

聚丙烯结晶行为的 PVT 研究*

张勤星 李 倩** 王利霞 郑国强 申长雨

(郑州大学橡塑模具国家工程研究中心 郑州 450002)

摘 要 通过受限液体 PVT 测量技术对等规聚丙烯的结晶行为进行了研究,采用 PVT 等压测量模式描述了不同压力场下半结晶聚合物的结晶过程.结果表明,随着压力的升高,等规聚丙烯分子链间的相互作用增强,使得等规聚丙烯分子链段更容易排入晶格中,这是结晶温度和结晶速度升高的主要因素.通过对数据拟合,建立了压力对等规聚丙烯结晶过程参数的影响公式.对 Jeziorny 结晶动力学模型进行改进,并研究了压力对等规聚丙烯结晶动力学的影响,结果发现,当结晶度大于 0.08 时,结晶动力学拟合曲线呈较好的线性,分析结果可以对结晶过程的变化机理进行合理地预测,在小于 200 MPa 压力环境下,等规聚丙烯的结晶生长方式仍是球晶生长模式,晶体的生长符合二维片晶生长方式,自由体积的减小是结晶速率加快的主要原因之一.

关键词 受限液体 PVT 测量技术, 压力场, 结晶行为, 结晶动力学

在高聚物的合成、加工及使用过程中,其压力-体积-温度(PVT)关系对高分子材料加工条件和性能有很大影响^[1,2].聚合物的 PVT 参数可以用来表征聚合物在注塑过程中压力、体积和温度之间的相互关系,其数学表达式为状态方程.通过 PVT 关系曲线,可以发现在注塑过程中温度和压力对聚合物比容变化的影响规律,而且利用状态方程能够获得聚合物可压缩性、体积膨胀系数等方面的信息,为高聚物加工过程中产品的收缩、翘曲、缩痕、气泡和疵点等缺陷产生的原因提供分析依据,因此 PVT 关系曲线能够为工艺参数的优化提供理论参考,是注塑制品精度控制的基础^[3,4].

对于半结晶聚合物来说,降温时的结晶过程是其内部结构变化最复杂、最不稳定的时期.比容是高聚物材料结构的一种物理属性,而且比容的变化和结晶过程紧密关联.根据状态方程可知,温度和压力是改变材料比容的两个重要因素^[5],例如,温度可以改变高分子材料分子链间的相互作用,从而影响分子链的活动性,进而影响材料内部自由体积的变化;压力通过直接改变分子链的压缩能来限制自由体积的变化,从而影响材料的结晶行为(如分子链的堆积方式、晶格结构的转变等)^[6].因此,PVT 测量技术是一种研究高分子材料结晶行为比较有效的手段.1994 年 Zoller 等^[7,8]采用自制 PVT 测量仪对多种半结晶聚合

物的等温结晶过程进行过研究,并对高压条件下 iPP 的结晶动力学进行了计算;Pantani 等^[9]研究了 iPP-EPR 在不同冷却速率下,结晶过程对 PVT 行为的影响规律,讨论了量热和密度的变化对结晶行为的不同贡献;Phillips 等^[10]研究了不同压力环境下 PET 的结晶形态和结晶动力学分析;Carrubba 等^[11]研究了在不同压力条件下快速改变冷却速率时 iPP 的结晶行为,并建立了结晶动力学模型来预测冷却速率和压力对制品密度的叠加影响关系.本文采用 PVT 实验测量技术,以等规聚丙烯为研究对象,考察了等规聚丙烯在不同压力条件下的结晶过程,研究了压力对等规聚丙烯结晶动力学的影响.

1 PVT 实验测量技术

PVT 的实验过程是在一定的压力、温度下对处于动态变化过程中的体积进行不断取值,通过 PVT 实验可以建立不同温度下比容变化与结晶过程的对应关系.该方法工作原理简单,比容测量的准确性与实验过程中压力和温度的精度控制水平关系密切.由于影响控制压力和温度精度控制水平的因素很多,导致 PVT 仪器在实验过程中实现较高的控制精度比较困难.近年来,随着 PVT 测量技术的不断进步,两种测试技术备受关注^[7].一种是柱塞技术^[12],通过活塞位移直接对试样加

* 2012-04-17 收稿,2012-06-26 修稿;国家教育部博士点基金(基金号 20094101110008)和河南省重大公益科研项目(项目编号 HNZB [2010N91])资助.

