

研究简报

多壁碳纳米管/聚丙烯复合材料的晶型及非等温结晶动力学

雷雁洲*, 李 彪, 吕秦牛, 王少伟, 李振中

(太原工业学院 材料工程系, 太原 030008)

摘要:采用熔融共混法制备了多壁碳纳米管/聚丙烯(MWNT/PP)复合材料,利用 X 射线衍射法(XRD)、差示扫描量热法(DSC)分别研究了纯聚丙烯(PP)及 MWNT/PP 复合材料的晶型和非等温结晶动力学行为,并运用 Mo 法研究了纯 PP 及 MWNT/PP 复合材料的非等温结晶动力学行为。结果表明,多壁碳纳米管(MWNT)的加入使 PP 发生了由 β 晶型向 α 晶型的转变。MWNT 在结晶过程中具有异相成核效应,提高了 PP 的结晶温度和结晶速率。MWNT/PP 复合材料的结晶活化能均明显高于纯 PP。MWNT 的加入使 PP 在单位时间内达到一定结晶度所需的降温速率减小。

关键词:熔融共混; 聚丙烯; 多壁碳纳米管; 晶型; 非等温结晶动力学

聚丙烯(PP)具有成本低、力学性能优异、成型工艺成熟等优点,已广泛用于医疗、运输、航天航空等诸多领域。但其韧性较差、加工尺寸不稳定等缺点限制了其在工程领域的广泛应用^[1]。与无机填料复合是最常用的改进 PP 各项性能的手段,因其价格低廉、成型简便^[2~5]。碳纳米管(CNT)是近年来新兴的一种纳米碳材料,具有较高的长径比,其优异的力学性能及导电、导热性能,在制备新一代具有导电、导热性能的高性能复合材料领域具有广阔的应用前景^[6,7]。

研究聚合物结晶动力学的方法包括等温和非等温^[8]。非等温结晶过程更接近聚合物加工成型的实际过程,研究 PP 及其复合材料的非等温结晶动力学行为,可以了解温度场对其结晶过程和结晶结构形态的影响,进而可以优化加工成型工艺,拓宽 PP 及其复合材料的应用领域^[9]。

本文以多壁碳纳米管/聚丙烯(MWNT/PP)复合材料的非等温结晶动力学研究为基础,考察了多壁碳纳米(MWNT)对 PP 结晶行为的影响。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

聚丙烯(PP),K8003,熔融指数 2.5g/10min,中国石油独山子石化公司;多壁碳纳米管(MWNT),L-MWNT-4060,外径 40nm~60nm,长度 $>5\mu\text{m}$,纯度 $>97\%$ (质量分数),深圳市纳米港有限公司。

1.2 MWNT/PP 复合材料的制备

将不同质量分数的 PP 粒料和 MWNT 在 Haake 转矩流变仪中熔融共混(共混温度 180℃、共混时间 10min、转速 50r·min⁻¹)制备 MWNT/PP 复合材料,复合材料的组成见表 1。

1.3 测试与表征

PP 晶型采用丹东通达科技有限公司 X 射线衍射分析仪(TD-3700),铜靶,射线波长 1.5406nm,扫描速率 3°/min,扫描范围 5°~40°。

非等温结晶动力学研究采用美国 TA 公司的差示扫描量热仪(Q-20),在高纯 N₂ 保护下,从室温以 20℃/min 升温至 200℃,恒温 5min 消除热历史,再以 2.5、5.0、10.0 和 20.0℃/min 降至 40℃,并记录差

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.01.005

收稿:2017-03-24;修回:2017-11-08;

基金项目:材料科学与工程山西省重点扶持学科建设项目(201608);

* 通讯作者简介:雷雁洲(1989—),女,讲师,硕士研究生,研究方向为聚合物基功能复合材料。E-mail:leiyanzhou@126.com.

