

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.01.020

水滑石与 β 成核剂复配改性等规 PP 的等温结晶动力学^{*}

杨红艳¹, 刘江², 周晓红³, 刁梦娜², 邱学剑², 杨成志¹, 秦军²

[1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550003; 2. 喀斯特环境与地质灾害防治教育部重点实验室(贵州大学), 贵阳 550003;

3. 贵州红林机械有限公司, 贵阳 550009]

摘要: 为了研究水滑石(LDH)与 β 成核剂组成的复配成核剂对等规聚丙烯(PP)的成核效果,采用差示扫描量热(DSC)仪研究了 β 成核剂和LDH/ β 改性等规PP的等温结晶动力学。实验结果表明,在等温结晶温度(120, 122, 124, 126, 128℃)下,复配成核剂使等规PP达到最大结晶速率时的时间和半结晶期缩短了83%~95%,大幅度提高了等规PP的动力学结晶速率常数(例如当等温结晶温度为120℃时,使等规PP的动力学结晶速率常数从 0.35 min^{-1} 提高到 57.74 min^{-1})。在等温结晶过程中得到的Avrami指数 n 在2.28~3.41之间,在等温结晶条件下,纯等规PP及改性等规PP的晶体可能是二维盘状生长和球晶三维生长。复配成核剂在等规PP中起到了良好的异相成核作用,显著地提高了等规PP的结晶速率。

关键词: 水滑石; β 成核剂; 复配成核剂; 等规聚丙烯; 等温结晶动力学; 结晶速率常数

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)01-0093-05

Isothermal Crystallization Kinetics of Layered Double Hydroxides/ β Nucleating Agent Modified Isotactic Polypropylene

Yang Hongyan¹, Liu Jiang², Zhou Xiaohong³, Diao Mengna², Qiu Xuejian², Yang Chengzhi¹, Qin Jun²

[1. School of Materials and metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550003, China;

2. Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention(Guizhou University), Ministry of Education, Guiyang 550003, China;

3. Guizhou Honglin Machinery Co. Ltd., Guiyang 550009, China]

Abstract : In order to study the nucleated effect of compound nucleating agent composed of layered double hydroxides(LDH) and β nucleating agent on isotactic polypropylene. The isothermal crystallization kinetics of modified isotactic polypropylene was studied by differential scanning calorimeter. The results show that when adding the compound nucleating agent, the time of reaching the maximum crystallization rate and the half crystallization time of isotactic polypropylene are shortened by 83%~95%, and the crystallization kinetic rate of isotactic polypropylene is increased, for example, the crystallization kinetic rate of isotactic polypropylene is increased from 0.35 min^{-1} to 57.74 min^{-1} at $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Avrami exponent which value is 2.28~3.41 is determined for isotactic polypropylene, which implies that the isothermal crystallization is two or three-dimensional growth. The compound nucleating agent could play a role of heterogeneous nucleating agent in isotactic polypropylene and increase the crystallization rate of isotactic polypropylene.

Keywords : LDH ; β nucleating agent ; compound nucleating agent ; isotactic polypropylene ; isothermal melt crystallization kinetics ; crystallization kinetic rate

半结晶聚合物等规聚丙烯(PP)由于低廉的价格,优异的力学性能和良好的加工性能,已经被广泛应用在各个领域。但是受PP结晶度和结晶形态的影响,纯PP的力学性能、耐热性能等较差。目前,主要通过添加成核剂来改善等规PP的结晶度和结晶形态,从而提高等规PP的耐热和力学等性能。PP主要有 α 、 β 和 γ 三种晶型,其中 β 晶型的等规PP由于其优异的冲击性能和拉伸性能成为PP改性研究领域的热点^[1]。 β 晶型等规PP主要是通过添加 β 成核剂的方法获得。这是因为在等规PP

结晶过程中, β 成核剂能起到良好的异相成核作用,从而提高等规PP的结晶温度和结晶速率^[2-3]。水滑石(LDH)是一种具有层状结构、层间阴离子可交换的硅酸盐,其热稳定性高于蒙脱土,能显著提高聚合物的力学、耐热和阻燃性能^[4-5]。而水滑石与 β 成核剂构成的复配成核剂改性等规PP尚未见文献报道。笔者研究了水滑石与芳香胺类 β 成核剂

^{*} 国家自然科学基金项目(21266005)