** 通讯联系人,E-mail:qianli@zzu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12099

压,具有结构设计简洁,实施过程容易控制以及实验的安全性和可操作性强等特点,但活塞与套筒密封性和摩擦力之间的矛盾、熔体对套筒的粘黏和试样各处的压力不均等因素影响着结果的测量精度.第二种是封闭液体技术^[13,14],通过抽真空装置把试样和液体传压介质封闭在样品室内,采用可压缩波纹管测量体积变化,液体传压介质通常采用不可压缩性能优良的水银.虽然试样的制备过程比较繁琐,传压介质对人体和环境有一定危险性,但该方法能够减小实验过程中产生误差.本实验采用 Zoller 等基于封闭液体技术开发的 PVT 测量设备.

2 实验部分

2.1 测量设备及原料

PVT 测量装置及抽真定制样器,美国 Gnomix 公司生产;真空泵,英国 Edwards 公司生产;电子天平,日本 Shimadzu 公司生产,精度为 1 mg;原料采用等规聚丙烯(F401),由中国石化北京燕山石油化工股份有限公司生产.

2.2 样品的制备过程

取 1.5 g 的试样放置到直径为 10 mm、高度为 15 mm 的镍杯内,然后装入试样室,用钢制连接环把试样室和可压缩波纹管拧紧密封.密封后的试样室固定在真定制样器的套筒内,用真空泵对套筒抽真空至 5 Pa 以下.打开连通试样室水银管的阀门,水银在大气压力作用下充满整个试样室.取出试样室称重后,固定在 PVT 测量仪的加热筒内.整个制备过程要保证试样室的每个部件洁净、干燥.

2.3 PVT 实验数据的测量与处理

实验采用等压模式,将试样在 250℃ 下熔化、恒温 10 min,然后在不同的压力(15, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 MPa)下以 4 K/min 进行降温结晶.采用 origin 8.0 软件分析处理结晶过程数据.

3 结果与讨论

3.1 压力对结晶过程及机理的影响

图 1 和图 2 是等规聚丙烯在不同压力环境下降温结晶过程中比容的变化曲线,图 2 中的结晶时间从 180℃ 开始计时.图 3 是结晶开始、结束时间受压力变化的影响曲线, T_{cs} 和 T_{ce} 是结晶开始和结束温度, t_{cs} 和 t_{ce} 是结晶开始和结束时间.由图 1 可知,在 15 MPa 下,等规聚丙烯的比容在 4

K/min 降温过程中不断减小,高温熔融区的比容呈线性降低,降低速度较小;当温度降至 T_{cs} 时,比容曲线出现转变,等规聚丙烯开始结晶,然后快速下降到 T_{ce} 完成结晶过程;等规聚丙烯因转变成固态后,比容以较低的速度减小,但仍呈线性变化.可见等规聚丙烯的熔态、无定形态和晶态三种状态下的比容有较大差别.由图 1 和图 2 中不同压力下的曲线变化发现,聚丙烯在低压环境下的结晶温度范围($T_{cs} \sim T_{ce}$)接近常压,但随着压力的提升,结晶温度范围整体向高温移动,而且熔体结晶的速度加快,结晶的开始时间随着压力的提高不断提前.由图 3 可以看出随着压力的增大,结晶时间不断减小.可能原因是等规聚丙烯分子链之间的空间随着压力的增大被逐步压缩,分子链间的运动越来越困难,聚合物的自由体积不断减小,使得分子链的自由焓值升高,分子链的震动能力加强,震动速度加快,使其成核能力得到增强,因此提高了聚合物的结晶温度.形成晶核后,处于高能状态下的分子链更容易排入晶格,加快了球晶的生长速度,从而缩短了聚合物的结晶时间.

