

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.03.020

PP/PA6/SiO₂ 纳米复合材料的非等温结晶动力学

周仕龙, 向萌, 杨菁菁, 朱圣清

(江苏理工学院材料工程学院, 江苏常州 213001)

摘要: 采用熔融插层法在双螺杆挤出机上制备聚丙烯 (PP)/ 聚酰胺 (PA) 6 / 二氧化硅 (SiO₂) 纳米复合材料。通过差示扫描量热仪对体系的非等温结晶动力学进行研究, 并采用莫志深 (Mo) 法对 PP 复合材料的非等温结晶动力学数据进行分析。结果表明, 加入 PA6 和 SiO₂, 对 PP 有异相成核的作用, 能提高 PP 的结晶速率和结晶度; 随着降温速率增加, PP/PA6/SiO₂ 复合材料的结晶度增大。运用 Mo 法研究纯 PP 和 PP/PA6/SiO₂ 复合材料的非等温结晶动力学过程, 效果理想。结果显示, 随着结晶度的增大, PP 及其复合材料在单位时间内需要更大的冷却速率才能达到特定的结晶度。并且在相同的结晶度条件下, PP/PA6/SiO₂ 复合材料的结晶速度比纯 PP 的结晶速度快。

关键词: 聚丙烯; 纳米复合材料; 尼龙 6; 二氧化硅; 非等温结晶动力学

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)03-0115-06

Non-Isothermal Crystallization Kinetics of PP/PA6/SiO₂ Nanocomposites

Zhou Shilong, Xiang Meng, Yang Jingjing, Zhu Shengqing

(School of Materials Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

Abstract : The polypropylene (PP) / polyamid (PA) 6 / silicon dioxide (SiO₂) nanocomposites were prepared by the melt intercalation. The non-isothermal crystallization kinetics of the nanocomposites was investigated by means of differential scanning calorimetry. The theory of Mo was used to analyze the data of DSC. The results show that the crystallization rate of PP is increased by introduction of PA6 and SiO₂. The crystallinity of PP / PA6 / SiO₂ composites increases with the increase of cooling rate. Mo equation can well describe the nonisothermal crystallization kinetics of PP / PA6 / SiO₂ nanocomposites. The results show that with the increase of crystallinity, PP and its composites need a larger cooling rate to reach a specific crystallinity. To achieve the same crystallinity, the crystallization rate of PP / PA6 / SiO₂ composite is faster than that of pure PP.

Keywords : polypropylene ; nanocomposite ; polyamid 6 ; silicon dioxide ; non-isothermal crystallization kinetics

聚丙烯 (PP) 具有无毒无味、价格低廉、力学性能好、成型加工简便等优点, 已广泛用于汽车保险杠和包装等领域。但 PP 冲击强度低、低温易脆等缺点限制了其在工程领域的广泛应用。聚酰胺 (PA)6 分子链中氨基间强氢键作用使其具有很好的韧性和强度, 将 PA6 添加到 PP 基体中, 制备成的 PP/PA6 复合材料已经广泛应用到建筑、包装等领域。近年来, 纳米粒子填充聚合物逐渐成为热点, 纳米二氧化硅 (SiO₂) 具有比表面积大、无毒、耐高温等特点, 可以提高材料的强度。将 PA6 和无机纳米填料添加

到 PP 基体中制备多元复合材料体系, 可以将无机、有机、纳米粒子三方面的特性结合起来, 对开发出高性能、有特殊功能的复合材料具有重要意义, 并已显示出良好的开发和应用前景^[1-3]。

然而 PP 和 PA6 都是结晶型聚合物, 其复合材料的力学性能受结晶度等结晶行为的影响, 因此研究其聚合物的等温和非等温结晶动力学具有重大的意义^[4]。聚合物加工成型的过程大多和非等温结晶过程接近, 研究 PP 及其复合材料的非等温结晶动力学行为, 可以优化其加工成型工艺, 拓宽 PP 复

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21908086), 江苏省高校自然科学面上项目 (19KJB610011)

通讯作者: 周仕龙, 实验师, 主要研究方向为高分子材料合成及改性应用 E-mail: zhoushilong@jstu.edu.cn

收稿日期: 2019-12-16

引用格式: 周仕龙, 向萌, 杨菁菁, 等. PP/PA6/SiO₂ 纳米复合材料的非等温结晶动力学 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(3):115-120.

