

乙烯含量对抗冲丙烯共聚物等温结晶行为的影响*

王 重^{1,2} 王良诗¹ 郭梅芳¹ 盛建方¹ 黄红红¹ 殷旭红¹ 魏 东¹
徐 焕¹ 罗航宇¹ 宋文波¹ 吴红枚¹ 乔金^{1**}

(¹ 中国石化北京化工研究院 北京 100013) (² 沈阳化工学院 沈阳 110142)

摘 要 利用 DSC 研究了乙烯含量不同的 4 种抗冲丙烯共聚物的等温结晶动力学. 结果表明 4 种样品在考察的温度范围内 (126 ~ 130 °C) 的等温结晶动力学完全符合 Avrami 方程, 并得到了不同结晶温度下 Avrami 方程的结晶动力学参数 k , n 和 $t_{1/2}$. 随着样品中乙烯含量的增加, Avrami 指数 (n) 随温度变化不大, 样品的结晶过程可能属于三维扩散控制的成核增长. 4 种样品的结晶活化能 E 在 279.5 ~ 343.1 kJ/mol 范围内, 且随乙烯含量增加, 结晶活化能增大, 充分说明样品中的乙烯含量是影响其结晶活化能的主要因素. 结晶分级分析测试结果显示, 随着乙烯含量的增加, 聚丙烯均聚物部分链结构规整性提高, 结构规整、可结晶的长序列含量在减少, 可见乙烯含量的变化规律直接决定上述参数的变化规律.

关键词 抗冲共聚聚丙烯, 等温结晶, DSC

聚丙烯 (PP) 质轻、价廉, 具有良好的加工性能, 应用广泛. 催化剂和新工艺的开发进一步扩大了其应用领域.

PP 的很多应用领域要求它应具有良好的韧性. 均聚 PP 在低温下的抗冲击性能较差. 采用与弹性体 (如 EPR^[1-5] 和 EPDM^[6-10]) 共混或与一定量乙烯共聚的方法, 可以改善聚丙烯的低温韧性^[11]. 最经济的制法是在反应器中, 首先用等规立构催化剂将丙烯聚合成聚丙烯均聚物, 然后, 使用同样的催化剂使乙烯和丙烯共聚, 最终得到的产品是乙丙共聚物 (EPR) 分散在 PP 基体中的多相体系^[12-15]. 本文用 DSC 分析方法, 研究了抗冲丙烯共聚物的等温结晶动力学, 得到了相应的结晶动力学参数.

1 实验部分

1.1 主要原料

WZ-1、WZ-2、WZ-3、WZ-4 抗冲丙烯共聚物, 中国石化北京化工研究院环管中试产品, 其 MFR 见表 1. 抗氧化剂, 1010、168, 工业级, 瑞士汽巴精细公司; 硬脂酸钙, 工业级, 石家庄赛特化学品有限公司.

1.2 仪器和设备

高速混合机 (北京华新塑料机械有限公司), 双螺杆挤出机 (德国 Werner & Pfleiderer), DSC 7

Table 1 The typical property of four kinds of impact propylene copolymer

Typical property	Standard test methods	WZ-1	WZ-2	WZ-3	WZ-4
MFR	ASTM	5.7	6.8	3.0	3.5
[g · (10 min) ⁻¹]		D1238-01			

差热分析仪 (美国 Perkin Elmer), Alliance GPCV 2000 凝胶渗透色谱仪 (美国 Waters), Magna-IR 760 红外光谱仪 (美国 Nicolet), Crystallization analysis fractionation 200 结晶分级分析仪 (西班牙 Polymer Characterization S. A.)

1.3 抗冲丙烯共聚物造粒工艺

先将抗冲丙烯共聚物和一定含量的抗氧化剂及硬脂酸钙高速共混, 然后在双螺杆挤出机中进行熔融共混, 各段温度设定为 190 °C, 215 °C, 220 °C, 220 °C, 215 °C.

1.4 抗冲丙烯共聚物分子量及乙烯含量的测试方法

用美国 Waters Alliance GPCV 2000 凝胶渗透色谱仪测试分子量, 溶剂是 1, 2, 4-三氯苯, 样品浓度为 1 mg/mL, 溶液流速为 1.10 mL/min; 采用 NMR 得到的工作曲线用 IR 法测定乙烯含量.

