

表面接枝改性纳米二氧化硅填充聚丙烯的结晶行为^{*}

容敏智^{1**} 章明秋¹ 潘顺龙¹ Friedrich K.²

(¹中山大学材料科学研究所 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室 广州 510275)

(² Institute for Composite Materials, University of Kaiserslautern, D-67663 Kaiserslautern, Germany)

摘 要 应用差示扫描量热方法研究了纳米二氧化硅(SiO_2)及其表面接枝改性对聚丙烯(PP)结晶过程、等温与非等温结晶动力学的影响,并研究了上述等温结晶的熔融行为和平衡熔点.研究发现纳米 SiO_2 具有明显的异相成核效应,能够提高 PP 的结晶温度、熔融温度、结晶度和结晶速率,但降低聚丙烯结晶的完善程度.粒子的表面接枝处理,因改善了粒子与基体的亲和性而有利于粒子成核效应的提高,而且此效应尚与粒子的分散相关.

关键词 聚丙烯, 结晶动力学, 纳米二氧化硅, 接枝改性

无机粒子填充是高分子材料改性的有效手段,这些粒子的加入,必然对结晶性聚合物的结晶行为产生影响,而结晶性聚合物的性能与结晶形态是密切相关的.大量的研究表明,聚合物中引入有成核能力的填料,通常导致晶粒尺寸变小,完善程度降低,甚至在界面附近形成择优取向的结晶层,从而促进基体发生屈服变形^[1-3].近年来,利用纳米粒子填充聚合物逐渐成为研究热点,由于纳米粒子本身具有较独特的性质,如较大的比表面积、表面原子处于高度活化状态等,因此纳米粒子对聚合物的结晶行为将产生更大的影响,并进而影响材料的性能.在前期工作中,我们曾利用纳米无机粒子(SiO_2 或 CaCO_3)填充聚丙烯,以获得增强增韧的复合材料^[4-7].这些研究主要是利用聚合物接枝改性,从而改善了粒子的分散及其与基体间的界面结合,但有关这些纳米粒子对聚合物结晶行为的影响尚未开展深入的研究,鉴于填料的表面处理不仅对填料的成核能力有明显影响,而且使结晶的成长过程发生变化^[8-10],本工作研究了纳米 SiO_2 及其表面接枝处理对聚丙烯(PP)结晶行为的影响,包括结晶行为、等温结晶动力学、非等温结晶动力学、结晶熔融与平衡熔点等方面.

1 实验部分

1.1 原材料

等规聚丙烯(PP)为广州石化总厂产品,牌号 F1401,熔融指数为 18.3 g/10 min. 纳米二氧化硅(SiO_2),舟山明日纳米材料有限公司产品,粒径 10 nm,比表面积 640 m^2/g ,密度 2.2 g/cm^3 .

1.2 纳米粒子表面接枝处理

采用化学接枝方法分别制备了纳米二氧化硅与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯单体接枝物,接枝率均为 15% 左右.接枝方法是在 500 mL 三口瓶中,加入硅烷偶联剂(KH570,甲基丙烯酸 γ -三甲氧基硅烷基丙酯)预处理的纳米 SiO_2 (0.67 mol/L)和甲苯溶剂,超声预分散 30 min,然后加热搅拌,在 80℃ 下加入引发剂 AIBN ($\text{AIBN}/\text{SiO}_2 = 1.1\%$ 摩尔比),待引发剂溶解完全,5 min 后加入单体.氩气保护下,搅拌反应 6h 后,冷却至室温,抽滤,将反应物与溶液分离.分离后的产物在 100℃ 下干燥 24 h,称重,然后在索氏抽提器中抽提 72 h,在 100℃ 真空干燥,得到纯净的 SiO_2 接枝物.在分离后的溶液中倒入甲醇,得到均聚物的沉淀,过滤,干燥,称重.试验中以单体浓度来控制粒子表面接枝率,借助热失重测量(TGA)分析所得接枝纳米粒子的接枝率.