联系人: 秦军,教授,主要从事聚合物改性及其应用研究

收稿日期: 2013-11-01

组成的复配成核剂对等规 PP 等温结晶行为的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

等规 PP: T30S, 中国石油天然气股份有限公司独山子石化分公司;

芳酰胺类 β 成核剂: NB-328, 洛阳市中达化工有限公司;

镁铝碳酸根型 LDH: 表面未改性, 平均粒径小于 $2\ \mu\text{m}$, 湖北襄樊市油建化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

同向双螺杆混炼挤出机: TE-40 型, 南京瑞亚高聚物制备有限公司;

注塑机: CJ-80 型, 震德塑料机械有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q20 型, 美国 TA 公司。

1.3 试样制备

将纯等规 PP 和芳酰胺类 β 成核剂以质量比 99.85 : 0.15, 纯等规 PP、芳酰胺类 β 成核剂及镁铝碳酸根型 LDH 按质量比 99.85 : 0.148 : 0.002 分别在双螺杆挤出机中挤出造粒, 注塑成测试试样, 供分析测试。将纯等规 PP / 芳酰胺类 β 成核剂及纯等规 PP / 镁铝碳酸根型 LDH / 芳酰胺类 β 成核剂复合材料试样分别命名为 PP / β , PP / L / β 。

1.4 性能测试

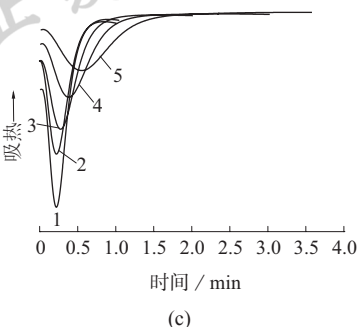
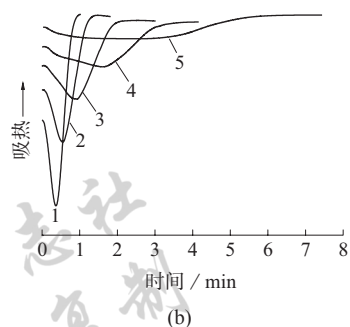
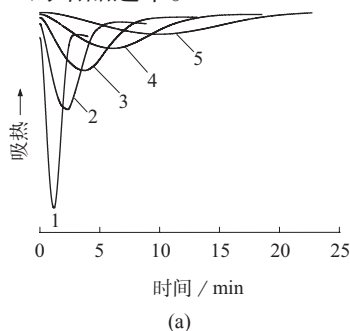
采用 DSC 法进行测试。分别从纯等规 PP, PP / β 和 PP / L / β 测试试样上取 2~3 mg, 快速升温到 200℃ 后, 保温 5 min, 以消除热力史, 然后以 60℃ / min 的降温速率分别降温到 120, 122, 124, 126, 128℃, 并且等温足够的时间使聚合物完全结晶, 然后再分别以 10℃ / min 升温速率升温至 200℃, 记录聚合物的等温结晶曲线。

2 结果与讨论

2.1 等温结晶曲线

图 1 是纯等规 PP, PP / β 和 PP / L / β 的等温结晶过程中的结晶曲线。从图 1 可以看出, 结晶温度对纯等规 PP, PP / β 和 PP / L / β 的结晶时间有显著的影响。随着结晶温度的升高, 聚合物的结晶放热峰逐渐变宽, 而且结晶峰时间相对滞后。这说明高温会延长聚合物的结晶时间, 降低其结晶速率。这是因为温度升高, 加剧了大分子链段的微布朗运动, 使链段不易聚集成核, 从而阻碍了聚合物的结晶。从图 1 可以明显看到, 复配成核剂改性的等规 PP 的结晶峰的峰宽明显比 β 成核剂改性的等规 PP 和纯等规 PP 的结晶峰窄。说明复配成核剂在等

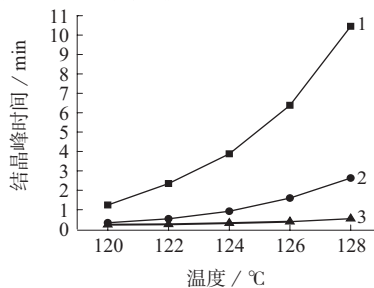
规 PP 中起到了良好的异相成核作用, 明显地提高了纯等规 PP 的结晶速率。



结晶温度: 1—120℃; 2—122℃; 3—124℃; 4—126℃; 5—128℃

a—纯等规 PP; b—PP / β ; c—PP / L / β

图 1 纯等规 PP, PP / β 和 PP / L / β 的等温结晶曲线
纯等规 PP, PP / β 和 PP / L / β 的结晶峰时间随结晶温度变化的曲线如图 2 所示。



