

聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料非等温结晶动力学的研究*

徐卫兵^{1,2} 戈明亮² 何平笙^{1**}

(¹ 中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026) (² 合肥工业大学化工学院 合肥 230009)

摘 要 用熔融插层法制备聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料,用 DSC 手段研究了其非等温结晶行为,并与聚丙烯进行了对比.对所得数据分别用修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法、Ozawa 法和 Mo 法进行处理.结果表明,用 Jeziorny 法和 Mo 法处理非等温结晶过程比较理想,而用 Ozawa 法处理则不太适用.用 Jeziorny 法求出的参数 Z_c 和 n 随冷却速率的增加而增加,但复合材料的 Z_c 和 n 略大于聚丙烯的 Z_c 和 n ,用 Mo 法求出的参数 $F(T)$ 随结晶度的增加而略有增加, α 几乎未变,复合材料的 $F(T)$ 略小于聚丙烯的 $F(T)$,复合材料的 α 约为 1.40 略大于聚丙烯的 α (其值约为 1.04).按 Kissinger 方法计算出聚丙烯及聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的结晶活化能分别为 189.37 kJ/mol, 155.69 kJ/mol,说明有机蒙脱土的加入,降低了聚丙烯的结晶活化能,起到了异相成核的作用.

关键词 聚丙烯, 蒙脱土, 纳米复合材料, 非等温结晶动力学

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 10^2 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].近年来发展起来一种新的方法——插层复合法制备有机-无机纳米复合材料,利用粘土 (Clay) 片层在加工或反应过程中解理成纳米尺度分散于聚合物体系,目前已在多种聚合物体系获得成功,如 PA^[3,4], PS^[5], 硅橡胶^[6] 等.前文^[7]采用熔融插层复合法制备聚丙烯/有机蒙脱土 (Mont) 纳米复合材料,并用 X-射线衍射法观察复合材料的微观结构.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

钠基蒙脱土 (Na-MMT), 离子交换容量约为 100 mmol/100 g 浙江临安; 十六烷基三甲基氯化铵 (CTAB), 江苏常州新华活性材料厂, 分析纯; 聚丙烯 (PP), 045, 安庆石化总厂.

1.2 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的制备

有机蒙脱土 (简称 Mont) 的制备过程参见前文^[7].聚丙烯与有机蒙脱土 (3 wt%) 进行混合, 在

两辊混炼机 (SK160B) 上进行熔融复合, 混炼均匀后拉片取下, 在平板硫化机 (QLB 400 mm × 400 mm × 2 mm) 上热压成型制样 (模压温度 180℃, 压机表压 10 MPa).

1.3 非等温结晶动力学的研究

在 Perkin-Elmer DSC 2C 型差热分析仪研究聚丙烯及聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的非等温结晶行为.气氛为氮气, 样品重 4 ~ 10 mg, 快速升温到 480 K, 恒温 5 min 以消除热历史, 然后分别以 5、10、20、40 K/min 的降温速率从 480 K 等速降温至 330 K, 并记录该过程的热焓变化.

2 结果与讨论

图 1 所示是聚丙烯及聚丙烯/有机蒙脱土 (3 wt%) 复合材料的 DSC 非等温结晶曲线, 降温速率分别 5、10、20 和 40 K/min.

曲线表明, 随着降温速率的增大, 聚丙烯及聚丙烯/有机蒙脱土复合材料的结晶峰变宽, 结晶峰位置和结晶温度 (可以从最低点的温度来判断) T_p 向低温方向移动, 可见降温速率的增大, 导致结晶时过冷程度增加, 即 T_p 变低. 同时, 在较低温度下分子链活动性较差, 结晶的完善程度差异也大, 结晶峰变宽. 另外发现在相同降温速率下, 聚丙烯/有机蒙脱土复合材料的结晶温度 (T_p) 高

* 2000-10-20 收稿, 2001-02-12 修稿; 安徽省自然科学基金资助项目 (基金号 99046317); ** 通讯联系人

于聚丙烯的 T_p , 表明有机蒙脱土的加入使得聚丙烯的结晶温度明显提高. 这是由于蒙脱土纳米粒子与聚丙烯之间存在强的界面作用, 聚丙烯链段易于吸附成核使结晶更为容易, 导致聚丙烯在冷却时于较高的温度下就可以发生结晶现象.

