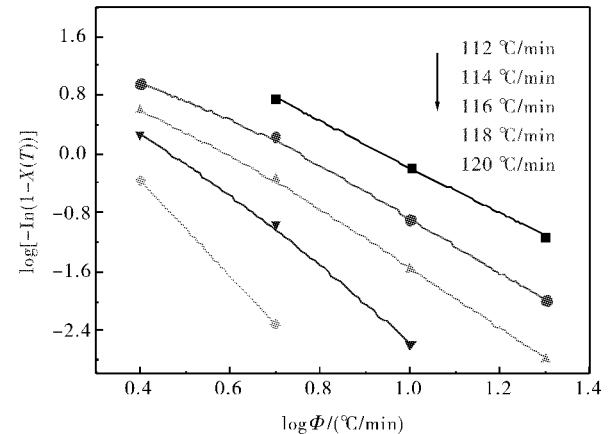
$$\log[-\ln(1-X(T))] = \log K^*(T) - m \log \Phi \quad (3)$$

从上式可以知道, 在一定温度下, 以 $\log[-\ln(1-X(T))]$ 对 $\log \Phi$ 作图, 所得的直线斜率为 $-m$, 截距则为 $\log K^*(T)$.

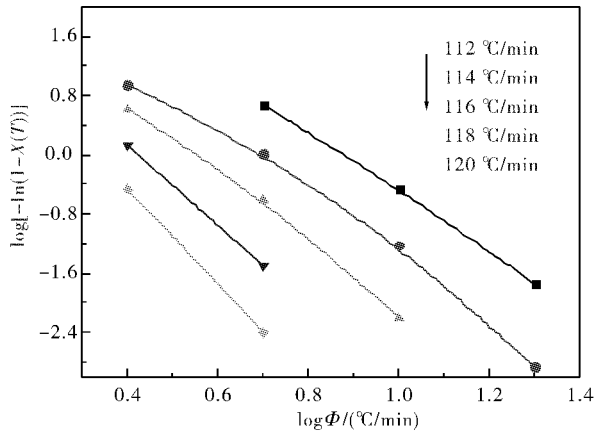
由图 3 可知, 结晶过程中在达到同一温度时, 试样的结晶度的对数与降温速率的对数之间存在较好的线性关系, 这说明 Ozawa 模型是能够有效地处理非等温结晶过程的结晶动力学的. 综合所得的非等温结晶参数见表 2.



(a) 根据Ozawa方法PP $\log[-\ln(1-X(T))]$ 与 $\log \Phi$ 关系图



(b) 根据Ozawa方法PP/EVA (50/50) $\log[-\ln(1-X(T))]$ 与 $\log \Phi$ 关系图



(c) 根据 Ozawa 方法动态交联 PP/EVA(50/50)
log[-ln(1-X(T))]与 log Φ 关系图

图 3 根据 Ozawa 方法 log[-ln(1-X(T))]与
log Φ 关系图

Fig. 3 log[-ln(1-X(T))] as a function of
log Φ from Ozawa theory

从表 2 中可知,纯 PP 的 Ozawa 指数 m 约为 2~4,而 PP/EVA 共混物中的 PP 的 Ozawa 指数 m 约为 3~7,动态交联共混物中 PP 的 m 值较纯 PP/EVA 共混物中 PP 的 m 值大. 这表明共混物中的纯 EVA 颗粒和动态交联的 EVA 颗粒在 PP 的结晶过程中都能起到异相成核剂的作用,从而导致 PP 结晶的成核与生长等方面都发生了改变.

表 2 根据 Ozawa 方法获得的非等温结晶动力学参数

Table 2 Parameters of nonisothermal crystallization
from Ozawa theory

组成	$T/^\circ\text{C}$	$\text{Log}K^*(T)$	m	$\Delta E/(\text{kJ/mol})$
PP	112	1.38	2.61	334
	114	1.24	2.54	
	116	0.97	3.26	
	118	0.76	3.91	
	120	0.49	4.35	
PP/EVA=50/50	112	1.92	3.02	307
	114	1.33	3.27	
	116	1.12	3.75	
	118	0.75	4.74	
	120	0.25	6.18	
动态交联 PP/EVA=50/50	112	2.36	4.03	304
	114	1.59	4.38	
	116	1.08	4.71	
	118	0.63	5.05	
	120	0.17	6.43	

Kissinger^[9] 研究了不同降温速率对结晶过程的影响,提出了计算非等温结晶过程活化能 ΔE 的公式:

$$\frac{d[\ln(\Phi/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = \frac{-\Delta E}{R} \quad (4)$$

式中, R 是气体常数, Φ 是降温速率, T_p 是结晶峰温度. 对公式(4)进行积分整理,可以得到活化能的计算公式:

$$\Delta E = -RT_p \ln(\Phi/T_p^2) \quad (5)$$

将表 1 的数据代入公式(5)可算出非等温结晶过程的活化能见表 2. 从表中可知两种 PP/EVA 共混物的活化能均小于纯 PP 结晶的活化能,这表明 EVA 颗粒与经动态交联的 EVA 颗粒在体系中都可以促进 PP 的非等温结晶过程. 另外,动态交联 PP/EVA 共混物中的 PP 的活化能较之于简单共混物中的 PP 略低.

