

马来酸酐接枝聚丙烯的等温结晶动力学研究*

于晓强 王静媛 李 峰 秦东奇 徐 冰 汤心颐

(吉林大学化学系 长春 130023)

摘 要 用 DSC 法追踪了马来酸酐接枝聚丙烯的等温结晶过程, 讨论了马来酸酐降低聚丙烯球晶径向生长自由能, 提高结晶速率, 但降低聚丙烯结晶度的物理和化学机制. 同时探讨了马来酸酐的接枝对球晶生长和成核机制的影响.

关键词 聚丙烯, 马来酸酐, 接枝反应, 等温结晶, 结晶度, 球晶生长, 成核机理, 表面自由能

在聚丙烯高分子骨架上接枝马来酸酐既可保留丙烯的原有性能, 又可改善其染色性、粘接性、亲水性及其与其它聚合物的相容性, 是聚丙烯功能化的重要手段. 利用固相熔融接枝法制备马来酸酐接枝聚丙烯具有反应温度低、时间短、不用回收溶剂及接枝率高的特点, 因此相关技术研究十分活跃^[1~3]. 本文用固相熔融接枝法制备了不同接枝率的马来酸酐接枝聚丙烯(MAH-g-PP), 并参照目前对非接枝聚丙烯的球晶形态^[4]、无机填充聚丙烯结晶动力学^[5]的研究, 探讨了在不同温度下马来酸酐接枝聚丙烯等温结晶动力学机理.

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯(PP1300): 北京燕山石化公司; 马来酸酐(MAH): 分析纯天津化学试剂厂; 叔丁基过氧化二异丙苯(DCP): 北京化学试剂厂.

1.2 样品制备

将聚丙烯与马来酸酐混合均匀, 装入三颈瓶中, 通 N₂ 除去 O₂, 加热搅拌, 在一定温度下加入适量引发剂, 反应一定时间后取出, 水洗, 烘干后测定接枝率. 7#、8#、9# 试样的马来酸酐投放量及接枝率如表 1 所示. 其中 0# 为纯 PP.

Table 1 Grafting degree of different samples

Sample	Addition of MAH(%)	Grafting degree of MAH(%)
7 #	2.0	1.4
8 #	5.0	3.2
9 #	8.0	7.0

1.3 接枝率测定

称取试样 W_g , 加入 100mL 甲苯中, 加热回流 2h, 用蒸馏水萃取. 萃取液配制成 500mL 溶液, 取一定量的溶液, 用 NaOH 溶液滴定. 滴定值换算成全部试样中未接枝的马来酸酐量 W_0 , 求出试样的接枝率 G : $G\% = ((W_g - W_0)/W) * 100\%$, W_g 为马来酸酐的

投放量; W_0 为马来酸酐的残存量.

1.4 DSC 分析

将按上述方法制备的 7#、8#、9# 试样及纯 PP 试样 0# 由 PERKIN ELMER DSC-7 SYSTEM 测试, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温至 220°C , 保温 10min 以消除热历史影响, 然后迅速降至测试温度 T_c 下等温结晶.

1.5 偏光显微镜分析

试样制成薄片, 偏光显微镜下观察. 显微镜型号为 Opton Feintechne GmbH D-7082.

2 结果与讨论

2.1 接枝率与结晶温度对结晶速率及结晶的影响

由 DSC 追踪高聚物的等温结晶动力学过程, 在某时刻 t 的相对结晶度 X , 可由下式得到

$$X = \frac{X_a(t)}{X_c(t_\infty)} = \frac{\int_0^t [dH(t)/dt] dt}{\int_0^\infty [dH(t)/dt] dt} \quad (1)$$

式中 $dH(t)/dt$ 是热流速率, $X_c(t)$ 为 t 时刻的绝对结晶度, 表 2 列出了试样在不同 T_c 下的 $t_{\max}$ 、 $t_{1/2}$ 和 ΔH_0 值, $t_{\max}$ 为达到最大结晶速率的时间, $t_{1/2}$ 为 $X=0.5$ 时的时间.

