

聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的等温结晶研究*

马继盛 漆宗能** 李 革 胡友良

(中国科学院化学研究所 分子科学中心 工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 采用差示扫描量热法(DSC)对插层聚合法制备的聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料(PP/MMT)的等温结晶过程进行了研究.引入蒙脱土(MMT)后,PP/MMT的结晶速率大幅度提高,相对结晶度略有下降.采用 Avrami 方程对结晶动力学进行研究,Avrami 指数 $n \approx 3.0$,半结晶时间 $t_{1/2}$ 大幅度降低.采用 Hoffman 理论计算了 PP/MMT 的球晶生长的单位面积表面自由能 σ_s ,结果表明 σ_s 随 MMT 含量的增加逐渐降低.

关键词 聚丙烯纳米复合材料, 结晶动力学, 蒙脱土

聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料在最近 10 年得到了迅速发展^[1].利用插层聚合或插层复合的方法解决了聚合物纳米复合材料制备中的分散和界面难题,使聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的工业生产成为现实.但目前报道成功的例子仅限于聚酰胺、聚酯和聚氧化乙烯等少数极性聚合物,而对于象聚丙烯(PP)这样的非极性聚合物,大分子链很难进入层状硅酸盐片层之间,粘土片层在 PP 基体中分散也十分困难^[2].即使用含有较长非极性烷基(如十八烷基)的季铵盐改性的有机蒙脱土,仍然难以实现蒙脱土在聚丙烯基体中以纳米级均匀分散.利用功能化齐聚物作为相容剂,将聚丙烯、齐聚物、蒙脱土共混可制备聚丙烯/粘土纳米复合材料^[3],其缺点是齐聚物的加入降低了材料性能.Oyo 等报道了三步法制备聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料^[4],但其性能未能达到期望值^[5].

作者等用插层聚合制得了聚丙烯/粘土纳米复合材料^[6],由于 PP/MMT 纳米复合材料的力学性能与其结晶性能密切相关,因此对其结晶动力学进行研究有重要的理论和实际意义.迄今为止,只有少量的有关聚合物/粘土纳米复合材料结晶动力学的研究^[7,8].

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料 PP/MMT1 (2.5 wt %)、PP/MMT2 (4.6 wt %)、PP/MMT3 (8.1

wt %)、PP/MMT4 (10.4 wt %)均由插层聚合法制得,并使用未负载蒙脱土的 Ziegler-Natta 催化剂合成纯 PP 作为参比^[6].

1.2 DSC 分析

样品用 Perkin Elmer DSC-7 差示扫描量热仪进行测试,首先以 200 K/min 的升温速度升温至 210℃,保持温度 10 min 以消除热历史,所有操作在氮气氛围中进行,样品重量为 4~6 mg.在等温结晶实验中,将保持在 210℃ 熔融的样品以 80 K/min 降至结晶温度 T_c 进行等温结晶. T_c 分别为 125、126、127、128、129、130℃.

2 结果与讨论

2.1 结晶温度与 MMT 含量对等温结晶 DSC 曲线的影响

图 1 为 PP/MMT3 在不同结晶温度下的 DSC 曲线,可以看出,随着结晶温度的提高,DSC 曲线的吸热峰明显右移,说明结晶所用时间延长,结晶速率下降.图 2 为不同 MMT 含量的 PP/MMT 纳米复合材料的 DSC 曲线.可以看出 PP/MMT 的结晶放热峰位置以及峰形和纯 PP 有明显不同,MMT 的加入使结晶时间大幅度减少,结晶放热峰峰宽也明显变窄.这说明由于 MMT 的加入对聚丙烯有明显的成核作用,从而提高了结晶速率. PP/MMT 中的晶核含量大大高于纯 PP,特别是 MMT 以纳米尺度分散后,相当于成核剂的数量大幅度提高.由于 PP/MMT 的结晶过程主要以异相成核为主,而纯 PP 的结晶过程中均相成核与异相成核方式

* 2000-10-24 收稿,2000-11-22 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59833130);** 通讯联系人

并存^[9,10].均相成核中分子链在熔点下聚集折叠成核需要足够长的时间,所以纯 PP 的结晶速率要比 PP/MMT 慢.