2.3 X 射线衍射分析

图 4 是 PP 和不同共混体系的 X 射线衍射图谱,从图中可知,PP 和不同体系共混物在衍射角 (2θ) 为 14° 、 17.1° 、 18.7° 、 22.4° 处分别有一个衍射峰,这是 PP 典型的 α 晶型表现. 实验结果说明, EVA 的加入和动态交联都不会改变共混体系中 PP 的晶体结构.

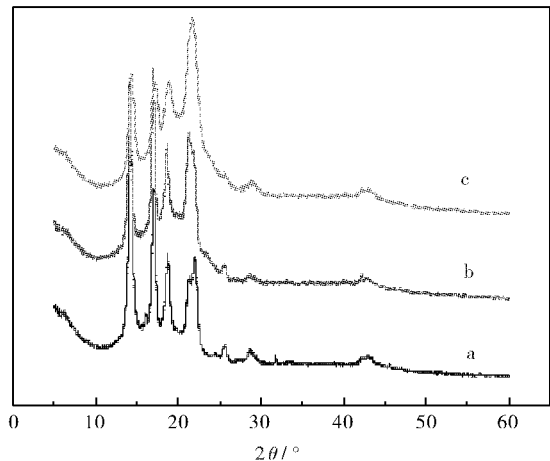


图 4 PP 和不同体系 PP/EVA 共混物的 X 射线
衍射图谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of PP and
different systems of PP/EVA blends

注: (a) PP; (b) PP/EVA = 50/50; (c) 动态交联 PP/EVA = 50/50.

3 结 语

a. 差示量热扫描(DSC)研究表明,动态交联 PP/EVA 共混物中 EVA 起到异相成核作用,促进了 PP 的结晶.

b. Ozawa 方程适合于描述 PP 和 PP/EVA 共混物的非等温结晶动力学. 在同一温度下, PP/EVA 和 PP/EVA/DCP 共混物中的 PP 结晶速率大于纯 PP 的结晶速率. 根据 Kissinger 方法计算得知, PP/EVA 共混物和动态交联 PP/EVA 共混物中的 PP 结晶活化能(ΔE)均小于纯 PP 的 ΔE , 且后者略小于前者.

c. X 射线衍射分析发现,共混和动态交联都没有改变共混物中 PP 的晶体结构,仍是 α 晶型。

参考文献:

- [1] Albano C, Gonzalez J, Lchazo M. Mechanical and morphological behavior of polyolefin blends in the presence of CaCO_3 [J]. Composite Structure, 2000, 48: 49-58.
- [2] Chun Y S, Jung H C, Han M S, et al. Crystallization behavior and rheological properties of polycarbonate and polypropylene blends[J]. Polymer Engineering and Science, 1999, 39: 2304-2312.
- [3] Li C Q, Zhang Y, Zhang Y X. Crystallization behavior of polypropylene/polycarbonate blends[J]. Polymer Testing, 2002, 21(8): 919-926.
- [4] Zhang X F, Xie F, Peng Z L, et al. Effect of nucleating agent on the structure and properties of polypropylene/poly(ethylene-octene) blends[J]. European Polymer Journal, 2002, 38: 1-6.
- [5] Xu T, Lei H, Xie C S. The effect of nucleating agent on the crystalline morphology of polypropylene[J]. Materials and Design, 2003, 24(3): 227-230.
- [6] Avrami M J. Kinetics of phase change-I. General theory[J]. Journal of Chemistry and Physics, 1939 (7): 1103-1109.
- [7] Avrami M. Kinetics of phase change-III. Granulation, phase change and microstructure[J]. Journal of Chemistry and Physics, 1941(9): 117-124.
- [8] Li J, Zhou C X, Wang G. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of elastomeric polypropylene[J]. Polymer Testing, 2002, 21: 583-589.
- [9] Kissinger H E. Variation of peak temperature with heating rate in different thermal analysis [J]. J Research Natl Bur Standards, 1956, 57: 217-221.

Crystallization behavior of dynamic crosslinked PP/EVA blends

JIANG Xue-liang, LI Fan, FAN Yi-hong, REN Jun, WU Tian-ji, ZENG Yi-yu

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The non-isothermal crystallization kinetics and crystal structure of dynamic crosslinked polypropylene (PP)/ ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) blends was studied by means of Differential Scanning calorimeter (DSC) and X-ray diffraction (XRD), respectively. The results show that Ozawa equation is suitable for describing the non-isothermal crystallization kinetics of PP in the dynamic crosslinked PP/EVA blends. EVA particles and the dynamic crosslinked EVA particles are able to play the role of heterogeneous nucleation agent to promote the crystallization of PP. The crystallization activation energy (ΔE) of PP in PP/EVA blends and dynamic crosslinked PP/EVA blends are less than that in pure PP, and the latter is slightly less than the former. Blending and dynamic crosslinked do not change the crystal structure of PP in the blends.

Key words: polypropylene; ethylene-vinyl acetate copolymer; nonisothermal crystallization; dynamic crosslinked; heterogeneous nucleation agent

本文编辑:张 瑞