

聚丙烯/累托石纳米复合材料的非等温结晶动力学研究*

马晓燕** 梁国正 曹中林 鹿海军

(西北工业大学化学工程系 西安 710072)

摘 要 在双螺杆挤出机上熔融共混制备了聚丙烯(PP)/有机累托石(OREC)纳米复合材料,采用广角X-射线衍射(WAXD)定性分析了PP/OREC纳米复合材料及纯PP的结晶形态,由半峰宽定性判断了对应晶面法向的晶粒的大小.结果表明有机累托石没有改变聚丙烯的结晶晶型(纳米复合材料主要还是 α 晶型),但是细化了晶粒的尺寸.采用差示扫描量热法(DSC)定量地研究了复合材料的非等温熔融结晶动力学,对所得数据分别用Jeziorny法的Mo法进行了处理,表明非等温结晶动力学参数 Z_c 及Avrami指数 n 随冷却速率的增加而增加,复合材料的Avrami指数 n 大于纯PP的 n ;对相同配比的纳米复合材料,随着结晶度的增加,单位结晶时间里达到一定结晶度所需要的降温速率 $F(T)$ 增大,对同一个设定的结晶度,纳米复合材料的 $F(T)$ 比纯PP的小,说明需要的降温速率减小.所有这些均说明有机累托石可作为聚丙烯的结晶成核剂.

关键词 聚丙烯,累托石,粘土纳米复合材料,非等温结晶动力学

有机改性的层状硅酸盐蒙脱土是一种很好的聚合物纳米改性材料,不但可与聚丙烯进行熔融插层制备插层粘土纳米复合材料,而且还是聚丙烯良好的结晶成核剂^[1~4].累托石也是与蒙脱土结构相似的一种层状硅酸盐,层间具有水合阳离子,遇水后可以膨胀,经有机阳离子交换后,其层间距可以增大.经有机改性后可以用作纳米填料增强聚合物.前文曾采用熔融共混法制备聚丙烯/有机累托石纳米复合材料,研究了复合材料的相态结构及性能,表明有机累托石可在复合材料中以纳米尺寸分布,并赋予复合材料较好的力学性能及热稳定性^[5].但是,到目前为止有关聚丙烯/累托石纳米复合材料的结晶动力学研究鲜见报道.根据聚合物材料实际加工过程,研究非等温条件下有机累托石对聚丙烯的结晶行为影响将对控制聚合物加工参数,调整产品相态结构,保证材料性能具有重要的意义.本文拟研究该纳米复合材料体系的非等温结晶动力学问题,探讨有机累托石对聚丙烯结晶行为的影响,并和前人研究^[6]的与之具有相似结构与性能的聚丙烯/有机蒙脱土纳米复合材料的非等温结晶行为进行比较.

1 实验部分

1.1 原材料

聚丙烯(PP)为抚顺石化公司乙烯厂的产品;

累托石(REC)为湖北钟祥累托石矿产,阳离子交换量为40 mmol/100 g;有机累托石(OREC)为REC经十二烷基季铵盐处理后的产品,经X-射线衍射测定层间距为2.5562 nm;其他助剂为化学纯的试剂.

1.2 复合材料的制备

将聚丙烯与其他助剂、有机累托石等在高速搅拌器上捏合后,再在双螺杆挤出机上熔融挤出造粒,将所制得的复合材料在压机上压成2~3 mm厚的薄片,按照测试标准裁样备用.OREC按4种不同用量0、1、2、4 phr添加到PP中得到PP、PP1、PP2、PP4四种配方.

1.3 表征

采用日本理学D/Max-3C自动X射线衍射仪测试有机累托石/聚丙烯纳米复合材料的结晶状况.测试条件为Cu靶、 K_α 射线、扫描速度 $8^\circ/\text{min}$ 、管电压40 kV、管电流40 mA.衍射束石墨晶体单色器,狭缝DS、RS、SS分别为 1° 、0.3 mm、 1° .将按上述方法得到的样品在压机上热压成2 mm厚的薄片,再在X-射线衍射仪上进行扫描.熔融结晶动力学采用调制式差示扫描量热仪进行测量.称取一定量的试样,在氮气气氛下,以升温速率20 K/min升温到483 K,保温10 min以消除应力和残余晶核.冷却速率分别为2.5、5、10、15 K/min.