示扫描量热法(DSC)降温曲线。

表 1 MWNT/PP 复合材料的组成
Table 1 Ingredient of MWNT/PP composites

样品	质量分数	
	PP	MWNT
PP	100	0
MWNT-1/PP	99	1
MWNT-3/PP	97	3
MWNT-5/PP	95	5

2 结果与讨论

2.1 晶型分析

采用 XRD 对纯 PP 及 MWNT/PP 复合材料的晶型进行表征,从图 1 可以看出,纯 PP 在 $2\theta=14.04^\circ$ 、 16.84° 、 18.52° 和 21.72° 处出现了 PP α 晶型(110)晶面、(040)晶面、(130)晶面和(111)晶面,在 $2\theta=16.04^\circ$ 出现了 PP β 晶型(300)晶面^[10,11],说明纯 PP 中同时存在 α 晶型和 β 晶型。MWNT/PP 复合材料在 $2\theta=16.04^\circ$ 处的 β 晶型特征衍射峰消失,其余衍射峰均与纯 PP 一致,MWNT 促使了 PP 中 α 晶型的生成,有从亚稳态晶型向稳态晶型转变的趋势,表明 MWNT 的加入使 PP 的结晶过程加快。

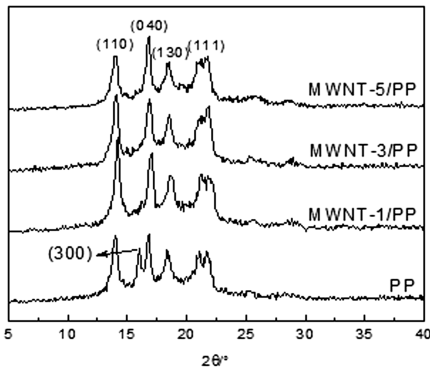


图 1 PP 及 MWNT/PP 复合材料的 XRD 谱图
Figure 1 XRD patterns of PP and MWNT/PP composites

2.2 非等温结晶动力学行为

图 2 为不同 MWNT 质量分数 MWNT/PP 复合材料的 DSC 非等温结晶曲线,降温速率分别为 2.5、5.0、10.0 和 20.0℃/min。曲线表明,随着降温速率提高,MWNT/PP 复合材料的结晶峰变宽,结晶温度向低温方向移动,可降温速率的增大,增加了结晶过程中的过冷程度。同时,在较低温度下聚合物分子链活动能力较弱,排列进入晶格的难度增加,导致结晶峰变宽。另外,在相同的降温速率下,随着 MWNT 质量分数的增加,MWNT/PP 复合材料的结晶温度向高温方向移动,这是由于在结晶过程中,晶体的生长需要较高的温度,而晶核的形成需要较低的温度,MWNT 在 PP 基体中易于吸附成核,起到了异相成核的作用,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。

2.3 非等温结晶动力学参数确定

不同降温速率下的相对结晶度可由 DSC 曲线求得。随着温度变化的相对结晶度 $C(T)$ 定义为:

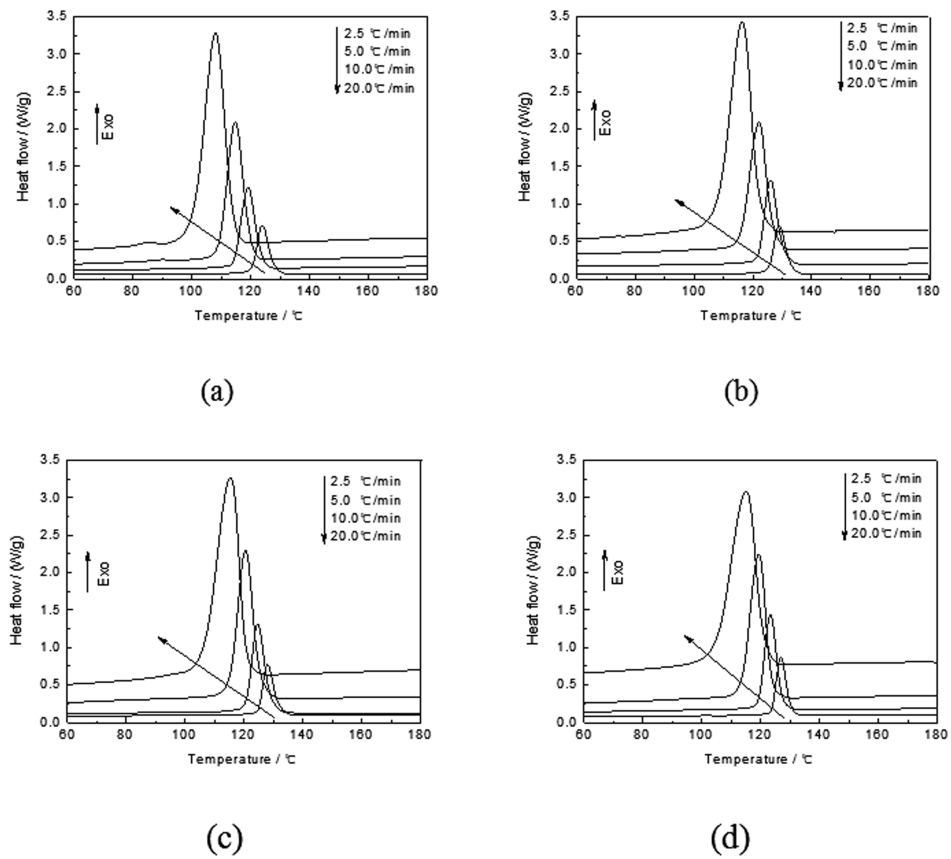


图 2 PP 及 MWNT/PP 复合材料不同降温速率的 DSC 曲线
(a)PP;(b) MWNT 质量分数 1%;(c) MWNT 质量分数 3%;(d) MWNT 质量分数 5%

Figure 2 DSC curves of PP and MWNT/PP composites at different cooling rate
(a)PP;(b) 1% mass fraction of MWNT;(c) 3% mass fraction of MWNT;(d) 5% mass fraction of MWNT

$$C(T) = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c/dT)dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c/dT)dT} \tag{1}$$

式中： T_0 为开始结晶温度； T 和 T_∞ 表示任意结晶时间 t 和结晶结束时的温度； H_c 为热焓； dH_c/dT 为热流。

研究聚合物材料的非等温结晶动力学参数，常采用 Ozawa 法^[12]、修正 Avrami 方程方程的 Jeziorny 法^[13] 和 Mo 法^[9] 等方法。采用 Ozawa 法，以纯聚丙烯 $\lg[-\ln(1-C(T))]$ 对 $\lg\phi$ 作图（见图 3， ϕ 为降温速率），二者线性关系较差，斜率不为常数，这可能是由于同一温度、不同降温速率对应的为结晶初期和后期，差别较大，故在 MWNT/PP 复合材料这一体系中 Ozawa 法难以反映实际结晶动力学过程。

在非等温结晶条件下，对于同一体系，在冷却速率为 ϕ 时，结晶时间 t 和温度 T 的关系为^[13]：

$$t = \frac{T_0 - T}{\phi} \tag{2}$$

随时间变化的相对结晶度 $C(t)$ 定义为：

$$C(t) = \frac{\int_{t_0}^t (dH_c/dt)dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} (dH_c/dt)dt} \tag{3}$$

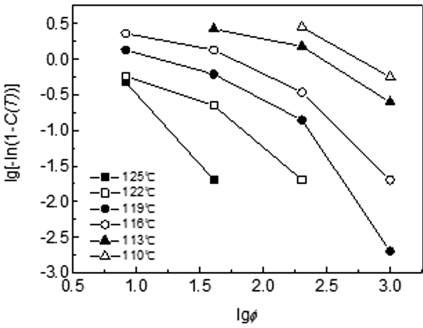


图 3 PP 在不同温度下的 $\lg[-\ln(1-C(T))]$ 与 $\lg\phi$ 关系曲线

Figure 3 Plots of $\lg[-\ln(1-C(T))]$ versus $\ln\phi$ of PP at different temperature

由公式(2)、(3)得到不同 MWNT 质量分数的复合材料相对结晶度 $C(t)$ 与 t 的关系,见图 4。从图中可以看出,MWNT 的加入使 PP 结晶过程所需时间时间缩短,且结晶所需时间值随着 MWNT 质量分数的增加逐渐减小,说明 MWNT 具有异相成核的作用,能显著加快 PP 的结晶速率。