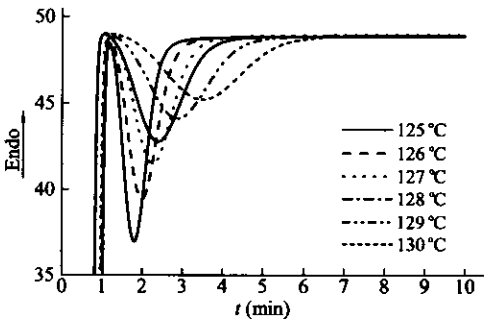


Fig. 1 Heat flow versus time during isothermal crystallization of PP/MMT with the MMT content 4.6 wt%

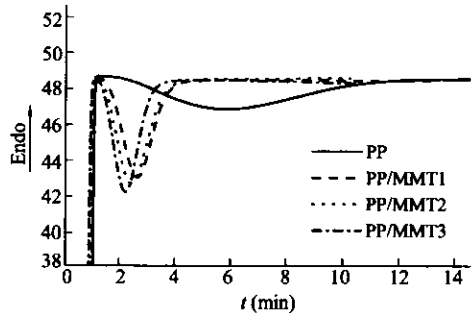


Fig. 2 Heat flow versus time during isothermal crystallization ($T_c = 128\text{ }^{\circ}\text{C}$) of PP/MMT with different MMT content

2.2 MMT 含量对 PP/MMT 平衡熔点、结晶度的影响

为计算纯 PP 和 PP/MMT 纳米复合材料的平衡熔点(T_m^0)并消除热历史后分别在 123 ~ 132 °C 间进行等温结晶,再分别以 10 K/min 的升温速率升温熔融记录不同结晶温度下的熔点(T_m).根据 Hoffman-Weeks 方法,将 T_m 对 T_c 作图,将不同结晶温度下的熔点连线至 $T_m = T_c$,交点即为 T_m^0 ,PP/MMT 的 T_m^0 列于表 1.可以看出,随 MMT 含量的增加,PP/MMT 的 T_m^0 提高,说明复合材料中的结晶更趋完善,这也是 MMT 的成核剂作用促进结晶的结果.图 3 为 PP/MMT 的相对结晶度 X_c 、过冷度($\Delta T = T_m^0 - T_c$)和 MMT 含量的关系.随着 MMT 含量的增加,PP/MMT 纳米复合材料的相对结晶度下降,过冷度略有上升.一般情况下,聚合物的相对结晶度会随着过冷度的升高而升高,但对于 PP/MMT 纳米复合材料,由于 MMT 的存在限

制了 PP 分子链的运动^[11],使其相对结晶度降低,从图 3 可以看出,MMT 对结晶度的影响要大于温度即过冷度对结晶度的影响,因此,尽管过冷度升高,相对结晶度仍然随着 MMT 的含量升高而降低.以上结果可初步说明复合材料中以纳米尺度分散的 MMT 对结晶过程同时具有两方面的影响.一方面 MMT 与 PP 分子链之间以较强的相互作用力限制了 PP 分子链的运动,使能够参与结晶的分子链减少,从而降低了 PP/MMT 的结晶度.另一方面 MMT 在 PP/MMT 的结晶过程中起到成核剂的作用加快了晶核生成速度,促进 PP 分子链形成相对完善的晶体结构,使 PP/MMT 的平衡熔点升高.显然,MMT 的成核作用会提高其相对结晶度,但一般并不明显^[11,12].可以认为,在复合材料中,MMT 只是在结晶初期起到了成核剂的作用.插层聚合制备的 PP/MMT 纳米复合材料中,PP 分子链从负载了催化剂的 MMT 片层上开始生长,因此,纳米尺度的 MMT 片层对 PP 分子链具有限制作用,使其难以折叠形成结晶,能够参与结晶的分子链和链段明显减少.两方面综合作用的结果,使 PP/MMT 的结晶度随 MMT 含量升高而下降.

Table 1 T_m^0 of PP and PP/MMT nanocomposites				
	PP	PP/MMT1	PP/MMT2	PP/MMT3
T_m^0 (°C)	208.7	213.4	217.6	220.1

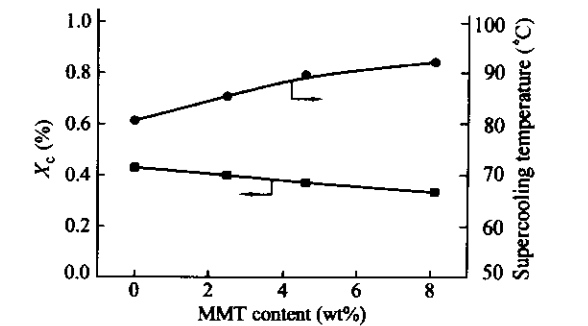


Fig. 3 Relationship between crystallization degree, supercooling temperature and MMT content at $T_c = 128\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.3 MMT 对 PP/MMT 纳米复合材料等温结晶动力学的影响