* 2003-05-07 收稿, 2003-10-10 修稿;西北工业大学博士论文创新基金资助项目(资助号 CX200324);** 通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 有机累托石对聚丙烯结晶的影响

WAXD 曲线可以定性地判断结晶聚合物的晶型、晶胞参数等.图 1 是 OREC、纯 PP 及 PP/OREC 纳米复合材料 PP1、PP2、PP4 在 10°~25°的 X-射线衍射曲线.从图中可以看出,OREC 在这一范围内无明显的衍射峰出现.纯 PP 与 PP/OREC 纳米复合材料出现的衍射峰位置基本一致,其各衍射曲线上对应的衍射角 2θ、面间距 d 及半峰宽 β 列如表 1.

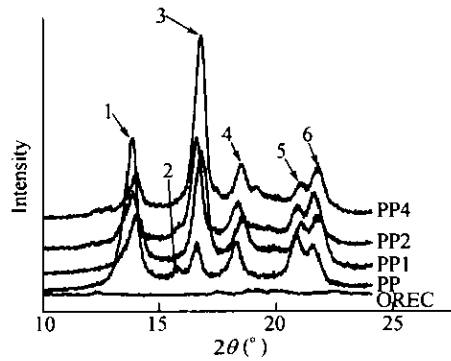


Fig. 1 WAXD of PP and PP/OREC nanocomposites

Table 1 WAXD data of PP and the nanocomposites

No		1(110)	2(300)	3(040)	4(130)	5(111)	6(041)
2θ(°)	PP	13.86	15.84	16.66	18.32	20.94	21.62
	PP1	14.06		16.84	18.52	21.10	21.86
	PP2	13.90		16.64	18.42	20.96	21.68
	PP4	14.06		16.82	18.54	21.08	21.80
	OREC						
d(nm)	PP	6.38	5.59	5.32	4.84	4.11	3.55
	PP1	6.29		5.26	4.79	4.21	4.06
	PP2	6.37		5.32	4.81	4.24	4.10
	PP4	6.29		5.27	4.78	4.21	4.07
	OREC						
β(°)	PP	0.76	6.60	0.84	1.04	0.92	2.60
	PP1	0.88		0.76	1.04	6.68	2.40
	PP2	0.96		0.64	1.16	1.04	2.12
	PP4	1.00		0.68	1.08	10.88	2.08
	OREC						

从表 1 中的数据可以说明,PP 及其纳米复合材料的 X-射线衍射角基本一致,说明 OREC 基本不改变 PP 的结晶晶型,其主要的结晶晶型还是以 α 晶型为主,表现在如图 1 和表 1 所示的 1、3、4、5、6 处,分别代表 α 晶型的(110)、(040)、(130)、(111)、(041)衍射面.另外还含有少量的 β 晶型,表现在图 1 所示的 2 处(峰位置 2θ 为 15.8°),对应的(300)晶面.从图中还可以看出,虽然 PP 与 PP/OREC 的出峰位置相同,但是有些峰的强弱及尖锐程度有所不同,如在(110)、(130)、(111)、

(041)晶面上,纳米 PP 衍射峰的半峰宽均较纯 PP 的大,依据 Scherrer 方程:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

其中, D_{hkl} 为垂直晶面上的厚度, nm; λ 为入射光波长, nm; β 为半峰宽; θ 为衍射角.可知,半峰宽越大,晶粒在该面法向上的尺寸越小,说明在机累托石的添加,使这些面上的结晶晶粒变细;对 β 晶型,纯 PP 表现出明显的 300 面衍射峰,而纳米 PP 则在该位置处表现不明显,这可能是由于 α 晶型的 040 面峰较宽,掩盖了强度较弱的 β 晶型衍射峰.以上分析说明有机累托石不能改变 PP 的结晶晶型.

