

GMA/苯乙烯多组分单体接枝聚丙烯结晶行为研究*

张景春 谢续明** 柯 华

(清华大学化工系高分子研究所 材料科学与工程研究院 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 使用差示扫描量热计(DSC)研究了甲基丙烯酸缩水甘油酯/苯乙烯(GMA/St)多单体熔融接枝聚丙烯[PP-*g*-(GMA-co-St)]的等温和非等温结晶行为,用偏光显微镜观察了结晶的形态,并利用 Avrami 方程对其结晶动力学进行了分析.研究发现接枝聚丙烯的结晶模式与 PP 相似,属于异相成核控制的球晶三维生长;但接枝聚丙烯的结晶温度(T_c)显著提高,幅度高达 16~19℃,总结晶速率与纯 PP 相比明显加快.接枝聚丙烯上 GMA-co-St 支链的存在,降低了成核界面自由能,促进了聚丙烯结晶的异相成核.在接枝率不太高的情况下,随着接枝率的提高,接枝聚丙烯的结晶温度升高,总结晶速率加快.在高接枝率范围内,随着接枝率的提高,接枝 PP 的 T_c 不再升高,且由于接枝链的增长严重阻碍了球晶生长,导致接枝 PP 的总结晶速率反而随接枝率的升高而下降.

关键词 聚丙烯,多单体熔融接枝,甲基丙烯酸缩水甘油酯,结晶,Avrami

聚丙烯是五大通用塑料之一,有广泛的用途.近年来,对大品种塑料的需求以聚丙烯的年增长率最高,它正被人们研究和开发以便在某些领域替代价格昂贵的工程塑料.但由于聚丙烯属于非极性聚合物,使得它同大多数高聚物的相容性较差;不易润湿,粘合、印刷及涂覆的性能差,这些缺点严重限制了聚丙烯的应用.为此,聚丙烯的高极性化研究一直是高分子学术界研究的一个重要课题.传统的通过熔融接枝极性单体,提高聚丙烯极性的方法由于接枝率低,且接枝过程中聚丙烯降解严重,因此无法获得性能优良、极性较高的聚丙烯极性材料.

Hu 及陈年欢等^[1-4]的研究发现,在甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)或马来酸酐(MAH)接枝 PP 体系中添加少量的 St 作为第二单体共同接枝,能够有效地抑制 PP 的降解,同时接枝单体的接枝率大幅度提高.陈年欢等^[5-7]的研究进一步表明,在 GMA 熔融接枝 PP 的体系中添加少量的 St 单体共同接枝,所得到的接枝物不仅极性高,还保持了 PP 良好的力学性能,具有广泛的应用前景.

Cho^[8]等研究了聚丙烯和马来酸酐接枝聚丙烯共混物的结晶和熔融行为.余坚等^[9,10]对聚丙烯固相法接枝马来酸酐的等温和非等温结晶过程进行了研究,发现 PP 接枝 MAH 后结晶模式并没

有发生改变,但结晶速度提高;在非等温结晶过程中 PP-*g*-MAH 的结晶温度比 PP 下降了 1℃左右,ZHANG 等^[11]研究了乙丙共聚物接枝 GMA 的结晶行为,发现 GMA 接枝链可以起到 PP 成核剂的作用,提高 PP 链段的结晶温度.YIN 等^[12]对 PP-*g*-GMA 的等温结晶过程进行了研究,发现 PP-*g*-GMA 中有效晶核密度是 PP 的 10^2 到 10^3 倍,结晶速度明显提高.

我们采用多组分单体熔融接枝的方法获得了具有极高 GMA 接枝率的 PP-*g*-(GMA-co-St).本文使用差示扫描量热计(DSC)研究这种具有极高 GMA 接枝率的接枝聚丙烯的等温和非等温结晶过程,通过偏光显微镜观察其结晶形态,运用 Avrami 方程研究其结晶动力学.还将研究在高接枝率范围内,接枝率对于接枝聚丙烯结晶行为的影响.并从分子链结构和结晶动力学的角度对有关影响因素进行讨论.

1 实验

1.1 原料

聚丙烯为微孔型,韩国 DAELIM 工业公司制造.接枝聚丙烯(*g*PP)采用 GMA/St 多组分单体熔融接枝的方法,由微孔 PP 自制^[13].