^{*} 2003-03-10 收稿,2003-05-22 修稿;德意志研究联合会项目(DFG FR675/40-1),广东省科技计划项目“十五”规划重大专项(A10702)和广东省自然科学基金团队资助项目(基金号 20003038);** 通讯联系人

1.3 复合材料样品制备与测试表征

将 PP、纳米 SiO₂ 和 0.5% 抗氧剂在球磨机中预混 30 min,然后将上述预混料加入吉林大学产转子型混炼机中进行混炼,转子转速为 60 r/min,共混温度为 200℃,共混时间约为 8 min.共混样品经模压成板材后,再切割成适当的样条进行测试.纳米粒子的填充量均为 0.7 vol%.用以比较结晶与熔融行为的 6 种样品是纯 PP 试样、PP 中填充未处理的 SiO₂ (PP/SiO₂)、填充聚苯乙烯接枝的 SiO₂ (PP/SiO₂-g-PS)、填充聚甲基丙烯酸甲酯接枝的 SiO₂ (PP/SiO₂-g-PMMA)、填充聚丙烯酸乙酯接枝的 SiO₂ (PP/SiO₂-g-PEA)、填充聚丙烯酸丁酯接枝的 SiO₂ (PP/SiO₂-g-PBA)。

样品的结晶与熔融过程由差热扫描量热分析仪测定,设备包括美国 TA Instruments 公司 MDSC 2910 型调制示差扫描量热仪和 Perkin-Elmer DSC-7 型差热扫描量热分析仪(测试误差为 ± 0.1℃),氮气气氛,具体实验步骤见结果与讨论部分。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 对聚丙烯结晶行为的影响

本节工作主要考察纳米 SiO₂ 表面性质及粒子填充量对复合材料的结晶行为的影响.实验过程为先将样品快速升温至 200℃,恒温 5 min,以消除热历史影响,然后将样品以 10 K/min 的降温速率从 200℃降温至 50℃,在 50℃保留 5 min,再以 10 K/min 的升温速率升温至 200℃,记录上述过程的结晶峰温 (*T_c*)、结晶热焓 (ΔH_c)、熔融峰温 (*T_m*)、熔融热焓 (ΔH_m) (见表 1 和 2).由表 1 可见,聚丙烯中填加未改性纳米 SiO₂ 以后,其结晶峰温提高了 2.2℃,表明纳米粒子具有异相成核作用.当填加各种接枝改性纳米 SiO₂ 时,PP 的结晶峰温可得到进一步的提高,并以 PP/SiO₂-g-PMMA 体系为最高,说明纳米粒子接枝改性具有加强粒子异相成核的作用.从热力学的角度,聚合物与填料间亲和性的改善可以降低成核过程的自由能,从而有利于异相成核^[11].Ebengo 提出^[12],当大分子吸附在异相物质表面时,分子链的构象熵减少,因而成核过程的自由能降低,即:

$$\Delta G_c^* = \Delta G_c + v_0 T \Delta S^* \tag{1}$$

式中 ΔG_c^* 是在过冷状态下的分子链受到吸附、生成体积为 *v₀* 的晶核时的自由能.Δ*G_c* 是分子链生成同样体积的晶核时的自由能.Δ*S*^{*} 是单位体积

的结构单元被吸附前后的熵变:

$$\Delta S^* \cong -k_B \frac{N\delta^2}{V_u} \tag{2}$$

式中 δ 是一个单体单元粘附在异相表面的有效吸附能,*V_u* 是结构单元的体积,*k_B* 和 *N* 分别为 Boltzman 和 Avogadro 常数.因此,异相表面对大分子链的吸引作用越强,结构单元的构象熵减少得就越多,Δ*G_c*^{*} 就越小,分子链就越容易在异相表面结晶.但应注意到,不同聚合物接枝改性的纳米 SiO₂ 对 PP 的结晶峰温影响相似,各体系的 *T_c* 都几乎相等。

Table 1 Crystallization and melting behaviors of neat PP and PP filled with various nano-silica