Zhou Shilong, Xiang Meng, Yang Jingjing, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of PP/PA6/SiO₂ nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3):115-120.

合材料的应用领域,因此研究其非等温结晶动力学具有重要的理论依据和工业价值。蒙日亮等^[5]研究了熔融共混制备 PP/PA6/有机蒙脱土 (OMMT) 复合材料,运用差示扫描量热 (DSC) 研究 PP 及其复合材料的非等温结晶动力学行为。结果表明,适量的纳米 OMMT 可以促进 PP 的异相成核,提高结晶速率。容敏智等^[6]用 DSC 法研究了纳米 SiO₂ 及其表面接枝改性对 PP 结晶过程、等温与非等温结晶动力学的影响,结果表明纳米 SiO₂ 具有明显的异相成核作用,但降低了 PP 结晶的完善程度。

目前, PP/PA6/SiO₂ 多元体系的非等温结晶行为研究报道较少,笔者通过添加马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物 (POE-g-MAH) 作为相容剂制备了 PP/PA6/SiO₂ 三元复合材料,着重对复合材料进行非等温结晶动力学分析,并采用莫志深 (Mo) 法^[7-8]对复合材料的非等温结晶动力学进行分析处理,计算相应的参数值。探索组分 PA6 和纳米 SiO₂ 对其非等温结晶行为的影响,为制备综合性能好的 PP 复合材料提供了数据支持。

1 实验部分

1.1 原材料

PP:T30S,陕西延长石油(集团)延安石油化工有限公司;

PA6:M2500I,广东新会美达锦纶股份有限公司;

纳米 SiO₂: 粒径 15~20 nm,纯度≥99.9%,上海汇精亚纳米新材料有限公司;

POE-g-MAH:N410,宁波能之光新材料科技有限公司。

1.2 仪器及设备

高速混合机:SHR10A型,张家港亿利塑料机械有限公司;

双螺杆挤出机:SHJ-20型,南京盛驰(富亚)橡胶机械制造有限公司;

注塑机:K120V型,佛山顺德区凯迪威机械有限公司;

DSC仪:Q2000型,美国 Waters 公司。

1.3 试样制备

按照 PA6 含量为 10%, POE-g-MAH 含量为 10%, 纳米 SiO₂ 含量分别为 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5%, 其余为 PP 配料,并在高速混合机中混合均匀后,经过双螺杆挤出机挤出造粒,粒料烘干后经注塑机注塑成标准试样。纯 PP, 纳米 SiO₂ 含量为 0.5%,

1%, 1.5%, 2%, 2.5% 的 PP/PA6/SiO₂ 三元复合材料试样分别编号为 0[#], 1[#], 2[#], 3[#], 4[#], 5[#]。

1.4 DSC 分析

试样在流量为 50 mL/min 的氮气保护下,第一步从 40℃ 升温到 250℃ 后恒温 5 min,第二步分别以速率 8, 10, 12℃/min 降温至 40℃,第三步升温至 250℃。记录该过程中的热焓变化。