Table 2 Values of $t_{\max}$, $t_{1/2}$ and ΔH_0 of samples (0#, 7#, 8#, 9#)

Sample	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$t_{\max}(\text{min})$	$t_{1/2}(\text{min})$	$\Delta H_0(\text{J/g})$	Sample	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$t_{\max}(\text{min})$	$t_{1/2}(\text{min})$	$\Delta H_0(\text{J/g})$
0#	117	0.80	0.86	-90.4	8#	117	0.49	0.54	-86.5
	120	1.37	1.47	-89.9		120	0.89	0.96	-86.0
	123	2.20	2.40	-94.0		123	1.42	1.56	-86.9
	126	4.13	4.47	-94.8		126	2.57	2.83	-88.2
	129	8.07	8.60	-106.1		129	5.10	5.46	-88.6
7#	117	0.70	0.75	-86.9	9#	117	0.57	0.52	-103.7
	120	1.24	1.28	-80.7		120	0.67	0.68	-103.8
	123	2.10	2.20	-86.5		123	1.26	1.44	-90.5
	126	3.87	4.16	-90.7		126	2.17	2.38	-75.0
	129	7.47	8.00	-92.6		129	4.00	4.50	-82.3

由表 2 可知, 在相同结晶温度下, 马来酸酐接枝聚丙烯的 $t_{\max}$ 、 $t_{1/2}$ 较 PP 低, 说明结晶速率增加. 根据 Hoffman 的高聚物结晶理论, 球晶的径向生长速度 G 可表示为:

$$G = G_0 \cdot \exp \frac{-\Delta E}{RT} \cdot \frac{-\Delta F}{KT} \quad (2)$$

式中 ΔE 为分子链迁移活化能, ΔF 为核自由能, 在低过冷度即高 T_c 时, 分子链的流动性好, 分子链迁移容易, 结晶为成核作用控制. 马来酸酐接枝聚丙烯的结晶速率增大可归因于接枝在聚丙烯大分子骨架上的极性单体的成核作用. 同时, 亦可看到 0# 试样 $t_{\max}$ 、 $t_{1/2}$ 随 T_c 升高而增加, 结晶速率下降. 这是由于 T_c 升高, 成核自由能加大, 结晶不易进行. 7#、8#、9# 的变化规律与 0# 相同, 但在相同的结晶温度下, 随接枝率的增加, $t_{1/2}$ 、 $t_{\max}$ 的下降幅度加快, 结晶速度增加幅度加大, 说明在聚丙烯结晶过程中, 马来酸酐在大分子骨

架上的接枝,起到促进晶核形成,加快结晶速率的物理作用.这同大多数无机填料对高聚物的成核作用是一致的^[5,6].

由表 2 看出,接枝率为 6.98% 的 9# 样品随结晶温度升高, ΔH_c 的绝对值明显下降,说明结晶率下降;在相同的结晶度下,比较不同接枝率的聚丙烯 ΔH_c 绝对值亦发现随接枝率提高,结晶度也呈下降趋势,说明在聚丙烯上接枝马来酸酐降低了聚丙烯结晶度.这与加入无机填料增加聚丙烯的结晶度不同,原因在于无机填料的加入不影响聚丙烯的大分子骨架,而马来酸酐的化学接枝在一定程度上降低了聚丙烯大分子的规整性,促使结晶能力下降,进而降低了聚丙烯的结晶度,体现了马来酸酐化学接枝聚丙烯与无机填充聚丙烯的差异.从图 1 可见,加入 MAH 后 PP 的球晶之间有缺欠,MAH 量越大,其缺欠越多.