2.2 降温速率对 PP/OREC 结晶行为的影响

聚合物结晶动力学参数的研究方法较多.本文采用差示扫描量热法(DSC)测定熔融聚丙烯及其共混物在降温速率为 2.5、5、10、15 K/min 时的热流变化情况,得到热流与温度关系曲线如图 2 所示.可以看出,聚丙烯和聚丙烯纳米复合材料的结晶峰温 T_p 随着降温速率的增大均向低温方向移动,且结晶峰形变宽.可见降温速率增加,会导致结晶时过冷程度增加,即 T_p 变低;同时,在较低的温度下,分子链的活动性变差,结晶的完整程度差异较大,结晶峰变宽.另外还可以看出,相同降温速率下,聚丙烯纳米复合材料的 T_p 较纯 PP 高,且随 OREC 添加量增加而增大.如在降温速率为 10 K/min, PP 的 T_p 为 386.62 K, PP1 为 392.79 K, PP2 为 394.56 K, PP4 为 395.72 K.由此说明有机累托石的加入,提高了聚丙烯的结晶温度,改善了聚丙烯的结晶性能.其原因是纳米级有机累托石与聚丙烯之间存在强烈的界面作用,这种作用力促使聚丙烯链段强烈地吸附在有机粘土上,使聚丙烯进行异相成核,导致聚丙烯在较高温度下就能够发生结晶.

2.3 聚丙烯及其复合材料的结晶动力学参数确定

由所得到的 DSC 数据采用结晶动力学理论可求出聚丙烯结晶动力学参数.

对聚合物等温结晶可采用 Avrami 方程^[7]进行计算.关于聚合物非等温结晶动力学, Jeziorny 将 Avrami 方程推广应用于解析等速变温 DSC 曲线的方法.即令 $t = (T_0 - T)/\Phi$ (T_0 是结晶起始温度, T 为结晶温度, Φ 是降温速率),将 Avrami 方程中的 t 进行时温转化,得到非等温情况下结晶时间 t 与相对结晶度 X_t 之间类似与 Avrami 方

程的关系式(1)^[8],

$$X_t = \exp(-Z_t t^n) \tag{1}$$

式中, n 是 Avrami 指数, Z_t 是等温结晶速率常数.

以 t 对 X_t 作图得到图 3. 从图 3 可以得到结晶时间 $t_{1/2}$, 结果列于表 2.