Sample	<i>T_m</i> (℃)	Δ <i>H_m</i> (J/g)	<i>X_c</i> [*] (%)	<i>T_c</i> (℃)	Δ <i>H_c</i> (J/g)
PP	158.8	99.4	47.6	115.5	99.5
PP/SiO ₂	161.9	113.7	54.4	117.6	118.9
PP/SiO ₂ -g-PS	164.5	122.7	58.7	118.6	124.7
PP/SiO ₂ -g-PMMA	162.6	120.8	57.7	119.2	120.4
PP/SiO ₂ -g-PEA	164.1	118.8	56.8	118.5	123.5
PP/SiO ₂ -g-PBA	164.1	116.6	55.8	118.5	117.4

^{*} Crystallinity *X_c* = Δ*H_m*/Δ*H_m*⁰, where Δ*H_m*⁰ is 209 J/g for the completed crystallized PP

由于纳米 SiO₂ 的加入提高了复合材料的结晶温度,使 PP 分子链能在更高的温度下进行结晶,从而提高了晶粒的完善程度,因此 PP 的 *T_m* 均得到提高.由于不同表面处理的 SiO₂ 对 PP 结晶速度的影响不同,故 *T_m* 的提高程度亦有差别.另外,表 1 中填加有 SiO₂ 的 PP 也显示了较高的结晶度,而且经接枝改性纳米粒子填充体系的结晶度可进一步提高,从另一个角度说明了 SiO₂ 的异相成核作用因表面接枝而得到提高。

Table 2 Effects of filler content on the crystallization and melting behaviors of PP/SiO₂-g-PMMA

Particle content (vol%)	<i>T_m</i> (℃)	Δ <i>H_m</i> (J/g)	<i>X_c</i> (%)	<i>T_c</i> (℃)	Δ <i>H_c</i> (J/g)
0	158.8	99.4	47.6	115.5	99.5
0.35	161.0	111.0	53.1	117.2	105.8
0.71	162.6	120.8	57.7	119.2	120.4
1.44	164.0	119.7	57.3	119.6	118.4

从表 2 可见,随 SiO₂-g-PMMA 含量的增加,PP 的 *T_c* 和 *T_m* 呈上升趋势,结晶度增大,其原因在于随粒子含量增大,体系中成核点数增多.但当粒子含量达到 0.71 vol% 以后,进一步提高粒子含

量,其成核效用却未能进一步得到相应提高,这可能是由于体系中粒子团聚现象所致.通常粒子的团聚随其含量增加而加剧,使得粒子与基体的接触面积并没有随含量的增大而得到相应的增加,有效成核点数目基本不变,导致结晶峰温 T_c 和结晶度变化不大.

2.2 纳米 SiO₂ 对聚丙烯等温结晶动力学的影响

为了进一步获得结晶过程中的动态参数,解析 PP 及其复合材料的成核机理和生长速度的信息,本文采用 DSC 方法分别考察了 PP 在 130、128、126 和 124℃ 4 个温度下的等温结晶动力学.试验中,先将试样迅速升温至 200℃,恒温 5 min,以消除热历史,然后迅速降温到指定温度进行等温结晶过程,结晶完成后再以 10 K/min 的升温速率升温至 200℃,记录上述过程的热焓变化.对于等温结晶过程,可将 t 时刻的积分面积与结晶峰总积分面积相比,得到样品在 t 时刻的相对结晶度 $X(t)$,然后按 Avrami 方程处理:

$$1 - X(t) = \exp(-Z_t t^n) \tag{3}$$

以 $\lg[-\ln(1 - X(t))]$ 对 $\lg t$ 作图,便可由斜率求得 Avrami 指数 n ,由截距求得结晶速率常数 Z_t ,为了更方便的表征结晶速度,也常采用半结晶期 $t_{1/2}$ 作为衡量结晶速度的依据:

$$t_{1/2} = (\ln 2 / Z_t)^{1/n} \tag{4}$$

各等温结晶动力学参数见表 3.在测试的温度范围内,填充纳米粒子 PP 的结晶速率常数 Z_t 比纯 PP 大很多,而半结晶期 $t_{1/2}$ 则小很多.如在 130℃ 结晶时, SiO₂-g-PMMA/PP 的结晶速率常数 Z_t 是纯 PP 的 12.7 倍,表明纳米粒子的加入极大地提高了 PP 的结晶速度.