利用 Avrami 方程可以对等温结晶动力学进行较全面的分析,Avrami 方程的基本形式如下:
$$X_t = 1 - \exp(-k_n t^n) \quad (1)$$
其中 n 为 Avrami 指数,决定于结晶的成核机理和生长方式. k_n 为 Avrami 结晶速率常数,与成核速

率和结晶速率有关, X_t 是相对结晶度, 定义为:

$$X_t = \frac{X_t}{X_t(\infty)} = \frac{\int_0^t (dH(t)/dt) dt}{\int_0^\infty (dH(t)/dt) dt} \quad (2)$$

其中 dH/dt 为热流速率, $X_t(t)$ 和 $X_t(\infty)$ 分别为 t 时刻的结晶度和结晶过程完全结束后的结晶度. 方程(1)可以用如下形式表达:

$$\lg[-\ln(1 - X_t)] = n \lg t + \lg k_n \quad (3)$$

以 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\lg t$ 作图, 可以由直线的斜率和截距分别求得 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 k_n . 由 Avrami 方程可得到半晶时间 $t_{1/2}$ 即结晶进行到一半所用的时间, 其表达式为:

$$t_{1/2} = [\ln(2/k_n)]^{1/n}.$$

可用其倒数近似地表示结晶速率:

$$G_{1/2} = 1/t_{1/2}.$$

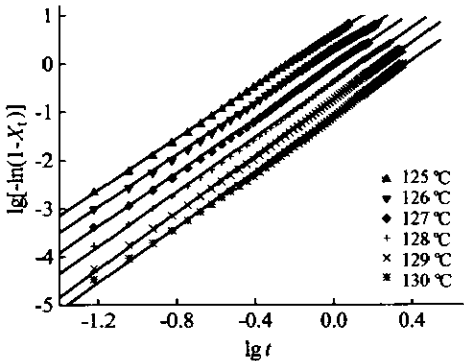


Fig. 4 Avrami plots for isothermal crystallization of PP/MMT with the MMT content 5.1 wt% at various temperatures

使用 Avrami 方程可以成功地描述 PP 及其复合材料的等温结晶动力学, 因此本文采用 Avrami 方程对 PP/MMT 纳米复合材料的等温结晶动力学进行分析. 图 4 为典型的 PP/MMT 纳米复合材料的 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ - $\lg t$ 图, 可以看出, $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 与 $\lg t$ 在结晶过程的大部分范围内(2% ~ 90%)有良好的线性关系, 说明 Avrami 方程可以用来分析 PP/MMT 的等温结晶动力学. 由图 4 的截距和斜率可分别得出 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 k_n , n 、 k_n 、 $t_{1/2}$ 、 $G_{1/2}$ 以及从 DSC 曲线上得到的结晶峰时间 t_{max} 列于表 2. 根据结晶成核和生长机理, n 应该为整数, 但所有样品的 n 值都不是整数. 这与 Avrami 方程导出过程中所做的假设有关, 例如二次结晶、两种成核方式并存、样品的密度变化、甚至实验过程中的因素如结晶起始点的

确定都会影响 n 值. 从表 2 看到纯 PP 的 n 值在 2.25 ~ 2.26 之间, 这与文献值相一致^[9,10], 认为纯 PP 同时具有异相成核与均相成核的机理^[10,13,14]. PP/MMT 的 n 值在 2.67 ~ 3.44 之间, 其平均值为 3.0, 说明 PP/MMT 纳米复合材料的等温结晶属于典型的异相成核机理. 所有样品结晶速率常数 k_n 均随结晶温度的升高而降低, 说明结晶温度升高, 成核和生长速率都下降. 所有样品的 $t_{1/2}$ 和 t_{max} 都随结晶温度的提高而延长, 结晶速率 $G_{1/2}$ 均随结晶温度的提高而下降, 但 PP/MMT 纳米复合材料的 $t_{1/2}$ 和 t_{max} 比纯 PP 增加得慢, 在结晶温度较高时表现更为明显. 说明 PP/MMT 纳米复合材料对结晶温度的依赖性比纯 PP 低. 这一结果表明 PP/MMT 纳米复合材料与纯 PP 有着不同的结晶过程, 由于 PP/MMT 含有可作为成核剂的 MMT, MMT 剥离成纳米尺度以后会在结晶过程中演化成大