1—纯等规 PP; 2—PP / β ; 3—PP / L / β

图 2 纯等规 PP, PP / β 和 PP / L / β 的结晶峰时间随结晶温度变化的曲线

由图 2 可看出, 纯等规 PP, PP / β 和 PP / L / β 的结晶放热峰所需的时间都随着其等温结晶温

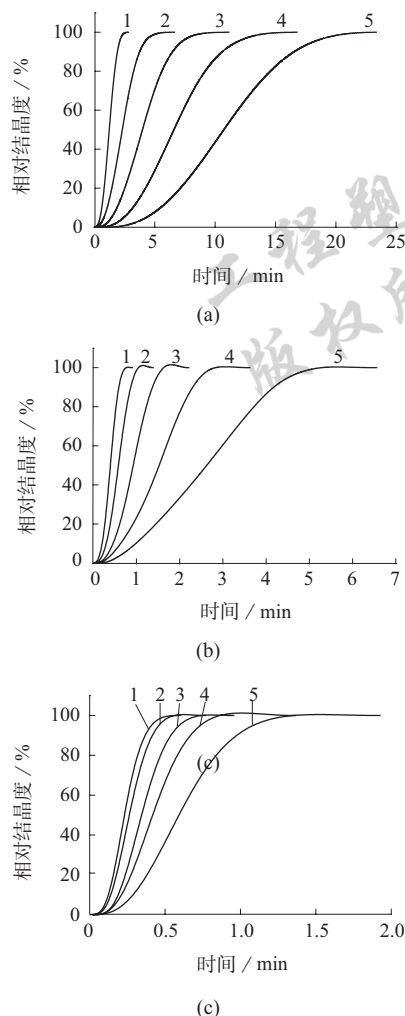
度的提高而增加。相同结晶温度下, β 成核剂和复配成核剂的加入均缩短了纯等规PP的结晶放热峰时间,提高了其结晶速率。

为进一步研究等规PP,PP/ β 和PP/L/ β 的等温结晶过程,比较它们的等温结晶参数,研究了等规PP,PP/ β 和PP/L/ β 的相对结晶度随等温结晶时间的变化。相对结晶度可通过式(1)进行计算:

$$X(t) = \frac{\int_0^t (dH/dt) dt}{\int_0^\infty (dH/dt) dt} \quad (1)$$

式中, dH/dt 为聚合物的结晶热释放速率, t 为等温结晶过程中聚合物的热释放时间。

图3为在等温结晶过程中纯等规PP,PP/ β 和PP/L/ β 的相对结晶度随结晶时间的变化曲线。



结晶温度: 1—120℃; 2—122℃; 3—124℃; 4—126℃; 5—128℃

a—纯等规PP; b—PP/ β ; c—PP/L/ β

图3 纯等规PP,PP/ β 和PP/L/ β 等温结晶过程中相对结晶度随结晶时间变化的曲线

由图3可以看出,所有曲线都是“S”型,说明结晶温度对纯等规PP,PP/ β 和PP/L/ β 的结晶具有滞后效应。S曲线开始的非线性部分表示的是聚合物结晶过程中的结晶诱导阶段,S曲线的线性部分是聚合物结晶的初始阶段,S曲线的第二个非线性部分即聚合物的二次结晶阶段出现了少许的倾斜,这是由于聚合物的晶粒在最后生长阶段发生相互碰撞造成的。

2.2 等温结晶动力学

采用Avrami方程^[6]分析等规PP,PP/ β 和PP/L/ β 的等温结晶参数:

$$1 - X(t) = \exp(-kt^n) \quad (2)$$

对式(2)两边取对数整理得:

$$\lg\{-\ln[1 - X(t)]\} = n \lg t + \lg k \quad (3)$$

式中, t 为结晶时间, $X(t)$ 是结晶时间为 t 时对应的相对结晶度, n 为Avrami指数,是与成核机理和晶体生长维数有关的结晶参数, k 为与温度有关的结晶速率常数。

纯等规PP,PP/ β 和PP/L/ β 的 $\lg\{-\ln[1 - X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 的拟合曲线如图4所示。拟合曲线的斜率即是Avrami指数 n ,截距是 $\lg k$ 。通过曲线可计算出聚合物的等温结晶参数,如表1所示。

