

聚丙烯-g-聚氨酯共聚物的非等温结晶动力学研究*

刘治球 祝亚非 许家瑞**

(中山大学化学与化学工程学院材料科学研究所 聚合物复合材料与功能材料教育部重点实验室 广州 510275)

摘 要 用 DSC 法研究了聚丙烯(PP)和聚丙烯接枝聚氨酯的共聚物(PP-g-PU)在不同冷却速率下的非等温结晶动力学.用 Avrami 方程和莫志深改进法对 DSC 测定结果进行了处理,结果表明,PP-g-PU 的动力学参数能很好的符合 Avrami 方程和莫志深改进方程.PP 接枝了聚氨酯支链后,结晶速率增大,球晶的生长和成核机制也相应发生改变,而其变化规律与接枝物的组成和结构密切相关.

关键词 接枝共聚物, 聚丙烯, 聚氨酯, 非等温结晶, 结晶动力学

结晶性聚合物的结晶过程是聚合物成型加工过程中的一个重要现象,它直接影响着材料的使用性能.结晶性聚合物的物理和力学性能在很大程度上取决于其结晶结构,包括结晶度、晶粒尺寸和完整性、不同晶型的相对含量等^[1].一般来说,结晶度高,拉伸强度、抗弯曲强度、硬度、热变型温度等均会提高,而透明度、延伸性则会降低.因此,研究聚合物结晶过程的各种参数及了解其影响条件,可为合适配方的选择和加工成型条件优化等提供必要的科学依据.

聚丙烯(PP)制品由于冲击强度较低、易低温脆裂,一定程度限制了其应用范围,这与聚丙烯从熔融状态下冷却时易生成晶粒尺寸较大的结晶有关.对聚丙烯的共聚或共混改性方面已开展了很多的研究工作,但用聚氨酯进行接枝改性文献上尚未见有系统的研究报道.这可能与聚氨酯在一般情况下很难直接接枝到聚丙烯链上有关.最近,我们以马来酸酐化聚丙烯(MPP)为接枝母体,利用其链上的 MA 活性基团与聚氨酯预聚物(PU)的反应性端基发生反应,在 PP 主链上引入 PU 支链,可以有效地改善聚丙烯的低温抗冲性能^[2].本文着重研究了聚丙烯-g-聚氨酯接枝共聚物(PP-g-PU)的非等温结晶动力学,考察了 PP-g-PU 这种结晶-非晶型接枝共聚物的结晶性能与 PP 均聚物的差异.

1 实验部分

1.1 原料

所用聚丙烯(牌号为 PP-F401)是广州石化总厂生产的粉料,熔融指数(MI)为 3.0 g/10 min.采用溶液接枝法制备 MPP,所得 MPP 中马来酸酐(MA)的含量为 2.3%;聚氨酯预聚物为本实验室制备,异氰酸酯基(NCO)封端,数均分子量为 2360;250 mL 三口瓶中,氮气气氛下,将自制的 MPP 和 PU 预聚物热溶于二甲苯溶剂中,在指定温度下反应一定的时间后,加入 2 mL 无水乙醇封端未反应的 PU;将溶液滴入 DMF 中,所得沉淀即为 PP 与 PU 的接枝物(PP-g-PU).产物用 DMF 抽提,除去残留的 PU,最后真空干燥^[2].通过下式计算所得 PP-g-PU 中 PU 的含量(C_{PU})分别为 4.5%、13.1% 和 19.9% (重量百分数).

$$C_{PU} = 100\% \times (W_1 - W_0) / W_1$$

其中 W_0 为反应前 MPP 的重量, W_1 为反应后接枝物的重量.

1.2 分析测试

采用 Perkin-Elmer DSC7 型差示扫描量热仪研究 PP 和 PP-g-PU 的非等温结晶行为,所有测定均在氮气气氛中进行,样品用量为 4~7 mg.测定时先将样品快速升温至 473 K,恒温 5 min,以消除热历史影响,然后将样品分别以 2.5、5、10、20 和 40 K/min 的速率降温至 323 K,记录该过程的热焓变化,获得 PP 及其接枝物的非等温 DSC 曲线.