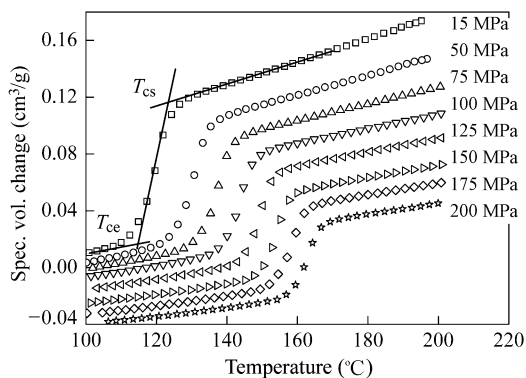


Fig. 1 Specific volume changes versus temperature

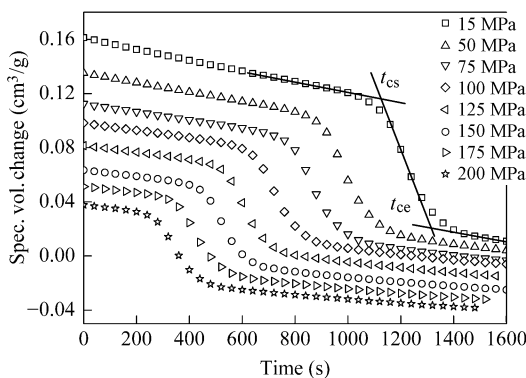


Fig. 2 Specific volume changes versus crystallization time

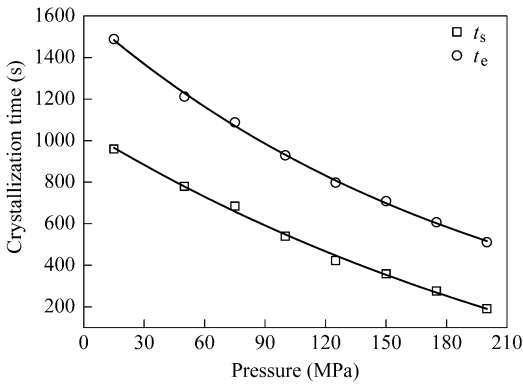


Fig. 3 Start and end time of crystallization, t_s and t_e , versus pressure

3.2 压力对结晶过程参数的影响关系拟合

图4是根据3.1节中数据计算出不同压力下的结晶开始和结束温度,利用origin 8.0,根据公式 $y = y_0 + Ae^{-x/t}$ 对数据进行非线性拟合得到的曲线,图5是采用量热法等规聚丙烯在4 K/min降温条件下结晶过程的热流曲线,公式(3)是不同压力条件下等规聚丙烯的结晶温度范围的拟合表达式.由图4可以得出,公式 $y = y_0 + Ae^{-x/t}$ 能较好的拟合结晶温度曲线.比较图4和图5可以看出,常压下采用量热法分析聚丙烯的结晶开始温度接近图4中低压下的结晶开始温度,结晶结束温度稍滞后于拟合结果,可能是两种测试方法的机理差异所致,但总体来说压力环境下预测的低压结晶温度范围比较符合量热分析试验结果.通过公式(3)建立了压力与结晶过程的函数关系,能预测一定范围内压力对结晶温度的影响规律,也为后面建立结晶动力学模型提供支持.公式(3)拟合过程如下:

结晶开始温度:

$$T_{cs}(P) = P_{cs} + A_{cs} \exp\left(\frac{-P}{t_{cs}}\right) \quad (1)$$

其中, $P_{cs} = 218.66$, $A_{cs} = -88.67$, $t_{cs} = 301.19$.
结晶结束温度:

$$T_{ce}(P) = P_{ce} + A_{ce} \exp\left(\frac{-P}{t_{ce}}\right) \quad (2)$$

其中, $P_{ce} = 183.00$, $A_{ce} = -85.78$, $t_{ce} = 206.83$.
通过拟合计算,结晶温度变化范围 $T_c(p)$ 为:

$$T_c(p) = T_{cs}(p) - T_{ce}(P) \quad (3)$$

由拟合曲线可以预测,聚丙烯结晶过程中,随着环境压力的增加,结晶温度范围有不断减小的趋势,同时结晶温度范围整体向高温移动,与上述实验结果吻合.由于压力对高聚物材料的自由能

和自由体积有很大影响,当压力达到一定值后,降温过程中自由体积减小导致分子链运动松弛和调整构象的时间增长,分子链能够以不同于低压条件结晶的方式排入晶格,为形成更致密和新型的晶体提供可能,会使上述的结晶行为及过程变得更加复杂^[15].