随结晶温度的降低,纯 PP 及其复合材料的结晶速度都大幅度加大,但纯 PP 的增大幅度相对较小.对于纯 PP,虽然温度降低有利于均相成核,但其成核速度仍然较慢,晶核数目增长不多,所以结晶速度增长不大.对于填充了纳米粒子的复合体系,随温度的降低,纳米粒子的异相成核作用更加显著,结晶速度因之大幅度增加,表明纳米 SiO₂ 确实起着异相成核的作用.接枝改性纳米 SiO₂ 与纯 SiO₂ 粒子相比较,随结晶温度不同和接枝改性的聚合物不同而有差异(图 1).在较高温下结晶(130℃),各种接枝改性粒的成核能力较强,特别是 SiO₂-g-PMMA 的作用最强,这可能与 PMMA 在纳米粒子表面形成某种有序结构相关^[13],由此而有利

于 PP 分子链的吸附.在较低的结晶温度下(124℃),接枝改性纳米粒子的成核优势消失,这与前文关于此类粒子提高 PP 的 T_c 的结论是一致的.

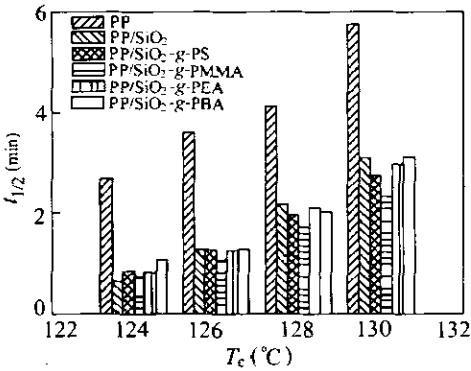


Fig. 1 Comparison of $t_{1/2}$ at different crystallization temperatures for neat PP and PP filled various nano-silica

由表 3 可知,纯 PP 及其复合材料的 Avrami 指数 n 均为非整数. Wunderlich 等人的工作表明^[14],非整数的 n 值也有其物理意义.由于 PP 及其复合材料的 n 值都约为 2,表明 PP 及其复合材料在测定的温度下其成核速度和晶体生成速度都较快,而且晶体为不完整的三维晶体.

Table 3 Isothermal crystallization kinetic parameters for neat PP and PP filled with various nano-silica at various crystallization temperatures

Samples	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	n	Z_t (min^{-n})	$t_{1/2}$ (min)
PP	130	2.42	0.0101	5.73
	128	2.05	0.0379	4.13
	126	1.53	0.0967	3.59
	124	1.52	0.156	2.67
PP/SiO ₂	130	2.18	0.0592	3.09
	128	2.08	0.137	2.18
	126	2.36	0.379	1.29
	124	2.05	1.739	0.638
PP/SiO ₂ -g-PS	130	2.13	0.0800	2.75
	128	2.30	0.144	1.98
	126	2.36	0.380	1.29
	124	2.05	1.02	0.828
PP/SiO ₂ -g-PMMA	130	1.99	0.128	2.33
	128	1.98	0.236	1.72
	126	1.91	0.612	1.06
	124	1.86	1.25	0.728
PP/SiO ₂ -g-PEA	130	2.04	0.0746	2.98
	128	2.20	0.134	2.11
	126	2.16	0.420	1.26
	124	2.04	1.04	0.819
PP/SiO ₂ -g-PBA	130	2.26	0.0527	3.12
	128	2.45	0.122	2.03
	126	2.28	0.391	1.28
	124	2.08	1.01	1.08

2.3 纳米 SiO₂ 对聚丙烯非等温结晶动力学的影 响

由于等温动力学研究的温度条件比较窄,而非等温结晶动力学则可以研究整个结晶区域的结晶行为,而且与实际加工工艺过程接近,所以有必要通过非等温动力学的研究来获得更多的信息.实验过程为将样品快速升温至 200℃ 恒温 5 min,以消除热历史影响,然后分别以 2.5、5、10 和 20 K/min 的降温速率从 200℃ 降温至 50℃.

