

聚丙烯接枝马来酸酐及其离聚物的等温结晶行为*

余 坚 何嘉松**

(中国科学院化学研究所 工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 采用 DSC 对马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)及其 3 种 5 个离聚物的等温结晶行为进行了研究,发现在相对结晶度 2%~90% 的范围内符合 Avrami 方程.马来酸酐的引入及离子化并不改变 PP 的结晶行为,但样品的结晶速率增大,同时结晶速率亦随中和度的提高而增大.从 Hoffman 理论得到 7 个样品的垂直于晶核的界面自由能 σ_e ,其变化与 Avrami 方程的结果是一致的.

关键词 聚丙烯,等温结晶,结晶动力学,离聚物

聚丙烯等一些聚烯烃由于其非极性和结晶性,使其在和其它材料如极性聚合物、金属或无机填料复合使用时相容性差.最常用的方法就是利用化学接枝极性单体,引入极性基团来改变聚烯烃的极性以达到改变复合使用时的界面性能,其中马来酸酐是最常使用的单体.马来酸酐接枝聚烯烃的方法主要有熔融法和溶液法,固相法作为 90 年代初才出现研究论文的一种方法,备受关注^[1].

这里我们使用了固相法对聚丙烯进行了马来酸酐的接枝,并使产物离子化,成为一种新型的离聚物,由此考察了接枝物和离聚物的等温结晶行为.

1 实验部分

1.1 材料及接枝物的制备

粉末聚丙烯,北京燕山石化总公司向阳化工厂,牌号 2401.马来酸酐(MAH),分析纯.聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH),采用固相法制备,制备及纯化方法按文献[2]的方法.接枝率使用滴定法^[3]进行测定,为 3.4wt%.

1.2 PP-g-MAH 的离聚物的制备

将接枝聚丙烯和适量的二甲苯在氮气保护下加热,溶解后,滴加一定量的下列无水乙醇溶液:1) NaOH 乙醇溶液;2) MnAc₂ 乙醇溶液;3) CaCl₂ 乙醇溶液,并继续回流 4h,产物用丙酮沉淀,再用丙酮洗涤数次,于 60℃ 下真空干燥 24h.其中 Na 离聚物通过控制加入的 NaOH 乙醇溶液量,得到中和度分别为 25%、50% 及 100% 的样品.

1.3 等温结晶动力学的测定

等温结晶在 N₂ 保护下,在 Perkin-Elmer DSC7 型差示扫描量热仪上进行,样品量为 5~7mg.样品在 200℃ 恒温 5min 以消除热历史的影响,然后快速冷却到设定的温度进行等温结晶.记录结晶过程中的热流速率和结晶时间.设定的等温结晶温度为:124、125、126、

* 1998-01-21 收稿,1998-03-25 修稿;** 通讯联系人

127、128℃.

2 结果与讨论

高聚物的等温结晶行为常采用 Avrami 方程描述. 将结晶过程的热流速率对时间进行积分, 可以得到时刻 t 时的相对结晶度 α_t :

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

式中 $\frac{dH(t)}{dt}$ 为热流速率, $X_c(t)$ 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, 则:

$$\alpha_t = \frac{X_c(t)}{X_c(\infty)} = 1 - \exp(-K(T) \cdot t^n) \quad (2)$$

n 为 Avrami 指数, 与成核机理和晶体的生长方式有关, $K(T)$ 为温度 T 下的结晶速率常数. (2) 式可表示为:

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

将 $\ln[-\ln(1 - \alpha_t)]$ 对 $\ln t$ 作图, 所得直线的斜率为 n , 截距为 $\ln K(T)$.

图 1 为纯 PP 在实验温度下的 Avrami 图 (其它样品的 Avrami 图略). 可以看到在一个

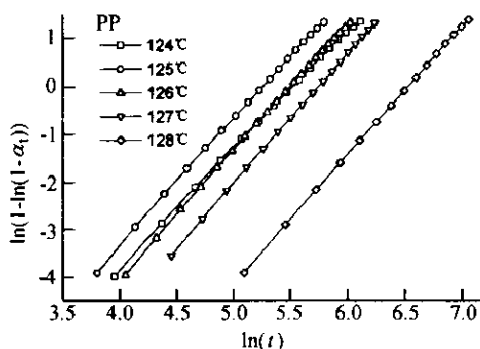


Fig. 1 Avrami plots for isothermal crystallization of pure PP

比较大的相对结晶度范围内 (2% ~ 90%), 所有样品的 $\ln[-\ln(1 - \alpha_t)]$ 对 $\ln t$ 都有着良好的线性关系, 表明它们的等温结晶行为符合 Avrami 方程. 在高结晶度时, 由于二次结晶的存在, 使数据点偏离直线规律. 将式 (2) 二次求导并令之等于 0, 即 $d^2\alpha_t/dt^2 = 0$, 可得结晶放热达最快速率时间:

$$t_{\max} = [(n - 1)/nk]^{1/n} \quad (4)$$

而令式 (2) 中 $\alpha_t = 0.5$, 可得半结晶时间:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K(T)} \right)^{1/n} \quad (5)$$

表 1 列出了实验样品的结晶速率常数 $K(T)$, Avrami 指数 n , $t_{1/2}$ 及 $t_{\max}$, 从表 1 可以看出, 随着等温结晶温度的提高, 除纯 PP 外, 其余样品的 $t_{\max}$ 与 $t_{1/2}$ 值均增大, 如接枝物 PP-g-MAH 的 $t_{1/2}$ 从 124℃ 的 110.4s 增加到 128℃ 的 524.4s, Na 的三种离聚物分别从 18.6s (100% 中和度)、36.3s (50%)、41.6s (25%) 增加到 53.8s、99.4s、127.2s, Ca 和 Mn 离聚物分别从 30.4s 和 38.3s 增加到 85.7s 和 104.9s. 说明实验温度均处于这些样品的最速结晶温度的高温侧结晶以成核控制为主. 而纯 PP 样品的 $t_{1/2}$ 在结晶温度为 124℃ 时为 218.8s, 125℃ 时在实验温度范围内有一最小值 170.0s, 然后又增大到 128℃ 的 607.8s.

表 1 中还列出了从实验数据中读出的 $t_{\max}$ 与 $t_{1/2}$ 值, 与从 Avrami 方程得到的计算值相比, 差别不大, $t_{\max}$ 的最大相对误差为 8%, $t_{1/2}$ 的最大相对误差更小, 在 2% 左右. 这也说明用 Avrami 方程来描述实验样品是可行的.

Table 1 The various parameters of samples from avrami equation

Sample	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$K(\text{s}^{-n})$	n	$t_{1/2}(\text{s})^a$	$t_{\max}(\text{s})^b$	$t_{1/2}(\text{s})^c$	$t_{\max}(\text{s})^c$
PP	124	1.57×10^{-6}	2.41	218.8	204.0	218.5	203.4
	125	1.27×10^{-6}	2.57	170.0	161.9	169.4	156.6
	126	4.92×10^{-7}	2.63	217.2	208.2	216.3	207.0
	127	1.85×10^{-7}	2.69	278.0	268.0	278.2	271.8
	128	2.44×10^{-8}	2.68	607.8	585.3	608.8	577.8
PP-g-MAH	124	4.70×10^{-6}	2.53	110.4	104.6	108.4	95.4
	125	1.54×10^{-6}	2.62	143.9	137.8	141.5	127.8
	126	7.03×10^{-7}	2.64	185.3	177.8	182.0	163.8
	127	3.41×10^{-7}	2.65	240.2	230.7	235.3	212.4
	128	2.94×10^{-8}	2.71	524.4	506.6	514.2	481.5
PP-g-MAH, Na ⁺ 100% neutralization	124	3.25×10^{-4}	2.62	18.6	17.8	18.4	14.4
	125	1.42×10^{-4}	2.55	27.9	26.5	27.7	23.4
	126	5.11×10^{-5}	2.65	36.5	35.0	36.0	32.4
	127	3.76×10^{-5}	2.58	44.7	42.6	44.2	39.6
	128	2.99×10^{-5}	2.52	53.8	50.9	53.1	46.8
PP-g-MAH, Na ⁺ 50% neutralization	124	2.23×10^{-5}	2.88	36.3	35.6	36.2	32.4
	125	1.02×10^{-5}	2.90	46.4	45.5	46.1	43.2
	126	4.54×10^{-6}	2.92	59.8	58.7	59.2	54.0
	127	3.46×10^{-6}	2.83	74.8	73.0	74.3	70.2
	128	1.19×10^{-6}	2.89	99.4	97.4	98.4	95.4
PP-g-MAH, Na ⁺ 25% neutralization	124	3.49×10^{-5}	2.65	41.6	39.9	41.3	37.8
	125	1.67×10^{-5}	2.66	54.8	52.7	54.1	50.4
	126	6.76×10^{-6}	2.69	72.4	69.8	71.5	66.6
	127	3.02×10^{-6}	2.71	94.4	91.2	93.1	86.4
	128	1.20×10^{-6}	2.74	127.2	123.2	125.1	115.2
PP-g-MAH, Ca ²⁺	124	3.66×10^{-5}	2.89	30.4	29.7	30.4	27.0
	125	1.85×10^{-5}	2.88	38.6	37.8	38.5	36.0
	126	8.91×10^{-6}	2.89	49.6	48.6	49.4	46.8
	127	2.17×10^{-6}	3.02	66.1	65.3	65.6	63.0
	128	1.08×10^{-6}	3.00	85.7	84.6	85.0	81.0
PP-g-MAH, Mn ²⁺	124	3.10×10^{-5}	2.75	38.3	37.1	37.7	34.2
	125	8.84×10^{-6}	2.88	50.4	49.3	49.4	45.0
	126	3.97×10^{-6}	2.91	63.5	62.3	62.7	57.6
	127	1.91×10^{-6}	2.91	81.5	79.9	80.3	73.8
	128	7.51×10^{-7}	2.95	104.9	103.2	103.6	97.2