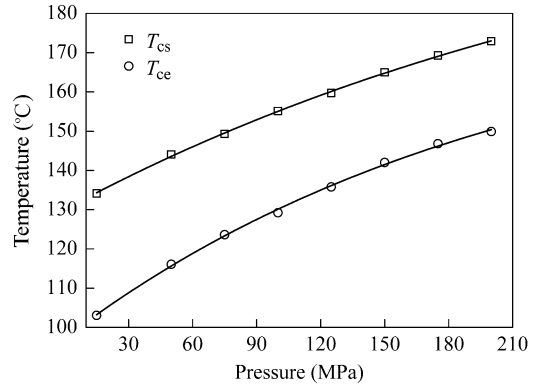


Fig. 4 T_{cs} and T_{ce} of iPP versus pressure

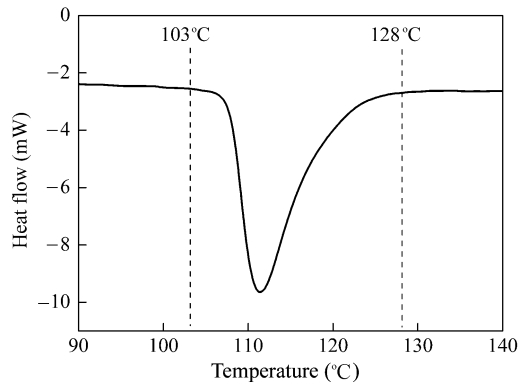


Fig. 5 DSC thermogram of crystallization for iPP

3.3 压力对结晶动力学的影响

结晶动力学研究可以从理论和实验角度来考察聚合物的结晶过程,Carrubba^[11]发现压力对制品结晶行为的影响程度随着降温速度的降低而增强,结合Jeziorny^[16]动力学分析方程,为不同压力下低速降温高聚物非等温结晶过程的描述提供了思路.在聚丙烯结晶过程中,压力的变化为熔体提供了一个特殊的结晶环境,使得分子链的构象发生变化,排列更紧密的分子链更易排入晶格,因此压力对熔体结晶速率的改变有较大贡献^[17,18].由于本文结晶过程中的冷却速率比较慢,压力场对聚丙烯结晶速率的变化有较大的影响,因此尝试改进Jeziorny法对聚丙烯压力场下的非等温结晶动力学过程进行描述.

$$1 - X(t) = \exp(-Z_t t^n) \quad (4)$$

式中 $X(t)$ 为 t 时刻的相对结晶度, Z_t 为结晶动力学速度常数, t 为结晶时间, n 为 Avrami 指数. 对式(4)两边取对数得:

$$\lg\{-\lg[1 - X(t)]\} = \lg Z_t + n \lg t \quad (5)$$

$$X(t) = \frac{v_0 - v(t)}{v_0 - v_c} \quad (6)$$

式中 v_0 为 $t = 0$ 时结晶开始的比容, $v(t)$ 为 t 结晶时刻的比容, v_c 为结晶结束时的比容.

对于非等温结晶, Z_t 需要修正:

$$\lg Z_c = \frac{\lg Z_t}{\phi} \quad (7)$$

ϕ 为结晶速率,可修正为:

$$\phi = T_c(p) \quad (8)$$

图 6 是聚丙烯冷却过程中不同压力环境下相对结晶度的变化曲线. 可以看出,压力场对聚丙烯的结晶度变化有一定影响,随着压力增大,结晶度得到快速的提高,结晶时间不断减小. 图 7 和图 8 是采用改进 Jeziorny 法处理的聚丙烯结晶动力学曲线. 由图 7 可以看出,结晶区域内,结晶初期曲线的线性并不理想,表明用 Jeziorny 法处理该阶段的非等温结晶有一定局限性. 但由图 8 可以看出,当结晶度大于 0.08 后,结晶区域的动力学曲线具有明显的线性,表明用 Jeziorny 法对等规聚丙烯主要结晶过程进行处理是合适的. 由此可以推测压力对等规聚丙烯早期的结晶过程有较大影响,使聚合物分子链成核的过程变得复杂、困难. 随着结晶过程的进行,高自由能的分子链不断排入晶格并趋于稳定,当晶体数量达到一定程度后,晶核开始连续稳定长大直至结晶完成. Jeziorny 法计算结果如表 1 所示,可以看出,压力环境下 n 值的变化幅度较小,均介于 2~3 之间,表明晶体的生长方式变化比较稳定,仍符合二维的片晶生长