从表 4 看出,随降温速率的增加,PP 的结晶峰温明显地向低温方向移动,表明在较大冷却速度下,不利于聚合物分子链的折叠调整,结晶过程受阻,因此聚合物需要更大的过冷度才能结晶.纯 PP 的结晶峰温及其随降温速率增加而下降的幅度明显比复合材料大,表明纯 PP 的结晶能力要小于复合材料,而 SiO₂ 的加入起到成核剂的作用,提高了材料的结晶性能.由表中也可看出,SiO₂ 经接枝改性后,其成核能力更强, T_c 和 ΔH_c 均较高,进一步证实了粒子与基体间亲和性的提高有

利于粒子异相成核能力的提高.

根据 Ozawa^[15] 理论,在某一温度 T 时的相对结晶度 $X_c(T)$ 与冷却速率 R 具有如下关系:

$$1 - X_c(T) = \exp(-K_T/R^m) \tag{5}$$

式中 K_T 为某一温度 T 下的结晶速率常数, m 为 Ozawa 指数(表示该温度下的结晶维数), $X_c(T)$ 为该温度下的相对结晶度.以 $\lg[-\ln(X_c(T))]$ 对 $\lg R$ 作图即可得到某一温度 T 下的 Ozawa 指数 m 和结晶速率常数 K_T (见表 5).纯 PP 的 Ozawa 指数 m 和结晶速率常数 K_T 先随温度的升高而上升,但当温度达到 120℃ 时,反而有所降低,这表明 PP 的结晶速率在 116℃ 和 118℃ 时由晶体的生长速度所控制,而在 120℃ 时 PP 的均相成核能力较低,导致总的结晶速度有所下降.添加 SiO₂ 后,PP 的 Ozawa 指数 m 和结晶速率常数 K_T 随温度的升高迅速增大,表明在测定的温度下,PP 晶体的生长速度已主要由晶粒生长过程控制,成核速度对 PP 结晶的总速度影响不大.在较低温度下(116℃),复合材料的结晶速率常数 K_T 都远小于纯 PP,似乎与前面关于纳米粒子促进 PP 结晶的分析结果相矛盾.但实际上这一结果刚好证实了前面关于纳米 SiO₂ 具有异相成核作用的分析,随着结晶温度的提高,结晶速度加快,PP 在较高的温度下结晶已基本完成,能继续结晶的链段数量大幅度减少,所以当温度较低时结晶速度大幅度减慢.当温度较高时(120℃),复合材料的结晶速率常数都大于纯 PP,说明纳米粒子的异相成核作用使复合材料的结晶速度最大区域提前,复合体系的结晶在高温下完成.值得注意的是,用 Ozawa 方法所获得的结晶速率常数 K_T 并不能完全反映粒子表面接枝处理的效应.这与该方法的适应性以及结晶的动态过程相关,尚需做深入的研究.

Table 4 Values of T_c and ΔH_c at various cooling rates for neat PP and PP filled with various nano-silica

Sample	Cooling rate (K/min)	2.5	5	10	20
PP	T_c (°C)	123.2	119.6	115.5	110.0
	ΔH_c (J/g)	111.1	103.4	99.50	94.0
PP/SiO ₂	T_c (°C)	124.5	121.1	117.6	113.4
	ΔH_c (J/g)	121.9	120.0	118.9	118.2
PP/SiO ₂ -g-PS	T_c (°C)	125.1	122.0	118.6	114.3
	ΔH_c (J/g)	126.2	125.0	124.7	123.6
PP/SiO ₂ -g-PMMA	T_c (°C)	125.4	122.5	119.2	115.3
	ΔH_c (J/g)	122.1	121.6	120.4	120.0
PP/SiO ₂ -g-PEA	T_c (°C)	125.1	122.0	118.5	114.1
	ΔH_c (J/g)	119.3	122.9	123.5	117.0
PP/SiO ₂ -g-PBA	T_c (°C)	125.3	122.1	118.5	114.1
	ΔH_c (J/g)	121.0	122.8	117.4	107.3

Table 5 Kinetic parameters of non-isothermal crystallization of neat PP and PP with various fillers at different temperatures according to Ozawa method