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:

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

中 T_0 是开始结晶时的温度, T_∞ 是结晶完成时的温度

则图 1 可相应转换为相对结晶度 X_t 与温度 T 的关系, 如图 2 所示.

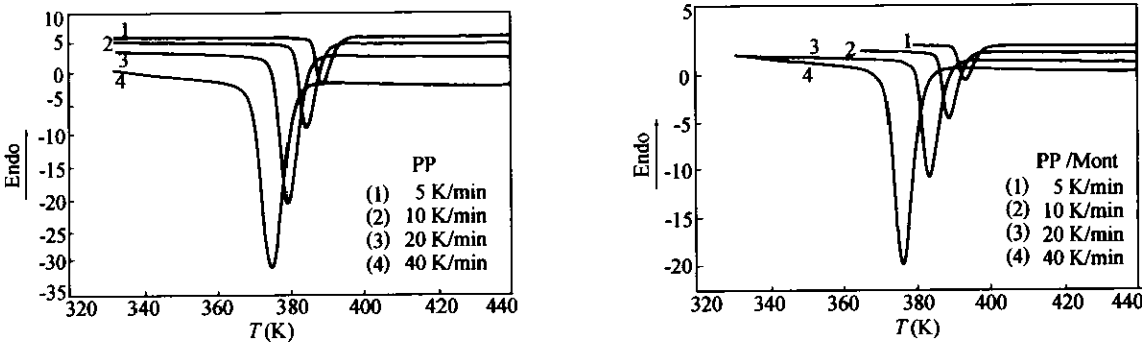


Fig. 1 DSC thermograms of PP and PP/Mont nanocomposite

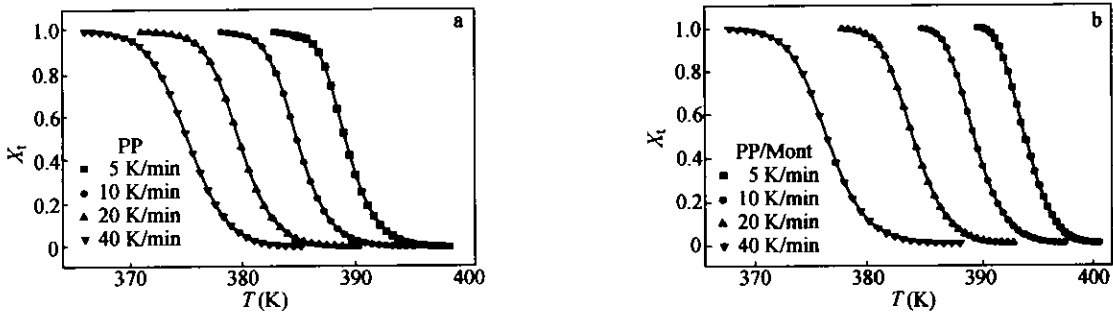


Fig. 2 Plots of X_t versus T for crystallization of PP and PP/Mont nanocomposite

目前已有许多文献报道了高聚物的非等温结晶动力学研究^[8-12]. 大部分都是用 DSC 方法进行研究, 从等温结晶出发, 并考虑非等温结晶的特点进行修正. 因此处理的方法不一, 如 Ozawa 法^[8]、Ziabicki 理论方法^[9]、Mandelkern 法^[10]. 本文采用的是修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法^[11]、Ozawa 法^[8]和 Mo 法^[12]进行处理, 并做了对比研究.

