

聚丙烯接枝马来酸酐及其离聚物的非等温结晶动力学*

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 用 DSC 测定了固相接枝法制备的聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)及其 3 种 5 个离聚物在不同冷却速率的非等温结晶动力学. 分析了结晶峰温(T_{max})、结晶起始温度(T_0)、结晶峰的初始斜率(S_i)及结晶峰的半高宽(Δw)等结晶峰参数;用 Avrami 方程和综合了 Avrami-Ozawa 方程的方法处理非等温结晶动力学. 对于全部样品在所有的冷却速率下, Avrami 指数 n 值均在 2.5~2.8 之间,说明聚丙烯结晶行为没有改变;但同时发现接枝及离子化后,成核速率加快,晶粒分布变窄,结晶总速率增大,与等温结晶动力学得到的结论一致.

关键词 聚丙烯, 离聚物, 非等温结晶, 结晶动力学

聚合物的结晶动力学大多在等温条件下进行研究,但等温结晶不如非等温结晶更接近实际应用过程,同时,从非等温结晶峰中能得到更多的关于聚合物结晶的信息.因此,对聚合物的非等温结晶行为的研究无论从实际应用还是从理论研究角度看都有着更为重要的意义.但是由于非等温结晶过程的复杂性,其结果的处理还没有一个成熟的方法.对于非等温结晶动力学的处理,较常使用的方法有 Avrami^[1]、Ozawa^[2]及 Ziabicki-Jezirony^[3]方法. Gupta 等^[4,5]认为非等温结晶峰本身亦包含很多有关结晶的信息.本文中,我们将一类以固相法^[6]制备的基于 PP-g-MAH 的新型离聚物为研究对象,从分析非等温结晶峰及结晶动力学入手,以期得到有意义的信息.

1 实验部分

1.1 材料及样品的制备

粉末聚丙烯系北京燕山石化总公司向阳化工厂产品,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,接枝率为 3.4wt%. 离聚物的制备是在氮气保护下,将 PP-g-MAH 溶解在适量的二甲苯中,滴加一定量的下列无水乙醇溶液进行的,即:NaOH 乙醇溶液、CaCl₂ 乙醇溶液和 MnAc₂ 乙醇溶液^[7].

1.2 DSC 的测定

在 Perkin-Elmer DSC 7 型差示扫描量热仪上进行. N₂ 保护,样品量为 3~5mg,样品在 210℃ 下恒温 5min 以消除热历史的影响,然后按设定的冷却速率恒速降温进行非等温结晶动力学的测定. 选用的冷却速率 R 为 5℃/min、10℃/min、15℃/min 及 20℃/min.

* 1998-04-25 收稿, 1998-09-15 修稿; ** 通讯联系人

2 结果及讨论

Gupta^[4]等用从非等温结晶放热峰得到的下列参数来分析非等温结晶过程:1. 结晶峰温 $T_{\max}$ 值;2. 结晶峰的起始温度 T_0 , 为结晶峰高温侧和基线切线的交点;若体系的 T_0 和 $T_{\max}$ 向高温方向移动, 说明过冷度下降, 结晶速率提高;3. 结晶峰的初始斜率 S_i , 主要反映体系结晶过程的初始成核速率^[8], 而张瑞云^[5]等认为 S_i 还与晶体生长速率密切相关, 其值体现整个结晶过程总速率;4. 结晶峰的半高宽 Δw , 即结晶峰半高度处的峰宽, 系通过对结晶峰进行单位质量归一化处理后确定, 是晶体粒度大小分布的度量, Δw 小则分布窄;5. $(T_0 - T_{\max})$ 表示结晶过程总速率, 可用于表征同一冷却速率下不同样品的结晶快慢, 值越小说明结晶速率越快. 图 1 为通过 DSC 测得的结晶放热峰确定上述参数的示意图.