* 2001-03-12 收稿,2001-05-17 修稿;华南理工大学聚合物成型装备国家工程研究中心科学与技术基金资助项目(基金号 99-001);

** 通讯联系人

1.2 分离提纯

将 1 g 接枝聚丙烯放入三颈瓶,加入 60 mL 二甲苯加热回流至样品全部溶解,然后加入过量丙酮,未反应的单体及其自聚物以及 GMA 和 St 的共聚物仍溶于溶液,而 PP 及接枝物沉淀下来,沉淀物经抽滤后真空烘干。

1.3 接枝率测定

接枝聚丙烯上 GMA 和 St 的接枝率用 FTIR (Nicolet 560 测定)。由接枝聚丙烯红外谱图上的三个特征基团(PP 骨架:2723 cm^{-1} , GMA 环氧基团:1730 cm^{-1} , 苯乙烯:702 cm^{-1})的吸光度比,根据标准曲线^[2]得到接枝率的绝对值(表 1)。

Table 1 The degree of grafting of the samples

Sample	PP	gPP1	gPP2	gPP3	gPP4
Degree of grafting (GMA) (wt%)	0	3.7	5.3	5.7	6.4
Degree of grafting (St) (wt%)	0	0.7	0.6	0.8	0.8

1.4 DSC 分析

结晶过程的 DSC (Mettler Toledo DSC821e) 研究在非等温和等温两种条件下进行。非等温结晶过程:将样品由室温以 50 K/min 加热到 210℃,并恒温 5 min,以除去热历史;随后以一定的降温速度(5 K/min, 10 K/min, 15 K/min, 20 K/min)降温至 25℃。等温结晶过程:将样品由室温以 50 K/min 加热到 210℃,并恒温 5 min,以除去热历史;随后将样品从 210℃迅速降温至设定的等温结晶温度,恒温直至结晶结束。

1.5 偏光显微镜观察

取少量聚丙烯或接枝聚丙烯在热台上(210℃)熔融压片后,迅速降温到设定温度等温结晶。结晶结束后用偏光显微镜观察结晶形态。

2 结果与讨论

2.1 非等温结晶

在非等温结晶过程的放热曲线上,结晶峰对应的温度为结晶温度 T_c 。结晶放热达到结晶完成时总放热量的 50% 时所对应的时间为半结晶时间 $t_{1/2}$,它表征总结晶速率。

对于非等温结晶动力学过程,可以使用 Avrami 方程的改进形式进行分析。Avrami 方程是在研究等温结晶中广泛使用的方法,将 Avrami 方程用于非等温结晶过程^[14]得到:

$$X_c(t) = 1 - \exp[-K'(R)t^n] \quad (1)$$

考虑到非等温过程温度的变化,对 K' 进行修正得到:

$$\ln K = \ln K'/R \quad (2)$$

X_c 为相对结晶度; t 为结晶进行的时间; R 为降温速率; K 为非等温过程的结晶速率常数,它与结晶生长速率和晶核数量有关; n 为 Avrami 指数,它表征结晶的成核和生长模式。

莫志深^[15]等综合了 Avrami 方程与 Ozawa 方程,对非等温结晶过程提出:

$$\ln R = \ln F(T) - a \ln t \quad (3)$$

其中 t 为结晶进行的时间; R 为降温速率; a 是 Avrami 指数 n 与 Ozawa 指数 m 得比值,即 $a = n/m$,是与结晶模式有关的常数。 $F(T)$ 的物理意义是,单位时间内体系达到某一结晶度所必须选取的降温速率。

表 2 是 PP 与接枝 PP(gPP3)非等温结晶过程的实验数据及使用 Avrami 改进方程进行分析得到的有关动力学参数。随着降温速率的变化,PP 与接枝 PP(gPP3)的结晶温度和半结晶时间的变化趋势相似,降温速率越大,结晶温度越低,半结晶时间越短。但在相同的降温速率条件下,接枝 PP 的结晶行为与 PP 有显著区别,图 1 是 PP 和接枝 PP 在 5 K/min 的降温速率条件下结晶的 DSC 放热曲线图。在同等的降温速率下,接枝 PP 的结晶温度比 PP 提高了 16~19℃,形成结晶所需的过冷度大幅度减小;同时,接枝 PP 的半结晶时间 $t_{1/2}$ 缩短,总结晶速率显著加快。在降温速率为 5 K/min 时,接枝 PP 的结晶温度较 PP 上升 18.7℃,半结晶时间仅为 PP 的 70%。