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 显示了聚丙烯/有机蒙脱土复合材料的相对结晶度 X_t 与时间 t 之间的关系, 由此图可知结晶一半时所需时间 $t_{1/2}$, 列于表 1.

图 4 为聚丙烯/有机蒙脱土纳米复合材料的 $\ln[-\ln(1 - X_t)] - \ln t$ 曲线. 由式 (3) 知, 用直线斜率和截距可分别求出 n 和 $\ln Z_t$, Z_t 是复合速率常数, 包含结晶和增长两个方面, 对于非等温结晶过程, 采用 Jeziorny^[10] 的方法用公式 $\ln Z_c = \ln Z_t / \phi$ 进行转化, 结果列于表 1.

从图 4 可以看出对于聚丙烯/有机蒙脱土纳米复合材料, 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

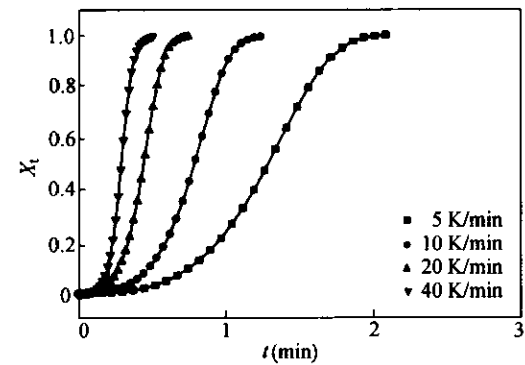


Fig. 3 Plots of X_t versus t for crystallization of PP/Mont nanocomposite

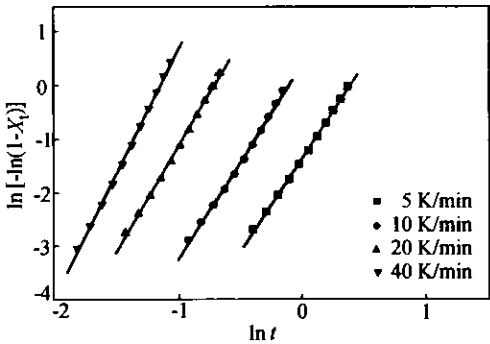


Fig. 4 Plots of $\ln[-\ln(1-X_t)]$ versus $\ln t$ for crystallization of PP/Mont nanocomposite

Table 1 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	-5	4.45	0.54	1.86	388.14	98.60
	-10	4.73	0.94	1.04	383.91	99.54
	-20	4.78	1.14	0.53	379.21	96.12
	-40	3.96	1.14	0.26	374.47	79.61
PP/Mont nanocomposite	-5	3.57	0.77	1.31	393.08	93.77
	-10	3.74	1.05	0.80	388.43	95.23
	-20	4.01	1.16	0.44	383.39	91.35
	-40	4.71	1.15	0.30	376.03	91.25

聚丙烯与聚丙烯/有机蒙脱土复合材料的 $t_{1/2}$ 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 $t_{1/2}$ 的值也就越小.比较聚丙烯和聚丙烯/有机蒙脱土复合材料,发现在同样的降温速率下聚丙烯的 $t_{1/2}$ 比聚丙烯/有机蒙脱土复合材料的 $t_{1/2}$ 要大,说明有机蒙脱土能够明显提高聚丙烯的结晶速率.

同时从表 1 中 Avrami 指数 n 来看, n 的值随降温速率的增大而增大.在同样的降温速率下聚丙烯的 n 值比聚丙烯/有机蒙脱土复合材料要大,表明有机蒙脱土在聚丙烯结晶过程中起到了异相成核作用,导致聚丙烯的结晶成核和生长发生了改变.

Ozawa^[8] 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:

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

图 5 所示为聚丙烯/有机蒙脱土纳米复合材料的 $\ln[-\ln(1 - X_t)] - \ln \phi$ 曲线.从图中可以看出,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.