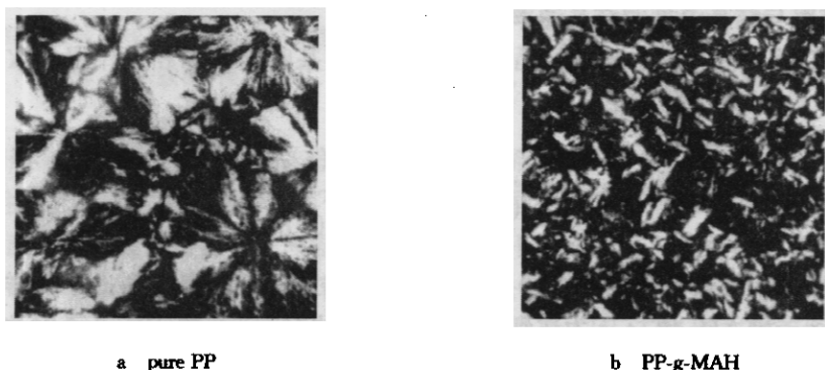


Fig. 1 The photographs of polar microscope about spherulite of polypropylene

2.2 接枝率与结晶温度对结晶生长方式及成核方式的影响

高聚物的等温结晶动力学行为可以用 Avrami 理论描述.球晶的 Avrami 理论可以用水波扩散理论推导.

$$\text{根据水波扩散理论} \quad 1 - X = P(O) = e^{-m} \quad (3)$$

式中 X 为球晶的体积分数.

$$\text{二维球晶一次成核时} \quad E = \int_0^{VT} dE = \int_0^{VT} 2\pi r dr = \pi N v^2 t^2 \quad (4)$$

$$\text{代入(3)则有} \quad 1 - X = \exp(-\pi N v^2 t^2) \quad (5)$$

(5) 式为二维球晶一次成核,晶核密度为 N 时,球晶径向生长速度为 V 时的 Avrami 方程.

$$\text{如为多次成核,则} \quad E = \int_0^u I(t - r/v) \cdot 2\pi r dr = (\pi/3) I v^2 t^3 \quad (6)$$

$$\text{代入(3)则有} \quad 1 - X = \exp(-(\pi I v^2/3) t^3) \quad (7)$$

(7) 式为二维球晶多次成核,晶核生长速度为 I ,球晶径向生长速度为 V 的 Avrami 方程.

$$\text{同理,三维球晶一次成核时} \quad 1 - X = \exp(-(4/3)\pi N v^3 t^3) \quad (8)$$

$$\text{三维球晶多次成核时} \quad 1 - X = \exp(-(1/3)\pi I v^3 t^4) \quad (9)$$

$$\text{归结为} \quad 1 - X = \exp(-k t^n) \quad (10)$$

对(10)式取二次对数 $\lg[-\lg(1-X)] = n\lg t + \lg k$

(11)

由其斜率和截距可求得 n 和 K , 式中 K 是同晶核密度及晶体一维生长速度有关的常数, 称为结晶速度常数; n 是与成核方式和晶体生长方式有关的常数.

图 2 为 0# 试样的 $\lg[-\lg(1-X)]$ 与 $\lg t$ 的关系图(7#, 8#, 9# 的关系图略去), 表 3 列出了由其计算得到的 n 、 k 值及推断的球晶生长维数与成核机制.

由表 3 可以观察到, 在相同接枝率下, 结晶温度为 117℃ 时, n 值较高, 结晶温度增加, n 值逐渐减少; 在相同的结晶温度下, 接枝率为 1.39% 的 7# 样品的 n 值高于不接枝的 0# 样品, 随着接枝率的增加, 8# 样品与 9# 样品的 n 值减少; 当结晶温度 T_c 为 126℃、129℃ 时, 不同接枝率样品的 n 值趋于一致.