2 结果与讨论

2.1 PP 及复合材料 DSC 曲线分析

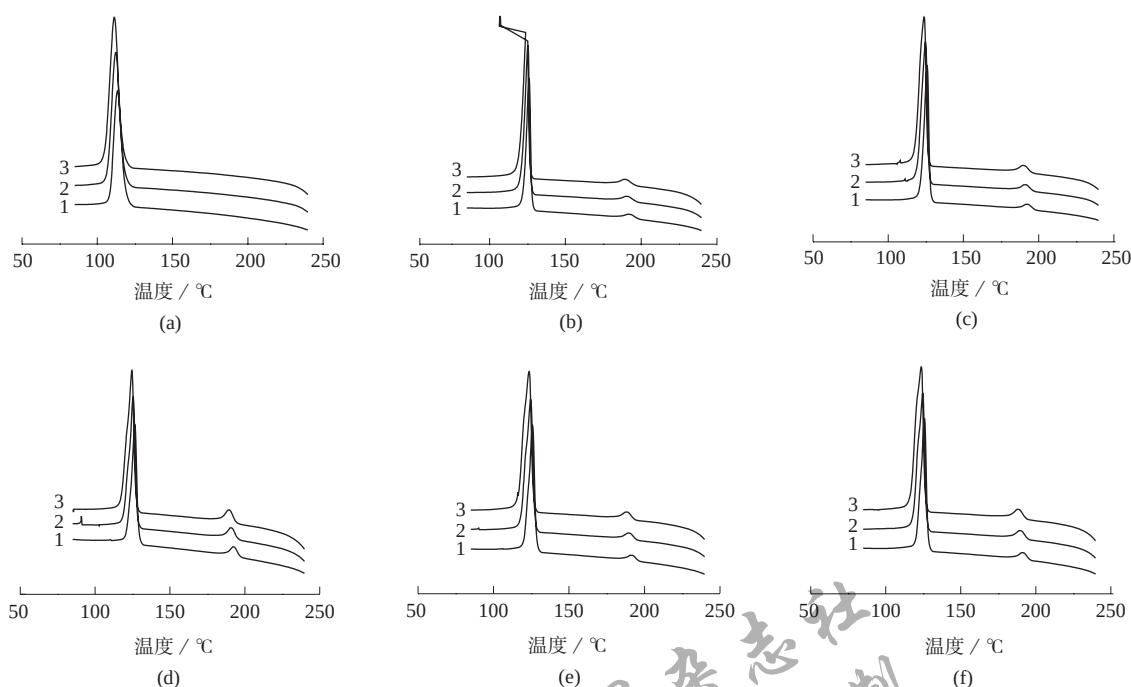
图 1 为不同降温速率下 PP 及 PP/PA6/SiO₂ 三元复合材料非等温结晶 DSC 曲线,相应数据见表 1,其中 Φ 为降温速率; T_0 为初始结晶温度, T_p 为结晶峰温度, ΔH_c 为结晶焓; X_c 为结晶度, $t_{1/2}$ 为半结晶时间。

表 1 纯 PP 及复合材料结晶行为参数

样品 编号	Φ / (℃·min ⁻¹)	T_0 / ℃	T_p / ℃	ΔH_c / (J·g ⁻¹)	X_c / %	$t_{1/2}$ / min
0 [#]	8	113.42	118.45	93.91	36.90	3.81
	10	112.24	117.31	92.12	36.14	3.22
	12	111.31	116.49	91.68	35.57	2.79
1 [#]	8	126.12	127.74	88.03	39.63	2.38
	10	125.28	126.96	85.64	38.91	2.21
	12	124.57	126.28	86.33	38.21	1.74
2 [#]	8	125.94	127.74	88.89	41.49	2.42
	10	124.81	126.82	90.69	40.49	2.07
	12	123.84	126.09	90.99	40.24	1.82
3 [#]	8	126.50	128.87	82.50	43.35	2.32
	10	125.43	127.81	81.33	43.16	1.98
	12	124.55	126.98	81.80	42.87	1.76
4 [#]	8	125.88	128.19	82.30	45.88	2.34
	10	124.63	127.09	82.47	44.97	2.07
	12	123.57	126.23	82.31	44.76	1.84
5 [#]	8	125.85	127.95	82.50	47.89	2.40
	10	124.69	126.91	84.66	47.18	2.09
	12	123.64	126.09	83.98	47.71	1.84

由图 1 可知,与纯 PP 的曲线相比较, PP/PA6/SiO₂ 复合材料有两个结晶峰,大峰是 PP 的结晶峰,小峰是 PA6 的结晶峰,两者结晶温度分别在 126℃ 和 195℃ 左右。

由图 1 还可以看出,同一组样品,随着降温速率升高,各体系的 DSC 曲线逐渐左移,初始结晶温度和峰温减小,并且结晶峰量程变大。这说明增大冷却速率导致结晶过程受阻。这是因为聚合物结晶过程一般包含晶核生长和晶体生长,在结晶初期复合材料链段需要一定的时间来克服位垒形成晶核,接着以晶核为中心慢慢生长形成晶体。随着降温速率从 8℃/min 增加到 12℃/min, PP/PA6/SiO₂ 复合材料没有充足的时间去克服这个能垒的能量,从