等温结晶过程常用 Avrami 方程描述:

$$1 - X_c(t) = \exp(-Z_c t^n) \quad (1)$$

式中, $X_c(t)$ 为 t 时刻的相对结晶度, Z_c 为结晶速率常数, n 为 Avrami 指数. Z_c 和 n 可以是温度的函数, 用于非等温结晶过程时 Avrami 方程应为:

$$1 - X_c(t) = \exp(-Z'_c t^{n'}) \quad (2)$$

Z'_c 和 n' 是等速降温结晶过程的结晶速率常数和指数, 它们也是冷却速率的函数.

Ozawa^[2]方法是 Avrami 方程在非等温结晶过程的推广, 其方程为:

$$1 - \alpha(T) = \exp[-K(T)/R^m] \quad (3)$$

式中, $\alpha(T)$ 为温度 T 时的结晶度, m 为 Ozawa 指数, R 为冷却速率, $K(T)$ 为速率常数, 由于使用到不同冷却速率的 DSC 曲线中同一温度下的相对结晶度数据, 因此 Ozawa 方法的工作量大而得到的信息却少, 文献中甚至出现一条直线上只有两个数据点的情况.

莫志深^[9]等综合 Avrami 方程与 Ozawa 方程, 推导出在某一给定的结晶度下非等温结晶动力学过程的方程:

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

式中 $F(T) = [K(T)/Z_c]^{1/m}$, $a = n/m$. $F(T)$ 的物理意义为单位结晶时间内所测体系系达到某一结晶度必须选择的冷却速率, 量纲为 KS^{-1} , 表征样品在一定结晶时间内达到某一结晶度时的难易程度.

本文将分别采用 Avrami 方法及莫志深改进的方法对非等温结晶动力学进行处理.

图 2 为用 DSC 在不同冷却速率下得到的 PP-g-MAH 的 Na 离聚物样品的非等温结晶曲线, 其它样品的非等温结晶曲线与之类似. 利用图 1 的方法确定本文所研究样品的 DSC 曲线各参数, 列于表 1. 可以看到, 对于所有的样品, 冷却速率增大均使 $T_{\max}$ 和 T_0 减小. 说明冷却速率大时, 聚合物分子链折叠进入晶粒的速度跟不上温度的下降速度, 结晶过程受阻碍, 聚合物需要更大的过冷度才能够结晶. 在所有样品中, T_0 以 PP-g-MAH 为最小, 为 119.4°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) $\sim 112.8^\circ\text{C}$ ($20^\circ\text{C}/\text{min}$), 纯 PP 次之, 为 120.9°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) $\sim 113.5^\circ\text{C}$ ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) (图 3). 说明接枝物由于在分子链上引入了侧基, 分子链位阻增大,

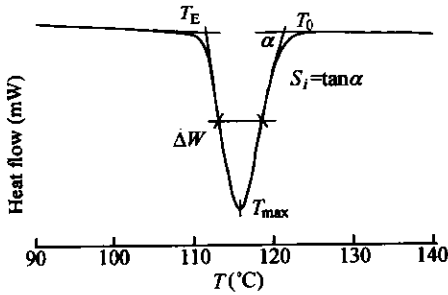


Fig. 1 Schematic representative of the method of determination of the various parameters from DSC crystallization exothermic peak

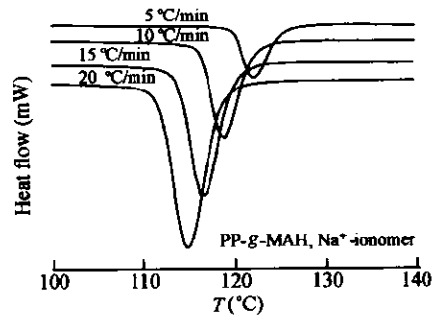


Fig. 2 DSC thermograms of non-isothermal crystallization of Na⁺ ionomer 100% at different cooling rates

Table 1 The various parameters of samples from DSC non-isothermal crystallization exothermic peaks