1.5 DSC 测试方法

用 Perkin Elmer 公司 DSC 7 差热分析仪研究抗冲丙烯共聚物的等温结晶行为, 样品的质量为 5 mg 左右, 气氛为氮气, 气流量为 50 mL/min. 将试

*2004-07-15 收稿, 2004-11-23 修稿; 国家“973”计划项目 (项目号 G1999064808) 资助; ** 通讯联系人, E-mail: jqiao@brici.ac.cn

样快速升温至 200 ,恒温 5 min 以消除热历史,然后快速降温至一定温度结晶,记录放热变化,结晶温度分别为 126、127、128、129、130;结晶完成后降温至 50,再以 10 K/min 升温至 200,记录过程的吸热变化,测其熔点;结晶度按式 $X_c = \frac{H_m}{H_m^0} \times 100\%$ ($H_m^0 = 187.7 \text{ J/g}^{[11]}$) 求算。

1.6 Crystaf 测试方法

用 Polymer Ch. A. R. 公司 Crystaf 200 结晶分级分析仪研究 4 种抗冲丙烯共聚物结晶分级。

Table 2 Molecular weight and molecular weight distribution of four kinds of impact propylene copolymer

Sample	M_n	M_w	M_p	M_z	M_{z+1}	M_v	M_w/M_n	w(E) (%)
WZ-1	47 300	404 000	137 300	2 634 400	8 627 000	304 700	8.54	15.01
WZ-2	42 400	413 700	116 100	1 969 200	4 068 900	314 700	9.76	16.19
WZ-3	50 700	472 900	112 100	2 040 100	3 923 100	362 200	9.33	21.23
WZ-4	62 900	380 500	145 600	1 345 100	2 504 000	305 800	6.05	19.33

2.1 结晶温度对等温结晶 DSC 曲线的影响

图 1 是 WZ-1 样品在不同温度时的等温结晶的 DSC 曲线,图中曲线表明,随着结晶温度的提高,WZ-1 样品的结晶峰明显变宽,并且放热峰的位置向右移动,表明结晶温度越高,结晶所需要的时间就越长,结晶速率下降,这是由于在较高结晶温度下,抗冲丙烯共聚物中 PP 大分子链容易运动,分子链被固定而形成晶体的时间就会延长(WZ-2、WZ-3、WZ-4 三种样品在不同温度时的等温结晶的 DSC 曲线与 WZ-1 类似,解释相同,故省略)。图 2 是 WZ-1 样品在不同温度等温结晶相对结晶度随结晶时间的变化曲线,由图可以看出,WZ-1 样品在不同温度等温结晶时相对结晶度都随结晶时间的延长而增加(WZ-2、WZ-3、WZ-4 3 种样品在不同温度等温结晶相对结晶度随结晶时间的变化曲线也与 WZ-1 类似,图中没有显示)。

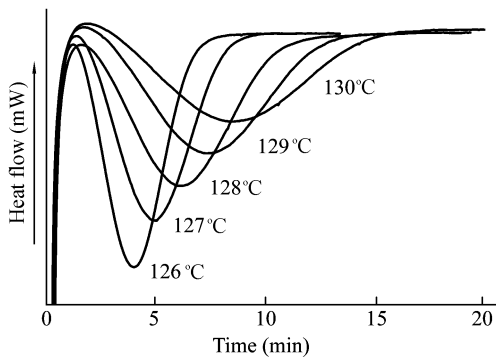


Fig. 1 DSC thermograms of isothermal crystallization of WZ-1

2 结果与讨论

表 2 为 4 种抗冲丙烯共聚物分子量及其分布和乙烯含量的测试结果。

从表 2 可以看出,4 种样品分子量(数均)的大小顺序为 WZ-2 < WZ-1 < WZ-3 < WZ-4,而重均分子量 M_w 是相近的,多分散性的大小顺序为 WZ-4 < WZ-1 < WZ-3 < WZ-2;4 种抗冲丙烯共聚物样品中乙烯含量大小顺序为 WZ-1 < WZ-2 < WZ-4 < WZ-3。

