

文章编号: 1673- 9620 (2008) 04- 0014- 04

聚丙烯/ 马来酸酐接枝物的等温结晶动力学^{*}

孙锦彩, 吴海萍, 朱梦冰, 俞 强

(江苏工业学院 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 以差示扫描量热方法和 Avrami 模型分析聚丙烯/ 马来酸酐接枝物的等温结晶行为, 分别考察了马来酸酐接枝率、接枝物降解程度和第二接枝单体结构对接枝物等温结晶动力学的影响。结果表明: 接枝马来酸酐基团可以促进晶核形成, 从而加快结晶速率; 但高接枝率下分子间作用力的增强导致链段运动受阻, 使结晶速率放慢。接枝物在较高温度下等温结晶时结晶过程受成核控制, 接枝物的结晶速率随降解程度增加而降低。由于二乙烯基苯引入的刚性侧基和可能的微交联结构, 其作为第二接枝单体时, 链段运动能力下降, 结晶速率放慢。

关键词: 聚丙烯接枝马来酸酐; 等温结晶动力学; 马来酸酐接枝率; 聚丙烯降解程度

中图分类号: TQ 325.1

文献标识码: A

Kinetics of Isothermal Crystallization of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene

SUN Jing- cai, WU Hai- ping, ZHU Meng- bin, YU Qiang

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The isothermal crystallization behavior of PP- g- MAH was measured using differential scanning calorimetry (DSC) and the kinetics of isothermal crystallization was analyzed with Avrami equation. Effects of MAH grafting ratio, the extent of PP degradation, and the structure of grafting comonomers on the kinetics of isothermal crystallization of PP- g- MAH were examined. The MAH groups grafted onto PP could promote the formation of nucleation rate, giving rise to an increased crystallization rate. However, the enhanced intermolecular force, from the high degree of MAH grafting ratio, restricted the segment motion and resulted in the slowing down of the crystallization process. The isothermal crystallization of PP- g- MAH was controlled by the nucleation rate at high temperature region, and as a result, the crystallization rate of PP- g- MAH decreased as the extent of PP degradation during the melt grafting process increased. When divinyl benzene was used as the grafting comonomer, the rigid group and the possible micro- crosslinking structure hindered the crystallization.

Key words: maleic anhydride grafted polypropylene; kinetics of isothermal crystallization; maleic anhydride grafting ratio; extent of polypropylene degradation

聚丙烯 (PP) 以其较高的性价比成为通用塑料中发展最快的品种, 在许多领域得到广泛应用。

但是 PP 的非极性和结晶结构导致其亲水性、染色性、粘结性均比较差。通过化学接枝在 PP 分子链

* 收稿日期: 2008- 10- 08

作者简介: 孙锦彩 (1983-), 女, 宁夏银川人, 硕士研究生; 联系人: 俞强。

上引进极性的功能基团既可保留 PP 的原有特性, 又能改善其上述性能, 进而拓展其应用范围。近年来有关 PP 接枝改性的应用研究非常活跃^[1-6]。PP 经过接枝后, 一方面分子链上引入了极性功能基团, 另一方面分子链在接枝过程中发生了降解。这种链结构的变化必然会改变接枝物的结晶行为, 从而影响接枝物的使用性能。文献中已有关于马来酸酐接枝对 PP 结晶度、结晶机理和结晶动力学影响的研究报道^[7-12], 但是在马来酸酐接枝率对结晶速率的影响上所报道的结果有很大差异。同时, 聚丙烯在接枝过程中发生的降解在结晶动力学研究中没有被考虑。本文采用差示扫描量热方法 (DSC) 考察了马来酸酐接枝率、PP 降解程度以及第二接枝单体对接枝物等温结晶热力学的影响, 从而发现接枝物结构变化与其结晶行为之间的关系。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯 (PP): F401, 熔体流动速率 0.25 g/min, 扬子石化公司塑料厂; 聚丙烯/马来酸酐接枝物 (PP-g-MAH): 熔融接枝法制备。PP-g-MAH 后面的数字代表接枝率, 其定义为 100 g PP 树脂中接枝马来酸酐的质量克数。以 230 °C、2.160 g 负载下测得的熔体流动速率表征接枝过程中降解程度的高低^[5,6]。

1.2 样品等温结晶

样品等温结晶在差示扫描量热仪 (DSC) 上进行。将 5mg 左右样品加入 DSC, 在 N₂ 保护下以 10 °C/min 升温速率对样品进行加热, 直到 200 °C。样品在 200 °C 恒温 5 min 以消除热历史, 然后以 320 °C/min 快速冷却到设定温度进行等温