如前所述, 试样的结晶过程由成核过程控制, T_c 为 117℃ 的结晶速率最大, 说明 117℃ 时晶核密度大, 晶核成核过程表现为周期性的

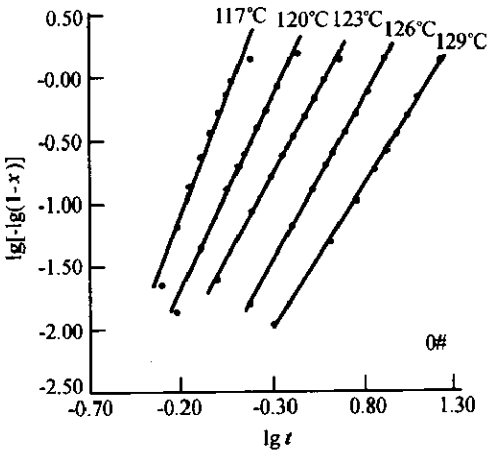


Fig.2 Plots of $\lg(-\lg(1-x))$ of a sample (0#) as function of $\lg t$

Table 3 Parameters of kinetics of crystallization

Sample	$T_c(^{\circ}\text{C})$	n	$K(\text{S}^{-N})$	Dimension num. of growth	Mechanism of nucleation
0 #	117	3.57	0.51	2~3	more or one
	120	2.87	0.10	2~3	one
	123	2.56	2.7×10^{-2}	2	one
	126	2.52	4.6×10^{-3}	2	one
	129	2.48	9.1×10^{-4}	2	one
7 #	117	4.06	0.94	3	more
	120	3.39	0.12	2~3	more or one
	123	3.15	2.9×10^{-2}	2~3	more or one
	126	2.93	4.9×10^{-3}	2	one
	129	2.79	9.4×10^{-4}	2	one
8 #	117	3.60	2.724	2~3	more or one
	120	3.12	0.34	2~3	more or one
	123	3.02	7.5×10^{-2}	2~3	more or one
	126	2.81	1.5×10^{-2}	2	one
	129	2.76	1.8×10^{-3}	2	one
9 #	117	2.50	2.823	2	one
	120	2.10	0.607	2	one
	123	2.47	0.125	2	one
	126	2.43	3.5×10^{-2}	2	one
	129	2.42	7.9×10^{-3}	2	one

非均相成核, n 值较高, 温度升高, 结晶速度下降, 晶核密度下降, 晶核成核过程表现为瞬时性的均相成核, N 值减少. Avrami^[7] 也认为, 在瞬时性成核向周期性成核的转变过程中, 常常伴随着 N 的增加. 当接枝率为 1.39% 时, 由于接枝在聚丙烯大分子骨架上的马来酸酐的成核作用, 结晶过程中存在着两种晶核, 即成核速度为马来酸酐促进的一部分晶核和成核速度不为马来酸酐促进而仍与 0# 试样的成核速度相同的另一部分晶核, 且两种晶核的数量相当, 此时, 成核过程是典型的周期性的不均相成核; 晶核密度高的 117℃ 下的 7# 试样表现出最显著的周期性不均相成核过程, n 值为 4; Martuscelli^[8] 等人的研究工作也表明, 在以 90% 的聚丙烯与 10% 的聚乙烯共混, 当两种聚合物同时结晶, 在 DSC 只给出一个放热峰时, N 值大于 4. 随接枝率的增加, 马来酸酐促进了大部分晶核的成核速度, 成核过程由周期性的非均相成核向瞬时性的均相成核转化, N 值下降. 当结晶温度 T_c 为 126℃、129℃ 时, 结晶速度明显下降, 晶核密度明显下降, 成核过程以瞬时性的均相成核为主, N 值趋于一致.

表 3 中的 k 值为结晶速度常数, k 值高则结晶快, 反之结晶慢, 其规律与前述结果相同.

表 3 中进一步分析了各种情况下的晶体生长维数及成核机制 (more: 多种成核中心, one: 一种成核中心).

2.3 马来酸酐接枝对迁移活化能的影响^[9,10]

Avrami 方程描述的整体试样的等温结晶行为, 而 Hoffman 等温结晶理论则描述了每个球晶的形成生长过程, 大量实验结果表明, 两种理论得到的结果是一致的, 它们之间的关系可用 (12) 式描述

$$G \propto K^{1/n} \quad (12)$$

其中 G 为球晶径向生长速率, K 为 Avrami 方程中的结晶速率常数, n 为 Avrami 指数, 按 Hoffman 理论

$$G = G_0 \exp \frac{-U^*}{R(T_c - t_\infty)} \exp \frac{-K_a}{fT_c \Delta T} \quad (13)$$

所以

$$\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} + \frac{1}{n} \lg K \propto \frac{-K_a}{(fT_c \Delta T)} \quad (14)$$

式中 G_0 为常数, U^* 为高分子链段运动到生长着的晶体前方的迁移活化能, R 是气体常数, $T_x = T_a - 30^\circ\text{C}$, K_a 是与能量有关的常数, T_m^0 为平衡熔点, 温度校正因子 $f = 2T_c / (T_m^0 + T_c)$ 过冷度 $\Delta T = T_m^0 - T_c$.

