

聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料的非等温结晶动力学

王平华* 徐国永

(合肥工业大学化工学院高分子科学与工程系 合肥 230009)

摘要 用熔融复合法制备聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料,用 DSC 法研究其非等温结晶行为,对所得的数据分别用 Jeziorny 法、Ozawa 法和 Liu 法进行处理。结果表明,Jeziorny 法和 Liu 法处理非等温结晶过程比较理想。聚丙烯及聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料的结晶活化能分别为 194.1 和 162.8 kJ/mol,表明凹凸棒土的加入,降低了聚丙烯的结晶活化能,且 $t_{1/2}$ 缩短,起到了异相成核作用。

关键词 聚丙烯,凹凸棒土,纳米复合材料,非等温结晶动力学

中图分类号: O633.11

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)08-0783-05

有机-无机混杂材料的性能主要取决于分散相尺度的大小^[1],一般认为,纳米复合材料是至少有一维小于 100 nm 量级的复合材料,由于其纳米尺度效应、大的比表面积及强的界面相互作用,与常规复合材料相比,纳米复合材料具有更为优异的物理力学性能,因此,制备纳米复合材料是获得高性能复合材料的重要方法之一^[2]。目前,研究较多的是二维蒙脱土纳米复合材料^[3-9],作者采用凹凸棒土的纳米棒晶制备一维纳米复合材料,前文^[7]采用熔融复合法制备了聚丙烯/凹凸棒土(AT)纳米复合材料,本文用示差扫描量热法(DSC)研究其非等温结晶动力学。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯, F401(PP), MI=0.2 g/min(扬子石油化工股份有限公司); 硅烷偶联剂 KH570(南京曙光化工一厂); 硬脂酸钙, 分析纯(中国(上海)远航化工厂); 凹凸棒土(安徽明光明美矿物有限公司)。

1.2 聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料的制备

改性凹凸棒土(AT)的制备方法参见前文^[7]。聚丙烯与改性凹凸棒土(质量分数为 5%)混合,在温度为 180 °C 的双辊塑炼机(SK160B, 上海橡胶机械厂)上塑化 10 min 后,在平板硫化机上(QLB 400 mm × 400 mm × 2 mm, 上海第一橡胶机械厂)热压成型制样,模压温度为 200 °C,压机压力为 6 MPa。

1.3 非等温结晶动力学的研究

采用 Mettler Toledo DSC-821E 型示差扫描量热仪对样品(PP, PP+5%AT)作非等温结晶行为分析,样品量 4~10 mg, N₂气气氛,气流量为 80 mL/min,以 60 °C/min 的升温速率从 50 °C 快速升温至 200 °C,恒温 5 min 消除热历史,然后分别以 5、10、20 和 40 °C/min 的降温速率从 200 °C 降温至 50 °C,并记录该过程的热焓变化。

2 结果与讨论

图 1 为纯 PP 和烷基化 AT 填充 PP 所得复合材料的 DSC 降温曲线,降温速率分别为 5、10、20 和 40 °C/min。图 1 表明,随着降温速率的增加,聚丙烯/AT 复合材料的结晶峰变宽,结晶峰位和结晶温度 T_p 向低温移动。这是因为降温速率增大时,分子链于较低温度下扩散到晶相结构的部分在增加,但在较低温度下分子链活动性较差,形成的晶体不完善,一方面晶体在较低温度下就可以结晶,即 T_p 变低;另一方面,低温下分子链活动性较差,晶体形成不够完善,而且完善程度差异也较大,从而导致结晶温度范

2003-09-09 收稿, 2003-12-20 修回

安徽省自然科学基金资助项目(03044802)

通讯联系人: 王平华,男,1964 年生,博士,教授; E-mail: phwang@mail.hf.ah.cn; 研究方向: 聚合物基纳米复合材料, 聚合物共混复合改性, 乳液聚合及其应用

