

氧化钕填充聚丙烯的等温结晶动力学研究^{*}

叶春民 唐功本 刘景江

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 用 DSC 法研究了氧化钕微粉填充聚丙烯的等温结晶动力学。结果表明, 加入少量氧化钕可明显提高聚丙烯的基体结晶速率和结晶度, 降低球晶径向生长的单位面积表面自由能; 从 Avrami 和 Hoffman 理论出发都可得出稀土氧化物 Nd_2O_3 填充聚丙烯后可明显改变聚丙烯的结晶行为。

关键词 聚丙烯, 氧化钕, 等温结晶, 结晶动力学, 结晶度, 表面自由能

最初工程上用无机填料填充聚丙烯往往出自成本和性能的考虑。近来发现加入少量稀土氧化物可大幅度地改善聚丙烯的力学性能^[1]。本文用氧化钕微粉填充聚丙烯, 并用 DSC 法研究其等温结晶行为。

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯(PP): 北京燕山石化公司向阳化工厂生产, 熔体流动速率 $\text{MFR} = 1.2\text{g} / 10\text{min}$, 密度 $0.91\text{g} / \text{cm}^3$

氧化钕(Nd_2O_3)微粉: 由本实验室制备, 纯度 99.9%, 粒径 $0.6\mu\text{m}$

1.2 样品制备

按重量比 100 份聚丙烯和 1 份氧化钕微粉在 Brabender 密炼机中 180°C 下混合均匀, 模压成试样, 编号 12#; 聚丙烯(PP)由同样程序制样, 记号 0#

1.3 表征

在 N_2 保护下, 用 Perkin Elmer DSC-2C 型示差扫描量热计测定样品的等温结晶过程的热焓变化, 条件为: 先迅速升温至 220°C , 恒温 10min 以消除热历史影响, 然后迅速降至设定温度(T_c)下等温结晶。

2 结果与讨论

样品的等温结晶行为可以用 Avrami 理论来描述。在某时刻 t 的相对结晶程度 α 可由下式得到:

$$\alpha = \frac{X_c(t)}{X_c(t_\infty)} = \frac{\int_0^t \frac{dH(t)}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dH(t)}{dt} dt} \quad (1)$$

^{*} 1993-05-14 收稿

式中 $\frac{dH(t)}{dt}$ 是热流速率, $X_c(t)$ 为 t 时刻的绝对结晶度. 则

$$\alpha = \frac{X_c(t)}{X_c(t_\infty)} = 1 - \exp(-Kt^n) \tag{2}$$

式中 n 是 Avrami 指数、与成核机理及晶体生长方式有关, K 为结晶速率常数. (2) 可表示为:

$$\lg[-\ln(1-\alpha)] = n \lg t + \lg K \tag{3}$$

将 $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ 对 $\lg t$ 作图可得一直线, 其斜率即为 n , 截矩为 $\lg K$.

试样 t 时刻的绝对结晶度可由下式得到^[1]:

$$X_c(t) = \frac{\int_0^t \frac{dH(t)}{dt} dt}{(1-\varphi_r)H^0} \tag{4}$$

式中 φ_r 为氧化钨的重量分数, H^0 为 PP 完全结晶的热焓.

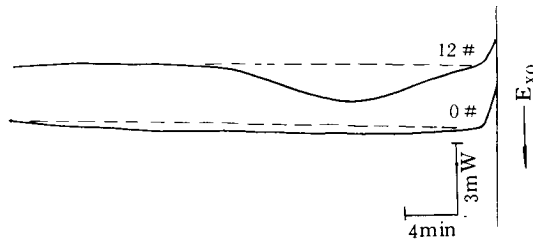


Fig.1 Isothermal crystallizing DSC curves of 12# and 0# at 132 °C

图 1 为 $T_c=132\text{ }^\circ\text{C}$ 时 12# 和 0# 的等温结晶 DSC 曲线. 12# 试样同 0# 相比其诱导期短得多; 结晶完成时间明显减少; DSC 放热峰的面积增加一倍多. 这表明氧化钨的加入使 $T_c=132\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下聚丙烯结晶速率增大、结晶度增加. 根据 Hoffman 的高聚物结晶理论, 球晶径向生长速率 G 可表示为:

$$G = G_0 \cdot \exp\left[-\frac{\Delta E}{RT}\right] \cdot \exp\left[-\frac{\Delta F}{KT}\right] \tag{5}$$

式中 ΔE 为分子链的迁移活化能, ΔF 为成核自由能. 在低过冷度即高 T_c 时, 分子链的流动性增加, 分子链迁移变得容易, 结晶过程主要受成核过程控制. 所以, 氧化钨使 PP 结晶度增加和结晶速率加大均可归于氧化钨微粉的成核作用, 这同许多无机化合物对高聚物的成核作用是一致的.