$$K_g = \frac{C\sigma\sigma_0 b_0 T_m^0}{K_b \Delta H_m^0} \quad (15)$$

式中 ΔH_m^0 为完善聚丙烯结晶的熔融热焓,

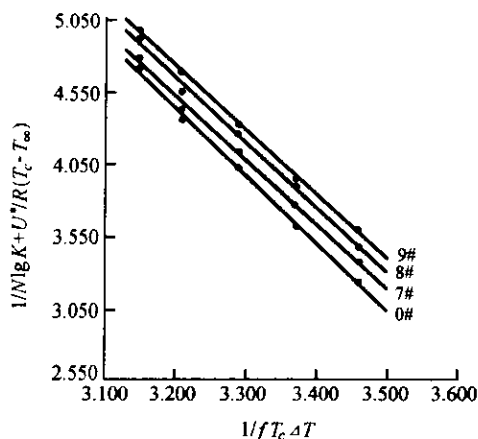


Fig. 3 Plots $(1/n)\lg K + U^*/(R(T_c - T_\infty))$ of (0#, 7#, 8#, 9#) as function $(fT_c \Delta T)^{-1}$

b_0 为表面层的厚度, K_b 为玻兹常数, C 为一常数, σ 、 σ_0 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. 将 $(1/n) \lg K + U^* / (R(T_c - T_\infty))$ 对 $(fT_c \Delta T)^{-1}$ 作图, 应得一直线, 由其斜率可得 K_a , 很显然 K_a 与 σ_0 成正比. 此法用于本文时, $T_m^0 = 208^\circ\text{C}$, $T_\infty = -10^\circ\text{C}$, $U^* = 6270\text{J/mol}$, 由图 3 计算可得 0#、7#、8#、9# 的 K_a 值分别为 4.73×10^5 , 4.56×10^5 , 4.50×10^5 , 4.38×10^5 , 此结果说明了马来酸酐接枝聚丙烯可降低垂直于分子链方向的界面自由能, 即使结晶更为容易, 此结论与前相应.

REFERENCES

- 1 Rengarajan R, Vicic M, Lee S. *J Appl Polym Sci*, 1990, 39: 1783~1791
- 2 Rengarajan R, Vicic M, Lee S. *Polymer*, 1989, 30: 933~935
- 3 Lee S, Rengarajan R, Parameswaran V R. *J Appl Polym Sci*, 1990, 41: 1891~1894
- 4 Aboulfaraj M, Vinch B, Dahoun A, et al. *Polymer*, 1993, 34: 4817~4824
- 5 Ye Chunmin(叶春民), Tang Gongben(唐功本), Liu Jingjiang(刘景江). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1996, (2): 178~182
- 6 Avella M. *Polymer*, 1993, 34: 2951~2958
- 7 Avrami M. *J Chem Phys*, 1939, 7: 1103~1112; 1940, 8: 212~224; 1941, 9: 177~184
- 8 Martuscelli E, Pracella M, Avella M, et al. *Makromol Chem*, 1980, 181: 957~967
- 9 Gao Xushan(高绪珊), Tong Yan(童 严). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1995, (6): 664~671
- 10 Zhu Zhen(朱 珍), Perez E, Bella A, et al. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1995, (3): 284~290

KINETICS OF ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION FOR MALEIC ANHYDRIDE GRAFT POLYPROPYLENE

YU Xiaoqiang, WANG Jingyuan, LI Feng, QIN Dongqi, XU Bing, TANG Xinyi

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract The samples of maleic anhydride graft polypropylene composing different quantity of maleic anhydride are prepared. The kinetics of isothermal crystallization has been investigated by DSC. The physical and chemical mechanism by which succinic anhydride group reduces the surface free energy of radial growth of PP spherulite, increases the crystallization rate, but reduces the crystallinity was demonstrated. The influence of succinic anhydride group on mechanism of spherulite growth and nucleation was discussed.

Key words Polypropylene, Maleic anhydride, Graft polymerization, Isothermal crystallization, Spherulite growth, Surface free energy, Nucleation