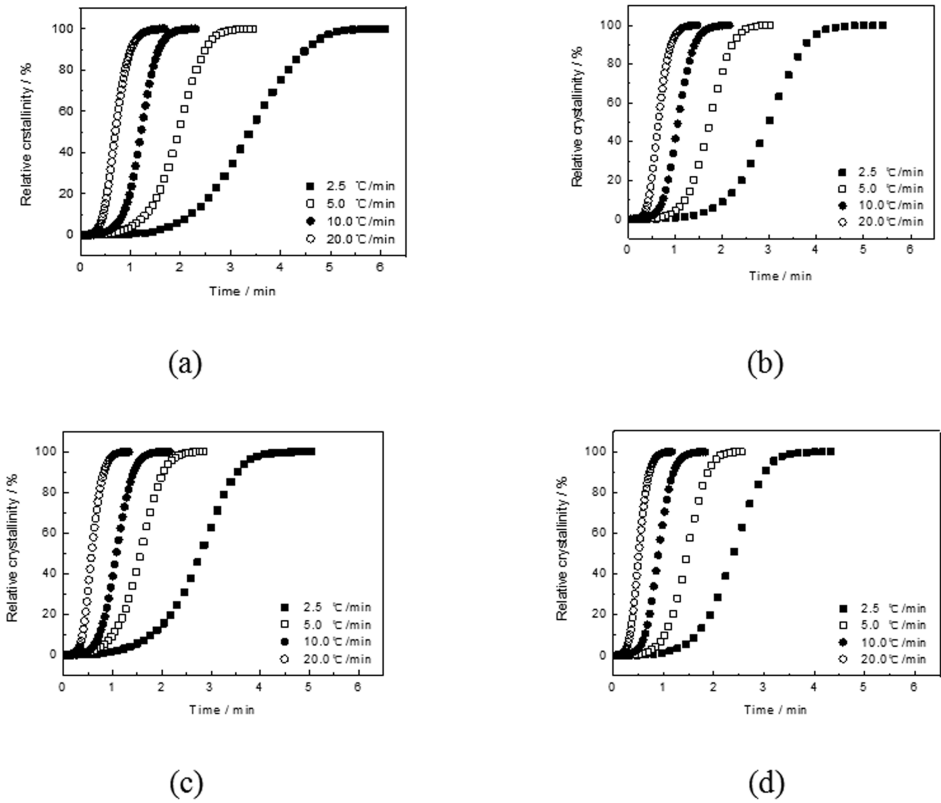


图 4 PP 及 MWNT/PP 复合材料在不同冷却速率下相对结晶度与时间关系曲线

(a)PP;(b) MWNT 质量分数 1%;(c) MWNT 质量分数 3%;(d) MWNT 质量分数 5%

Figure 4 Relative crystallinity versus time at different cooling rates for PP and MWNT/PP composites

(a)PP;(b) 1% mass fraction of MWNT;(c) 3% mass fraction of MWNT;(d) 5% mass fraction of MWNT

Mo 等^[9]把 Ozawa 方程和 Avrami 方程联合起来,用以处理非等温结晶过程,在一定的结晶度下 ϕ 与 t 满足以下关系:

$$\ln Z + n \ln t = \ln K(T) - m \ln \phi \tag{4}$$

整理得到：

$$\ln\phi = \ln F(T) - a\ln t$$

(5)

式中, $F(T)$ 表示在单位结晶时间内达到某一结晶度时所需的降温速率, 可以作为表征聚合物结晶快慢的参数; Z 为结晶速率常数(包含晶核形成和晶体生长); $K(T)$ 是温度函数, 与成核方式、成核速率、晶核速率等因素有关; $a=n/m$, n 是等温结晶过程的 Avrami 指数, m 是非等温结晶过程的 Ozawa 指数, 可用来表示结晶成核和晶体生长的方式。图 5 是 PP 及 MWNT/PP 复合材料的 $\ln t - \ln\phi$ 曲线, 可以看出 $\ln\phi$ 与 $\ln t$ 有较好的线性关系, 表明用 Mo 法处理聚合物非等温结晶过程是可行的, 由截距和斜率得到 $F(T)$ 和 a , 见表 2。结果表明, 对所有样品, 随着结晶度的增加, $F(T)$ 增加, 说明单位时间内达到该结晶度所需的降温速率增大。而在一定的结晶度时, MWNT/PP 复合材料的 $F(T)$ 均小于纯 PP 的 $F(T)$, 说明 MWNT 的加入起到了异相成核的作用, 加快了聚丙烯的结晶过程, 并且 $F(T)$ 随 MWNT 质量分数的增大而减小, 说明 MWNT 质量分数越大, PP 结晶速率越快。与 XRD 测试结果中晶型的变化互相印证。