a Calculated from equation (4); b Calculated from equation (5); c Obtained from experimental data

在实验温度下,所有样品的 Avrami 指数 n 均在 2.4~3.0 范围内.同一样品中, n 值随着结晶温度的提高而增大.理论上讲,Avrami 指数应为整数值,全同 PP 通常为异相成

核,其 $n = 3$,但已有的研究清楚地表明^[4]:二次结晶、混合的成核方式和生成机理及径向的密度的变化会导致 n 值出现非整数值.于晓强等^[5]认为 PP-g-MAH 的等温结晶过程存在多种成核机理.而且,实验因素如样品的热历史,结晶起点确定的误差, ΔH 、 $\Delta H_{\max}$ 误差等原因都会使得 n 出现非整数值.文献^[6]还综合了从成核及生成机理角度对 Avrami

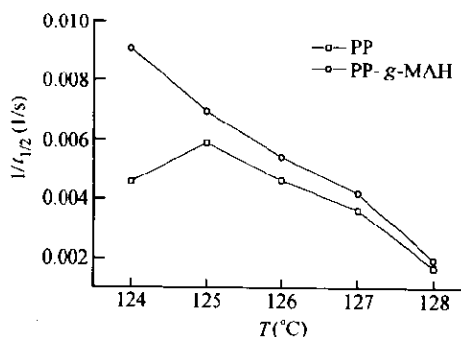


Fig. 2 Plots of $t_{1/2}^{-1}$ and crystallization temperature of PP and PP-g-MAH

指数非整数值解释.在本文中可以认为 PP 接枝后及离子化后,其结晶方式并没发生改变,与文献报道的熔融法^[7]制备的乙丙共聚物接枝马来酸酐不同.可能是本文采用固相接枝方法,接枝主要发生在非晶区域或结晶不完整部分,因此接枝后对结晶方式的影响不大.

图 2 为接枝物与纯 PP 在实验温度下的 $t_{1/2}$ 倒数的比较,图 3 为接枝物与不同离子中和的离聚物的比较,图 4 为不同中和度 Na 离聚物的比较.若以半结晶时间 $t_{1/2}$ 的倒数来表征结晶速率的快慢,则接枝后结晶速率增

大,从 124°C 时纯 PP 的 0.0046 增大到接枝物的 0.0090, 128°C 时的 0.0017 增大到 0.0020.进一步离子化后,结晶速率亦进一步增大,与纯 PP 相比,提高了一个数量级左右,温度低时,增加的更多.在不同离子中和的离聚物中,以 Na 离聚物提高的最多,以 100% 中和度的 Na 离聚物为例,124°C 时为 0.054, 128°C 为 0.019.从不同中和度的 Na 离聚物的实验结果可以看出,随着中和度的提高,半结晶时间缩短,结晶速率增大,124°C 时三种 Na 离聚物的 $t_{1/2}$ 的倒数分别为 0.054 (100% 中和度)、0.028 (50%)、0.024 (25%).这是因为在 PP-g-MAH 的离聚物中,羧酸盐基团由于静电力而彼此聚集,这些聚集了的羧酸盐基团能在 PP 结晶过程中起到晶核的作用.一价的 Na 离聚物比较于二价的 Ca、Mn 离聚物,在相同的中和度下,存在着更多的离子对.而且在 Na 离聚物中,羧酸盐基团的聚集形式有多种,从二聚体、三聚体直至离子簇,而 Ca 离聚物和 Mn 离聚物,它们的聚集形