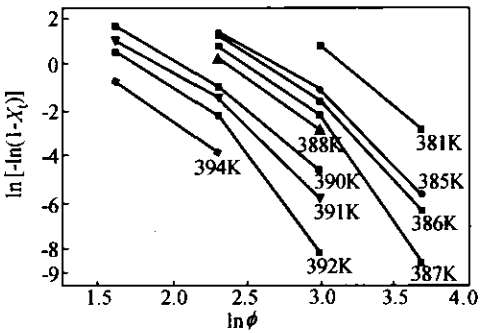


Fig. 5 Plots of $\ln[-\ln(1-X_t)]$ versus $\ln \phi$ for crystallization of PP/Mont nanocomposite

Mo^[12] 等把 Ozawa 方程和 Avrami 方程联合起来,用以处理非等温结晶过程.根据式(3)和式(5)可得:

$$\ln Z_c + n \ln t = \ln K(T) - m \ln \phi \tag{6}$$

重新整理得

$$\ln \phi = \ln F(T) - a \ln t \tag{7}$$

式中 $F(T) = [K(T)/Z_c]^{1/m}$, 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 6 为聚丙烯/有机蒙脱土纳米复合材料的 $\ln \phi - \ln t$ 曲线.可以看出 $\ln \phi$ 与 $\ln t$ 有较好的线性关系,这说明用 Mo 的方法处理非等温结晶过程也是可行的,由直线的斜率和截距可分别求出 a 和 $F(T)$, 结果见表 2.

从表 2 的数据可知 $F(T)$ 随结晶度的增加而

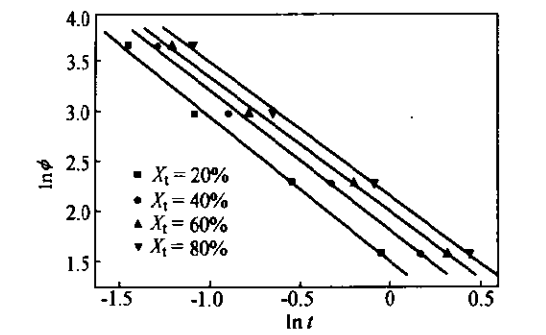


Fig. 6 Plots of $\ln \phi$ versus $\ln t$ for PP/Mont nanocomposite

Table 2 Values of $F(T)$, a and ΔE for crystallization of PP and PP/Mont nanocomposite

Sample	$X_t(\%)$	$F(T)$	a	ΔE (kJ/mol)
PP	20	7.88	1.02	189.37
	40	9.40	1.03	
	60	10.65	1.06	
	80	11.89	1.08	
	20	4.61	1.46	
PP/Mont nanocomposite	40	6.33	1.40	155.69
	60	7.66	1.34	
	80	8.95	1.34	

增大,表明在单位结晶时间里达到一定的结晶度所需的降温速率在增加,也可以看出达到相同的结晶度,聚丙烯所需的降温速率要大于聚丙烯/蒙脱土复合材料所需的降温速率,说明聚丙烯/蒙脱土复合材料的结晶速度快于聚丙烯的结晶速度.而 a 的值几乎不变,聚丙烯在 1.02 ~ 1.08 之间,聚丙烯/蒙脱土复合材料在 1.46 ~ 1.34 之间,但很明显聚丙烯/蒙脱土复合材料 a 值大于聚丙烯的 a 值.

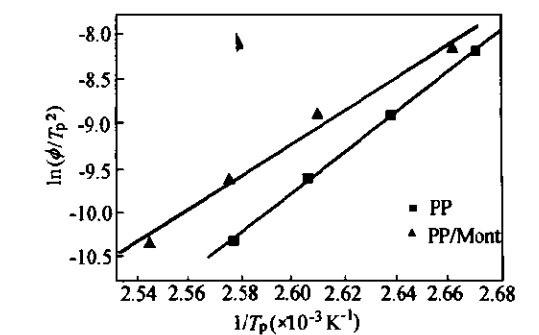


Fig. 7 Plots of $\ln(\phi/T_p^2)$ versus $1/T_p$ for PP and PP/Mont nanocomposite