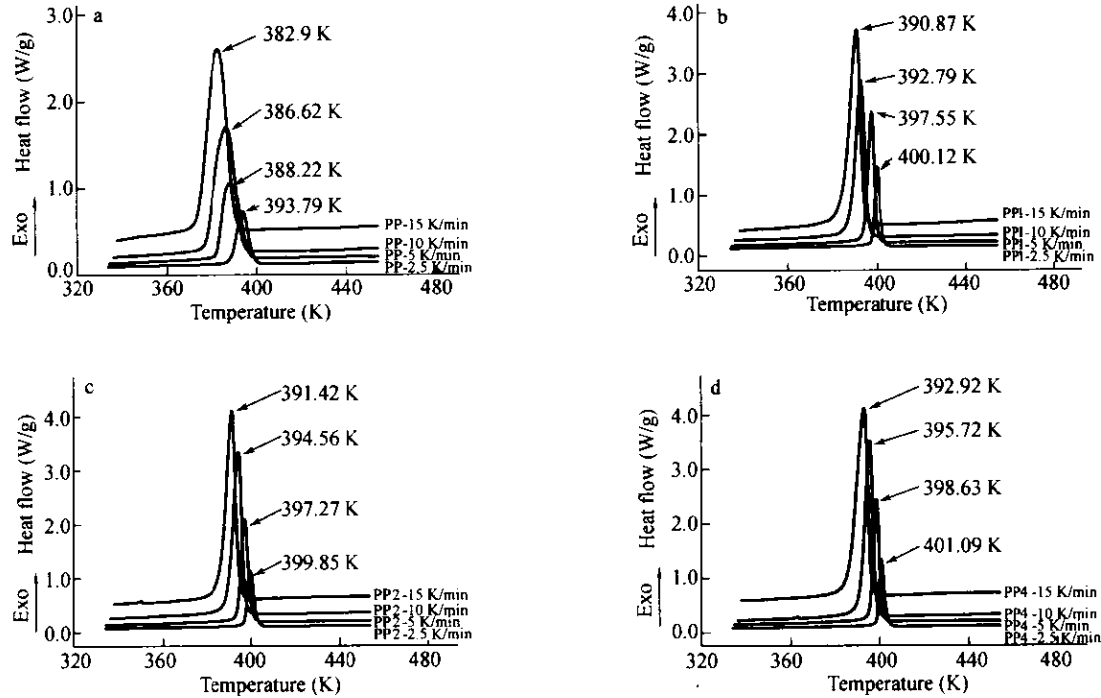


Fig. 2 DSC thermograms of PP and PP/OREC nanocomposites
a) PP; b) PP1; c) PP2; d) PP4

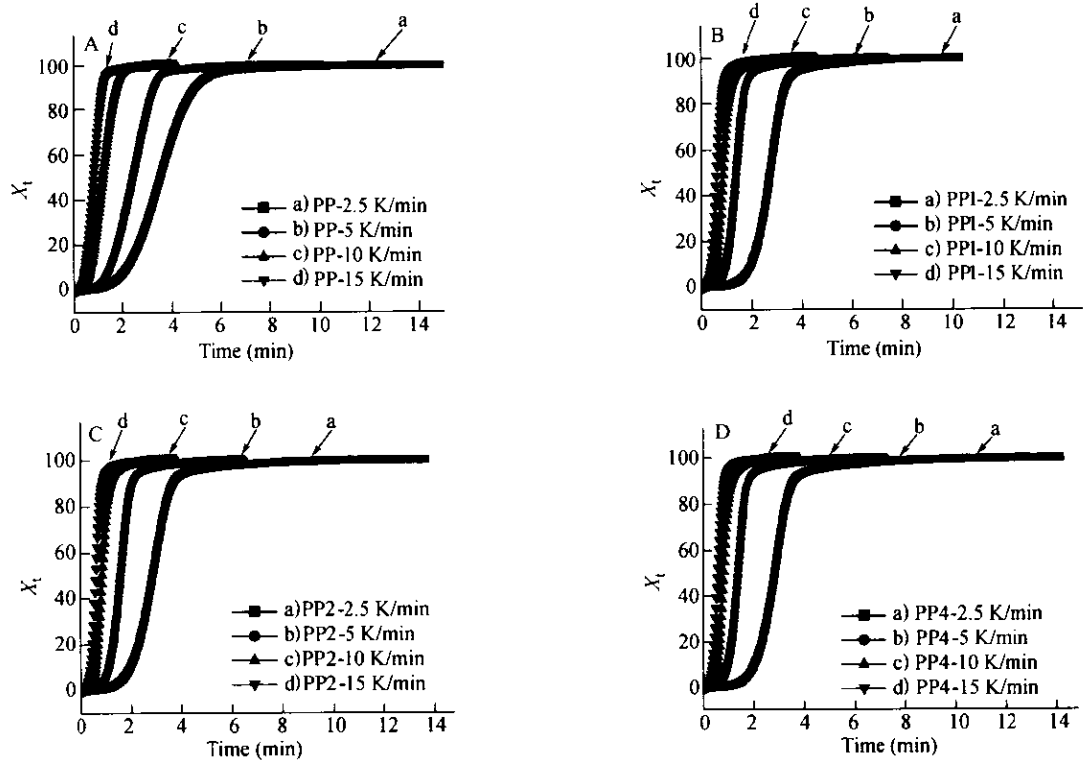


Fig. 3 Plots of X_t versus time for crystallization of PP and PP/OREC nanocomposites
A) PP; B) PP1; C) PP2; D) PP4