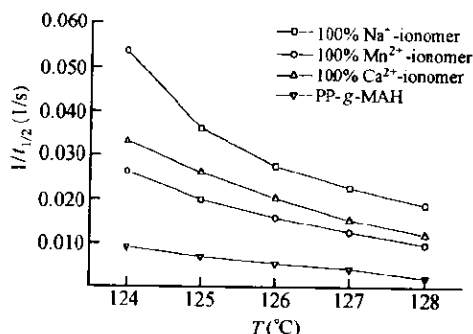


Fig. 3 Plots of $t_{1/2}^{-1}$ and crystallization temperature of various ionomers and PP-g-MAH

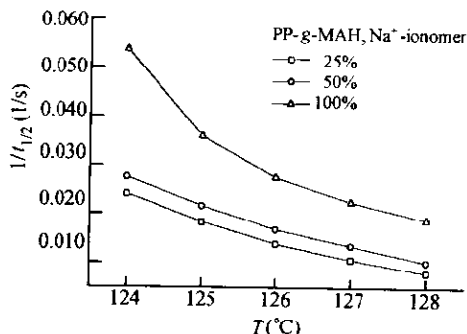


Fig. 4 Plots of $t_{1/2}^{-1}$ and crystallization temperature of Na⁺ neutralization ionomers of PP-g-MAH

式比较单一,以离子簇为主^[8].因此 Na 离聚物中核的数目多,在成核控制区中,更有利于结晶,使结晶速率增大更多.而随中和度的增大,离聚物所含的晶核数更多,结晶速率就更高,但表 1 的数据显示,不同中和度的 Na 离聚物的 Avrami 指数 n 都在 2.5~3.0 之间,说明对于本文所用接枝物,其离聚物的结晶方式并未随着中和度的改变而变化.是否意味着离子聚集态结构不影响离聚物的结晶方式,还有待于进一步的研究.

根据 Hoffman 高聚物结晶理论,球晶径向生长速率 G 有如下表达式^[9]:

$$G = G_0 \exp \left[- \frac{\Delta F}{RT_c} \right] \cdot \exp \left[- \frac{k_g T_m^0}{T_c \Delta T} \right] \tag{6}$$

G_0 为一常数, R 为气体常数,过冷度 $\Delta T = T_m^0 - T_c$, T_m^0 为平衡熔点, T_c 为结晶温度, ΔF 为过冷液体与晶核间界面上分子链迁移活化能,与分子结构和温度有关,可近似从式(7)的 WLF 方程得到:

$$\Delta F_{\text{WLF}} = \frac{C_1 T_c}{C_2 + (T_c - T_g)} \tag{7}$$

式中 $C_1 = 17.22 \text{ KJ/mol}$, $C_2 = 51.6 \text{ K}$. 常数

$$k_g = \frac{4b_0\sigma\sigma_e}{k\Delta H} \tag{8}$$

b_0 为表面层厚度,由晶核参数控制, σ 、 σ_e 分别为平行和垂直于分子链方向的单位面积的界面自由能, ΔH 为熔融热, k 为 Boltzmann 常数.

Avrami 方程描述的是整体试样的等温结晶行为,而 Hoffman 等温结晶理论则描述整个球晶的形成生长过程,两者之间有如下关系: $G \propto K(T)^{\frac{1}{n}}$, 其中 $K(T)$ 为 Avrami 方程中的速率常数. 因此,可得总结晶速率一般表达式:

$$\frac{1}{n} \cdot \ln K(T) + \frac{\Delta F}{RT_c} = A_n - \frac{k_g T_m^0}{T_c \Delta T} \tag{9}$$

将 $\frac{1}{n} \cdot \ln K(T) + \frac{\Delta F}{RT_c}$ 对 $\frac{T_m^0}{T_c \Delta T}$ 作图,可得斜率为 k_g 的直线,代入式(8)可求得 σ_e 值.

