

# 利用 DSC-60 对聚丙烯材料等温结晶性能的研究

TA-007

**摘要:** 本文介绍利用岛津 DSC-60 和 Partial Area 软件测定样品、处理数据, 并根据 Avrami 方程, 计算结晶速率常数、Avrami 指数等参数, 从而研究聚丙烯材料的结晶性能的方法。

**关键词:** 聚丙烯 等温结晶 Avrami 方程

聚丙烯等聚合物已广泛用于纤维工业和塑料工业。而聚合物的结晶性能直接影响到材料的加工和制品的性能。DSC 是研究高分子结晶性能时常用的仪器, 本文通过使用岛津 DSC-60 对聚丙烯材料的试验, 并利用 Avrami 方程对试验数据进行分析, 得到等温结晶速率、Avrami 指数等参数, 来研究高聚物材料的结晶性能。

高聚物的等温结晶行为常采用 Avrami 方程描述。Avrami 方程可以从宏观上描述高聚物的等温结晶行为。将结晶过程中热流速率对时间积分, 可以得到 t 时刻的相对结晶度  $\alpha_t$ :

$$\alpha_t = X_c(t) / X_c(\infty) \quad (1)$$

式中:  $\alpha_t$ ----- t 时刻的相对结晶度;  
 $X_c(t)$ ----- t 时刻的绝对结晶度;  
 $X_c(\infty)$ ----- 无限长时间处的绝对结晶度

晶度

## 实验部分

### 1.1 仪器测量条件

仪器型号: DSC-60

软件: Partial Area

升温程序: 以 80 °C /min 速率, 从常温升温至 230 °C, 保持 10 分钟, 再以 99 °C /min 速率快速降温至等温结晶温度, 恒温至结晶峰完成。

坩锅: 普通铝坩锅

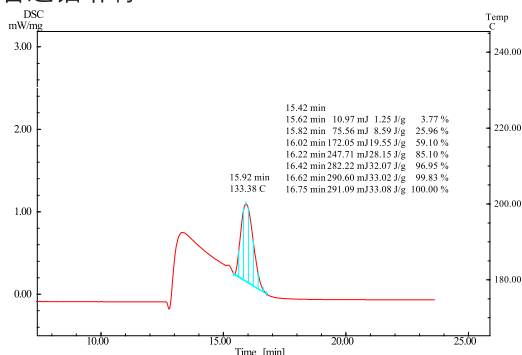


图1 PP 材料 130 °C 等温结晶曲线

利用 Avrami 方程可得:

$$\alpha_t = X_c(t) / X_c(\infty) = 1 - \exp(-k(T) \cdot t^n) \quad (2)$$

式中:  $k(T)$ ----- 温度 T 时的结晶速率常数;

$n$ ----- Avrami 指数, 与成核机理和晶体的生长方式有关。式 (2) 还可以表示为:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha_t)] = n \ln t + \ln k(T) \quad (3)$$

将  $\ln[-\ln(1 - \alpha_t)]$  对  $\ln t$  作图, 所得直线的斜率为  $n$ , 截距为  $\ln k(T)$ 。如果令式 (2) 的  $\alpha_t = 0.5$ , 可以得到半结晶时间  $t_{1/2}$ :

$$t_{1/2} = |\ln 2 / k(T)|^{1/2} \quad (4)$$

通常半结晶时间  $t_{1/2}$  的倒数作为结晶速率  $v$ 。

### 1.2 测定数据

图1-图3是 PP 材料在 130 °C、135 °C、140 °C 下做的等温结晶 DSC 试验数据。PP 材料在升温到熔点之上后, 快速降温至熔点以下, 保持恒温, 使其结晶。利用岛津的 Partial Area 软件, 把等温结晶放热峰以一定的时间间隔积分, 并自动计算出每一时刻的相对结晶度