Table 2 The parameters of non-isothermal crystallization of PP and gPP3

R^* (K/min)	PP				gPP3			
	5	10	15	20	5	10	15	20
T_c (°C)	112.4	107.9	104.9	102.7	131.1	126.5	121.9	119.0
$t_{1/2}$ (s)	191	90	66	56	132	69	54	44
n	2.8	3.1	3.2	3.6	2.5	2.6	3.0	3.3
K	0.026	0.215	0.388	0.469	0.046	0.253	0.399	0.506

* R is the cooling rate.

使用 Avrami 改进方程对 PP 和接枝 PP 的非等温结晶过程进行分析的结果(表 2)表明,在同一降温速率下,接枝 PP 和 PP 的 Avrami 指数 n 的差别小于 0.5,且都处于 2.5~3.6 范围内。这说明接枝 PP 和 PP 结晶过程的成核和生长模式相似,都属于异相成核和球晶三维生长。聚合物结晶的总速率由成核速率和生长速率两方面决定。PP 和

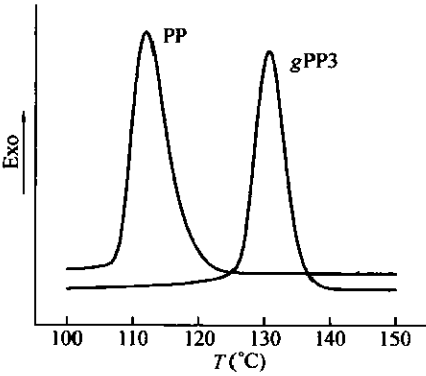


Fig.1 DSC thermograph of nonisothermal crystallization of PP and gPP3(cooling rate 5 K/min)

接枝 PP 的等温结晶实验结果(结晶温度越高,半结晶时间越长,总结晶速率越慢,(见下表 5)表明在本实验的结晶温度范围内,PP 和接枝 PP 的总结晶速率都是由成核速率控制的.因此接枝 PP 总结晶速率的显著提高必定是由成核速率的提高引起的.由于在 GMA/St 多组分单体接枝过程中生成了 PP-g-(GMA-co-St),GMA-co-St 支链的存在极大地促进了聚丙烯的异相成核,使得大量的晶核可以在较小的过冷度条件下产生,导致接枝 PP 结晶温度的大幅度升高,总结晶速率显著加快.

对于异相成核控制的球晶三维生长^[12]:

$$K = (3/4)\pi NG^3 \tag{4}$$

K 为通过 Avrami 改进方程计算得到的结晶速率常数;N 为单位体积内的有效晶核数目;G 为球晶径向生长速率.

由于 GMA-co-St 接枝链对 PP 异相成核有巨大的促进作用,接枝 PP 的 N 值将大幅度提高,(等温结晶的结晶照片也证明了这一点,图 4).但接枝 PP 的 K 值仅略大于 PP(图 2),根据式 4,推

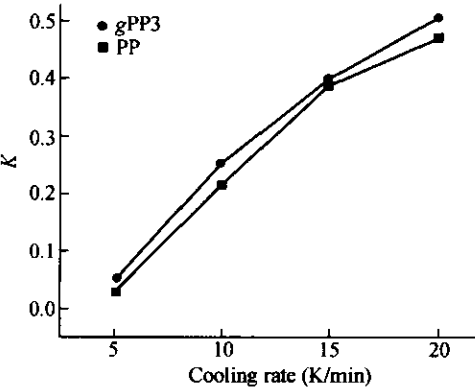


Fig.2 K of crystallization versus cooling rate

出接枝 PP 的球晶生长速率 G 比 PP 小.这是因为,PP 主链上的 GMA-co-St 支链阻碍了结晶时分子的扩散,使球晶生长速率减小.

表 3 是使用莫志深等^[15]方法对非等温结晶数据进行分析的结果.根据 F(T)的物理意义,若采用 16 K/min 的降温速率,在 1 min 之后,接枝 PP 的结晶度可达到 70%,而 PP 只能完成 40%.这一结果同样说明接枝 PP 的总结晶速率比 PP 快得多.