结晶, 记录 DSC 等温结晶曲线。

1.3 等温结晶动力学

采用 Avrami 方程对 DSC 结晶曲线进行等温结晶动力学处理。

$$1 - X_t = \exp(-kt^n)$$

式中, t 是结晶时间, X_t 是 t 时刻的结晶程度, k 为结晶速率常数, n 是 Avrami 指数。对 Avrami 方程取两次对数后可得:

$$\lg[-\ln(1 - X_t)] = n \lg t + \lg k$$

先对 DSC 结晶曲线进行积分处理, 得到不同结晶时间所对应的结晶程度, 然后以等式左边对 $\lg t$ 作图得到一条直线, 从直线的斜率可以得到 Avrami 指数 n , 从直线的截距得到结晶速率常数 k , 由结晶速率常数得到半结晶时间 $t_{1/2}$ 。

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k} \right)^{\frac{1}{n}}$$

2 结果与讨论

2.1 接枝率对等温结晶行为的影响

选择 PP 和 3 个降解程度相同但接枝率不同的 PP-g-MAH, 分别在 130、132、134 和 136 °C 温度下进行等温结晶, 以 Avrami 方程对 DSC 等温结晶曲线进行处理。由于未接枝 PP 的结晶速率比较慢, 等温结晶选择为 124、126、128 和 130 °C。图 1 所示为 PP 和 PP-g-MAH-0.15 等温结晶的 Avrami 曲线, 可以看出, 除了在结晶后期实验点有所偏离外, Avrami 曲线呈现良好的线性关系。其他试样的 Avrami 曲线与其相似。表 1 给出了对 PP 和 3 个不同接枝率 PP-g-MAH 处理后得到的等温结晶动力学参数。

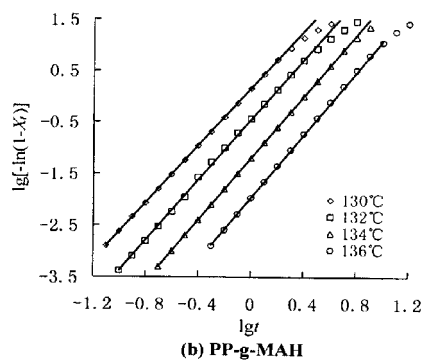
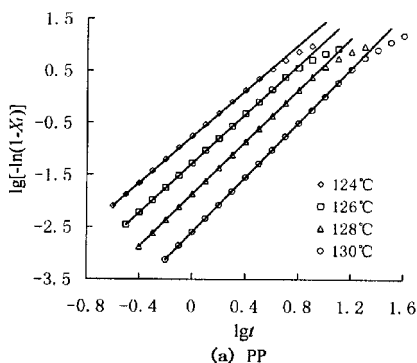


图 1 PP 和 PP-g-MAH 的 Avrami 等温结晶动力学曲线

Fig 1 Avrami curves for isothermal crystallization of PP and PP-g-MAH

表1 PP 和不同接枝率 PP- g- MAH 的等温结晶动力学参数
Table 1 Kinetic parameters for isothermal crystallization of PP and PP- g- MAH with different grafting ratios

试样	结晶温度/℃	<i>n</i>	<i>k</i> /min ^{-<i>n</i>}	<i>t</i> _{1/2} /min
PP	124	2.25	0.034 2	3.81
	126	2.36	0.020 8	4.42
	128	2.52	0.005 6	6.78
	130	2.63	0.001 6	10.16
PP- g- MAH- 0.15	130	2.81	0.039 8	2.76
	132	2.87	0.022 8	3.24
	134	2.94	0.007 2	4.82
	136	3.02	0.002 2	7.56
PP- g- MAH- 0.41	130	2.78	0.060 1	2.41
	132	2.85	0.029 4	3.02
	134	2.92	0.008 7	4.18
	136	3.01	0.003 2	7.12
PP- g- MAH- 0.72	130	2.76	0.048 6	2.52
	132	2.84	0.025 7	3.15
	134	2.94	0.007 8	4.53
	136	3.03	0.002 6	7.26

说明: PP 的熔体流动速率为 0.25 g/min, PP- g- MAH 的熔体流动速率在 0.58- 0.67 g/min 之间。

从表 1 的 Avrami 指数可以看出, PP 的 *n* 值在 2~ 3 之间, 与文献中报道的 PP 以异相成核和二维/ 三维混合生长方式相符合^[9], 由于结晶温度升高有利于三维生长方式, 导致 *n* 值随温度升高有所增大。PP- g- MAH 的 *n* 值略高于 PP, 但仍在 2~ 3 之间, 而且随接枝率增加 *n* 值并没有发生明显变化, 说明接枝对聚丙烯的成核和生长方式影响不大。比较表 1 中 PP 和 PP- g- MAH 的结晶速率常数和半结晶时间, 可发现接枝物的结晶速率明显加快。马来酸酐接枝对 PP 结晶速率的影响在文献中有不同报道, 余坚^[7, 8] 等人发现马来酸酐接