围变大, 结晶峰变宽。另外, 发现在相同降温速率下, 聚丙烯/AT 复合材料的结晶温度 T_p 高于聚丙烯的 T_p , 表明凹凸棒土的加入使得聚丙烯的结晶温度 T_p 明显提高。这是由于凹凸棒土对聚丙烯的结晶有异相成核作用, 使聚丙烯的链段结晶更为容易, 导致聚丙烯在冷却时于较高的温度下就可以产生结晶现象。在任意结晶温度时的相对结晶度 X_t 可以用下式进行计算^[8]:

$$X_t = \int_{T_0}^T (dH_c/dT)dT / \int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c/dT)dT \quad (1)$$

式中, T_0 为开始结晶时的温度, T_∞ 为结晶完成时的温度。

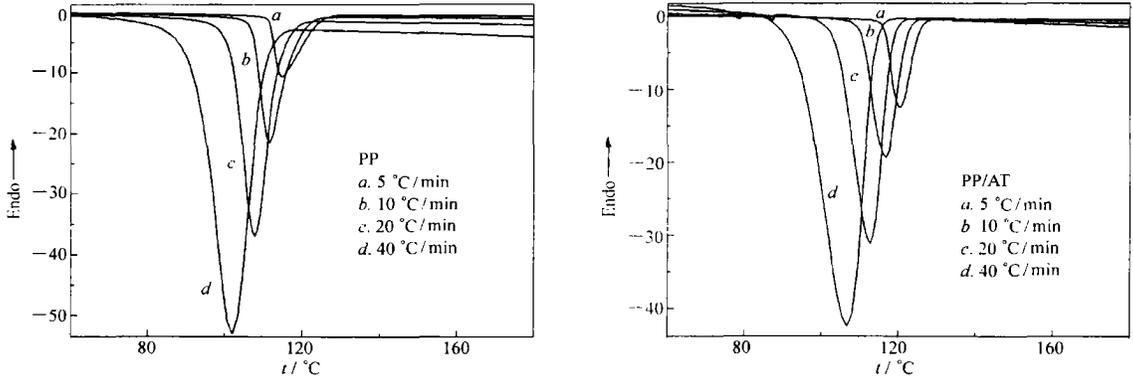


图 1 PP 和 PP/AT 纳米复合材料的 DSC 谱图

Fig. 1 DSC thermograms of PP and PP/AT nanocomposites

图 1 可相应转化为相对结晶度 X_t 与温度 T 的关系, 如图 2 所示。

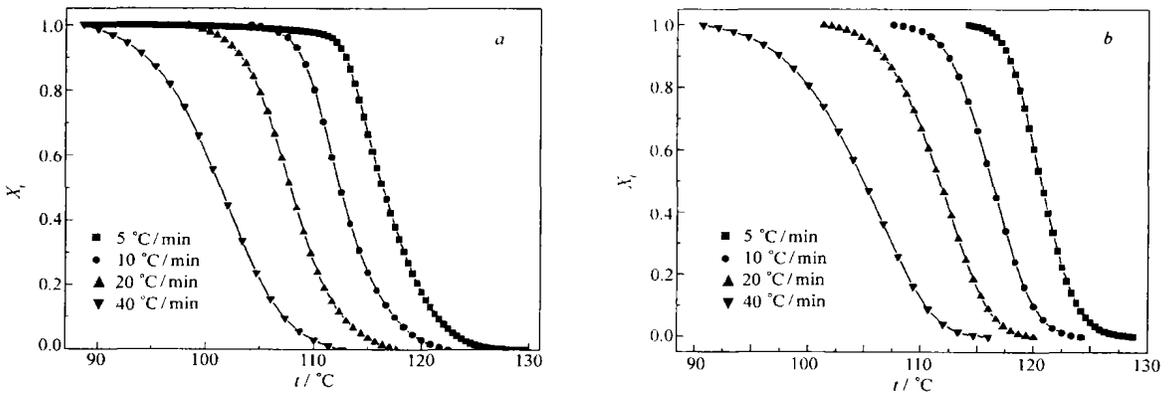


图 2 PP 和 PP/AT 纳米复合材料的结晶度与温度关系图

Fig. 2 Plots of X_t vs T for (a)PP and (b)PP/AT nanocomposites

目前已有许多文献报道了高聚物的非等温结晶动力学的研究, 大部分都是用 DSC 方法进行研究^[8-12], 从等温结晶出发, 并考虑非等温结晶的特点进行修正, 每种方法均有其使用范围和局限性。如 Ozawa 法^[9]、Ziabicki 理论方法^[10]、Mandelkern 法^[11]。本文采用修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法^[12]、Ozawa 法^[9]和 Liu 法^[13]进行处理, 并作对比研究。

用 Avrami 方程处理结晶过程, 有如下关系:

$$1 - X_t = \exp(-Z_t t^n) \quad (2)$$

式中, X_t 是在结晶时间 t 时的相对结晶度; n 是 Avrami 指数, 它反映的是高聚物结晶成核和生长机理, Z_t 是结晶速率常数, 与结晶温度有关。对式(2)取对数, 可得:

$$\ln(-\ln(1 - X_t)) = \ln Z_t + n \ln t \quad (3)$$

但 Avrami 方程表示的是相对结晶度与时间 t 的函数关系, 因此, 必须进行时温转化, 利用公式 $t = (T_0 - T) / \phi$ 进行换算(式中, t 是结晶时间, T_0 为结晶起始温度, T 为结晶温度, ϕ 是降温速率)。图 3 为聚丙烯/

凹凸棒土复合材料的相对结晶度 X_t 与时间 t 之间的关系, 由此图可得结晶一半时所需时间 $t_{1/2}$ (表 1)。

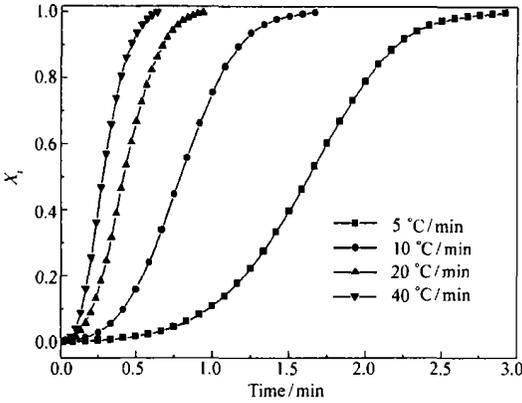


图 3 PP/AT 纳米复合材料相对结晶度与结晶时间的关系曲线

Fig. 3 Plots of X_t vs crystallization time for PP/AT nanocomposites

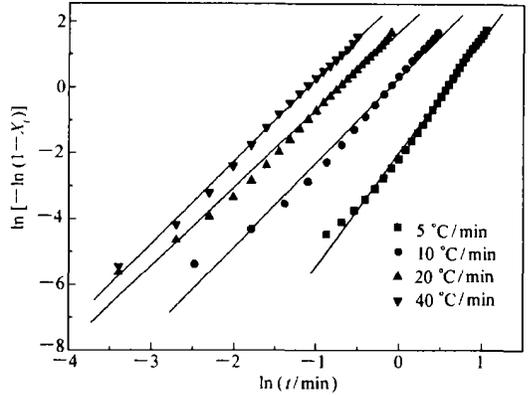


图 4 PP/AT 纳米复合材料 $\ln(-\ln(1-X_t))$ 与 $\ln t$ 的关系曲线

Fig. 4 Plots of $\ln(-\ln(1-X_t))$ vs $\ln t$ for crystallization of PP/AT nanocomposites

图 4 为聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料的 $\ln(-\ln(1-X_t))-\ln t$ 曲线。由式 (3) 可知, 用直线斜率和截距可分别求出 n 和 $\ln Z_c$, Z_c 是复合速率常数, 包含结晶和增长 2 个方面, 对于非等温结晶过程, 采用 Jeziorny^[12] 的方法用公式 $\ln Z_c = \ln Z_t / \phi$ 进行转化, 结果列于表 1。