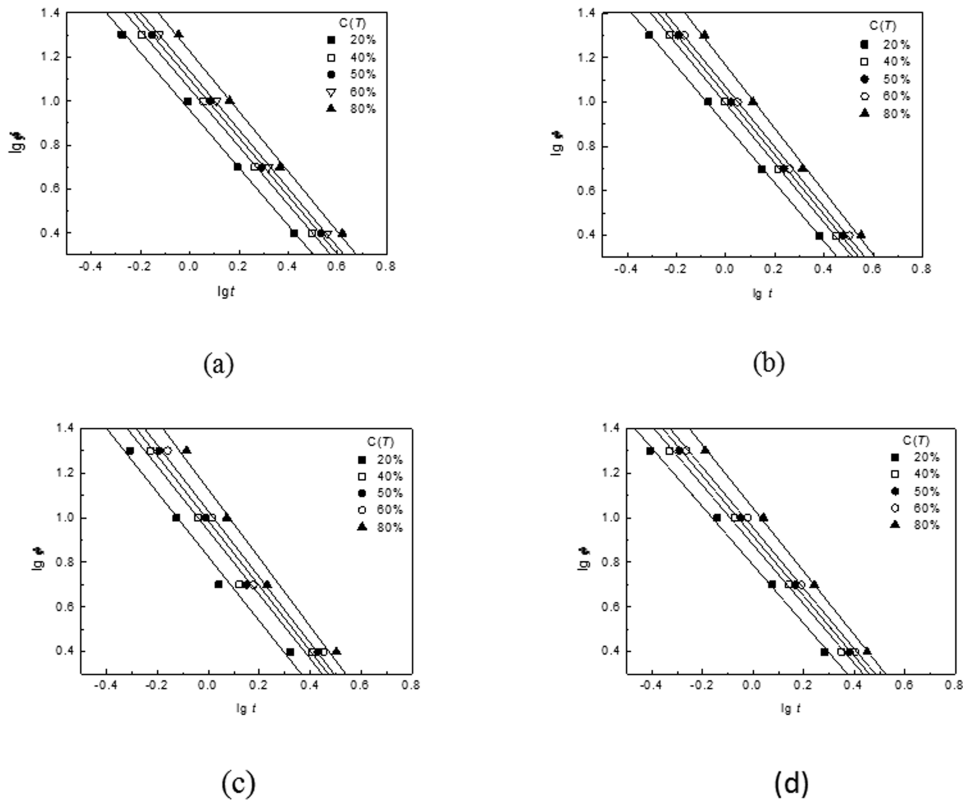


图 5 PP 及 MWNT/PP 复合材料不同相对结晶度的 $\lg\phi$ 与 $\lg t$ 关系曲线
(a) PP; (b) MWNT 质量分数 1%; (c) MWNT 质量分数 3%; (d) MWNT 质量分数 5%
Figure 5 Plots of $\lg\phi$ versus $\lg t$ for PP and MWNT/PP composites with different relative crystallinity
(a) PP; (b) 1% mass fraction of MWNT; (c) 3% mass fraction of MWNT; (d) 5% mass fraction of MWNT

对非等温结晶过程, 除了研究其非等温结晶动力学参数外, 研究其结晶活化能同样有着重要意义。由于结晶温度随着冷却速率变化而变化, 可用 Kissinger 方程求非等温结晶过程的结晶活化能^[14]：

$$\frac{d\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{\Delta E}{R}$$

(6)

式中, ϕ 表示降温速率, T_p 表示结晶峰最大值所对应的结晶温度, R 是气体常数, ΔE 是结晶活化能,

表示结晶过程聚合物链段排列的难易程度。由公式(6)计算得到的 PP 及 MWNT/PP 复合材料的 ΔE 列于表 2, 可以看到, MWNT/PP 复合材料的 ΔE 均大于纯 PP, 且随着 MWNT 质量分数的提高, ΔE 依次增大, 表明 MWNT 在 PP 基体中阻碍了分子链的运动, 使其排列进入晶格所需的能量增加。此结果与之前的文献报道一致^[15]。