* 2001-09-24 收稿, 2001-11-19 修稿; 国家杰出青年科学基金(基金号 59625307)和广东省自然科学基金(基金号 990271)资助项目; ** 通讯联系人

2 结果与讨论

可以预期,当聚丙烯主链上接枝了非晶的聚氨酯链段后,共聚物的表观结晶行为必然受到影响.对聚合物非等温结晶动力学研究,文献上报道有若干理论处理方法.Mandelkern^[3]假设聚合物结晶时温度不变,在一定冷却速率下,结晶过程可用 Avrami 方程描述:

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

式中 $X(t)$ 是 t 时刻的相对结晶度, Z_t 为动力学常数, n 为 Avrami 指数,其大小与成核方式以及生长过程有关,对式(1)取对数可得:

$$\lg[-\ln(1 - X(t))] = \lg Z_t + n \lg t \quad (2)$$

考虑到聚合物非等温结晶性质,以冷却速率作为校正因子,得到表征非等温结晶动力学参数 Z_c .

$$\lg Z_c = (\lg Z_t)/R \quad (3)$$

式中 R 为冷却或升温速率.

莫志深等^[4]考虑了非等温结晶过程中结晶时间与温度的关系,用一种将 Avrami 方程和 Ozawa 方程相关联的方法来处理聚合物非等温结晶过程,所得的方程如下:

$$\lg R = \lg F(T) - a \lg t \quad (4)$$

式中 $F(T) = [K(T)/Z_t]^{1/n}$, 量纲为 $K \cdot S^{n/(n-1)}$, 在数值上等于单位结晶时间内体系达到给定结晶度所需要的降温速率,有明确的物理和实际应用意义.

我们分别采用 Avrami 方法和莫志深改进的方法对 PP-g-PU 接枝共聚物的非等温结晶动力学行为进行了处理,以探讨非晶的聚氨酯链段对聚丙烯主链结晶性能的影响.

图 1 所示为 PU 含量为 4.5% 的 PP-g-PU 接枝共聚物在不同冷却速率下的非等温 DSC 曲线,其它样品的非等温结晶曲线与之相类似.读取 DSC 曲线中非等温结晶峰最低点所对应的结晶温度 T_c 以及样品的结晶热焓 ΔH_c ,其结果列于表 1.可以看出,随降温速率的增加,PP 及其接枝物的 T_c 峰均明显地向低温移动,说明降温速率大时,聚合物分子链折叠进入晶区的速度跟不上温度下降的速率,聚合物需要更大的过冷度才能结晶;纯聚丙烯试样的结晶峰温随降温速率增加而下降的幅度明显比共聚物要大,表明纯聚丙烯的结晶能力小于共聚物.

Table 1 Values of the T_c and ΔH_c at various cooling rates for PP and PP-g-PU

Sample	R (K/min)	2.5	5	10	20	40
PP	T_c (K)	116.4	112.5	109.0	102.6	94.2
	ΔH_c (J/g)	111.9	110.4	108.3	105.7	102.8
PP-g-PU (CPU = 4.5%)	T_c (K)	119.1	120.5	116.5	111.9	106.6
	ΔH_c (J/g)	83.8	84.0	82.9	81.0	81.0
PP-g-PU (CPU = 13.1%)	T_c (K)	120.2	116.7	113.2	109.4	103.1
	ΔH_c (J/g)	79.7	82.1	81.2	81.4	79.9
PP-g-PU (CPU = 19.9%)	T_c (K)	118.0	114.5	111.7	108.0	102.0
	ΔH_c (J/g)	71.2	71.2	69.5	69.2	68.4

The crystallizing enthalpy of PP segment (ΔH_c) in PP-g-PU copolymer is determined by the equation: $\Delta H_c = \Delta H_c^0/(1-\text{CPU})$, where ΔH_c^0 is the enthalpy of copolymer sample determined from DSC cooling scans and CPU is the weight fraction of PU in copolymer.