Table 2 Various parameters of pure PP and PP/MMT from Avrami equation

	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	n	k_n (s^{-n})	$t_{1/2}$ (s)	t_{max} (s)	$G_{1/2}$ (s^{-1})
PP	125	2.37	3.46×10^{-6}	3.42	3.15	0.292
	126	2.26	2.21×10^{-6}	4.14	3.75	0.242
	127	2.26	8.45×10^{-7}	5.25	4.80	0.190
	128	2.30	3.34×10^{-8}	6.42	5.91	0.156
	129	2.41	3.30×10^{-8}	8.01	7.26	0.125
	130	2.45	7.27×10^{-8}	10.04	9.20	0.100
PP/MMT1 (2.5 wt%)	125	2.84	1.82×10^{-5}	1.76	1.74	0.568
	126	2.97	5.09×10^{-6}	1.97	1.92	0.508
	127	3.09	6.40×10^{-7}	2.25	2.19	0.444
	128	3.12	5.47×10^{-7}	2.55	2.49	0.392
	129	3.44	4.84×10^{-8}	3.06	3.00	0.327
PP/MMT2 (4.6 wt%)	130	3.23	5.26×10^{-8}	3.75	3.66	0.267
	125	2.77	2.51×10^{-5}	1.83	1.8	0.546
	126	3.14	2.68×10^{-6}	2.04	1.98	0.490
	127	3.07	1.56×10^{-6}	2.31	2.25	0.433
	128	2.74	3.13×10^{-6}	2.49	2.4	0.402
PP/MMT3 (8.1 wt%)	129	3.05	3.14×10^{-7}	3.00	2.88	0.333
	130	2.71	5.07×10^{-7}	3.66	3.51	0.273
	125	2.67	7.00×10^{-5}	1.54	1.50	0.649
	126	2.68	3.14×10^{-5}	1.71	1.68	0.585
	127	2.76	1.10×10^{-5}	1.92	1.89	0.521
	128	2.83	3.82×10^{-6}	2.22	2.16	0.450
	129	2.93	1.13×10^{-6}	2.58	2.52	0.387
	130	2.88	6.32×10^{-7}	3.03	2.94	0.330

Table 3 Various parameters of PP for the Hoffman theory^[15]

Parameter	T_m^0 (K)	T_g (K)	ΔH (J/m ³)	b_0 (m)	σ (J/m ²)	σ_e (J/m ²)
Value	481	263	134×10^6	6.56×10^{-10}	8.79×10^{-3}	0.157

Table 4 The σ_e values of PP/MMT nanocomposite from Hoffman theory

Sample	PP	PP/MMT1	PP/MMT2	PP/MMT3
σ_e (J/m ²)	0.253	0.178	0.170	0.156

量的晶核,因此 PP/MMT 纳米复合材料以异相成核为主,对温度的依赖性也就小.而纯 PP 同时据有异相成核与均相成核的机理,因此纯 PP 结晶的温度依赖性较高,特别是在结晶温度较高时,结晶速率 $G_{1/2}$ 更低.

2.4 MMT 对 PP/MMT 纳米复合材料球晶生长的影响

根据 Hoffman 的结晶生长理论,结晶生长速率可以由下式来表示^[15]:

$$G = G_0 \exp \left[- \frac{\Delta F}{RT_c} \right] \exp \left[- \frac{k_g T_m^0}{T_c \Delta T} \right] \tag{4}$$

式中 G_0 为常数, R 为摩尔气体常数, ΔF 为分子穿过结晶界面的活化能,与分子结构和结晶温度有关.过冷度 $\Delta T = T_m^0 - T_c$, T_m^0 为平衡熔点,用 WLF 方程可以表达 ΔF 的温度依赖性:

$$\Delta F_{WLF} = \frac{C_1 T_c}{C_2 + (T_c - T_g)} \tag{5}$$

其中, $C_1 = 17.22$ kJ/mol, $C_2 = 51.5$ K.

$$k_g = \frac{4b_0\sigma\sigma_e}{k\Delta H} \tag{6}$$

其中 b_0 为表面层厚度,由晶格参数决定. σ 和 σ_e 分别平行和垂直于结晶的表面单位面积和表面自

由能. σ 的值可以由 Hoffman^[15] 的经典公式计算: $\sigma = \sigma\beta b_0 \Delta H$, 其中 β 对聚合物来说是一个数值为 0.1 的常数, k 为 Boltzmann 常数 ΔH 为单位体积的熔融热. Avrami 方程描述了整个结晶行为的总体过程, Hoffman 理论则主要描述晶核的形成和生长. 因此,总的结晶速率可以由下面的一般方程来表示^[16]:

$$\frac{1}{n} \ln k_n + \frac{\Delta F}{RT_c} = A_n - \frac{k_g T_m^0}{T_c \Delta T} \tag{7}$$