降温速率: 1—8℃/min; 2—10℃/min; 3—12℃/min

a—0°; b—1°; c—2°; d—3°; e—4°; f—5°

图1 不同降温速率下 PP 复合材料非等温结晶 DSC 曲线

而导致体系温度在较低的情况下就形成晶体,表现为复合材料结晶峰由高温向低温移动,即结晶峰温度降低。并且在较低温度条件下,聚合物分子链活动能力较弱,提高了分子链进入晶格的难度,从而导致结晶峰量程变大^[9-11]。另外,在相同的降温速率下,复合材料的初始结晶温度都比纯 PP 结晶时提高,这说明 PA6 和 SiO₂ 的加入,起到了一定的成核作用。

2.2 PP 及复合材料结晶度和半结晶周期

在不同冷却速率条件下的相对结晶度、温度 T 以及相对结晶度 X_c 可根据 DSC 曲线可求得,关系式如式(1)。

$$X_c(T) = \frac{\int_{T_0}^T \frac{dH_c}{dt} dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \frac{dH_c}{dt} dT} \quad (1)$$

式中: T_0 为初始温度; t 为任意结晶时间; T_∞ 为结晶结束时温度; H_c 为热焓; dH_c/dt 为热流。

图2为不同降温速率下 PP 及 PP/PA6/SiO₂ 复合材料结晶度与温度的关系。可看出结晶曲线为反 S 形。利用公式 $t = |T - T_0| / \Phi$ 可以得到各样品在不同降温速率时结晶度与结晶时间的关系曲线,见图3,曲线呈正 S 型。由图3可以得到结晶度为