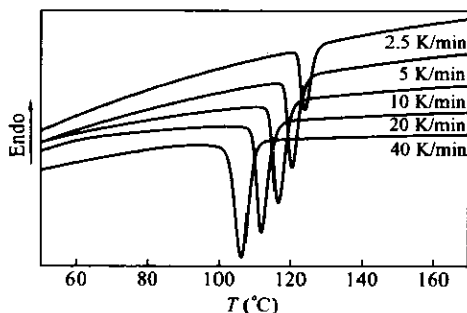


Fig. 1 Effect of the cooling rate on crystallization exotherm of PP-g-PU (CPU = 4.5%)

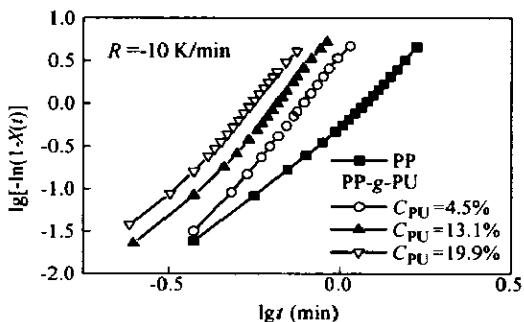


Fig. 2 Plot of $\lg[-\ln(1 - X(t))]$ versus $\lg t$ (min) of PP and PP-g-PU at a cooling rate of 10 K/min

在相同的冷却速率下,PP-g-PU 接枝共聚物的 T_c 均高于纯 PP,这表明共聚物中的 PU 支链对 PP 结晶成核过程能起促进作用,从而在较高的温度下发生结晶;所有样品中,PU 含量为 13.1% 的 PP-g-PU 具有最大的 T_c 值,继续增大 PU 的含量,接枝物的 T_c 反而有所降低,说明 PP 分子链上过多的 PU 支链反而降低了 PP 分子的活动性,阻碍了 PP 的结晶,使得其表观结晶峰温降低.而另一

方面,接枝物的 ΔH_c 均小于纯 PP,同时接枝物的 ΔH_c 随其 PU 含量的升高而降低,这是由于极性 PU 链的存在以及 PU 链间存在的氢键作用阻碍了 PP 分子的有序排列,使 PP 晶体缺陷增多,结晶完善程度降低,从而造成 ΔH_c 的降低。

图 2 为 PP 及其接枝物的 $\lg[-\ln(1-X(t))]-\lg t$ 图,其中相对结晶度 $X(t)$ 可由其非等温 DSC 曲线中 t 时刻的积分面积与总结晶峰面积相比得到, $t = (T_0 - T)/R$, T_0 为结晶放热峰起始温度, T 为 t 时刻对应的温度。可以看出在较宽的相对结晶度范围内,数据点的线性很好,说明 PP 及其接枝物的非等温结晶动力学都很好的遵循 Avrami 方程。由图中曲线的截距和斜率可分别求得 Z_1 和 n ,并进一步求得半结晶的时间 $t_{1/2}$ ($t_{1/2} = (\ln 2/Z_1)^{1/n}$, $t_{1/2}$ 表征样品结晶过程结晶速率的大小)和非等温结晶动力学参数 Z_c ,所得结果列于表 2。

由表 2 的数据可见,对于同一样品,动力学速率常数 Z_c 随冷却速率的增大而增大,而半结晶时间随之缩短,表明过冷度越大,样品的结晶生长越快;在同一冷却速率下,PP-*g*-PU 相对于纯 PP 具有较大的 Z_c 值和较小的 $t_{1/2}$ 值,这可能是由于 PP-*g*-PU 分子中 PU 支链间强的氢键作用有利于链段间的相互吸引,使 PP 分子链段在熔体和晶体界面的迁移速度加快,其结晶过程单位时间形成的晶核的数目增加,从而提高了 PP-*g*-PU 的结晶速率。