表 1 试样非等温结晶过程的参数

Table 1 Nonisothermal crystallization parameters of samples

Sample	$\phi / (^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	n	$Z_c / (\text{min}^{-n}\cdot\text{min}^\circ\text{C}^{-1})$	$t_{1/2} / \text{min}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PP	-5	3.10	0.488	2.63	114.96	13.15
	-10	2.98	0.981	1.00	111.64	22.11
	-20	2.70	1.086	0.49	107.73	38.43
	-40	2.20	1.064	0.28	101.77	72.58
PP/ attapulgite	-5	3.44	0.675	1.63	120.52	10.16
	-10	2.57	1.031	0.79	116.49	18.48
Nanocomposites	-20	2.38	1.090	0.42	112.39	35.68
	-40	2.50	1.072	0.28	106.64	70.15

ϕ : cooling rate; Z_c : a composite rate constant involving nucleation rate and growth rate parameters; n : the Avrami exponent; $t_{1/2}$: the half-time of nonisothermal crystallization; T_p : the peak value of crystallization temperature; ΔH : the crystallization enthalpy.

从图 4 可以看出, 对于聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料, 在不同降温速率下其 $\ln(-\ln(1-X_t))$ 与 $\ln t$ 具有较好的线性关系, 根据表 1 可知, 聚丙烯与聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料的 $t_{1/2}$ 随降温速率的增大而降低, 可见降温速率越大, 结晶时间就越短, 相应的 $t_{1/2}$ 值也就越小, 比较聚丙烯和聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料, 发现在同样的降温速率下聚丙烯的 $t_{1/2}$ 比聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料的 $t_{1/2}$ 要大, 说明凹凸棒土能够明显提高聚丙烯的结晶速率。同样从表 1 中 Avrami 指数 n 来看, n 值随降温速率的增大而减小, 在同样的降温速率下聚丙烯的 n 值与聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料的 n 值相近, 说明聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料与聚丙烯的成核和生长模式相似, 都属于异相成核和球晶三维生长。

Ozawa^[9] 发展了 Avrami 方程用于处理非等温结晶过程, 假定非等温结晶过程是由无限小的等温结晶步骤构成, 推导出等式:

$$1 - X_t = \exp(-K(T)/\Phi^m) \tag{4}$$

式中, $K(T)$ 是降温函数, Φ 是降温速率, m 是 Ozawa 指数, 反映结晶维数, 对等式两边取对数, 则有:

$$\ln(-\ln(1-X_t)) = \ln K(T) - m \ln \Phi \tag{5}$$

将聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料的 $\ln(-\ln(1-X_t))$ 对 $\ln \Phi$ 作图。发现线性关系并不明显。由此可知, 用 Ozawa 法处理非等温结晶过程是不理想的。导致 Ozawa 方程对该体系不适应的原因是多方面的。其实 Ozawa 方程在数据处理过程中并没有考虑到次期结晶过程, 而实际上 Φ 范围较大时, 不同

的冷却速率到达的结晶期也可能不同。如在我们处理的温度范围某些高冷却速率是在主结晶期发生,而低速率特别是 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 发生在次结晶期。因此,结晶度与 Φ 的关系不一定是直线关系。实际上,因为 Ozawa 参数与 Avrami 的 n 和 k 值相关,由等温结晶过程我们知道 n 和 k 值是结晶温度的函数,而且在 Φ 范围较大时不同的冷却速率到达的结晶期不同,即使在同一个温度下 n 和 k 值也不可能是常数,自然 Ozawa 参数也不可能是常数。现已表明,这些参数除了受到结晶温度区冷却速率的影响外,还受到由结晶引起变形的体积函数变化的影响,这些参数的不确定性,即使设定在相同的温度下,也难于积分得到简单的 Ozawa 方程。因此,对同一样品,假如冷却速率范围较大,对不同的温度 $\ln(-\ln(1-X_t))$ 对 $\ln \phi$ 作图不是平行的直线关系,这就难于用 Ozawa 指数来分析在非等温条件下的结晶机理,所以 Ozawa 方程很难反映实际的结晶过程。