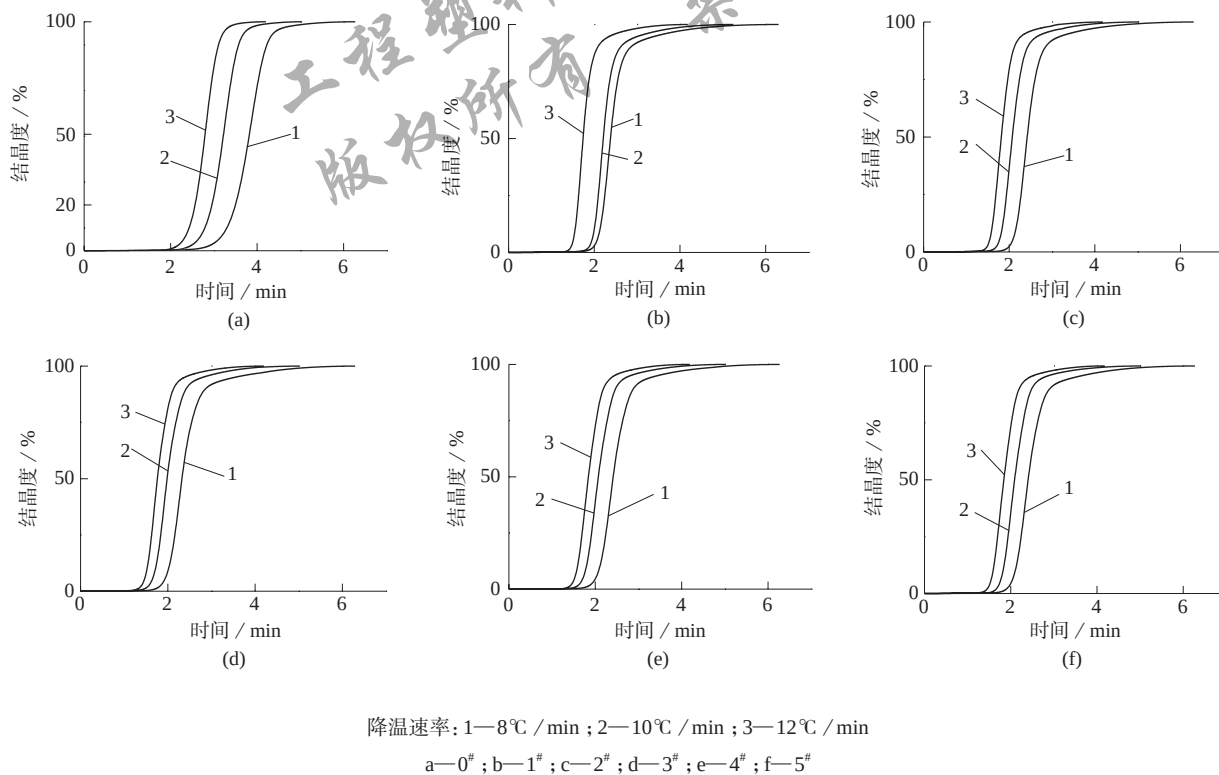
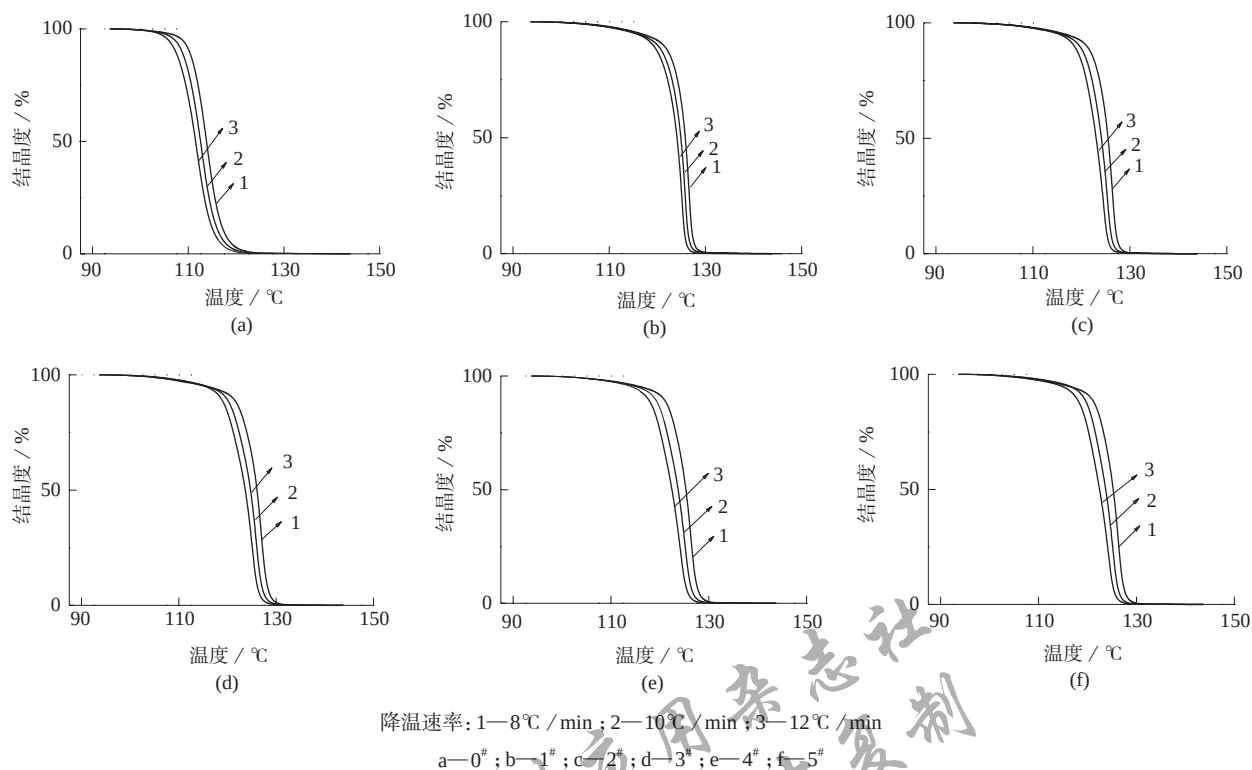
50% 的结晶时间即半结晶时间,半结晶时间值越小,则结晶速率越快。具体数值见表1。