Table 3 Non-isothermal kinetics parameter F(T) at different relative crystallinities

X _c	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
F(T) (K/min) of PP	13.3	14.7	16.0	17.1	18.2	19.4	20.9
F(T) (K/min) of gPP3	9.3	10.5	11.7	12.9	14.3	16.0	18.2

对于 GMA 接枝率不同的接枝聚丙烯 gPP1、gPP2、gPP3 和 gPP4,我们使用相同的方法对其非等温结晶过程进行了研究,结果见表 4.由于在 GMA/St 多组分单体接枝聚丙烯中,St 的接枝率较低且变化不大,所以采用 GMA 的接枝率变化,表征总接枝率的变化.研究发现,随着接枝率的增加,接枝 PP 的 Avrami 指数 n 几乎不变,保持在 2.6 左右,说明接枝率的变化没有对结晶的成核及生长模式产生影响,仍然属于异相成核控制的球晶三维生长.结晶温度随接枝率的增加,变化幅度不大,开始时略有升高,然后保持在 131℃左右不变.值得注意的是半结晶时间和结晶速率常数 K 随着 GMA 接枝率的增加而发生的变化(图 3),随着接枝率的增加,半结晶时间先降低再升高,结晶速率常数 K 先升高再降低.

Table 4 The parameters of non-isothermal crystallization for grafted PP with different grafting degree(cooling rate:5 K/min)

Sample	gPP1	gPP2	gPP3	gPP4
Degree of grafting(GMA)(wt%)	3.7	5.3	5.7	6.4
T _c (℃)	129.3	131.0	131.1	130.8
t _{1/2} (s)	135	125	132	146
n	2.6	2.6	2.5	2.7
K	0.044	0.052	0.046	0.037

接枝率的增加可以促进结晶的异相成核,使晶核得以在更小的过冷度下快速产生,有效晶核密度增加,导致结晶温度升高,半结晶时间缩短,总结晶速率加快.当接枝率继续增加时,体系中能够生成的晶核数目对于 PP 的结晶过程而言

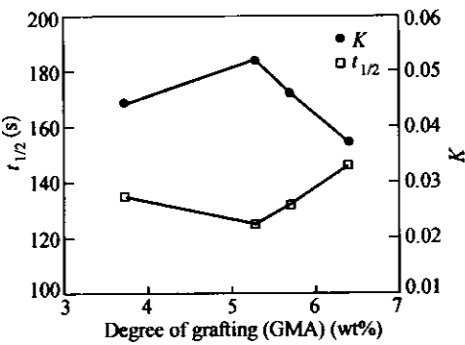


Fig. 3 K , $T_{1/2}$ of non-isothermal crystallization for different g PP

已经足够多,单位体积内的有效晶核数目,即有效晶核密度已到达最大,所以结晶温度不再继续升高.在这种情况下,总结晶速率的变化主要取决于球晶生长速率.由于单位体积内的有效晶核数目不再增加,根据式(4), N 不变, K 减小,可以推出球晶生长速率 G 变小,所以总结晶速率减小, $t_{1/2}$ 增大.从图 3 中可以看到, g PP4(接枝率 6.4%)的半结晶时间已经超过了 g PP1(接枝率 3.7%),说明过高接枝率时,由于接枝链的增长,导致了结晶时分子扩散速度的减低,严重阻碍了球晶的生长,使总结晶速率反而减小.

2.2 等温结晶

根据非等温结晶的实验结果(表 2)进行外推,确定 PP 和 g PP3 在降温速度为 0 时的结晶温度分别为 115℃ 和 135℃.由此选择在其各自的最佳结晶温度区间进行等温结晶实验,并使用标准的 Avrami 方程对结晶过程进行了分析,结果见表 5.随着等温结晶温度的升高,PP 和接枝 PP 的 $t_{1/2}$ 均增大,即总结晶速率减小,这说明实验温度均处于这样样品结晶的高温侧,结晶以成核控制为主. PP 和接枝 PP 的 Avrami 指数都随结晶温度的升高而增大.在 125℃ 等温结晶的过程中,PP 和接枝 PP 的 Avrami 指数分别为 2.3 和 2.4,说明在 125℃ 时,PP 和接枝 PP 的结晶成核和生长模式相似,均为异相成核和球晶三维生长.而此时两者的半结晶时间却差别巨大,接枝 PP 的半结晶时间仅为 PP 的 4.4%.这说明接枝 PP 的总结晶速率远大于 PP,这是因为接枝 PP 上的 GMA-co-St 支链对 PP 的异相成核有巨大的促进作用.这和非等温结晶的实验结论是一致的.