方式. 压力对等规聚丙烯的结晶速度有一定影响,但与传统改变冷却速率相比,影响能力较小. Jeziorny 法能很好的预测不同降温速率下的非等温结晶速率的变化趋势^[16],但本文中压力增加对提高等规聚丙烯结晶速率的影响远小于改变过冷度对结晶过程的影响,压力增大对改变聚丙烯结晶速率的内在动力与过冷度对结晶过程的影响模式也有区别,使得压力环境下 Z_c 值变化幅度较小,但有升高的趋势.

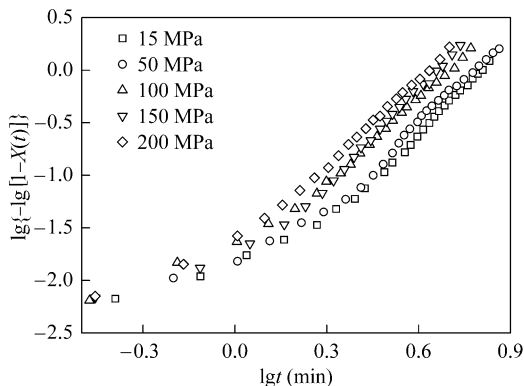


Fig. 7 Plot of $\lg\{-\lg[1 - X(t)]\}$ versus $\lg t$

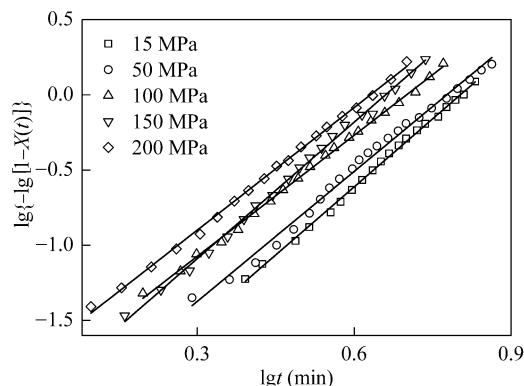


Fig. 8 Plot of $\lg\{-\lg[1 - X(t)]\}$ versus $\lg t$ ($0.08 < X(t) < 1$)

Table 1 Crystallization parameters of *i*PP calculated with Jeziorny method

Parameter	$X(t)$	P (MPa)				
		15	50	100	150	200
n	0.08 ~ 1	3.02	2.88	2.68	3.03	2.62
Z_c		0.49	0.50	0.51	0.45	0.52

4 结论

(1) 随着 PVT 测量技术的不断改进, PVT 仪不但可以测量高聚物的多种物性参数, 也能对一定压力环境下半结晶高聚物材料的结晶过程进行

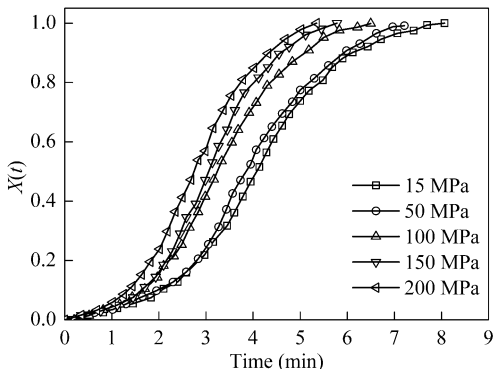


Fig. 6 $X(t)$ of *i*PP versus crystallization time

考察,为研究压力环境下高聚物的结晶行为提供更精确和可靠的实验手段和方法.

(2)压力环境对半结晶聚合物的结晶过程有一定影响,低降温速率环境下,压力的升高是结晶过程中分子链的自由能量增大的主要可能原因,

从而提高了结晶温度和结晶速率.