由表1可知,随着降温速率提高,纯 PP 及 PP/PA6/SiO₂ 复合材料结晶时间缩短,结晶度降低。这是因为较大的降温速率不利于材料分子链的折叠调整,样品的分子链活动性变差,结晶完整度降低,从而降低了结晶度。在相同降温速率下,随着 SiO₂ 含量的增加,复合材料的结晶度整体上也随之增加。这是因为 SiO₂ 有较强的成核活性,起到异相成核的作用。

从表1和图3可以看出, PP/PA6/SiO₂ 复合材料的半结晶时间均比纯 PP 的值小,这说明添加纳米 SiO₂ 有利于 PP 异相成核。这是因为在异相成核过程中,纳米 SiO₂ 促进了 PP 异相成核,晶格在 PP 开始结晶时就已经形成而不再需要成核时间,只需要生长时间,从而缩短了 PP 的结晶时间。从表1还可以看出,同一组样品,随着降温速率增大,半结晶时间减小,从而加快了该样品的结晶速率。这有可能是因为增大样品的降温速率,有利于成核,从而减少了复合材料的成核时间^[12-14]。

2.3 Mo 法分析复合材料非等温结晶动力学

莫志深方程在 Ozawa 方程和 Avrami 方程的基



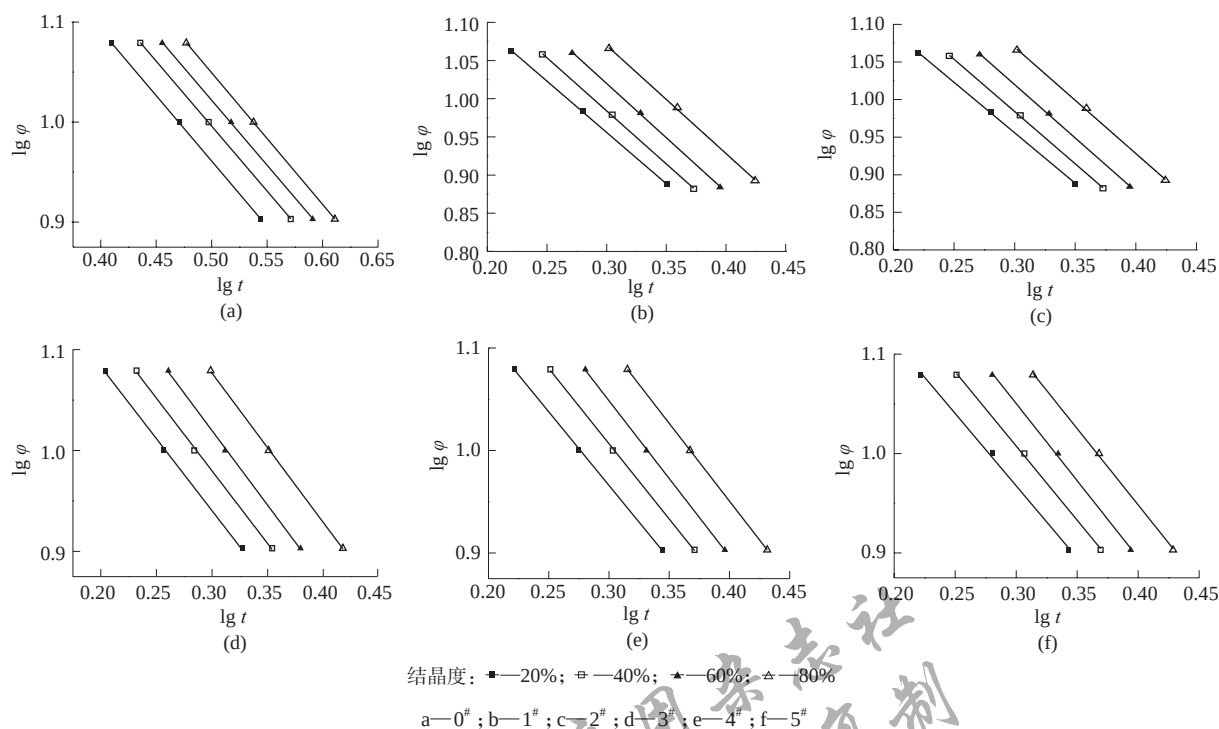
基础上,对方程又进行了完善,见式(2)。

$$\lg \Phi = \lg F(T) - \alpha \lg t \quad (2)$$

式中: $F(T)$ 是表征结晶快慢的参数; α 为非等温结

晶过程表观 Avrami 指数和 Ozawa 指数的比值。

在某个相对结晶度的条件下,以 $\lg t$ 为横坐标, $\lg \Phi$ 为纵坐标作图,见图4。

图4 $\lg \phi$ 与 $\lg t$ 的关系曲线

从图4可以发现, $\lg \phi$ 与 $\lg t$ 有较好的线性关系, 这说明用 Mo 法可以很好地处理此样品的非等温结晶过程。由直线的斜率可以得出 α 值, 由截距可以得到 $F(T)$ 值, 结果见表2。

表2 Mo 法处理得到的 PP 及复合材料的数据

试样 编号	参数	$X_c / \%$			
		20	40	60	80
0 [#]	$F(T)$	41.231 6	44.188 6	46.928 9	50.941 3
	α	1.3083 2	1.2986 4	1.2991 4	1.3154 9
1 [#]	$F(T)$	21.021 3	22.454 8	24.090 2	26.925 9
	α	1.1356 9	1.1504 3	1.1732 8	1.2130 9
2 [#]	$F(T)$	22.844 9	25.199 4	27.931 9	31.227 7
	α	1.3432 8	1.391 1	1.420 7	1.4159 5
3 [#]	$F(T)$	23.388 9	25.839 9	29.074 3	33.156 6
	α	1.4287 4	1.4413 8	1.4790 2	1.4795 4