另外,利用 Kissinger 公式^[13]:

$$\frac{d[\ln(\phi)/T_p^2]}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{R}$$

(8)

式中 ϕ 是降温速率, T_p 是结晶温度, R 是气体常数, ΔE 是结晶活化能.图 7 是聚丙烯和聚丙烯/有机蒙脱土复合材料的 $\ln(\phi/T_p^2)$ - $\ln(1/T_p)$ 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/有机蒙脱土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/有机蒙脱土复合材料的结晶活化能,可见有机蒙脱土的加入降低了聚丙烯的结晶活化能,因为有机蒙脱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有机蒙脱土与聚丙烯的作用能提供的.这充分说明纳米蒙脱土片层在聚丙烯结晶过程中起到了异相成核的作用.

REFERENCES

1 Whiteside G M, Mathias T P, Seto C T. Science, 1991, 254: 1312 ~ 1313

2 Enzel P, Bein T. J Phys Chem, 1989, 93: 6270 ~ 6274

3 Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M. J Mater Res, 1993, 8: 1185 ~ 1190

4 Liu Limin (刘立敏), Zhu Xiaoguang (朱晓光), Qi Zongneng (漆宗能). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1999, (6): 274 ~ 279

5 Vaia R, Giannelis E P. Macromolecules, 1997, 30: 8000 ~ 8005

6 Burnside S D, Giannelis E P. Chem Mater, 1995, 7: 1597 ~ 1603

7 Xu Weibing (徐卫兵), Ge Mingliang (戈明亮), He Pingsheng (何平笙). China Plastics (中国塑料), 2000, 14(11): 27 ~ 31

8 Ozawa T. Polymer, 1971, 12: 150 ~ 156

9 Ziakicki A. Coll Polym Sci, 1974, 252: 433 ~ 438

10 Mandelkern L. Crystallization of Polymers. New York: McGraw-Hill Press, 1964. 254 ~ 257

11 Jeziorny A. Polymer, 1978, 19: 1142 ~ 1148

12 Liu T X, Mo Z S, Wang S E, Zhang H F. Polym Eng Sci, 1997, 37: 568 ~ 573

13 Kissinger H E. J Res Natl Stds, 1956, 57: 217 ~ 221

NONISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF POLYPROPYLENE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE

XU Weibing^{1,2}, GE Mingliang², HE Pingsheng¹

(¹ Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(² College of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract The nonisothermal crystallization kinetics of polypropylene (PP) and polypropylene/organic-montmorillonite (PP/Mont) nanocomposite, which was prepared by melt intercalation, was studied by means of differential scanning calorimetry (DSC). The modified Avrami theories of Jeziorny, Ozawa and Mo were used to analyze the data of DSC. The result showed that both the Jeziorny and Mo methods could describe this system very well, but the Ozawa analysis failed. The values of Z_c and n increased with increasing cooling rate, and the values of Z_c and n of PP/Mont nanocomposite were higher than those of PP at the same cooling rate. The value of $F(T)$ increased, and the value of a had no significant change with increasing degree of crystallinity for PP and PP/Mont nanocomposite, respectively. The values of $F(T)$ of PP/Mont nanocomposite were lower than those of PP at the same degree of crystallinity. The value of a was 1.04, 1.40 or so for PP and PP/Mont nanocomposite, respectively. The activation energies have been evaluated by Kissinger method to be 189.37 kJ/mol and 155.69 kJ/mol for the nonisothermal crystallization of PP and PP/Mont nanocomposite, respectively. The addition of organic montmorillonite decreased the activation energy of crystallization of PP, which could be used as nucleating agent during nonisothermal crystallization process of PP.

Key words Polypropylene, Montmorillonite, Nanocomposite, Nonisothermal crystallization kinetics