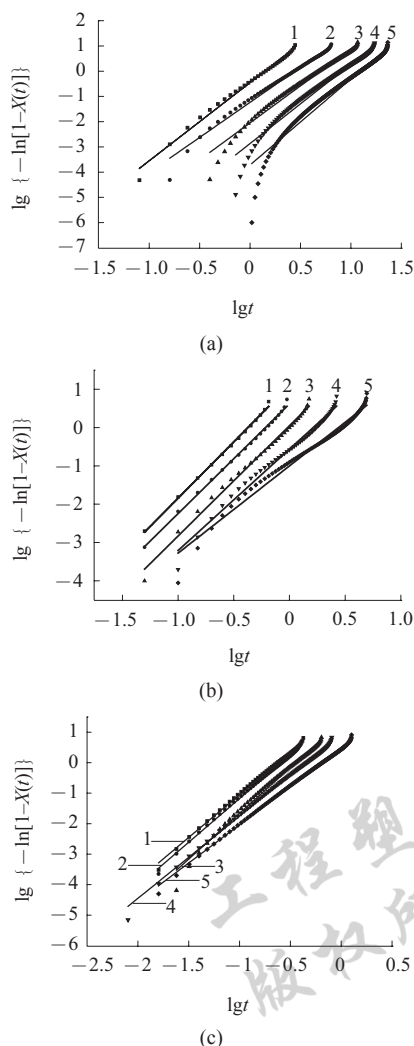
由表1可知,纯等规PP,PP/ β 和PP/L/ β 的 n 在2.28~3.41之间,由理论分析可知,在等温结晶过程中,PP的晶体可能是以二维盘状生长和球晶三维生长的方式生长。通过比较表1中每个等温结晶温度下3种材料的 k 发现,PP/L/ β 和PP/ β 的 k 均高于纯等规PP的 k ,而且PP/L/ β 的 k 是三者中最大的,例如,在120℃等温结晶温度下,加入 β 成核剂使纯等规PP的 k 从0.35 min⁻¹提高到了12.55 min⁻¹;复配成核剂的加入使纯等规PP的动力学结晶速率常数从0.35 min⁻¹提高到57.74 min⁻¹,说明复配成核剂在纯等规PP中很好地提高了聚合物的结晶速率。

聚合物结晶完成50%所需的时间即半结晶时间 $t_{1/2}$ 可由式(4)求得:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{1/n} \quad (4)$$

参考文献[6],令 $X(t)$ 对时间的二阶导数等于0,则有:

$$t_{\max} = \left(\frac{n-1}{nk}\right)^{1/n} \quad (5)$$



结晶温度: 1—120℃; 2—122℃; 3—124℃; 4—126℃; 5—128℃

a—纯等规 PP; b—PP/β; c—PP/L/β

图4 纯等规 PP, PP/β 和 PP/L/β 在不同结晶温度下 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ 与 $\lg t$ 的拟合曲线

表1 纯等规 PP, PP/β 和 PP/L/β 的等温结晶动力学参数

试样	$T_c / ^\circ\text{C}$	n	k / min^{-1}	$t_{1/2} / \text{min}$	$t_{\max} / \text{min}$
纯等规 PP		3.10	3.5×10^{-1}	1.25	1.24
PP/β	120	2.94	12.55	0.37	0.37
PP/L/β		2.81	57.74	0.21	0.20
纯等规 PP		2.78	6×10^{-2}	2.41	2.34
PP/β	122	2.86	4.16	0.53	0.52
PP/L/β		2.87	49.08	0.23	0.22
纯等规 PP		2.93	1×10^{-2}	4.23	4.18
PP/β	124	2.88	1.12	0.85	0.83
PP/L/β		3.01	22.32	0.32	0.31
纯等规 PP		3.15	1×10^{-3}	7.98	7.94
PP/β	126	2.65	2.7×10^{-1}	1.43	1.37
PP/L/β		2.69	8.63	0.39	0.38
纯等规 PP		3.41	2×10^{-4}	10.92	10.98
PP/β	128	2.28	1×10^{-1}	2.34	2.13
PP/L/β		2.51	2.97	0.56	0.53