对(1)式两边取对数得到:

$$\ln[-\ln(1-X_t)] = \ln Z_c + n \ln t \tag{2}$$

图 4 给出了 $\ln t \sim \ln[-\ln(1-X_t)]$ 的关系. 由图可知,几种纳米复合材料的 $\ln[-\ln(1-X_t)] \sim \ln t$ 线性关系较理想,说明 Jeziorny 法对非等温聚丙烯纳米复合材料的处理是可行的. 由直线的

斜率和截距可分别求出 n 和 $\ln Z_c$. Z_c 是结晶速率常数,包括成核和结晶增长两个方面,对于非等温结晶过程,按照降温速率作校正因子^[8],修正 Avrami 参数 Z_c ,得到非等温结晶动力学参数 $\ln Z_c = \ln Z_c/\phi$,结果列于表 2.

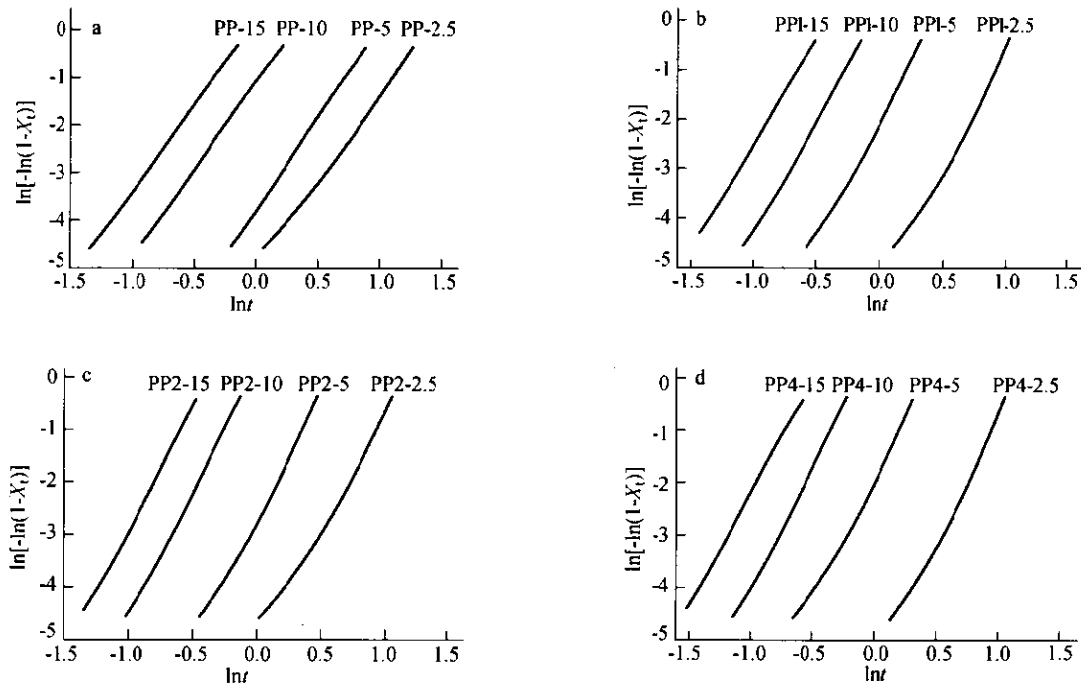


Fig. 4 Plots of $\ln(-\ln(1-X_t))$ versus $\ln t$ for crystallization of PP and PP/OREC nanocomposites
a) PP; b) PP1; c) PP2; d) PP4

根据表 2 得知 PP 与 PP/OREC 纳米复合材料的 $t_{1/2}$ 都随降温速率的增大而降低. 在同样降温速率下,PP/OREC 纳米复合材料的 $t_{1/2}$ 比 PP 小,说明有机累托石在聚丙烯结晶过程中起到异相成核的作用,提高了聚丙烯的结晶速率. 从表 2 中的 n 值来看,粘土改性的聚丙烯的 n 值比聚丙烯的 n 值大,且均介于 4~5 之间,表明有机粘土累托石的加入导致聚丙烯的结晶成核和结晶增长发生了改变. PP 与 PP/OREC 纳米复合材料的 Z_c 都随降温速率的增大而增大,在同样的降温速率下聚丙烯/有机累托石复合材料的 Z_c 值一般比聚丙烯的 Z_c 大,说明有机累托石的加入提高了聚丙烯的结晶速率.