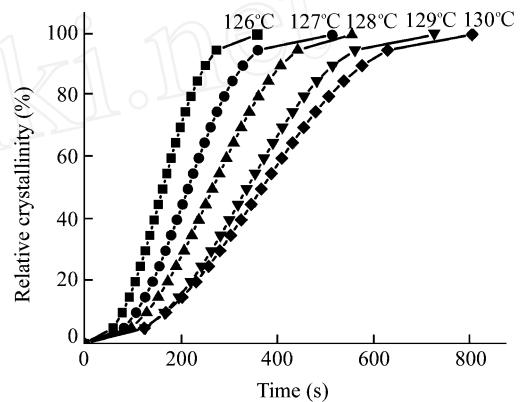


Fig. 2 Relative crystallinity versus crystallization time of WZ-1 crystallized at different temperatures

从不同温度时的等温结晶及吸热变化的 DSC 曲线得到的熔点、熔融焓、结晶焓、结晶度列于表 3。在相同温度条件下,结晶度大小顺序基本为 WZ-3 < WZ-4 < WZ-2 < WZ-1,与样品中的乙烯含量大小顺序相反,体现了乙烯单元存在对 iPP 结晶能力的影响,且乙烯含量越大,这种影响就越显著,可以从 WZ-1、WZ-2 (两者乙烯含量相近)和 WZ-3、WZ-4 (两者乙烯含量相近)两组结晶度的对比更加明显地看出,因为两组的乙烯含量相差很大,结晶度也相差很大。

2.2 等温结晶动力学的探讨

高聚物的等温结晶行为常常采用 Avrami 方程^[16,17]来描述,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:

Table 3 T_c 、 T_m 、 X_c 、 H_m of samples from DSC

Sample (w(E) (%))	T_c ()	T_m ()	H_m (J/g)	H_c (J/g)	X_c (%)	
WZ-1	126	164.8	78.2	- 67.0	41.7	
	15.01	127	165.0	77.7	- 71.6	41.4
	128	165.7	78.0	- 67.3	41.6	
	129	166.3	77.2	- 73.7	41.2	
	130	167.2	78.6	- 68.1	41.9	
WZ-2	126	165.2	79.8	- 65.9	42.5	
	16.19	127	165.7	77.1	- 67.6	41.1
	128	165.7	75.8	- 68.5	40.4	
	129	165.9	77.7	- 66.4	41.4	
	130	166.7	77.1	- 69.8	41.1	
WZ-3	126	164.8	60.2	- 54.4	30.1	
	21.23	127	165.3	63.3	- 55.7	33.7
	128	164.8	63.6	- 56.9	33.9	
	129	166.5	65.4	- 58.5	34.8	
	130	166.2	65.0	- 59.0	34.6	
WZ-4	126	164.0	63.5	- 56.8	33.8	
	19.33	127	165.2	65.6	- 60.3	34.9
	128	165.2	67.7	- 52.5	36.1	
	129	165.5	69.5	- 62.0	37.1	
	130	165.7	67.9	- 60.7	36.2	

$$X_{r(t)} = X_c(t)/X_c(\infty) = \int_0^t \frac{dH(t)}{dt} dt / \int_0^\infty \frac{dH(t)}{dt} dt \quad (1)$$

式中 $X_{r(t)}$ 为 t 时刻的相对结晶度; $X_c(t)$ 为 t 时刻的绝对结晶度; $X_c(\infty)$ 为无限长时间处的绝对结晶度, 利用 Avrami 方程可得:

$$\ln[-\ln(1 - X_{r(t)})] = n \ln t + \ln k(T) \quad (2)$$

式中 $k(T)$ 为温度 T 时的结晶速率常数; n 为 Avrami 指数, 与成核机理和晶体的增长方式有关. 将 $\ln[-\ln(1 - X_{r(t)})]$ 对 $\ln t$ 作图, 所得直线斜率为 n , 截距为 $k(T)$. 如果令式(2)的 $X_{r(t)} = 0.5$, 可以得到半结晶时间:

$$t_{1/2} = [\ln 2 / \ln k(T)]^{1/n} \quad (3)$$

半结晶时间可以用来表征结晶速率的快慢.