一般来说,Avrami 指数 n 反映高聚物成核的

机理和生长方式情况,整数 n 等于生长的空间维数和成核过程的时间维数之和。成核过程有均相成核和异相成核两种。均相成核有时间依赖性,时间维数为 1,而异相成核与时间无关,其时间维数为零。由表 2 可见,PP 及其接枝物 n 值几乎都为非整数,这可能是由于非等温结晶过程中同时存在着不同的结晶机制或二次结晶的结果^[5];PP 的 n 值均在 3~4 之间,说明它主要以均相成核的三维生长方式结晶,其 n 值随降温速率的增大而减小,是由于在低冷却速率下,PP 以三维的均相结晶成核生长,升高冷却速率,PP 以均相成核和异相成核相互竞争的方式进行晶体的生长,且异相成核逐渐占主导因素^[5]。从许多文献报道的结果看,PP 的嵌段共聚物、接枝物或离聚物的 n 值随降温速率 R 的变化趋势通常与纯 PP 的变化趋势相同,即其 n 值均随 R 的增大而减小^[6,7],但是,对 PP-*g*-PU 而言, n 值则随 R 的增大而增大,表明其结晶行为相对于 PP 发生了明显的改变,对这一新的现象,我们认为可能与 PP-*g*-PU 中 PU 支链间能产生强的氢键作用有关。氢键作用有利于链段间的相互吸引而促进成核。在较低冷却速率下,由于 PU 链所起的异相成核作用,接枝物的结晶过程受成核控制, n 值较小;随降温速率的增大,PU 支链对 PP 分子链规整排列的阻碍效应增大,影响了 PP 晶核三维对称生长方式,导致晶核结晶生长点增多,其结晶过程也由成核转变成生长,最终使 n 值增大。

Table 2 Avrami parameter, n , and rate constants Z_1 , Z_c and time constant $t_{1/2}$, during nonisothermal crystallization of PP and PP-*g*-PU at different cooling rates

Sample	R (K/min)	2.5	5	10	20	40
PP	Z_1	0.0039	0.0527	0.5908	4.0504	17.2203
	Z_c	0.1081	0.5552	0.9487	1.0724	1.0739
	n	4.13	3.83	3.50	3.28	3.25
	$t_{1/2}$ (min)	3.55	1.98	1.08	0.61	0.38
PP- <i>g</i> -PU ($C_{PU} = 4.5\%$)	Z_1	0.0121	0.1622	3.4253	82.9851	1129.776
	Z_c	0.1708	0.6950	1.1310	1.2472	1.1921
	n	4.53	4.67	4.7	4.5	4.83
	$t_{1/2}$ (min)	2.36	1.34	0.71	0.34	0.21
PP- <i>g</i> -PU ($C_{PU} = 13.1\%$)	Z_1	0.0311	0.2887	6.5902	103.04	687.07
	Z_c	0.2496	0.78	1.2075	1.2608	1.1774
	n	3.59	3.81	3.93	4.15	4.32
	$t_{1/2}$ (min)	2.22	1.25	0.62	0.30	0.20
PP- <i>g</i> -PU ($C_{PU} = 19.9\%$)	Z_1	0.0218	0.1652	7.4319	189.67	647.14
	Z_c	0.2166	0.6976	1.2221	1.2999	1.1756
	n	3.67	3.79	3.81	4.39	3.78
	$t_{1/2}$ (min)	2.55	1.35	0.51	0.27	0.16

在某一给定的相对结晶度 $X(t)$ 下, 以 $\lg R$ 对 $\lg t$ 作图可得一直线(见图 3), 这说明在选定的冷却速率和相对结晶度下用莫志深改进法处理及其接枝物的非等温结晶动力学是适用的. 从直线斜率和截距可分别求得 α 和 $F(T)$ 值, 其结果见表 3. 可以看出, PP 和 PP- g -PU 的 $F(T)$ 值依次减小, 说明 PU 支链间的氢键作用强化了接枝物结晶时的异相成核能力, 使其结晶速度高于 PP, 与上面

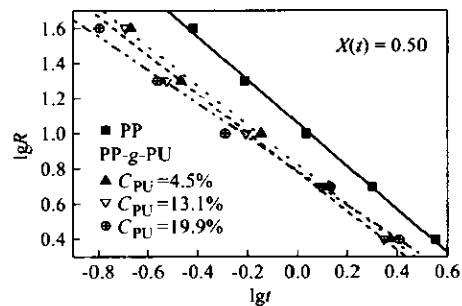


Fig. 3 Polt of $\lg R$ (K/min) versus $\lg t$ (min) for PP and PP- g -PU at $X(t) = 0.5$ during nonisothermal crystallization at different cooling rates