莫志深(Mo)^[9] 等把 Ozawa 方程与 Avrami 方程联合起来,处理非等温结晶过程,也取得很好的效果,根据 Ozawa 和 Avrami 方程:

$$1-X_t = \exp(-K(T)/\phi^n) \tag{3}$$

$$1-X_t = \exp(Z \times t^n) \tag{4}$$

Table 2 Parameters of sample during nonisothermal crystallization process

Sample	Φ (K/min)	n	Z_c	$t_{1/2}$ (min)	T_p (K)	ΔH_c (J/g)
PP	-2.5	3.6	0.13	3.56	393.9	95.3
	-5	4.0	0.46	2.44	388.4	102.5
	-10	3.9	0.89	1.24	386.8	95.3
	-15	3.8	1.01	0.88	383.1	93.3
PP1	-2.5	4.8	0.11	2.78	400.2	108.4
	-5	4.9	0.65	1.40	397.7	105.0
	-10	4.8	1.02	0.88	392.9	88.9
	-15	4.6	1.13	0.63	391.0	87.8
PP2	-2.5	4.2	0.13	2.88	400.0	98.2
	-5	4.8	0.57	1.62	397.4	101.9
	-10	5.0	1.01	0.90	394.7	103.6
	-15	4.9	1.13	0.63	391.6	84.3
PP4	-2.5	4.8	0.13	2.87	401.2	102.6
	-5	4.5	0.67	1.39	398.8	104.9
	-10	4.9	1.06	0.82	395.9	98.1
	-15	4.6	1.15	0.57	393.1	93.9

可以得到 Mo 方程:

$$\ln Z_c + n \ln t = \ln(K(T)) - m \ln \Phi \tag{5}$$

整理得到:

$\ln \Phi = \ln F(T) - a \ln t$ (6)
其中 $F(T) = [K(T)/Z_1]^{1/m}$, 表示单位结晶时间里达到一定结晶度所需要的降温速率, $a = n/m$, 为 Avrami 指数与 Ozawa 指数之比值.

从方程 6 可以看出, 理论上 $\ln \Phi \sim \ln t$ 之间是

线性关系. 以 $\ln t$ 为横坐标, $\ln \Phi$ 为纵坐标, 可得到图 5. 从图 5 可以看出 $\ln(\Phi) \sim \ln(t)$ 之间确实具有较好的线性关系, 说明 Mo 方法处理 PP 纳米复合材料非等温结晶过程是可行的. 由图 5 直线的斜率与截距可得到 a 与 $F(T)$ 值, 结果见表 3.