表 2 由 Mo 法得到的纯 PP 和 MWNT/PP 复合材料的非等温结晶动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of non-isothermal crystallization for pure PP and MWNT/PP composites by Mo method

样品	C(T)/%	F(T)	a	$\Delta E/(kJ/mol)$
PP	20	9.07	1.31	185.03
	40	11.36	1.31	
	50	12.55	1.33	
	60	13.65	1.33	
	80	16.79	1.36	
MWNT/PP-1	20	8.01	1.25	210.73
	40	10.02	1.25	
	50	10.94	1.26	
	60	11.95	1.28	
	80	14.36	1.31	
MWNT/PP-3	20	6.67	1.44	220.93
	40	8.73	1.44	
	50	9.66	1.46	
	60	10.66	1.48	
	80	13.33	1.53	
MWNT/PP-5	20	5.10	1.31	229.44
	40	7.56	1.33	
	50	8.28	1.35	
	60	8.99	1.36	
	80	11.00	1.42	

3 结 论

(1)分散于聚丙烯(PP)基体中的多壁碳纳米管(MWNT)促使了 PP 中 α 晶型的生成,并可起到异相成核的作用,提高 PP 结晶速率和结晶温度;

(2)用 Mo 法可以较好地拟合多壁碳纳米管/聚丙烯(MWNT/PP)复合材料的非等温结晶动力学, MWNT 使 PP 在单位时间内达到一定结晶度所需的降温速率减小;

(3)MWNT 使 PP 的结晶活化能增大。

参 考 文 献:

[1] 郑净植, 周兴平, 解孝林. 复合材料学报, 2013, 30(2):18~23.
[2] Salah H B H, Daly H B, Perrin F, et al. Sci Eng Compos Mater, 2015, 18(3):173~179.
[3] Fang J, Lang M, Ye X, et al. Sci Eng Compos Mater, 2016, 23(5):505~510.
[4] 杨瑞成, 吴量, 牛绍蕊, 等. 复合材料学报, 2010, 27(6):70~75.
[5] 魏志勇, 张万喜, 陈广义, 等. 高校化学工程学报, 2010, 24(5):865~870.

- [6] Bhirde A A, Sousa A A, Patel V, et al. Nanomedicine, 2016, 4(7):763~772.
- [7] 李明轩, 彭雄厚, 邹华维, 等. 复合材料学报, 2012, 29(4):10~16.
- [8] 殷敬华, 莫志深. 现代高分子物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2001, 101~125.
- [9] 莫志深. 高分子学报, 2008, 1(7):656~661.
- [10] 窦强, 王斌. 功能高分子学报, 2001, 14(3):338~340.
- [11] 付一政, 安峰, 曲静波, 等. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2):185~188.
- [12] Ozawa T. Polymer, 1971, 12(3):150~158.
- [13] Jeziorny A, Jeziorny A. Polymer, 1978, 19(10):1142~1144.
- [14] Kissinger H E. J Res Nat Bur Stand, 1956, 57(4):217~221.
- [15] Chen Y, Yao X, Gu Q, et al. J Polym Eng, 2015, 33(2):15~23.

Crystallographic Form and Non-isothermal Crystallization Kinetics of Multiwalled Carbon Nanotube/Polypropylene Composites

LEI Yan-zhou*, LI Biao, LÜ Qin-niu, WANG Shao-wei, LI Zhen-zhong

(Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: Multiwalled carbon nanotube/polypropylene (MWNT/PP) composites were prepared by melt blending. The crystallographic form and non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene (PP) and MWNT/PP composites were investigated by X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC). Mo equation was used to indicate the kinetics of non-isothermal crystallization of PP and MWNT/PP composites. The results show that, the addition of multiwalled carbon nanotube (MWNT) leads to the transition of PP from β crystallographic form to α crystallographic form. MWNT has an obvious nucleating effect on the crystallization of PP, increasing crystallization temperature and crystallization rate. On the contrary, the activation energies of MWNT/PP composites are higher than that of pure PP. MWNT can decrease the cooling rates of PP needed to reach relative crystallinities in a unite time.

Key words: Melt blending; Multiwalled carbon nanotube; Polypropylene; Crystallographic form; Non-isothermal crystallization kinetics