4 [#]	$F(T)$	24.929 3	28.017 5	31.924 9	36.111 9
	α	1.4358 1	1.4692 4	1.5185 4	1.5175 8
5 [#]	$F(T)$	25.347 8	28.537 8	32.814 8	36.498 9
	α	1.4545 4	1.4927 2	1.5524 6	1.5349 2

从表2可知, 随着结晶度的增大, PP 和 PP/PA6/SiO₂ 复合材料的 $F(T)$ 也随之增大, 这说明同一个样品在单位时间内需要更大的冷却速率才可以达到同一个结晶度。从表2还可以看出, 要达到相同的结晶度, 纯 PP 的 $F(T)$ 值比 PP/PA6/SiO₂ 复合材料的 $F(T)$ 值大, 这说明与复合材料相比, 纯 PP 需要更大的冷却速率才可以达到相同的结晶度。更进一步证明了复合材料结晶速度比纯 PP 的结晶速

度快, 即半结晶周期小^[15-16]。

3 结论

(1) 随着降温速率的增大, 有利于提高 PP/PA6/SiO₂ 复合材料的结晶度。纳米填料 SiO₂ 的加入, 有利于 PP 异相成核。PP/PA6/SiO₂ 复合材料的半结晶周期均比纯 PP 的小。

(2) 用莫志深方法可以很好地处理纯 PP 及复合材料的非等温结晶动力学。随着结晶度的增大, PP 和 PP/PA6/SiO₂ 复合材料的 $F(T)$ 也随之增大, 并且相同的结晶度, 纯 PP 的 $F(T)$ 值比复合材料的 $F(T)$ 值大, 这说明了复合材料结晶速度比纯 PP 的结晶速度快。

参考文献

- [1] 刘颖, 全帅. 聚丙烯的增韧改性研究现状 [J]. 山东化工, 2018, 47(22):65-66.
Liu Ying, Quan Shuai. Research status on toughening modification of polypropylene[J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(22):65-66.
- [2] 尹朝清, 杨泽, 刘乐文. PP/PS 合金的性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(4):35-39.
Yin Chaoqing, Yang Ze, Liu Lewen. Properties of PP/PS alloys[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4):35-39.
- [3] 周彤辉, 阮文红, 王跃林, 等. 原位接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料 [J]. 复合材料学报, 2007, 24(3):45-51.
Zhou Tonghui, Ruan Wenhong, Wang Yuelin, et al. Polypropylene