表 1 列出了由两个试样在不同 T_c 下等温结晶曲线计算得到的 $t_{\max}$ 、 $t_{1/2}$ 和 ΔH_c 值. $t_{\max}$ 表示到达最大结晶速率的时间, $t_{1/2}$ 为 $\alpha=0.5$ 的时间.

由表 1 看出, 0# 的 $t_{\max}$ 和 $t_{1/2}$ 随 T_c 升高而增大, 这是由于 T_c 越高, 成核自由能越大, 结晶越不容易, 致使 $t_{\max}$ 和 $t_{1/2}$ 越来越大. 12# 的 $t_{\max}$ 和 $t_{1/2}$ 变化规律同 0#, 但在相同的 T_c 条件下, 12# 的 $t_{\max}$ 和 $t_{1/2}$ 比 0# 要小, T_c 越高差距越大. 这就是说加入氧化钨可明显提高聚丙烯的基体结晶速度. 0# 的 ΔH_c 值在 T_c 较高时已经减小很多了, 而 12# 的 ΔH_c 随 T_c 升高而变化不大, 这说明加入少量氧化钨可明显提高聚丙烯在较高 T_c 下的结

晶度.

Tab. 1 Values of t_{max} , $t_{1/2}$ and ΔH_c of 0# and 12#

Sample	$T_c(^{\circ}C)$	$t_{max}(min)$	$t_{1/2}(min)$	$\Delta H_c(J/g)$
0#	122	1.1	1.8	-98.4
	124	2.7	3.6	-100.2
	126	3.2	4.2	-97.3
	128	5.1	6.8	-102.7
	130	9.0	11.0	-125.8
	132	16.7	18.0	-35.7
	133	22.0	24.0	-33.2
12#	122	0.7	0.9	-108.1
	124	1.2	1.3	-96.8
	126	2.2	2.4	-97.4
	128	3.7	3.9	-94.9
	130	5.3	5.4	-94.5
	132	9.5	11.0	-89.5
	133	13.4	13.7	-95.2

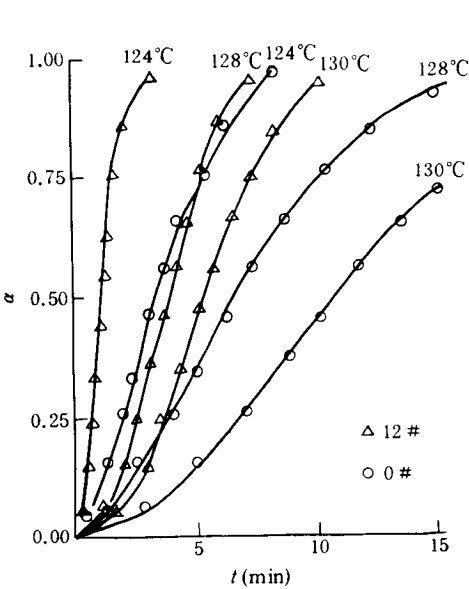


Fig.2 Relative crystallinity α of 12# and 0# as function of time at different temperatures

图2 为不同 T_c 下恒温的 α 随时间变化曲线. 图3为 $\lg[-\ln(1-\alpha)] \sim \lg t$ 曲线, 其直线斜率为 n , 截距为 $\lg K$, 结果列于表2.

12# 和 0# 的 n 值分别近似为 2.5 和 2.0, 这说明两者的成核和生长方式基本相

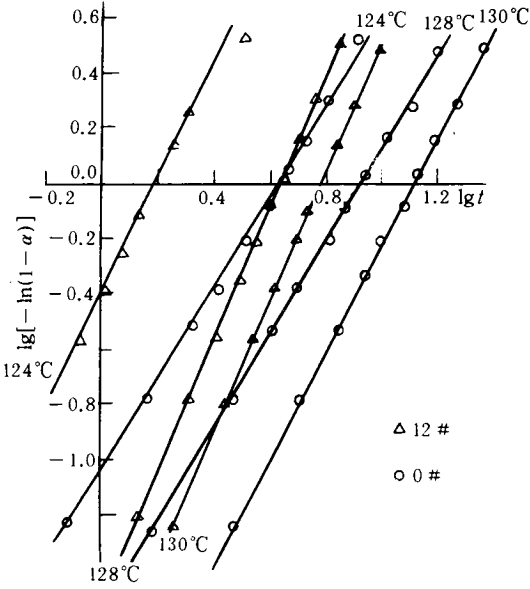


Fig.3 Plots of $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ versus $\lg t$ for crystallization of 12# and 0#

Tab. 2 Parameters of dynamics of crystallization

Sample	T_c (°C)	n	$K(s^{-n})$
0#	122	1.6	0.28
	124	1.6	9.1×10^{-2}
	126	1.7	6.8×10^{-2}
	128	1.7	2.8×10^{-2}
	130	1.9	6.6×10^{-3}
	132	2.0	2.3×10^{-2}
	133	2.2	6.5×10^{-4}
12#	122	2.0	0.82
	124	2.0	0.39
	126	2.1	0.11
	128	2.2	3.6×10^{-2}
	130	2.3	1.4×10^{-2}
	132	2.4	2.6×10^{-3}
	133	2.6	7.4×10^{-4}