Samples	116℃		118℃		120℃	
	m	$K_T \times 10^{-3}$	m	$K_T \times 10^{-3}$	m	$K_T \times 10^{-3}$
		(K/min) ^{-m}		(K/min) ^{-m}		(K/min) ^{-m}
PP	4.22	1.91	5.78	14.8	5.06	2.12
PP/SiO ₂	2.93	0.562	4.30	4.17	5.42	11.2
PP/SiO ₂ -g-PS	2.36	0.240	3.90	2.63	5.09	10.8
PP/SiO ₂ -g-PMMA	1.79	0.0933	2.91	0.525	4.11	2.60
PP/SiO ₂ -g-PEA	2.38	0.251	3.98	3.16	5.69	40.1
PP/SiO ₂ -g-PBA	2.25	0.162	3.82	2.14	5.56	26.3

2.4 纳米 SiO₂ 对 PP 熔融过程及平衡熔点的影响

聚合物的熔融过程与结晶晶型、填充物的性质、基体与填充物间的相互作用,以及基体与填充物的界面情况等密切相关,而通过平衡熔点的研究,可以进一步了解 PP 晶体的完善程度.实验过程为先在指定的结晶温度下(分别为 130℃、128℃、126℃、124℃)结晶,待结晶完成后,样品迅速降温到 50℃,在 50℃ 保留 3 min,再以 10 K/min 的升温速率从 50℃ 升温至 200℃,记录该过程的热焓变化.

熔融 DSC 曲线表明(图 2),等温结晶的纯 PP

基本上都会出现一个肩峰,而填充了粒子的 PP 只有在 130℃ 下结晶的熔融峰才会出现这种现象,其它温度下结晶的熔融峰则均呈现出单一峰型.根据 Hoffman^[2] 等的解释,这种肩峰主要来源于退火作用下的重结晶,使晶体层增厚,或产生了不同厚度的晶体.而填充了粒子的 PP 中没有明显发生此现象,应该与无机粒子的异相成核作用相关.由于粒子含量不高(0.7 vol %),因此粒子分散的较为均匀,使以粒子表面为晶核进行结晶的晶粒大小、晶粒间的完善程度比较均一,从而在升温熔融过程中出现单峰.