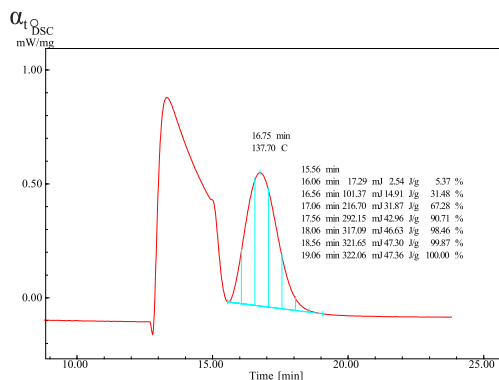


图2 PP 材料 135 °C 等温结晶曲线

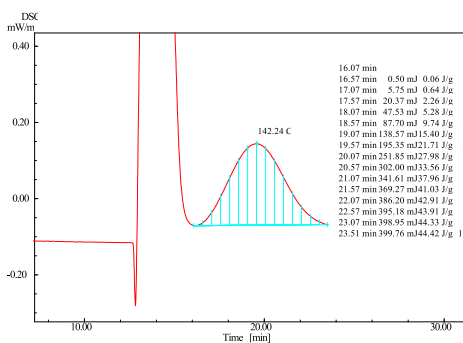


图3 PP材料 140°C等温结晶曲线

将  $\ln[-\ln(1-\alpha_t)]$  对  $\ln t$  作图，得到图 4 所示的直线，并得到结晶速率常数  $K(t)$  和 Avrami 指数  $n$ 。

表1 PP材料等温结晶中半结晶期和结晶速率

|    | 等温结晶温度 /C | 半结晶期 /min      | 结晶速率 /min-1 |
|----|-----------|----------------|-------------|
| PP | 130       | $t_{1/2}=0.78$ | $v=1.28$    |
|    | 135       | $t_{1/2}=1.30$ | $v=0.77$    |
|    | 140       | $t_{1/2}=2.24$ | $v=0.45$    |

表2 PP材料等温结晶速率常数和 Avrami 方程指数值

| 等温结晶温度      | PP    |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|
|             | 130C  | 135C  | 140C  |
| Avrami方程指数值 | 2.8   | 2.7   | 3.1   |
| 结晶速率常数      | 3.686 | 0.365 | 0.013 |

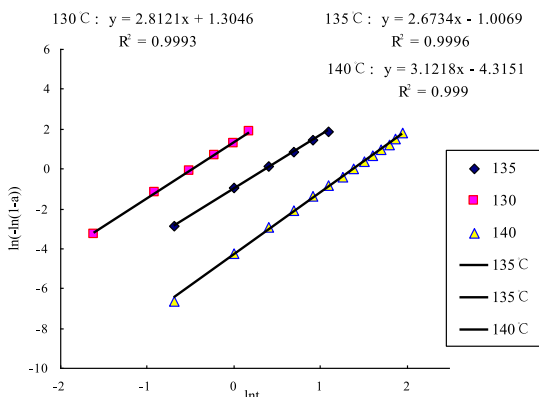


图 4. 130°C、135°C、140°C 的 Avrami 作图

## 结论

高分子的链结构越简单、对称性越高、链的立体规整性越好、取代基的空间位阻越小、链的柔顺性越大，则结晶速率越大。一般说来，结晶温度越低，结晶速率越大。

图 4 是 PP 在 130°C、135°C、140°C 的等温结晶曲线。根据图 4 数据计算的半结晶期及结晶速度如表 1。

从表 1 可见，随着结晶温度的升高，半结晶期显著增加，而结晶速率明显下降；这是由于温度越低，体系粘度相对越高，结晶开始的早，结晶过程也加快；相反，结晶温度越高，结晶开始就越慢，特别是结晶温度接近熔点时，链段的微布朗运动加剧，不利于链段聚集成核，因此难于结晶。

从图 4 可见，Avrami 作图的线性较好。这说明此聚丙烯材料的结晶过程比较适合用 Avrami 方程来表征。表 2 是根据图 4 曲线中数据所得的 PP 材料的 Avrami 指数和等温结晶速率常数。Avrami 指数与晶核生成和晶体生长过程以及晶体形态有关。而结晶速率常数随着等温结晶温度的升高，发生了大幅度的下降。这表明在较高温度下，链段的热运动加剧，不利于大分子链段的规整堆砌。