同。理论上 n 应为整数，全同聚丙烯通常为非均相成核， n 应为 3，但实际上 n 与 T_c 和热史有关，常常不能满足 Avrami 方程，即出现非整数值^[2]。随 T_c 升高 K 迅速减小。同一 T_c 下 12# 的 K 比 0# 大，表明氧化钨的加入使 PP 结晶速率变大，与前述结果相符。

Avrami 方程描述的是整体试样的等温结晶行为，而 Hoffman 等温结晶理论则描述了每个球晶的形成生长过程，大量的试验结果表明，两种理论得到的结果是一致的，它们之间的关系可用 (6) 式描述^[3]：

$$G \propto K^{\frac{1}{n}} \tag{6}$$

式中 G 为球晶径向生长速率， K 为 Avrami 方程中的结晶速率常数， n 为 Avrami 指数。按 Hoffman 理论^[4,5]：

$$G = G_0 \exp \left[- \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} \right] \exp \left[- \frac{K_g}{fT_c \Delta T} \right] \tag{7}$$

所以

$$\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} + \frac{1}{n} \lg K \propto - \frac{K_g}{fT_c \Delta T} \tag{8}$$

式中 G_0 为常数， U^* 是高分子链段运动到生长的晶体前方的迁移活化能， R 是气体常数， $T_\infty = T_g - 30^\circ\text{C}$ ， K_g 是与能量有关的常数， T_m^0 为平衡熔点，温度校正因子 $f = \frac{2T_c}{T_m^0 + T_c}$ ，过冷度

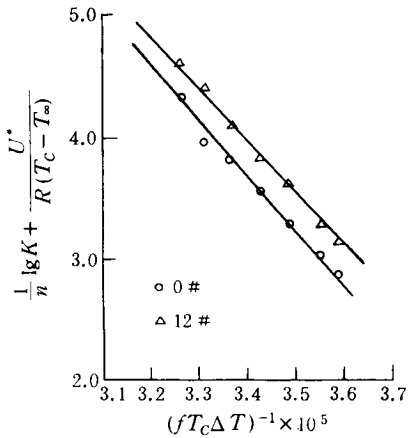


Fig.4 Plots of $\frac{1}{n} \lg K + \frac{U^*}{R(T_c - T_x)}$ against $(fT_c \Delta T)^{-1}$ for 0# and 12#

$$\Delta T = T_m^0 - T_c$$

$$K_g = \frac{C\sigma\sigma_e b_0 T_m^0}{K_b \Delta H_m^0} \quad (9)$$

式中 ΔH_m^0 是完善聚丙烯结晶的熔融热焓, b_0 为表面层的厚度, K_b 为玻兹曼常数, C 为一常数, σ 、 σ_e 分别为平行和垂直于分子链方向的单位面积的界面自由能. 将 $\frac{1}{n} \lg K + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}$ 对 $(fT_c \Delta T)^{-1}$ 作图, 应得一直线, 由其斜率可得 K_g , 很显然 K_g 与 σ_e 成正比. 此法用于本文时, $T_m^0 = 208^\circ\text{C}$, $T_g = -10^\circ\text{C}$, $U^* = 6270\text{J/mol}$, 由图 4 计算可得 0# 和 12# 的 K_g 值分别为 4.7×10^5 和 4.2×10^5 , 此结果说明了加入氧化钕后可降低垂直于分子链方向的界面自由能, 即使结晶更为容易, 此结论与前相应.

参 考 文 献

- [1] 刘景江, 唐功本, 周华荣等. 应用化学, 1991, 8(3): 1
- [2] 李东明, 王维, 漆宗能. 高分子学报, 1989, 3: 304
- [3] Giovami, C, Alfonso, et al. *Eur Polym J*, 1991, 27(8): 795
- [4] Hoffman J D. *Polymer*, 1983, 24: 3
- [5] Hoffman J D. *Soc Plastics Eng Trans*, 1960, 4: 315

STUDY ON DYNAMICS OF ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF NEODYMIA FILLED POLYPROPYLENE

YE Chunmin, TANG Gongben, LIU Jingjiang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Abstract The samples of a little Nd_2O_3 (neodymia) filled polypropylene (PP) are prepared. The isothermal crystallization dynamics have been investigated by DSC. The results show that Nd_2O_3 can enhance the growth rate of spherulite in PP, reduce the surface free energies of the developing crystals, and improve the behavior of isothermal crystallization of PP dealt with the Avrami and Hoffman's theories.

Key words Polypropylene, Neodymia, Isothermal crystallization, Crystallinity, Surface free energies