图 3 为 WZ-1 在不同温度下的 $\ln[-\ln(1 - X_{r(t)})]$ 与 $\ln t$ 的关系图(WZ-2、WZ-3、WZ-4 3 种样品在不同温度下的 $\ln[-\ln(1 - X_{r(t)})]$ 与 $\ln t$ 的关系图与 WZ-1 类似, 现已省略 3 图), 为了考查图中 $\ln[-\ln(1 - X_{r(t)})]$ 与 $\ln t$ 的关系是否符合 Avrami 方程, 我们将不同温度下 $\ln[-\ln(1 - X_{r(t)})]$ 与 $\ln t$ 回归方程以及相关系数列在表 4. 由表 3 可见, 相关系数都大于 0.999, 说明 4 种抗冲丙烯共聚物在不同温度下的 $\ln[-\ln(1 - X_{r(t)})]$ 与 $\ln t$ 的关系完全符合 Avrami 方程, 表明用 Avrami 方程处理抗冲

丙烯共聚物的等温结晶是可行的.

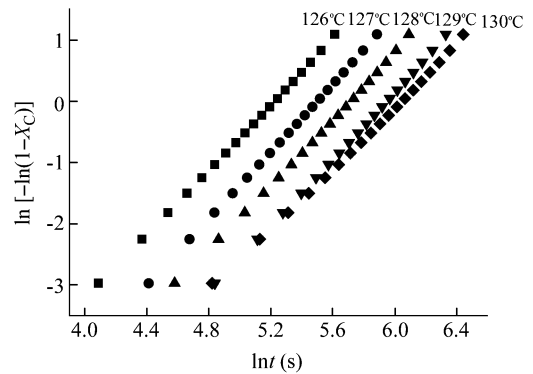


Fig. 3 Isothermal crystallizing DSC curves of WZ-1

Table 4 Regression equation of $\ln[-\ln(1 - X_c)]$ verses $\ln t$ (s) for isothermal crystallization Avrami equation

Sample	T ()	Regression equation	Correl coeff
WZ-1	126	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -13.8716 + 2.6569 \ln t$	0.999
	127	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -15.1218 + 2.7502 \ln t$	0.999
	128	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -15.2798 + 2.6751 \ln t$	0.999
	129	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -16.1687 + 2.7186 \ln t$	0.999
	130	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -15.0830 + 2.4967 \ln t$	0.999
WZ-2	126	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -13.7528 + 2.6945 \ln t$	0.999
	127	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -14.9677 + 2.7640 \ln t$	0.999
	128	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -14.7761 + 2.6471 \ln t$	0.999
	129	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -16.0059 + 2.7421 \ln t$	0.999
	130	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -16.3293 + 2.6812 \ln t$	0.999
WZ-3	126	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -14.0767 + 2.7845 \ln t$	0.999
	127	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -14.0246 + 2.6705 \ln t$	0.999
	128	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -15.0761 + 2.6774 \ln t$	0.999
	129	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -15.8418 + 2.7370 \ln t$	0.999
	130	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -16.6309 + 2.7398 \ln t$	0.999
WZ-4	126	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -13.9682 + 2.7066 \ln t$	0.999
	127	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -14.9148 + 2.7811 \ln t$	0.999
	128	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -15.0535 + 2.6778 \ln t$	0.999
	129	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -16.7385 + 2.8151 \ln t$	0.999
	130	$\ln[-\ln(1 - X_c)] = -16.3555 + 2.6710 \ln t$	0.999

为了更好地研究抗冲丙烯共聚物的等温结晶行为, 根据(2)式可以从 $\ln[-\ln(1 - X_{r(t)})]$ 与 $\ln t$ 的关系图中获得各种结晶温度时 k 和 n 值. 根据式(3)求出相应的 $t_{1/2}$. 现将求得的 4 种样品 k 、 n 和相应 $t_{1/2}$ 列于表 5 中. 从表中可以看出, 随着结晶温度的提高, 同一样品的结晶速率常数 k 基本上是逐渐减少的, $t_{1/2}$ 是逐渐增大的, 说明在实验温度范围内, 样品的结晶是以成核控制为主的.

4 种样品的 $t_{1/2}$ 均随温度的提高而增大, 说明随结晶温度的提高, 4 种样品的结晶速率均下降, $t_{1/2}$ 随结晶温度升高而增加, 说明结晶温度提高, 晶体的成核和生长速率都在下降, 这是因为高温

下,分子链的运动能力提高而难于被固定,导致结晶时间延长.