图 4 为 PP 和 g PP3 在 210℃ 熔融压片后,迅速转移到 125℃ 条件下等温结晶完成后的偏光显微镜照片.从图中可以看出 PP 比 g PP3 的晶核数

量少得多,生成的球晶体积大得多.这证实了接枝 PP 上的 GMA-co-St 支链对结晶过程的异相成核有极大的促进作用,使得晶核密度大幅度增加,总结晶速率显著提高.同时,晶核密度的增加,导致每个晶核的生长空间减小,在很短的时间内,球晶之间就相互碰撞,结果就形成了图 4 中所示的致密的晶粒.

Table 5 The parameters of isothermal crystallization of PP and g PP3

	T_c	n	K	$t_{1/2}(s)$
PP	110	1.8	1.10E-03	41
	115	2.0	8.43E-05	84
	120	2.2	7.30E-06	195
	125	2.3	4.00E-07	541
g PP3	125	2.4	3.79E-04	24
	130	2.5	4.57E-05	45
	135	3.2	1.64E-07	106
	140	3.6	1.33E-09	273

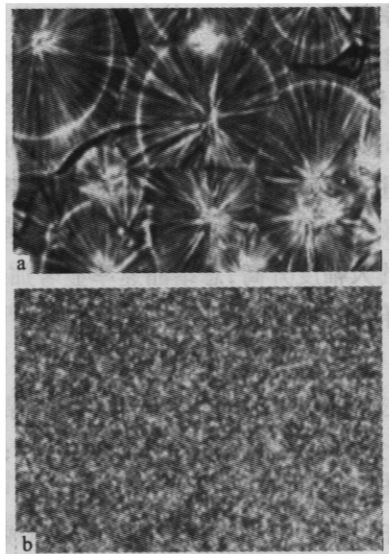


Fig. 4 Micrographs of crystal from isothermal crystallization at 125℃ ($\times 100$)
a)PP; b)/ g PP3

聚合物熔体在结晶成核过程中,要克服新生的晶核界面自由能垒,成核界面自由能的大小,直接影响结晶成核的难易程度.成核的界面自由能越小,成核越容易,反之则不易结晶成核^[16].

根据等温结晶过程结晶速度与结晶温度间的关系^[16]:

$$\ln(1/t_{1/2}) = A - B_k(T_m^0)^k/[T_c(\Delta T)^k] \quad (5)$$

其中 T_m^0 是平衡熔点 ($T_m^0 = 481.15$ K, PP), $\Delta T = T_m^0 - T_c$ 表示结晶时的过冷度. $k = 1, 2$ 代表不同的成核结晶模型. A 为常数, B_k 依赖于结晶成核过程的界面自由能(σ)和结晶热熔 ΔH_m^0 :

$$B_k \propto (\sigma)^{k+1}/(\Delta H_m^0)^k \tag{6}$$

由表 5 的数据,用 $\ln(1/t_{1/2})$ 对 $(T_m^0)^k/[T_c(\Delta T)^k]$ 作图可以得到 B_k 的值,结果见表 6.接枝 PP 的 B_k 值比 PP 显著下降,说明接枝 PP 的成核自由能下降,容易成核.

Table 6 The value of B_k for PP and gPP3

Sample	$B_1(\times 10^3)$	$B_2(\times 10^2)$
PP	1.48	1.21
gPP3	0.96	0.67

综上所述,通过 GMA/St 多组分单体熔融接枝的方法获得的具有极高 GMA 接枝率的接枝聚丙烯的等温结晶和非等温结晶过程的成核和生长模式与聚丙烯相似,属于异相成核控制的球晶三维生长.在非等温结晶过程中,接枝聚丙烯的结晶温度显著提高,幅度高达 16 ~ 19℃;半结晶时间缩