	R (°C/min)	T_{max} (°C)	T_0 (°C)	$T_0 - T_{max}$ (°C)	S_i	Δw	$Z'_i(s^{-n'})$	n'	$t_{1/2}(s)$
PP	5	115.7	120.9	5.2	1.47	5.04	2.06×10^{-5}	2.56	58.7
	10	111.7	117.7	6.0	2.25	5.95	8.83×10^{-5}	2.55	33.7
	15	108.6	115.5	6.9	2.69	6.50	1.85×10^{-4}	2.56	24.9
	20	106.0	113.5	7.5	2.99	7.28	2.83×10^{-4}	2.57	20.8
PP-g-MAH	5	114.8	119.4	4.6	1.66	3.47	3.80×10^{-5}	2.55	46.9
	10	112.0	115.8	3.8	4.05	3.14	3.71×10^{-4}	2.50	20.3
	15	110.2	114.0	3.8	5.65	3.32	7.71×10^{-4}	2.56	14.3
	20	108.0	112.8	4.8	6.12	3.58	1.42×10^{-3}	2.52	11.7
PP-g-MAH, Na ⁺ 100% neutralization	5	122.3	125.6	3.3	1.84	2.70	6.94×10^{-5}	2.54	37.5
	10	118.8	122.5	3.7	3.52	2.99	3.82×10^{-4}	2.51	19.9
	15	116.5	120.4	3.9	4.50	3.30	7.30×10^{-4}	2.55	14.7
	20	114.8	118.8	4.0	4.87	3.54	1.16×10^{-3}	2.58	11.9
PP-g-MAH, Na ⁺ 50% neutralization	5	122.8	125.4	2.6	2.45	2.77	5.73×10^{-5}	2.58	38.2
	10	119.5	122.2	2.7	3.87	3.15	3.36×10^{-4}	2.53	20.4
	15	117.1	120.3	3.2	5.07	3.36	8.15×10^{-4}	2.54	14.2
	20	115.3	118.5	3.2	5.64	3.67	1.40×10^{-3}	2.54	11.5
PP-g-MAH, Na ⁺ 25% neutralization	5	121.7	126.3	4.6	1.34	2.87	3.75×10^{-5}	2.67	39.6
	10	118.3	123.2	4.9	2.36	3.18	2.33×10^{-4}	2.61	21.4
	15	115.9	121.1	5.2	3.15	3.45	3.28×10^{-4}	2.75	16.0
	20	114.1	120.0	5.9	4.07	3.76	9.95×10^{-4}	2.63	12.1
PP-g-MAH, Ca ²⁺	5	123.5	126.8	3.3	1.96	2.73	7.69×10^{-5}	2.56	35.1
	10	120.2	123.8	3.6	3.52	3.05	3.87×10^{-4}	2.52	19.5
	15	117.9	121.8	3.9	4.46	3.32	5.72×10^{-4}	2.66	14.4
	20	116.1	120.2	4.1	5.65	3.56	1.19×10^{-3}	2.63	11.3
PP-g-MAH, Mn ²⁺	5	118.3	121.9	3.5	1.38	3.32	5.95×10^{-5}	2.52	41.1
	10	115.0	118.9	3.9	2.38	3.54	2.60×10^{-4}	2.56	21.8
	15	112.9	117.1	4.2	3.18	3.73	5.61×10^{-4}	2.60	15.5
	20	111.3	115.7	4.4	4.26	3.89	1.00×10^{-3}	2.61	12.3

不利于分子链进入晶区. 而离子化后的样品 T_0 增大, 是由于样品中存在的离子聚集体起到了异相成核的作用, 致使开始结晶的过冷度减小. 对于 $(T_0 - T_{\max})$ 值, 纯 PP 最大, 在 R 为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时为 5.2°C , PP-g-MAH 次之, 为 4.6°C ($5^\circ\text{C}/\text{min}$), 其它冷却速率下趋势相同, 说明纯 PP 的结晶速率最慢, 而马来酸酐侧基的引入, 使结晶速率增大. 离子化后, 结晶速率进一步得到提高.