Table 3 Values of the T_c and ΔH_c at various cooling rates for PP and PP- g -PU

Sample	$X(t)$	0.9	0.7	0.5	0.3	0.1
PP	$F(t)$	16.62	13.80	11.47	9.12	6.04
	α	1.2620	1.2374	1.2249	1.1985	1.14
PP- g -PU ($C_{PU} = 4.5\%$)	$F(t)$	8.68	8.68	6.67	5.72	4.35
	α	1.1342	1.1342	1.1185	1.1119	1.118
PP- g -PU ($C_{PU} = 13.1\%$)	$F(t)$	7.96	6.89	6.04	5.10	3.63
	α	1.1223	1.0932	1.1072	1.1104	1.1279
PP- g -PU ($C_{PU} = 19.9\%$)	$F(t)$	7.78	6.88	6.12	5.31	3.93
	α	0.9918	0.9653	0.9593	0.9645	0.9751

用 Avrami 方法处理的结果相同.

综上所述, PP- g -PU 的非等温结晶动力学能很好的符合 Avrami 方程和莫志深改进方程. PP 接枝了聚氨酯支链后, 结晶速率增大, 球晶的生长和成核机制也相应发生改变, 而其变化规律和趋势与 PP- g -PU 分子中 PU 支链间能产生强的氢键相互作用有关. 这种氢键作用有利于链段间的相互吸引而促进成核, 从而使 PP- g -PU 共聚物的结晶行为有异于其它的 PP 共聚物.

REFERENCES

- Schule J M. Polym Eng Sci, 1984, 24: 770 ~ 785
- Liu Yeqiu (刘冶球). Synthesis, Structure and Properties of Polypropylene Grafted Polyurethane Copolymers. Doctor's Degree Thesis of Zhongshan University (中山大学博士论文), 2001
- Mandelkern L. Crystallization of Polymers. New York: McGraw-Hill, 1964. 254
- Liu Jieping (刘结平), Mo Zhishen (莫志深), Qi Yuchen (蔡玉臣), Zhang Hongfang (张宏放), Chen Donglin (陈东霖). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1993, (1): 1 ~ 6
- Seo Y, Kim J, Kim K U, Kim Y C. Polymer, 2000, 41: 2639 ~ 2646
- Xu Guangxue (许光学), Lin Shang'an (林尚安). Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 1995, 12: 1972 ~ 1975
- Yu Jian (余坚), He Jiasong (何嘉松). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1999, (5): 513 ~ 518

NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POLYPROPYLENE GRAFTED POLYURETHANE

LIU Yeqiu, ZHU Yafei, XU Jiarui

(*Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, Material Science Institute,
School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Abstract The non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene grafted polyurethane (PP-*g*-PU) copolymers under the different cooling rate has been studied by DSC. A kinetic equation for nonisothermal crystallization was employed to analyze the crystallization characteristics of PP and PP-*g*-PU. The results show that in the range of cooling rate of 2.5 to 40 K/min, the kinetics of non-isothermal crystallization of PP and PP-*g*-PU with different PU content can fit the Avrami equation and a combination of Avrami-Ozwa method. The presence of the PU branches in PP-*g*-PU results in less crystallization enthalpy and higher crystallization temperature upon cooling. All the PP-*g*-PU copolymers have higher nucleation rate and overall rate of crystallization assuming that the spherulitic growth was initiated by heterogeneous nucleation alone, as characterized by the higher values of Z_c and low values of $t_{1/2}$ than those of pure PP. The crystallization rate is not only dependent upon the cooling rate, but also dependent on the composition ratio of PP-*g*-PU copolymers. It was found that, due to stronger hydrogen bonding effect among the PU branch chains, the mode of nucleation and the growth of the crystallites changed after grafting. The hydrogen bonding effect can accelerate the heterogeneous nucleation by strengthening the adsorption effect between PP chains, and result in different crystalline behavior from other PP copolymers, as proved by the fact that the n values of PP-*g*-PU copolymers increased with increasing cooling rate.

Key words Graft copolymer, Polypropylene, Polyurethane, Non-isothermal crystallization, Crystallization kinetics