枝使 PP 结晶速率加快, 并将其归因于接枝在聚丙烯分子链上的极性单体的成核作用。张广平^[10] 等人则观察到马来酸酐接枝后的结晶速率低于纯 PP, 并且认为这是由于分子质量降低和链规整性被破坏所造成的。表 1 的数据表明, 随 MAH 接枝率增加, PP- g- MAH 的结晶速率经历了先增大后下降的变化。这种规律如果仅从极性单体成核作用的角度无法解释。我们认为马来酸酐接枝后对聚丙烯结晶的影响来自于两方面: 一是接枝单体的成核作用部分程度上促进了晶核的形成, 从而促进了 PP 的结晶, 使得结晶速率加快, 半结晶时间减少; 二是聚丙烯分子链上引入极性 MAH 基团后分子间作用力增大, 导致链段运动受阻, 从而使晶体生长速度下降, 半结晶时间增加。在接枝率较低时, 成核作用发挥主导作用; 而当接枝率增加到一定程度后, 分子间作用力增大对链段运动的阻碍作用增强, 成为影响结晶速率的主导因素。

从表 1 还可以看出, 随结晶温度升高, PP 和 PP- g- MAH 的 *t*_{1/2} 均呈增大趋势。这是因为结晶温度升高后, 分子链运动能力增强, 导致成核速率下降, 半结晶时间延长。该实验事实说明 PP- g- MAH 在较高温度下结晶时以成核控制为主。

2.2 降解程度对等温结晶行为的影响

通过调节接枝工艺得到了一组具有相近 MAH 接枝率但是降解程度不同的 PP- g- MAH 样品, 考察了它们的结晶行为。其等温结晶动力学参数列于表 2。

表2 不同降解程度 PP- g- MAH 的等温结晶动力学参数
Table 2 Kinetic parameters for isothermal crystallization of PP- g- MAH with different extents of degradation

试样	熔融指数/(0.1 g • min ⁻¹)	结晶温度/℃	<i>n</i>	<i>k</i> /min ^{-<i>n</i>}	<i>t</i> _{1/2} /min
PP- g- MAH- 0.41	5.8	130	2.78	0.060 1	2.41
		132	2.85	0.029 4	3.02
		134	2.92	0.008 7	4.18
		136	3.01	0.003 2	7.12
PP- g- MAH- 0.43	18.5	130	2.81		3.06
		132	2.87		4.23
		134	2.91		5.88
		136	2.98		8.32
PP- g- MAH- 0.45	76.6	130	2.80		3.98
		132	2.84		5.35
		134	2.89		7.21
		136	3.01		9.84

通常认为, 聚合物分子质量降低, 分子链运动能力增强, 有利于链段向晶核表面扩散和有序排列, 因此结晶速度会加快。但是表 2 的实验结果表

现出相反的变化趋势, 随着降解程度加大, 接枝物的结晶速率常数减小, *t*_{1/2} 增大。造成这种现象的原因可能与降解对结晶成核的抑制作用有关。在本

研究所选择的结晶温度范围, 结晶生长速率是比较快的, 但是由于分子链和链段的运动比较强, 生成的晶核不太稳定, 成核成为结晶过程的控制步骤。随着接枝物降解程度加重, 接枝物分子量降低, 分子链和链段运动进一步增强, 导致晶核形成速度下降。作为结晶过程的控制步骤, 成核速度下降必然导致结晶速度下降。在以往的聚丙烯接枝物结晶动力学研究中, 接枝物降解程度对结晶速率的影响没有受到应有的关注。而这种忽略会影响到马来酸酐接枝率与聚丙烯结晶速率之间对应关系的判断。在降解程度比较高的的情况下, 链段激烈运动对成核所产生的抑制作用会强于接枝在 PP 分子链上 MAH 的成核作用, 从而出现接枝物的结晶速率慢于纯 PP 的实验结果。

2 3 第二接枝单体对等温结晶行为的影响

为了减轻聚丙烯接枝马来酸酐的降解程度, 在接枝过程中分别加入苯乙烯、二乙烯基苯和二丙烯酸酯作为第二接枝单体, 它们一方面抑制聚丙烯的 β -断链, 另一方面也参与接枝^[4-6]。对加入第二单体参与接枝所得到的聚丙烯/马来酸酐接枝物的等温结晶行为也进行了研究, 表 3 给出了相应的等温结晶动力学参数。