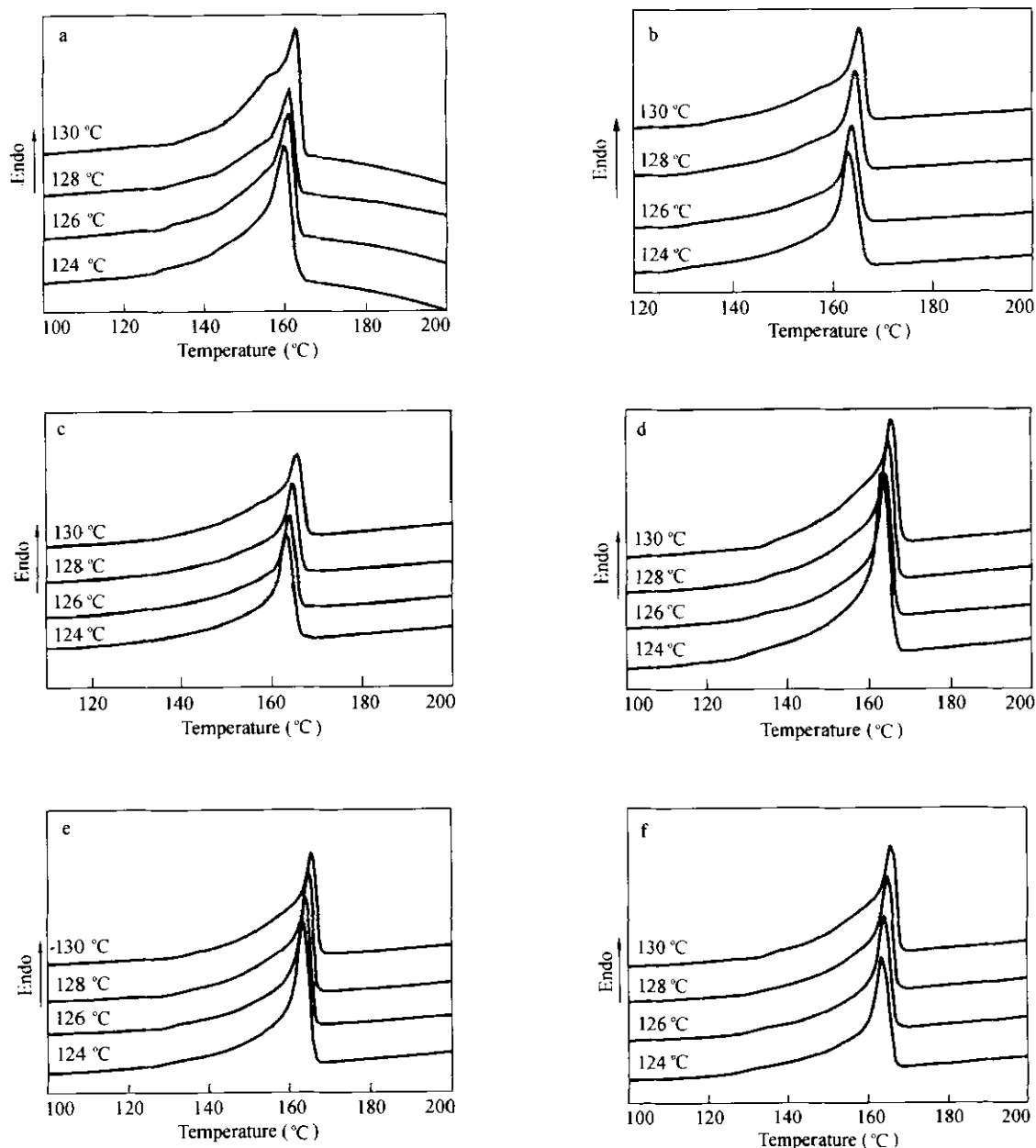


Fig. 2 DSC melting curves for (a) neat PP, (b) SiO₂/PP, (c) SiO₂-g-PS/PP, (d) SiO₂-g-PMMA/PP, (e) SiO₂-g-PEA/PP and (f) SiO₂-g-PBA/PP after isothermally crystallized at various temperatures

根据谱图中各等温结晶温度下的熔融峰温 T_m ,按 Monasse 等人^[16]给出的方法可求出纯 PP 及其复合材料的平衡熔点 T_m^0 .即作 T_m-T_c 相关曲线,求出其与曲线 $T_m=T_c$ 相交点的温度,即为样品平衡熔点 T_m^0 .从表 6 可见,纯 PP 的平衡熔点值

为 207.83℃,与文献^[4]中的结果相近,而填充了纳米粒子的复合材料的平衡熔点相对于纯 PP 有较大幅度的下降,这可能是由于无机粒子的异相成核作用,使聚丙烯的结晶速率加快,从而使聚丙烯等温结晶的完善程度降低.

Table 6 The equilibrium melting points of neat PP and PP filled with various nano-silica

Samples	PP	PP/SiO ₂	PP/SiO ₂ -g-PS	PP/SiO ₂ -g-PMMA	PP/SiO ₂ -g-PEA	PP/SiO ₂ -g-PBA
T_m^0 (℃)	207.83	187.36	189.90	188.39	189.90	186.02

总之,纳米 SiO₂ 具有异相成核作用,能够提高 PP 的结晶温度、熔融温度和结晶度.粒子表面经过改性后,异相成核作用得到加强,但不同聚合物接枝改性纳米粒子填充体系间的差别不大.在粒子含量较低时,PP 的结晶温度、熔融温度和结晶度都随改性粒子含量的增加而增加.但当粒子含量达到一定程度时,继续增大粒子含量反而不利于其成核效应的发挥,与高含量时粒子分散不均有关.在等温结晶条件下,纳米粒子可显著地提高 PP 的结晶速率.粒子经接枝改性后,并且在较高的温度下结晶,其促进结晶的效应更明显,并以

接枝 PMMA 的粒子的效果最为明显.非等温结晶动力学的研究结果也证实了粒子与基体间亲和性的提高有利于粒子异相成核能力的提高.由于纳米粒子的异相成核作用提高了聚丙烯的结晶温度,结晶在较高的温度下完成.纳米粒子填充 PP 体系内因粒子的异相成核作用,使结晶晶粒大小、晶粒间完善程度比较均一,从而使其在熔融过程中以单峰形式出现.另一方面,粒子的加入降低了聚丙烯等温结晶组分的完善程度,使 PP 的平衡熔点有较大幅度的下降.