短,总结晶速率明显加快.在等温结晶过程中(125℃),接枝 PP 的半结晶时间比 PP 缩短 96%.接枝 PP 上 GMA-co-St 支链的存在,降低了成核界面自由能,促进了 PP 结晶的异相成核,使得晶核可以在较小的过冷度条件下大量产生,有效晶核密度增加,从而导致了结晶在较高温度下快速完成.虽然,接枝链的存在会阻碍分子扩散,致使结晶生长速率减小,但在接枝率不太高的情况下,接枝链对结晶的成核促进作用占主导地位,因此随接枝率的提高,接枝 PP 的结晶温度升高,总结晶速率加快.在高接枝率范围内,随着接枝率进一步提高,结晶温度不再继续升高,这是因为此时体系中能够生成的晶核数目对于 PP 的结晶过程而言已经足够多,有效晶核密度已达到最大,而接枝链的进一步增长,导致结晶时分子扩散速度的减低,严重阻碍了球晶的生长,使总结晶速率反而减小.

REFERENCES

1 Sun Y J, Hu G H, Lamba M. Angew Makromol Chem, 1995, 229: 1 ~ 13
2 Cartier H, Hu G H. J Polym Sci, Part A, 1998, 36: 1053 ~ 1063
3 Hu G H, Flat J J, Lamba M. Makromol Chem, Macromol Symp, 1993, 75: 137 ~ 157
4 Chen Nianhuan(陈年欢), Xie Xuming(谢续明). Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 1997, 11(suppl): 141 ~ 144
5 Chen Nianhuan(陈年欢), Xie Xuming(谢续明), Li Song(李松). Functional Polymer(功能高分子学报), 1998, 11: 111 ~ 116
6 Xie Xuming, Chen Nianhuan, Guo Baohua, Li Song. Polym Int, 2000, 49: 1677 ~ 1683
7 Xie Xuming(谢续明), Chen Nianhuan(陈年欢), Li Song(李松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (3): 351 ~ 354
8 Gho Kilwon, Li Fengkui, Choi Jaeseung. Polymer, 1999, 40: 1719 ~ 1729
9 Yu Jian(余坚), He Jiasong(何嘉松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (1): 87 ~ 92
10 Yu Jian(余坚), He Jiasong(何嘉松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (5): 513 ~ 519
11 Zhang Xiaoming. J Appl Poly Sci, 1996, 62: 1933 ~ 1939
12 Yin Zhihui. J Appl Poly Sci, 1997, 63: 1565 ~ 1569
13 Ke Hua(柯华), Xie Xuming(谢续明). Materials Science and Technology(材料科学与工艺), 2001, (9): 162 ~ 163
14 Andrzej Jeziorny. Polymer, 1978, 19: 1142 ~ 1144
15 Liu Jieping(刘结平), Mo Zhishen(莫志深). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1993, (1): 1 ~ 6
16 Chen Yan(陈彦), Xu Mao(徐懋). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (6): 671 ~ 678

CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF GMA/St MULTIMONOMER GRAFTED POLYPROPYLENE

ZHANG Jingchun, XIE Xuming, KE Hua

(Advanced Materials Laboratory, Institute of Polymer Science & Engineering, Department of Chemical Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The isothermal and nonisothermal crystallizations of glycidyl methacrylate/styrene (GMA/St) multimonomer melt-grafted polypropylene [PP-*g*-(GMA-*co*-St)] were investigated by DSC, crystals of the grafted PP were observed through polarized optical microscope. Avrami equation was used to analyze the kinetics of crystallization. The crystallization of the grafted PP was heterogeneous nucleated, and three dimensional growth of spherulites can be observed as in the case of neat PP. Compared to neat PP, the crystallization temperature (T_c) of the grafted PP increased 16 ~ 19°C and the overall crystallization rate was accelerated dramatically. The grafts of GMA-*co*-St reduced the interfacial free energy of the surfaces of the crystal nuclei and promoted the heterogeneous nucleating. When the degree of grafting was not very high, T_c and overall crystallization rate of the grafted PP increased with increasing the degree of grafting. In the range of higher degree of grafting, with increasing the degree of grafting, T_c stopped rising and the overall crystallization rate was slowed down due to the severe obstruction of the grafts to the growth of the crystal.

Key words Polypropylene, Multimonomer-grafting, Glycidyl methacrylate, Crystallization, Avrami