- composites with nano-silica modified by in-situ grafting polymerization[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, 24(3):45–51.
- [4] Rachtanapun P, Selke S E M, Matuana L M. Relationship between cell morphology and impact strength of high-density polyethylene / polypropylene blends[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2004, 44(8):1551–1560.
- [5] 蒙日亮, 伍玉娇, 何辉, 等. PP / PA6 / OMMT 纳米复合材料的非等温结晶动力学 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(3):92–95.
- Meng Riliang, Wu Yujiao, He Hui, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of PP / PA6 / OMMT nanocomposite[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2011, 27(3):92–95.
- [6] 容敏智, 章明秋, 潘顺龙, 等. 表面接枝改性纳米二氧化硅填充聚丙烯的结晶行为 [J]. *高分子学报*, 2004, 5(2):184–190.
- Rong Minzhi, Zhang Mingqiu, Pan Shunlong, et al. Crystallization performance of isotactic polypropylene filled with surface grafting modified nano-silica[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2004, 5(2):184–190.
- [7] 莫志深. 一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法 [J]. *高分子学报*, 2008(7):656–667.
- Mo Zhishen. A method for the non-isothermal crystallization kinetics of polymers[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2008(7):656–667.
- [8] Ikkala O T, Holsti-Miettinen R M, Seppälä J. Effects of compatibilization on fractionated crystallization of PA6 / PP blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 49(7):1165–1174.
- [9] Papageorgiou D G, Papageorgiou G Z, Bikiaris D N, et al. Crystallization and melting of propylene-ethylene random copolymers. Homogeneous nucleation and nucleating agents[J]. *Eur Polym J*, 2013, 49:1577–1590.
- [10] 牟丹, 袁伟忠, 盛曼, 等. 玻纤增强尼龙 66 的结晶和力学性能 [J]. *塑料*, 2012, 41(6):57–59.
- Mu Dan, Yuan Weizhong, Sheng Man, et al. Crystallization behavior and mechanical properties of nylon 66 / GF composite[J]. *Plastics*, 2012, 41(6):57–59.
- [11] 刘晓辉, 范家起, 漆宗能. 聚丙烯 / 蒙脱土纳米复合材料的非等温结晶动力学研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2001, 17(6):103–105.
- Liu Xiaohui, Fan Jiaqi, Qi Zongneng. Study on non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene / montmorillonite nanocomposites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2001, 17(6):103–105.
- [12] 丁律, 杨荣, 张鑫, 等. 液晶聚合物 β 成核剂 / 等规聚丙烯的等温结晶动力学和熔融行为 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(10):91–98.
- Ding Lyu, Yang Rong, Zhang Xin, et al. Isothermal crystallization kinetics and melting behaviours of liquid crystalline polymeric β -nucleating agent / isotactic polypropylene[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2018, 34(10):91–98.
- [13] 陈旭, 肖山, 王虎, 等. PP / PA6 / nano- CaCO_3 三元复合材料的结晶行为 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 3(2):45–49.
- Chen Xu, Xiao Shan, Wang Hu, et al. Study on crystallization behavior of PP / PA6 / nano- CaCO_3 composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2011, 3(2):45–49.
- [14] Frédérique K, Liliane L, Costantino C, et al. Molecular control of crack tip plasticity mechanisms at a PP-EPDM / PA6 interface[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(8):2702–2709.
- [15] 付一政, 安峰, 曲静波, 等. β 晶型成核剂增韧改性聚丙烯及其共混物的力学性能与结晶行为 [J]. *高分子材料与工程*, 2006, 3(2):185–193.
- Fu Yizheng, An Feng, Qu Jingbo, et al. Study on mechanical properties and crystallization behavior of polypropylene and their blending toughened by β crystalline form nucleation agent[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2006, 3(2):185–193.
- [16] 魏志勇, 张万喜, 陈广义, 等. 山梨糖醇 / 稀土复合成核剂对等规聚丙烯非等温结晶行为的影响 [J]. *高校化学工程学报*, 2010, 24(5):865–869.
- Wei Zhiyong, Zhang Wanxi, Chen Guangyi, et al. Effect of the composition of compound nucleating agents on nonisothermal crystallization behavior of isotactic polypropylene[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2010, 24(5):865–869.