Table 5 The various parameters of samples from DSC isothermal crystallization Avrami equation

Sample	$T(^{\circ}\text{C})$	$k(\text{s}^{-n})$	n	$t_{1/2}(\text{s})$
WZ-1	126	9.46×10^{-7}	2.66	161.26
	127	2.71×10^{-7}	2.75	213.83
	128	2.31×10^{-7}	2.68	263.70
	129	9.51×10^{-8}	2.72	334.47
	130	2.82×10^{-7}	2.50	363.00
WZ-2	126	1.07×10^{-6}	2.70	143.74
	127	3.16×10^{-7}	2.76	196.89
	128	3.83×10^{-7}	2.65	231.26
	129	1.12×10^{-7}	2.74	299.90
	130	8.10×10^{-8}	2.68	385.14
WZ-3	126	7.70×10^{-7}	2.78	137.52
	127	3.16×10^{-7}	2.67	166.41
	128	2.84×10^{-7}	2.68	243.22
	129	1.32×10^{-7}	2.74	285.46
	130	5.99×10^{-8}	2.74	378.55
WZ-4	126	8.58×10^{-7}	2.71	152.23
	127	3.33×10^{-7}	2.78	187.00
	128	2.90×10^{-7}	2.68	240.98
	129	5.38×10^{-8}	2.82	335.55
	130	7.89×10^{-8}	2.67	397.88

2.3 乙烯含量对等温结晶活化能的影响

结晶活化能的求算,Arrhenius 方程见(4)式:

$$K(T)^{1/n} = k_0 \exp[-E/(RT_c)] \quad (4)$$

式中 E 为结晶活化能, $K(T)$ 、 n 含义同(2)式, k_0 为常数, T_c 为结晶温度,将(4)式两边取对数得到(5)式,

$$\ln K(T)/n = \ln k_0 - E/(RT_c) \quad (5)$$

将 $\ln K(T)/n$ 对 $1/T_c$ 作图得一直线,直线的斜率为 $-E$,通过该斜率值求出结晶活化能 E .由图 4,得到的 4 种样品的结晶活化能列于表 6.

Table 6 The E values of four kinds of impact propylene copolymer samples from Arrhenius equation

Sample	WZ-1	WZ-2	WZ-3	WZ-4
$E(\text{kJ/mol})$	279.5	320.2	343.1	335.4
Correl. coeff.	0.989	0.997	0.994	0.996
$w(E)(\%)$	15.01	16.19	21.23	19.33

从表 6 可以看出,4 种样品的结晶活化能 E 在 279.5 ~ 343.1 kJ/mol 范围内.它们的大小顺序为 $WZ-1 < WZ-2 < WZ-4 < WZ-3$,该顺序与样品中乙烯含量大小顺序一致,而与样品的分子量关系不大,充分说明样品中的乙烯含量是影响其结晶活化能的主要因素.

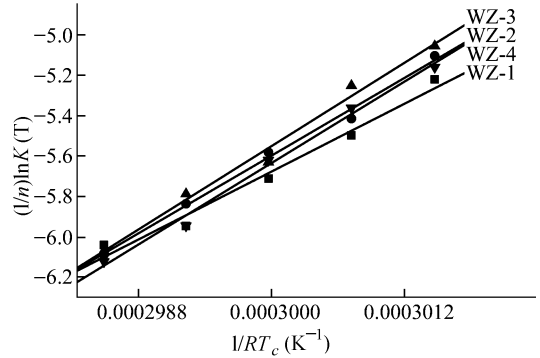


Fig. 4 $(1/n) \ln K$ versus $1/(RT_c)$ for Avrami parameter K obtained from isothermal crystallization of WZ-1, WZ-2, WZ-3, WZ-4

2.4 Crystaf 考察乙烯含量对抗冲共聚聚丙烯结晶行为的影响

TREF (Temperature rising elution fractionation) 是一种根据结晶能力将结晶性聚合物进行分级一种分离技术,主要用于把复杂混合物分成不连续的级分,这些级分可以单独的表征,因此可以鉴定复杂混合物中的单独成分^[18].这种方法会使人们了解复杂混合物中的每一种成分所处的位置及其作用,该技术在抗冲丙烯共聚物表征中的应用,有助于更好的理解抗冲共聚物的微观结构、聚合机理及催化剂的性质,缺点是时间很长,费用高. Crystaf 是西班牙 Polymer characterization S. A. 公司发展的一种新方法,先将聚烯烃完全溶解,然后程序降温,聚烯烃结晶析出,将聚烯烃溶液过滤取样,通过波长为 315 μm 红外检测仪测定聚烯烃溶液的浓度,进而得到结晶的聚丙烯的比例.耗时少,同时可以测量多个样品.有报道^[19]认为 Crystaf 得到的结果与 TREF 结果相同.