Liu 等^[13] 将 Ozawa 方程和 Avrami 方程联合起来,以处理非等温结晶过程。根据式(3)和式(5)得:

$$\ln Z_t + n \ln t = \ln K(T) - m \ln \Phi \quad (6)$$

重新整理得:

$$\ln \phi = \ln F(T) - a \ln t \quad (7)$$

式中, $F(T) = [K(T)/Z_t]^{1/m}$, 表示单位结晶时间里达到一定的结晶度所需的降温速率, $a = n/m$, 为 Avrami 指数与 Ozawa 指数之比。

图 5 为聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料的 $\ln \phi - \ln t$ 曲线。图中可见, $\ln \phi$ 与 $\ln t$ 有较好的线性关系,这说明用 Liu 方法^[13] 处理非等温过程是可行的,由直线斜率和截距可分别求出 a 和 $F(T)$, 结果见表 2。

表 2 不同相对结晶度试样的非等温结晶动力学参数

Table 2 Nonisothermal crystallization kinetic parameters of samples with different crystallinity

Sample	$X_t/\%$	$F(T)/(\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{n/(m-1)})$	a	$\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
PP	20	8.32	0.86	194.1
	40	10.22	0.88	
	60	12.04	0.94	
	80	13.85	0.96	
PP/attapulgite	20	5.73	1.07	
	40	7.44	1.13	
nanocomposite	60	8.97	1.18	162.8
	80	11.17	1.25	

X_t : the relative crystallinity; $F(T)$: the value of the cooling rate chosen at unit crystallization time, when the system has a defined crystallinity; a : the ratio between the Avrami and Ozawa exponents; ΔE : crystallization activation energy.

从表 2 看出,每一种样品的 a 值几乎相同, $F(T)$ 随着结晶度的增加而增加,在相同时间内,对于同一种材料要达到的相对结晶度越大,其所需的冷却速率越大($F(T)$ 值大),即对于同一种材料,在相同时间内结晶,冷却速率越大,该物质所达到的相对结晶度越大,同时可以看出,加填料后的 PP, 达到相同

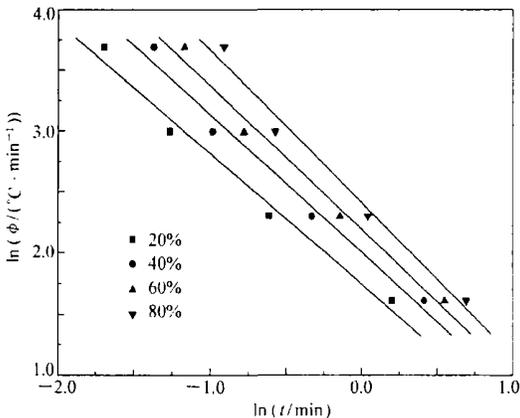


图 5 PP/AT 纳米复合材料 $\ln \phi$ 与 $\ln t$ 关系图

Fig. 5 Plots of $\ln \phi$ vs $\ln t$ for PP/AT nanocomposites

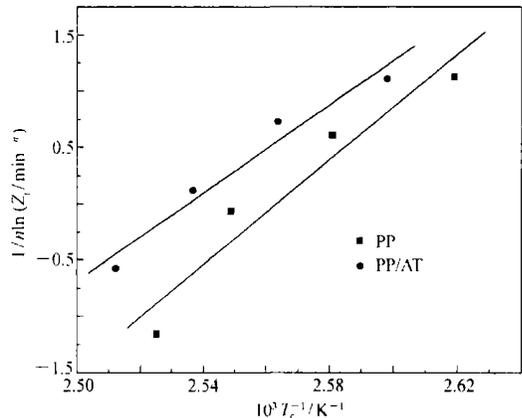


图 6 PP 和 PP/AT 纳米复合材料的 $1/n \ln Z_t$ 与 $1/T_c$ 关系图

Fig. 6 Plots of $1/n \ln Z_t$ vs $1/T_c$ for PP and PP/AT nanocomposites

的相对结晶度时 $F(T)$ 值减小, 也就是说, 在相同时间内, 若要达到同一相对结晶度, 加填料比不加填料所需的冷却速率小, 换言之, 在相同的冷却速率下, 加入填料缩短结晶时间。