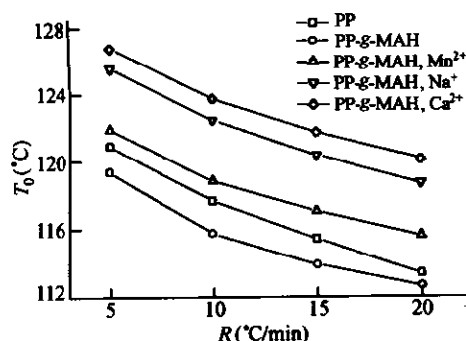


Fig. 3 Plots of cooling rates and initial crystallization temperatures of pure PP, PP-g-MAH and various ionomers

从表 1 列出的 S_i 、 Δw 的数据(任意单位)可看出, 在实验的冷却速率下所有样品中, 纯 PP 的 S_i 值最小, 为 $1.47(5^\circ\text{C}/\text{min}) \sim 2.99(20^\circ\text{C}/\text{min})$, 说明其初始成核速率最小, 而由于纯 PP 的结晶速率同时又是最慢的, 结晶将导致纯 PP 的晶粒尺寸分布最宽, 这从其 Δw 值($5 \sim 7.3$)远大于其它样品(均在 $2.5 \sim 4$ 之间)可以看出. 对于 S_i 值, 从图 4 可知, 接枝及进一步离子化后 S_i 变大, 而且随冷却速率 R 的提高 S_i 值增加更多, 这说明随马来酸酐基团和离子基团的引入, 体系结晶时成核速率加快, 并且冷却速率的升高, 过冷度增大, 有利于体系成核. 由于 S_i 反映的是初始成核速率, 本工作中将 S_i 对表征结晶

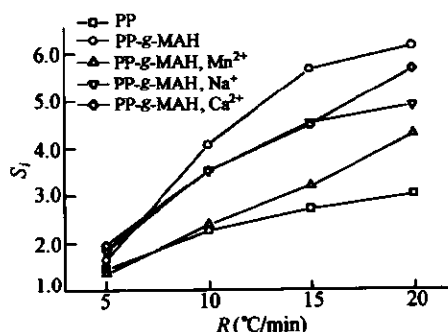


Fig. 4 Plots of initial slopes and cooling rates of pure PP, PP-g-MAH and various ionomers

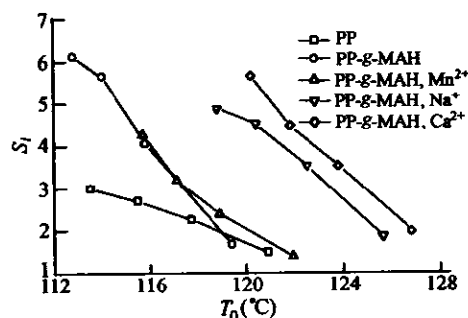


Fig. 5 Plots of initial slopes and initial crystallization temperatures of PP, PP-g-MAH and various ionomers

起始温度的 T_0 作图(图 5), 发现该图能更清楚地反映不同样品间的 S_i 的差异. 由于考虑了 T_0 变化的影响, 这时 PP-g-MAH 的 S_i 低于离聚物的, 而不是图 4 所示的 PP-g-MAH 的 S_i 值最大. 因此, 将 S_i 对 T_0 作图得到的信息更为准确. 对于 Δw 值, 接枝后, Δw 值变小, 晶粒尺寸分布减小, 而离子化后由于成核速率增大且结晶速率增大, 晶粒分布则进一步降低. 不同中和度 Na 离聚物, Δw 随中和度增加而减小, 从 25% 的 $2.87 \sim 3.76$ 变化到 50% 的 $2.77 \sim 3.67$ 及 100% 中和度的 $2.70 \sim 3.54$, 晶粒尺寸分布变窄. 同时 Δw 值随冷却速率的增大而增大, 这可能是由于冷却速率的加快使晶核不在同一时间生成, 导致晶粒尺寸分布加宽.