表 3 第二接枝单体对接枝物等温结晶动力学参数的影响
Table 3 Influence of comonomer on the isothermal crystallization kinetic parameters of PP- g- MAH

样品	第二单体种类	熔融指数/ 0.1 g · min ⁻¹	n	t _{1/2} /min
PP- g- MAH- 0.43	-	18.5	2.81	3.06
PP- g- MAH- 0.62	苯乙烯	10.3	2.78	2.48
PP- g- MAH- 0.75	二乙烯基苯	6.2	2.80	2.85
PP- g- MAH- 0.54	二丙烯酸酯	15.3	2.78	2.52

说明: 等温结晶温度为 130 ℃, 第二单体用量为每 100 gPP 中含 0.005 mol。

从表 3 数据可以看出, 第二接枝单体的加入对 PP- g- MAH 等温结晶行为的影响一方面来自于 MAH 接枝率的提高, 另一方面来自于对 PP 降解程度的抑制, 同时还与它们在 PP 分子链上的接枝有关。加入第二接枝单体后, MAH 接枝率有所提高, PP 降解程度也得到了不同抑制, 从而使得接枝物的结晶速率加快, 半结晶时间缩短。以二乙烯基苯为第二接枝单体的接枝物, 尽管其 MAH 接枝率增加幅度最大, 抑制降解效果最明显, 但是其结晶速度加快幅度最小。这是因为二乙烯基苯带有两个双键及苯环, 其接枝后形成的刚性侧基和可能的少量微交联结构使 PP 主链链柔性变差, 对分子链

和链段的扩散运动产生一定的阻碍作用, 从而使结晶速率有所放慢。

3 结 论

①马来酸酐接枝对聚丙烯的结晶成核和生长方式影响不大, 仍属于异相成核和二维/ 三维混合生长方式。接枝物中 MAH 基团的成核作用使晶核形成速度加快, 而接枝 MAH 后分子间作用力增大使晶体生长速度放慢, 导致随 MAH 接枝率增加, 接枝物的结晶速度先增加后下降。②PP- g- MAH 在较高温度下结晶时以成核控制为主, 随接枝过程中 PP 降解程度加重, 接枝物分子质量降低, 晶核形成速度下降, 结晶速度下降。③第二接枝单体可以通过提高 MAH 接枝率和抑制 PP 降解促进接枝物的结晶。

参考文献:

[1] Bettini S H P, Agnelli J A M. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion [J]. J Appl Polym Sci, 2002, 85: 2 706- 2 717.
[2] Cartier H, Hu G H. Plastification or melting: A critical process for free radical grafting in screw extruders [J]. Polym Eng Sci, 1998, 38 (1): 177- 185.
[3] 施德安, 殷敬华. 聚丙烯熔融接枝马来酸酐反应机理的研究 [J]. 应用化学, 2001, 18 (11): 865- 868.
[4] 张才亮, 许忠斌, 冯连芳, 等. 苯乙烯存在下马来酸酐熔融接枝聚丙烯的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2005, 19 (5): 648- 653.
[5] 张立峰, 郭宝华, 张增民. 共单体在固相合成高极性聚丙烯中的应用 [J]. 塑料工业, 2000, 28 (6): 7- 9.
[6] 吴海萍, 丁永红, 顾伟东, 等. 聚丙烯熔融接枝马来酸酐过程中降解的抑制 [J]. 现代塑料加工应用, 2008, 20 (1): 8- 10.
[7] 余坚, 何嘉松. 聚丙烯接枝马来酸酐及其离聚物的等温结晶行为 [J]. 高分子学报, 1999 (1): 87- 92.
[8] 于晓强, 王静媛, 李峰, 等. 马来酸酐接枝聚丙烯的等温结晶动力学研究 [J]. 高分子学报, 1998 (1): 26- 31.
[9] Cho K, Li F, Choi J. Crystallization and melting behavior of polypropylene and maleated polypropylene blends [J]. Polymer, 1999, 40 (7): 1 719- 1 729.
[10] 张广平, 俞建勇, 王善元. 聚丙烯接枝交联物的结晶行为 [J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18 (2): 143- 146.
[11] 麦堪成, 李政军, 曾汉民. 熔融挤出制备官能团化 FPP 的物性及其对 PP 力学性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19 (6): 115- 118.
[12] 洪浩群, 何惠, 贾德民. 聚丙烯与三单体固相接枝物的等温结晶行为 [J]. 华南理工大学学报 (自然科学版), 2007, 35 (2): 79- 84.