REFERENCES

1 Bicerano J. Prediction of Polymer Properties. New York: Marcel Dekker Inc., 1993, 234 ~ 250
2 Kisselb W J, Han J H, Meyer J A. In: Karian H G eds. Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites. New York: Marcel Dekker Inc., 1993. 15 ~ 30
3 Perkins W G. Polym Eng Sci, 1999, 39: 2445 ~ 2462
4 Rong M Z, Zhang M Q, Zheng Y X, Zeng H M, Walter R, Friedrich K. Polymer, 2001, 42: 167 ~ 183
5 Zhang M Q, Rong M Z, Zeng H M, Schmitt S, Wetzel B, Friedrich K. J Appl Polym Sci, 2001, 80: 2218 ~ 2227
6 Rong M Z, Zhang M Q, Zheng Y X, Zeng H M, Friedrich K. Polymer, 2001, 42: 3301 ~ 3304
7 Wu C L, Zhang M Q, Rong M Z, Friedrich K. Compos Sci Technol, 2002, 62: 1327 ~ 1340
8 Varga J. In: Karger-Kocsis J eds. Polypropylene: Structure, Blends and Composites. London: Chapman & Hall, 1995. 56 ~ 70
9 Velasco J I, de Saja J A, Martinez A B. J Appl Polym Sci., 1996, 61: 125 ~ 138
10 Kowalewski T, Galeski A. J Appl Polym Sci, 1986, 32: 2929 ~ 2942
11 Binsbergen F L. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1973, 11: 117 ~ 135
12 Ebengou R H. J Appl Polym Sci, 1997, 35: 1333 ~ 1338
13 Cte J T(车吉泰), Yan M L(阎美兰), Sun J Z(孙家珍). J Radia Res Radia Proc(辐射研究与辐射工艺学报), 1984, 2(3): 39 ~ 43
14 Wanderlich B. Macromolecular Physics. Vol. II. New York: Academic Press, 1976. 65 ~ 190
15 Ozawa T. Polymer, 1971, 12: 150 ~ 158
16 Monasse B, Haudin J M. Colloid Polym Sci, 1985, 263: 822 ~ 831

CRYSTALLIZATION PERFORMANCE OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE FILLED WITH SURFACE GRAFTING MODIFIED NANO-SILICA

RONG Minzhi¹, ZHANG Mingqiu¹, PAN Shunlong¹, FRIEDRICH K.²

(¹ Materials Science Institute, Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education,
Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(² Institute for Composite Materials (IVW), University of Kaiserslautern, D-67663 Kaiserslautern, Germany)

Abstract The influence of surface grafting modified nano-silica on the isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylene (IPP) was investigated by DSC. The silica particles were pre-grafted with styrene, methyl methacrylate, ethyl acrylate and butyl acrylate, respectively. The experimental results show that the addition of nano-silica into PP has an obvious nucleating effect on the crystallization of PP, resulting in higher crystallization temperature and melting point, as well as higher crystallinity and the overall rate of crystallization, but lower crystalline regularity. The surface grafting treatment of the nanoparticles promotes the nucleating effect due to the increased miscibility between the particle and the matrix. The nucleating effect of the particles is also related with their dispersion state in the polymer matrix. The melting behavior of neat PP is different to that of the PP filled with nano-silica. The later has a more uniform crystal structure because the fillers act as nucleates. However, a faster isothermal crystallization process of the PP filled with nano-silica results in a lower equilibrium melting point, implying that the crystalline structure is less perfect in this case.

Key words Polypropylene, Crystallization kinetics, Nano-silica, Surface grafting modification