其中 k_n 和 n 都是 Avrami 方程中的主要参数,因此, k_g 可以由 $(1/n) \ln k_n + (\Delta F/RT_c)$ 对 $(T_m^0/T_c \Delta T)$ 作图所得直线的斜率求得,然后可由公式 6 计算 σ_e . Hoffman 理论中的有关 PP 的参数列于表 3. 表 4 中列出了根据 Hoffman 理论计算出的 PP/MMT 和纯 PP 的 σ_e 值. 可以看出随着 MMT 含量的增加 σ_e 值下降. 结晶表面的表面自由能越小,说明大分子链在晶核表面折叠形成结晶结构所用的能量越小,因此可以认为 MMT 的加入大大提高了 PP 的成核速率和结晶速率 σ_e . 这与 Avrami 方程的计算结果一致,说明 MMT 在 PP 基体中起到了异相成核过程中的成核剂作用,晶核密度的增加大大提高了结晶速率. 从 σ_e 的数值还可以看出纯 PP 晶核形成过程中,达到晶核临界尺寸需要的能量,要低于 PP/MMT.

REFERENCES

1 Chen Guangming(陈光明), Li Qiang(李强), Qi Zongpeng(漆宗能), Wang Fosong(王佛松). Polym Bull(高分子通报), 1999, (4): 1 ~ 10
2 Kawasumi M, Hasegawa N, Kato M, Usuki A, Okada A. Macromolecules, 1997, 30(20): 6333 ~ 6338
3 Hasegawa N, Kawasumi M, Kato M, Usuki A, Okada A. J Appl Polym Sci, 1998, 67(2): 87 ~ 92
4 Kurokawa Y, Yasuda H, Kashiwagi M, Oya A. J Mater Sci Lett, 1997, 16(20): 1670 ~ 1672
5 Oya A, Kurokawa Y, Yasuda H. J Mater Sci, 2000, 35(5): 1045 ~ 1050
6 Ma Jisheng(马继盛), Qi Zongpeng(漆宗能), Zhang Shufan(张树范), Wang Xin(王新), Hu Youliang(胡友良). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2001, 22(12), in press
7 Liu L, Qi Z, Zhu X. J Appl Polym Sci, 1999, 71: 1113 ~ 1138
8 Liu Limin(刘立敏), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Qi Zongpeng(漆宗能). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (3): 275 ~ 279
9 Yu J, He J. Polymer, 2000, 41: 891 ~ 898
10 Seo Y, Kim J, Kim K, Kim Y. Polymer, 2000, 41: 2639 ~ 2646
11 Jiang Shichun(蒋世春), Ji Xiangling(姬相玲), An Lijia(安立佳), Jiang Bingzheng(姜炳政). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (4): 452 ~ 456
12 Cheng Yan(陈彦), Xu Mao(徐懋). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (6): 671 ~ 678

- 13 Di Lorenzo M L, Silvestre C. Prog Polym Sci, 1999, 24: 917 ~ 950
- 14 Grenier D, Prud'homme R E. J Polym Sci: Polym Phys Ed, 1980, 18: 1655 ~ 1657
- 15 Godovsky Y K, Slonimsky G I. J Polym Sci: Polym Phys Ed, 1974, 12: 1053 ~ 1080
- 16 Menczel J, Varga J. J Thermal Anal, 1983, 28: 161 ~ 172

ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF POLYPROPYLENE/ MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

MA Jisheng, QI Zongneng, LI Ge, HU Youliang

(State Key Laboratory of Engineering Plastics (SKLEP), Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The isothermal crystallization kinetics of intercalatively polymerized polypropylene/montmorillonite (PP/MMT) nanocomposites and isotactic polypropylene (PP) was investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The relative crystallization degree of PP/MMT nanocomposites was decreased slightly after introducing montmorillonite. The isothermal crystallization process was described by the Avrami equation with exponent $n \approx 2.4$ for pure PP and $n \approx 3.0$ for PP/MMT nanocomposites. The half crystallization time ($t_{1/2}$) of PP/MMT was much shorter than that of pure PP. The σ_e , interfacial free energy per unit area perpendicular to PP chains, of PP/MMT nanocomposites was calculated by Hoffman theory. The result showed that the σ_e was decreased with increasing the MMT content.

Key words Polypropylene nanocomposites, Crystallization kinetic, Montmorillonite