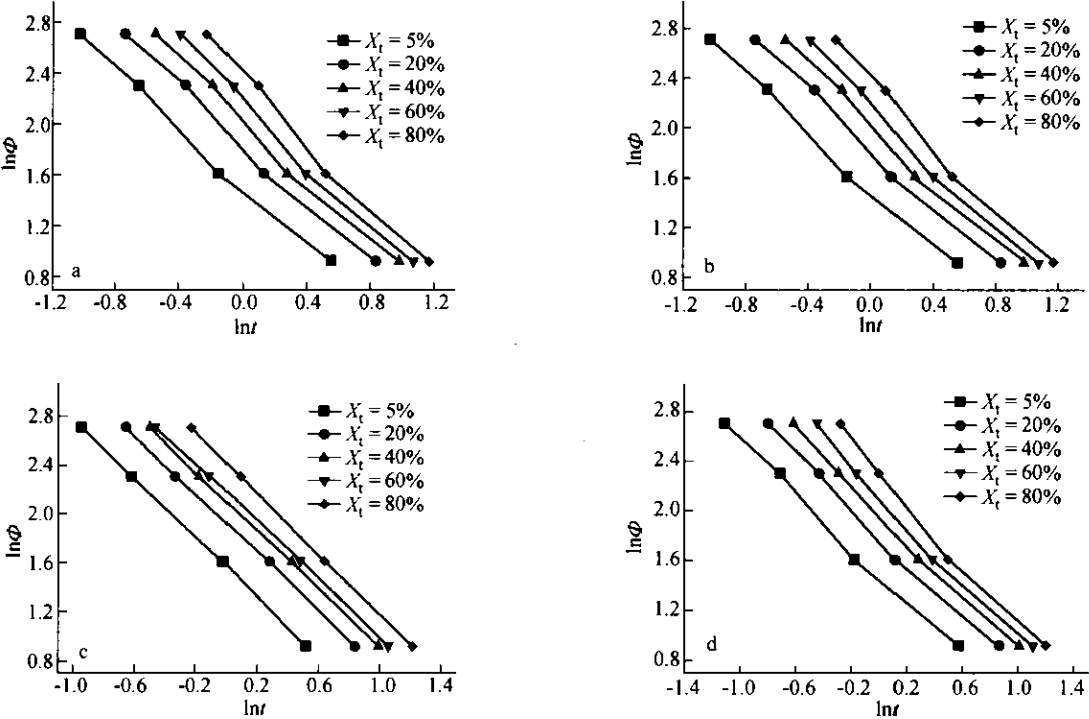


Fig. 5 Plots of $\ln \Phi$ versus $\ln t$ for PP and PP/OREC nanocomposites
a) PP; b) PP1; c) PP2; d) PP4

Table 3 Values of $F(T)$, a and ΔE for crystallization of PP and PP/OREC nanocomposites

Sample	$X(t)\%$	$F(T)$	a
PP	5	5.69	1.2
	20	8.95	1.2
	40	11.79	1.2
	60	14.49	1.2
	80	17.68	1.2
PP/OREC1	5	4.56	1.2
	20	6.34	1.2
	40	7.70	1.2
	60	9.03	1.2
	80	10.95	1.3
PP/OREC2	5	4.77	1.2
	20	6.85	1.2
	40	8.24	1.2
	60	9.36	1.2
	80	11.28	1.2
PP/OREC4	5	4.47	1.1
	20	6.14	1.1
	40	7.31	1.1
	60	8.46	1.2
	80	10.12	1.2

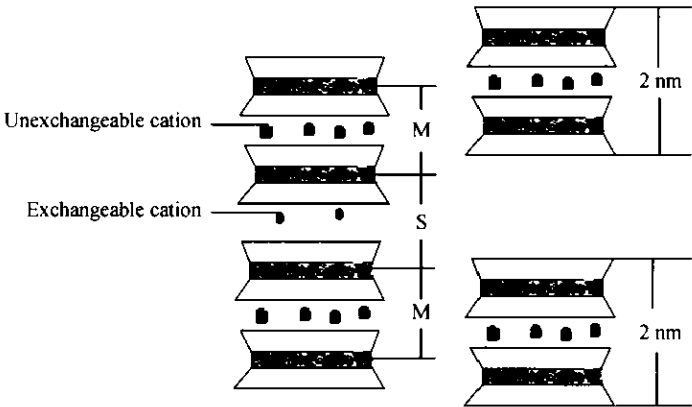


Fig. 6 The schematic diagram of REC structure

从表 3 数据可以知道, $F(T)$ 随结晶度的增加而增大, 表明在单位时间内达到一定的结晶度所需要的降温速率增加, 也可以看出达到相同结晶度, 聚丙烯所需要的降温速率大于聚丙烯/累托石

粘土的降温速率, 即聚丙烯/累托石纳米复合材料的实际结晶速率大于纯聚丙烯的实际结晶速率.