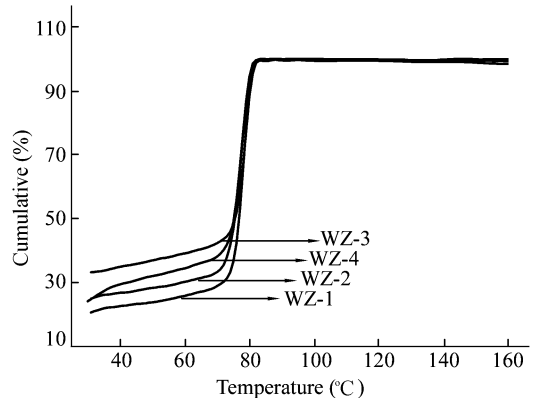


Fig. 5 Cumulative fraction as a function of temperature obtained from CRYSTAF of WZ-1, WZ-2, WZ-3, WZ-4

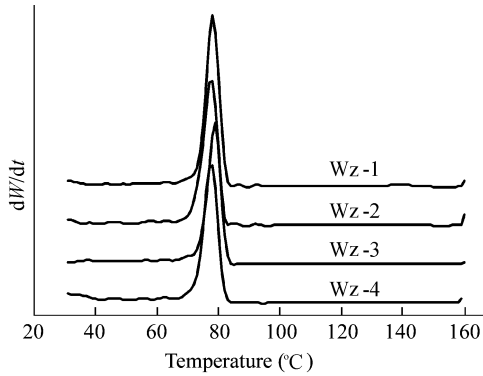


Fig. 6 dW/dt as a function of temperature obtained from CRYSTAF of WZ1, WZ2, WZ3, WZ4

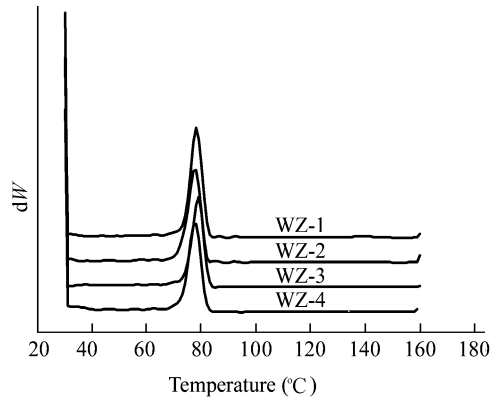


Fig. 7 Mass distribution as a function of temperature obtained from Crystaf of WZ1, WZ2, WZ3, WZ4

Table 7 Results obtained from CRYSTAF

Sample	T_w (°C)	T_n (°C)	R	Crystallization fraction		Hi/Mi
				Mi (%)	Hi (%)	
				65	> 65	
WZ-1	69.88	62.68	11.49	27.1	72.9	2.69
WZ-2	67.73	59.98	12.91	31.4	68.6	2.18
WZ-3	65.86	56.59	16.39	40.6	59.4	1.46
WZ-4	66.00	57.81	14.16	36.2	63.8	1.76

Weight average temperature: $T_n = \frac{\sum c_i T_i}{\sum c_i}$; Number average temperature: $T_n = \frac{\sum c_i / T_i}{\sum c_i / T_i}$; Dispersion parameters: $R = 100 \times (T_w / T_n - 1)$

图 5、6、7 分别是 4 种样品的累积质量、 dW/dt 、

dW 随温度 T 变化的 Crystaf 结晶分级图和结晶温度分布图,表 7 是 Crystaf 测试结果得到的相应数据.从结晶分级图和结晶温度分布图可以看出,随着乙烯含量的增加,重均结晶温度 (T_w) 和数均结晶温度 T_n 逐渐降低;高等规部分 Hi (结晶温度高于 65 °C) 与中(低)等等规部分 Mi (结晶温度低于 65 °C) 之比 (Hi/Mi) 也明显减少,同时分散指数 R 值增大,这表明 4 种样品随乙烯含量的增加,聚丙烯均聚物部分链结构规整性高,结构规整、可结晶的长序列含量在减少,可见乙烯含量的变化规律直接决定上述参数的变化规律.