以 T_0 、 T_E (结晶峰低温侧与基线的切线的交点), 为积分起点和终点对曲线进行积分, 可得到样品的相对结晶度 X_c 。按 Avrami 方程以 $\ln[-\ln(1-X_c)]$ 对 $\ln t$ 作图 (图 6 为纯 PP 的 Avrami 图, 其它样品图类似), 得到速率常数 Z'_i 及 Avrami 指数 n' , 列于表 1。图 6 显示出一个较宽的相对结晶度范围内, 数据点的线性很好。

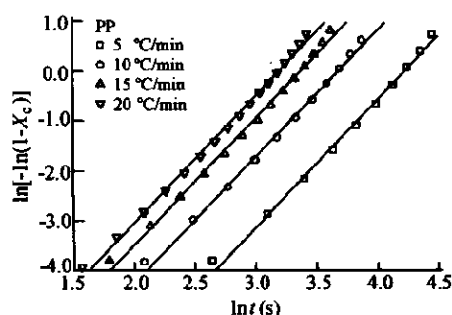


Fig. 6 Plots of $\ln[-\ln(1-X_c)]$ and $\ln t$ for pure PP

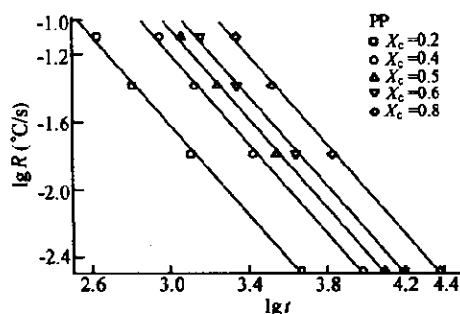


Fig. 7 Plots of $\ln R$ and $\ln t$ for pure PP at different relative crystallinities

Table 2 Non-isothermal kinetics parameters at different relative crystallinities by equation(4)

X_c		-	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8
PP	$F(T)$		10.45	16.06	18.72	21.37	26.72
	a		1.32	1.33	1.33	1.33	1.32
PP-g-MAH	$F(T)$		2.28	3.06	3.39	3.73	4.56
	a		0.96	0.96	0.97	0.97	0.98
PP-g-MAH, Na ⁺ 100% neutralization	$F(T)$		3.98	5.70	6.40	7.24	9.07
	a		1.22	1.22	1.22	1.22	1.23
PP-g-MAH, Na ⁺ 50% neutralization	$F(T)$		3.24	4.73	5.42	6.13	7.80
	a		1.12	1.14	1.14	1.15	1.16
PP-g-MAH, Na ⁺ 25% neutralization	$F(T)$		4.01	5.71	6.45	7.22	8.98
	a		1.17	1.18	1.18	1.18	1.19
PP-g-MAH, Ca ²⁺	$F(T)$		4.03	5.74	6.51	7.30	9.08
	a		1.23	1.22	1.22	1.22	1.22
PP-g-MAH, Mn ²⁺	$F(T)$		3.69	5.19	5.84	6.51	8.02
	a		1.15	1.14	1.14	1.14	1.14

从表 1 可以看出, 对于同一样品, Z'_i 值随冷却速率的增大而增大, 半结晶时间 $t_{1/2}$ 则缩短, 表明高的冷却速率下, 样品的结晶速率增大; 所有样品中, 纯 PP 的 Z'_i 值最小, $t_{1/2}$ 值最大 (58.7s~20.8s)。由于非等温结晶过程是个变温的过程, 因此表 1 中的 n' 值应该是在整个温度范围内对应 n 值的一个综合。在表 1 中, 所有的 n' 值都落在 2.5~2.8 的范围内, 说明 PP 固相接枝及进一步离子化后结晶行为并没有发生变化。这与等温结晶的结果是一致的^[7]。