从上述的研究结果可以看出, 累托石与蒙脱土相似, 同样对聚丙烯具有相似的异相成核的作

用^[9]. 这可从两者的结构上找到原因. 累托石与蒙脱土均属于层状硅酸盐粘土, 不同的是, 蒙脱土属于简单的 2:1 型硅酸盐, 经剥离后形成 1 nm 左右的硅酸盐片层分散在聚合物中, 片层层面由硅-氧四面体组成; 累托石是类云母单元层与类蒙皂石单元层以 1:1 交替堆垛的规则间层结构, 如图 6 所示. 高电荷四面体所联接的云母层间域(M 层间阳离子)和低电位所联接的类蒙皂石层间域(S 层间可交换水化阳离子)相互交替. 其中, 类云母层间阳离子为不可交换阳离子, 类蒙皂石与蒙脱石结构与组成相似, 是由硅氧四面体和铝(镁)氧八

面体组成 2:1 层间结构. REC 中蒙皂石层间域有可交换水合阳离子, 在溶液中可与多种阳离子发生交换, 使有机阳离子、无机阳离子, 有机极性分子或盐类进入累托石的蒙皂石层间, 撑大 REC 的层间域, 当其剥离后可形成具有 2 nm 厚的片层. 所形成的 2 nm 厚的粘土片层层面的化学组成与蒙脱石相似, 均为硅-氧四面体, 所以在聚丙烯结晶时, 可起到相似的异相成核作用. 不同的是, 累托石与蒙脱石的阳离子交换能力不同, 如果完全剥离, 得到的片层厚度不同, 导致对聚丙烯结晶异相成核的贡献可能不同.

REFERENCES

- 1 Liu Xiaohui, Wu Qiuju. *Polymer*, 2001, 42: 10013 ~ 10019
- 2 Ma Jisheng(马继盛), Qi Zongneng(漆宗能), Li Ge(李革), Hu Youliang(胡友良). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (5): 589 ~ 593
- 3 Maiti P, Nam P H, Okamoto M, Hasegawa N, Usuki A. *Macromolecules*, 2002, 35: 2042 ~ 2049
- 4 Li J, Zhou C X, Wang G. *Polymer Testing*, 2003: 217 ~ 223
- 5 Ma Xiaoyan(马晓燕), Lu Haijun(鹿海军), Liang Guozheng(梁国正), Yan Hongxia(颜红侠). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (1): 88 ~ 92
- 6 Xu Weibing(徐卫兵), Ge Mingliang(戈明亮), He Pingsheng(何平笙). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (5): 584 ~ 588
- 7 Yin Jinghua(殷敬华), Mo Zhishen(莫志深). *Physics of Modern Polymer(现代高分子物理学)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2001. 101 ~ 124
- 8 Jeziorny A. *Polymer*, 1978, 19: 1142 ~ 1148
- 9 Liu T X, Mo Z S, Wang S E, Zhang H F. *Polymer Engineer Science*, 1997, 37: 568 ~ 573

NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF POLYPROPYLENE/ORGANIC-RECTORITE NANOCOMPOSITES

MA Xiaoyan, LIANG Guozheng, CAO Zhonglin, LU Haijun

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract The polypropylene (PP)/organic rectorite (OREC) nanocomposites were prepared by extruding the mixtures of OREC and PP using a twin-screw extruder. The crystallization behavior of PP and PP/OREC nanocomposites was studied by wide angle X-ray diffraction analysis (WAXD) performed at angle range of 10 ~ 25° and differential scanning calorimetry (DSC) conducted at constant cooling rate of 2.5 K/min, 5 K/min, 10 K/min and 15 K/min, respectively. The results of WAXD analysis show that the introduction of OREC does not change the crystal form of PP in the composites. Non-isothermal crystallization kinetics of PP and PP/OREC nanocomposites was investigated by means of DSC, and the data are successfully analyzed by the Jeziorny and the Mo Zhishen methods. The non-isothermal crystallization kinetics parameter (Z_c) and Avrami exponent (n) for PP and PP/OREC nanocomposites were reduced with cooling rate increasing. However, for PP/OREC nanocomposites, they are higher than those of PP at the same cooling rate. The characteristic cooling rate, $F(T)$, increases with the degree of crystallinity for both PP and PP/OREC nanocomposites, but the values of $F(T)$ of PP/OREC nanocomposites were lower than those of PP at the same degree of crystallinity. All the above analyse indicate that particles of OREC have heterogeneous nucleation effects on PP matrix.

Key words Polypropylene, Rectorite, Nanocomposite, Non-isothermal crystallization, Kinetics