REFERENCES

- 1 Yang D C, Zhang B L, Yang Y K, Fang Z, Sun G F. *Polym Eng Sci*, 1984, 24: 612 ~ 617
- 2 Jang B Z, Uhlmann D R, Vander Sands J B. *J Appl Polym Sci*, 1985, 30: 2485 ~ 2504
- 3 Van Gsbergen J G M, Heben W F L M, Meiger H E H. *Polymer*, 1991, 31: 1539 ~ 1544
- 4 Choudhary V, Varma H S, Varma I K. *Polymer*, 1991, 32: 2541 ~ 2545
- 5 D Orazio L, Mancarella C, Martuscelli E, Sicotti G. *Polymer*, 1993, 34: 3671 ~ 3681
- 6 Chiang W Y, Yang W D, Pukanszky Bela. *Polym Eng Sci*, 1992, 32: 641 ~ 648
- 7 D Orazio L, Mancarella C, Martuscelli E. *Polymer*, 1991, 32: 1186 ~ 1194
- 8 Prentici P, Williams J G. *Plastics Rubber Proc Appl*, 1982, 2: 27 ~ 32
- 9 Sun Z H, Yu F S, Qi Y C. *Polym Acad*, 1991, (2): 142 ~ 146
- 10 Bartzak Z, Galeski A, Martuscelli E, Janik H. *Polymer*, 1985, 26: 1843 ~ 1848
- 11 Ven Ser Van der. *Polypropylene and Other Polyolefins*. New York: Els Sci Pub, 1990. 134
- 12 Mirabella Jr F M. *Polymer*, 1993, 34(8): 1729 ~ 1735
- 13 Moore Jr E O. *Polypropylene Handbook*. Munich: Hanser Publishers, 1996, 92
- 14 Sano H, Usami T, Nakagawa H. *Polymer*, 1986, 27(10): 1497 ~ 1504
- 15 Usami T, Gotoh Y, Umemoto H, Takayama S. *J Appl Polym Sci: Appl Polym Symp*, 1993, 52: 145 ~ 158
- 16 Avrami M. *J Chem Phys*, 1939, 7: 1103 ~ 1112
- 17 Avrami M. *J Chem Phys*, 1940, 8: 212 ~ 224
- 18 Wild L, Ryle T R, Knobloch D C, Peat I R. *J Polym Sci Polym Phys Edn*, 1982, 20: 441 ~ 455
- 19 Mombabal B. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 52: 491 ~ 499

THE EFFECT OF ETHYLENE CONTENT ON THE ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF IMPACT PROPYLENE COPOLYMER

WANG Zhong^{1,2}, WANG Liangshi¹, GUO Meifang¹, SHENG Jianfang¹, HUANG Honghong¹, YIN Xuhong¹,
WEI Dong¹, XU Huan¹, LUO Hangyu¹, SONG Wenbo¹, WU Hongmei¹, QIAO Jinliang¹

(¹ Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 100013)

(² Shenyang College of Chemical Technology, Shenyang 110021)

Abstract The isothermal crystallization kinetics for four impact propylene copolymers with different ethylene contents at different crystallization temperatures were investigated by employing differential scanning calorimetry (DSC). The results indicated that the kinetics of isothermal crystallization for all the samples was fitted quite well by the Avrami equation within the selected crystallization temperature range (126 ~ 130 °C). With the increase of ethylene content in impact propylene copolymers, the Avrami exponent (n) did not vary significantly with temperature. The crystallization of impact propylene copolymer may involve heterogeneous nucleation with the controlled 3-dimensional diffusion. Crystallization activation energy (E) of four impact propylene copolymers ranged from about 279.5 to around 343.1 kJ/mol. As the ethylene content increased, the crystallization activation energy increased. The results clearly indicate the significant influence of the ethylene content on the crystallization activation energy. The results of CRYSTAF test showed, along with the increment of the ethylene content, an increase in the tacticity of propylene homopolymers and decreases in the isotacticity, long crystallizable sequence content.

Key words Impact copolymer polypropylene, Isothermal crystallization, DSC