注: T_c 为结晶温度, $t_{1/2}$ 为半结晶时间, $t_{\max}$ 为达到最大结晶速率时的时间。

通过式 (4) 和式 (5) 计算得到的纯等规 PP, PP/β 和 PP/L/β 的 $t_{1/2}$ 和 $t_{\max}$ 列于表 1。

由表 1 可知,随着等温结晶温度的升高,聚合物的 $t_{1/2}$ 和 $t_{\max}$ 均逐渐增大,表明随着结晶温度的增加,聚合物的结晶周期逐渐变长,从而使聚合物的结晶速率逐渐降低。这是由于聚合物的结晶速率是由晶体生长速率和晶核生成速率对温度存在不同的依赖性共同作用的结果。聚合物的结晶成核过程主要依赖于结晶温度,过高的结晶温度,导致分子的热运动过于剧烈,致使聚合物的晶核不易形成或生成的晶核不稳定,而聚合物总的结晶速率主要由成核过程控制,因此在较高的温度下等温结晶,随着结晶温度的升高,聚合物的结晶速率会逐渐降低^[7]。加入 β 成核剂使纯等规 PP 的 $t_{1/2}$ 和 $t_{\max}$ 缩短了 70%~83%,加入复配成核剂使纯等规 PP 的 $t_{1/2}$ 和 $t_{\max}$ 缩短了 83%~95%,说明复配成核剂在纯等规 PP 中起到了良好的异相成核作用,显著地提高了纯等规 PP 的结晶速率。

2.3 等温结晶活化能

将聚合物的等温结晶过程看作是一个热活化过程,则聚合物的 k 可以用 Arrhenius 方程^[8]来描述:

$$k^{1/n} = k_0 \exp(-\Delta E / RT_c) \quad (6)$$

对式 (6) 两边同时求对数得:

$$(1/n) \ln k = \ln k_0 - \Delta E / RT_c \quad (7)$$

式中, k_0 为与温度无关的前置因子, ΔE 为聚合物的等温结晶活化能, R 为气体常数。

用 $(1/n) \ln k$ 对 T_c^{-1} 拟合曲线如图 5 所示。

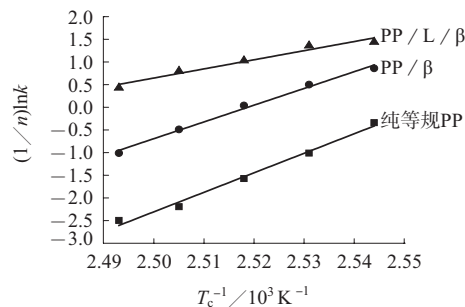


图5 $(1/n) \ln k$ 对 T_c^{-1} 的拟合曲线

由图 5 中直线的斜率可以确定纯等规 PP 从熔体结晶的等温结晶活化能 $\Delta E = -357.75 \text{ kJ/mol}$, PP/β 的 $\Delta E = -306.95 \text{ kJ/mol}$, PP/L/β 的 $\Delta E = -167.20 \text{ kJ/mol}$ 。结果表明, β 成核剂和复配成核剂的加入均提高了纯等规 PP 的结晶活化能。

3 结论

(1) 在等温结晶过程中得到的纯等规 PP, PP/

β 和 PP/L/ β 的 Avrami 指数 n 在 2.28~3.41 之间,在等温结晶过程中,纯等规 PP 的晶体可能是以二维盘状和球晶三维方式生长, β 成核剂和复配成核剂的加入对纯等规 PP 在等温结晶条件下晶体的生长方式没有明显影响。

(2) 在等温结晶温度 (120, 122, 124, 126, 128 $^{\circ}\text{C}$) 下, β 成核剂的加入使纯等规 PP 达到最大结晶速率时的时间和半结晶期缩短了 70%~83%,提高了纯等规 PP 的动力学结晶速率常数 (例如在 120 $^{\circ}\text{C}$ 等温结晶温度下,使纯等规 PP 的 k 从 0.35 min^{-1} 提高到 12.55 min^{-1});而复配成核剂使纯等规 PP 达到最大结晶速率时的时间和半结晶期缩短了 83%~95%,大幅度提高了纯等规 PP 的动力学结晶速率常数 (例如在 120 $^{\circ}\text{C}$ 等温结晶温度下,使纯等规 PP 的 k 从 0.35 min^{-1} 提高到 57.74 min^{-1})。