从相对结晶度与时间的曲线上读出相对结晶度分别为 0.2、0.4、0.5、0.6 和 0.8 下的时间值,按式(4)以冷却速率 R 的对数对结晶时间 t 对数的作图,得到斜率为 $-a$,在 Y 轴上的截距为 $\ln F(T)$ 的直线(图 7). $F(T)$ 与 a 值列于表 2. 在某一结晶度下,若样品 $F(T)$ 值大,则要在单位时间内达到该结晶度所需的冷却速率就越大,这说明该结晶过程困难,结晶速率低. 表 2 的数据显示,所有样品, $F(T)$ 均随结晶度的升高而增大;在所选取的结晶度下,纯 PP 的 $F(T)$ 值均高于其它样品的对应值, $F(T)$ 值在 10.45(X_c 为 0.2)到 26.72(X_c 为 0.8)之间,说明纯 PP 的结晶速率最低;而接枝物 PP-*g*-MAH 的 $F(T)$ 值最低, $F(T)$ 值在 2.28(X_c 为 0.2)到 4.56(X_c 为 0.8)之间,结晶容易,结晶速率最高. 这与等温结晶的结果不同. 可能是因为 PP-*g*-MAH 的结晶峰的温度较其它样品低的缘故,而低的结晶温度下,结晶速率较高. 而对于所有的离聚物,虽然结晶温度较高,但它们的 $F(T)$ 依然低于纯 PP 的,与 PP-*g*-MAH 的差别亦不大,说明它们的结晶较为容易,结晶速率快,这是由于离子基团的引入使结晶速率加快,与等温结晶得到的结果相同^[7].

REFERENCES

- 1 Mandelkern L. Crystallization of Polymer. New York: McGraw-Hill, 1964. 254
- 2 Ozawa T. Polymer, 1971, 12: 150~158
- 3 Jeziorny A. Polymer, 1978, 19: 1142~1144
- 4 Gupta A K, Purwar S N. J Appl Poly Sci, 1984, 29: 1595~1609
- 5 Zhang Ruiyun(张瑞云), Ma Dezhu(马德柱), Luo Xiaolie(罗筱烈). Polymer Material Science & Engineering (高分子材料科学与工程), 1991, 7(2): 55~59
- 6 Rengarajan R, Vivic M, Lee S. J Appl Polym Sci, 1990, 39: 1783~1791
- 7 Yu Jian(余坚), He Jiasong(何嘉松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (1): 87~92
- 8 Beck H N, Ledbetter H D. J Appl Polym Sci, 1965, 9: 2131~2142
- 9 Liu Jieping(刘结平), Mo Zhishen(莫志深), Qi Yuchen(兼玉臣), Zhang Hongfong(张宏放), Chen Donglin(陈东霖). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1993, (1): 1~6

NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF MALEIC ANHYDRIDE GRAFT POLYPROPYLENE AND ITS IONOMERS

YU Jian, HE Jiasong

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

Abstract The non-isothermal behaviors for maleic anhydride graft polypropylene and its Na^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} ionomers under different cooling rates have been studied by DSC. The analysis of exothermic peaks has been done in terms of peak temperature ($T_{\max}$), starting crystallization temperature (T_0), initial slope (S_i) and width of half-height (Δw). Avrami equation and a combination of Avrami-Ozawa method were used to analyze the non-isothermal crystallization kinetics. All ionomers had higher rate of nucleation, characterized by the higher values of S_i , overall rate of crystallization, characterized by the higher values of ($T_{\max} - T_0$), and narrower crystallite size distribution, characterized by the lower values of Δw , than those of pure PP and PP-g-MAH. The plots of S_i versus. temperature (T_0 or $T_{\max}$) are more accurate and valuable than the plots vs. cooling rate at evaluating the crystallization characteristic of samples. The fact that all samples had Avrami exponents in a range of 2.5~2.8 implied the mode of PP crystallization was not changed by varied cooling rates by the solid graft modification.

Key words Polypropylene, Ionomer, Non-isothermal crystallization, Crystallization kinetics