对于非等温结晶过程, 在相对结晶度较低且假设结晶是一热活化过程时, 可通过 Arrhenius 方程^[14] 求出结晶活化能:

$$Z_t^{1/n} = K_0 \exp(-\Delta E/RT_c) \quad (8)$$

式中, K_0 是与温度无关的前置常数, R 是气体常数, T_c 取相对结晶度为 5% 时的结晶温度, ΔE 是结晶活化能。图 6 是聚丙烯和聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料的 $1/n \ln Z_t \sim 1/T_c$ 的关系曲线, 曲线的斜率就是 $\Delta E/R$ 的值, 求出的聚丙烯及聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料的结晶活化能列于表 2。

由表 2 可以看出, 聚丙烯的结晶活化能大于聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料的结晶活化能, 可见凹凸棒土的加入降低了聚丙烯的结晶活化能, 因为凹凸棒土与聚丙烯之间强的相互作用, 使聚丙烯在结晶运动中链段排列所需的能量降低, 也就是说复合材料降低的那部分结晶活化能是由凹凸棒土与聚丙烯的作用能提供的, 这说明纳米凹凸棒土棒晶在聚丙烯结晶过程中起到了异相成核作用。

参 考 文 献

- Whiteside G M, Mathias T P, Seto C T. *Science*[J], 1991, **254**: 1 312
- Enzel P, Bein T. *J Phys Chem*[J], 1989, **93**: 6 270
- Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M. *J Mater Res*[J], 1993, **8**: 1 185
- LIU Li-Min(刘立敏), ZHU Xiao-Guang(朱晓光), QI Zong-Neng(漆宗能). *Acta Polym Sin*(高分子学报)[J], 1999, (6): 274
- Vaia R, Giannelis E P. *Macromolecules*[J], 1997, **30**: 8 000
- Burnside S D, Giannelis E P. *Chem Mater*[J], 1995, **7**: 1 597
- WANG Ping-Hua(王平华), XU Guo-Yong(徐国永). *China Plast Ind*(塑料工业)[J], 2003, **31**(6): 13
- de Medeiros E S, Tocchetto R S, de Carvalho L H, et al. *J Therm Anal Cal*[J], 2001, (66): 523
- Ozawa T. *Polymer*[J], 1971, **12**: 150
- Ziakicki A. *Coll Polym Sci*[J], 1974, **252**: 433
- Mandelkern L. *Crystallization of Polymers*[M]. New York: Mc Graw-Hill Press, 1964: 254
- Jeziorny A. *Polymer*[J], 1978, **19**: 1 142
- Liu T X, Mo Z S, Wang S E, et al. *Polym Eng Sci*[J], 1997, **37**: 568
- Cebe P, Hobng S D. *Polymer*[J], 1986, (27): 1 183

Nonisothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene/ Attapulgite Nanocomposites

WANG Ping-Hua^{*}, XU Guo-Yong

(Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract Polypropylene/attapulgite(PP/AT) nanocomposites were prepared by melt-compounding. The nonisothermal crystallization kinetics of polypropylene(PP) and PP/AT nanocomposites were investigated by differential scanning calorimetry(DSC). The Jeziorny, Ozawa and Liu methods were employed to analyze the DSC data. The results show that both Jeziorny method and Liu method could describe this system very well. The activation energies of the nonisothermal crystallization of PP and PP/AT nanocomposite evaluated by Arrhenius equation were 194.1 kJ/mol and 162.8 kJ/mol, respectively. Compounding with attapulgite decreases the activation energy of crystallization of PP. Attapulgite could be used as nucleating agent in nonisothermal crystallization process of PP.

Keywords polypropylene, attapulgite, nanocomposite, nonisothermal crystallization kinetics