使用 Hoffman 理论进行分析时所用到的 PP 的各参数列于表 2. 计算得到的各样品的 σ_e 值列于表 3. 纯 PP 的 σ_e 大于文献值,这是因为实际上 σ_e 与温度及 PP 分子量都有关. 从表中还可以看出,接枝物的 $\sigma_e(0.233 \text{ J/m}^2)$ 小于未接枝 PP(0.254 J/m^2);进一步离子化

Table 2 Various parameters of PP for Hoffman theory^[10]

Parameter	$T_m^0(\text{K})$	$T_g(\text{K})$	$\Delta H(\text{J/m}^3)$	$b_0(\text{m})$	$\sigma(\text{J/m}^2)$	$\sigma_e(\text{J/m}^2)$
Value	481	265	134×10^6	6.56×10^{-10}	8.79×10^{-3}	0.157

Table 3 The σ_e values of samples from Hoffman theory

Sample	PP	PP- <i>g</i> -MAH	Na ⁺ ionomer ^a	Na ⁺ ionomer ^b	Na ⁺ ionomer ^c	Ca ²⁺ ionomer	Mn ²⁺ ionomer
$\sigma_e(\text{J/m}^2)$	0.254	0.233	0.151	0.162	0.186	0.177	0.170

a 100% neutralization ionomer; b 50% neutralization ionomer; c 25% neutralization ionomer

后, σ_e 下降的更多, Ca 离聚物降为 $0.177\text{J}/\text{m}^2$, Mn 离聚物降为 $0.170\text{J}/\text{m}^2$. 并且 σ_e 随中和度升高而下降的更多, 在 Na 离聚物中, σ_e 分别为 $0.186\text{J}/\text{m}^2$ (25% 中和度)、 $0.162\text{J}/\text{m}^2$ (50%) 和 $0.151\text{J}/\text{m}^2$ (100%). 这表明马来酸酐及羧酸基团的引入, 使 PP 形成临界晶核所需的自由能降低, 成核速率增加, 对 PP 结晶的总过程有促进作用, 这与 Avrami 方程得到的接枝物和离聚物的结晶速率(以 $t_{1/2}$ 的倒数表征)的提高趋势的结果是一致的.

REFERENCES

- 1 Yu Jian(余坚), He Jiasong(何嘉松). Polymer Bulletin(高分子通报), 1999, in press
- 2 Rengarajan R, Vivic M, Lee S. J Appl Polym Sci, 1990, 39:1783~1791
- 3 Gaylord N G, Mishra M K. J Polym Sci Lett Ed, 1983, 21:23~30
- 4 Grenier D, Prud'homme R E. J Polym Sci Phy Ed, 1980, 18:1655~1657
- 5 Yu Xiaoliang(于晓强), Wang Jingyuan(王静媛), Li Feng(李峰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (1):26~31
- 6 Zhang Xiaomin(张晓民), Li Lixia(李丽霞), Yin Zhibui(尹志辉). Polymer Material Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1997, 13(3):51~56
- 7 Zhu Chengshen(朱诚身), Pan Jianyuan(潘鉴元). Plastics Processing & Application(塑料加工应用), 1998, (4):1~7
- 8 Zhou Jianhua(周健华), Xi Shipin(席世平), Liu Zhenxin(刘振兴). Journal Functional Polymer(功能高分子学报), 1997, (10):265~271
- 9 Godovsky Y K, Slonimisky G I. J Polym Sci Phy Ed, 1974, 12:1053~1080
- 10 Menczel J, Varga J. J Thermal Anal, 1983, 28:161~172

THE ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF MALEIC ANHYDRIDE GRAFT POLYPROPYLENE AND ITS IONOMERS

YU Jian, HE Jiasong

(State Key Laboratory Engineering Plastics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The kinetics of isothermal crystallization has been studied for Na^+ , Mn^{2+} and Ca^{2+} ionomers based on maleic anhydride graft polypropylene (PP-g-MAH) by DSC, compared with pure PP and PP-g-MAH. Avrami equation was valid for analyzing the experimental data. The fact that Avrami exponents close to three for all the samples implied the mode of PP crystallization was not changed by the solid-graft modification. The introduction of ions increased the crystallization rate(characterized by the reciprocal of the half-life of the crystallization, $t_{1/2}^{-1}$) dramatically. At the same time, the increase of neutralization also increased the crystallization rate. The reducing of the interfacial free energies of the side surfaces of the nucle σ_e , calculated from Hoffman theory, by the anhydride group and ions had the same trend with the results of Avrami equation.

Key words Polypropylene, Isothermal crystallization, Crystallization kinetics, Ionomer