参考文献

- [1] Varga J. β -modification of isotactic polypropylene: preparation, structure, processing, properties, and application[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2002, 41(4-6): 1121-1171.
- [2] Xiao Wenchang, Wu Peiyi, Feng Jiachun. Effect of β -nucleating agents on crystallization and melting behavior of isotactic polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(5): 3370-3379.
- [3] Mohmeyer N, Schmidt H W, Kristiansen P M, et al. Influence of chemical structure and solubility of bisamide additives on the nucleation of isotactic polypropylene and the improvement of its charge storage properties[J]. Macromolecules, 2006, 39(17): 5760-5767.
- [4] Zubitur M, Cortázar M, Mugica A. Isothermal crystallization behavior of poly(*p*-dioxanone) layered double hydroxides nanocomposites[C]. Macromolecular Symposia, 2012, 321-322(1): 166-169.
- [5] Lonkar S P, Morlat-Therias S, Caperaa N, et al. Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polypropylene / layered double hydroxide nanocomposites[J]. Polymer, 2009, 50(6): 1505-1515.
- [6] Avrami M. Kinetics of phase change. I General theory[J]. The Journal of Chemical Physics, 1939, 7: 1103.
- [7] 王玉东, 付鹏, 李晓光, 等. 尼龙 612 的等温结晶动力学 [J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(2): 103-106.
Wang Yudong, Fu Peng, Li Xiaoguang, et al. The isothermal melt crystallization kinetics of nylon 612[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(2): 103-106.
- [8] Scheaab M, Pinto J C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant[J]. Chem Eng Sci, 2007, 62(10): 2750-2764.

节能节材挤出机企业亟待破解重点

在我国塑料机械市场中,挤出机作为重要的加工设备,发展前景非常乐观,近两年的挤出机市场有了不小的进步与突破。我国塑料机械企业近年来加大了对挤出机新兴市场的开拓,品牌知名度进一步扩大,市场竞争力进一步提高,对新兴国家出口比例也将大为提升。

挤出机按其螺杆数量可以分为单螺杆、双螺杆和多螺杆挤出机。虽然,我国挤出机市场发展迅速,但挤出机出口比例仍然较低。不断攀升的原料成本与能源成本压力,让节能、节材成为挤出加工业关心的重点。与此同时,挤出技术供应商各展所能,从不同角度开发出丰富的节能方案,以最大程度地满足用户的节能需求。

我国塑料机械的结构调整提升挤出机行业的发展空间。当前国内塑料机械行业的发展现状是自主创新能力较低、高档与个性化专用品种较少、行业集中度低等。这些问题的存在导致我国的塑料机械行业不能尽快地赶上国外塑料机械的发展水平。

经过长期的发展,我国塑料机械行业的国际影响力不断提高,应对贸易保护主义的能力增强,制造技术水平和整体实力进一步提高。由于我国挤出机产品与战略性新兴产业紧密相联,具有高效、节能的优势和较高的性价比,对工业发达国家出口以中、低端为主,这部分消费需求呈现刚性,因

而,挤出机行业发展仍然具有较大的市场空间。

我国仍处于工业化、信息化、城镇化、市场化、国际化的深入发展阶段,仍处于发展的重要战略机遇期,这将给挤出机行业提供不竭的发展动力。国际市场的回暖,为挤出机企业带来了信心。
(环球塑化网)

汉邦石化 PTA 扩能项目开建

汉邦(江阴)石化有限公司 220 万 t/a 精对苯二甲酸 (PTA) 二期技改扩能项目于 2013 年 12 月上旬开工建设,该公司致力打造世界上单线产能最大的 PTA 生产装置。该公司原有 PTA 生产能力 60 万 t/a,本次开工建设的二期项目总投资 65.5 亿元,计划于 2015 年 10 月试车投产。

汉邦(江阴)石化有限公司是由江苏江阴澄星实业集团有限公司与香港汉邦石化有限公司按 85:15 股权结构组建的,主要从事 PTA 的生产与销售。
(色母粒网)

降低对环境影响,德国研发新型发泡剂

据了解,德国亚琛工业大学塑料加工研究院研发出一种新型的聚氨酯发泡技术。该技术以二氧化碳为发泡剂,替代常规化学品发泡剂的同时,降低了对环境的影响。

目前研究院已经成功地使用该技术生产出了聚氨酯软泡,密度约为 90 kg/m^3 。与用化学品发泡的泡沫相比,用二氧化碳发泡的产品更有弹性,还大量减少异氰酸酯的使用量,从而降低了生产成本。
(工程塑料网)