(3)尝试改进了 Jeziorny 法并对等规聚丙烯的结晶动力学进行考察和预测,合理解释了压力对聚合物结晶过程的影响.

REFERENCES

- 1 Zoller P J. *Polym Sci: Polym Phys Ed*, 1980, 18: 897 ~ 901
- 2 Chiu C P, Liu K A, Wei J H. *Polym Eng Sci*, 1995, 35(19): 1505 ~ 1510
- 3 Wang J(王建), Yang Weimin(杨卫民), Xie Pengcheng(谢鹏程), Ding Yumei(丁玉梅). *J Beijing Univ Chem Techn* (北京化工大学学报), 2009, 36(3): 92 ~ 96
- 4 Wang J. *Some Critical Issues for Injection Molding*, 1st ed. Croatia: In Tech Press, 2012. 3 ~ 10
- 5 Cheng M L, Sun Y M. *Polymer*, 2009, 50: 5298 ~ 5307
- 6 Utracki L A. *Polym Degrad Stabil*, 2010, 95(3): 411 ~ 421
- 7 Zoller P, Fakhreddine Y A. *Thermochim Acta*, 1994, 238: 397 ~ 415
- 8 He J, Zoller P. *J Polym Sci: Part B Polym Phys*, 1994, 32: 1049 ~ 1067
- 9 Pantani R, Titomanlio G. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81: 267 ~ 278
- 10 Phillips P J, Tseng H T. *Macromolecules*, 1994, 22: 1649 ~ 1660
- 11 Carrubba V L, Brucato V, Piccarolo S. *Polym Eng Sci*, 2000, 40: 2430 ~ 2441
- 12 Chang R Y, Chen C H, Su K S. *Polym Eng Sci*, 1996, 36(13): 1789 ~ 1795
- 13 Zoller P, Bolli P, Pahud V, Ackermann H. *Rev Sci Instrum*, 1976, 47(8): 948 ~ 952
- 14 Barlow J W. *Polym Eng Sci*, 1978, 18(3): 238 ~ 245
- 15 Scheinbeim J, Nakafuku C, Newman B A, Pae K D. *J Appl Phys*, 1979, 50(6): 4399 ~ 4405
- 16 Andrzej J. *Polymer*, 1978, 19: 1142 ~ 1144
- 17 Ying Jiru(应继儒), Xie Xiaolin(解孝林), Sun Zhaoyan(孙昭艳), Peng Shaoxian(彭少贤). *Chem J Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2009, 30(3): 422 ~ 426
- 18 La Carrubba V, Briatico-Vangosa F, Brucato V, Piccarolo S. *Polym Bull*, 2002, 49(2/3): 159 ~ 164

PVT STUDIES ON CRYSTALLIZATION BEHAVIORS OF *i*PP

Qin-xing Zhang, Qian Li, Li-xia Wang, Guo-qiang Zheng, Chang-yu Shen

(National Engineering Research Center for Advance Polymer Processing Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002)

Abstract The crystallization behaviors and crystallization kinetics of *i*PP in pressure field were investigated by confining-fluid pressure-volume-temperature (PVT) measurement technique. The absolute specific volume of the polymer can be obtained by correcting the relative volume difference with the specific volume of the confining fluid. So it was an effective method by confining-fluid pressure-volume-temperature (PVT) measurement to catch information of crystallization of semicrystalline polymers. The results revealed that molecular chain of *i*PP was introduced more easily into crystal lattice with powerful free energy of molecular chain improved by pressure field so as to improve the crystallization temperature and crystallization speed. Formula of crystallization temperature with pressure was found by means of data fitting. It was attempted to build a crystallization kinetics model by improving Jeziorny equation which can forecast the crystallization process of the *i*PP in pressure environment. The results showed that crystallization curves can be suitable for explaining some changes of the crystallization of *i*PP when crystallinity exceeded 0.08. Growth pattern of crystallization accorded with the behavior of 2-dimensional crystallites. Decrease of free volume was one of the main causes for the increase of crystallization rate.

Keywords Confining-fluid PVT measurement technique, Pressure field, Crystallization behavior, Crystallization kinetics