

CNTs/PPG/PP 复合材料的非等温结晶行为

卢月美¹ 杨孟进¹ 王世伟² 施企明¹ 刘建仁³

(1.福州大学机械工程及自动化学院,福州 350108;2.国光电器股份有限公司,广州 510800;
3.福建省机械科学研究院,福州 350005)

摘 要 采用差示扫描量热法(DSC)研究了碳纳米管(CNTs)加入量和降温速率对 CNTs/接枝马来酸酐聚丙烯(PPG)/聚丙烯(PP)复合材料(CNTs/PPG/PP)的非等温结晶过程的影响,并采用 Jeziorny 法对 DSC 结果进行动力学分析。结果表明:当降温速率为 20℃/min 时,加入 CNTs 可提高复合材料的结晶温度,当 CNTs 加入量为 1.0%(wt,质量分数)条件下,复合材料的结晶峰温度为 117.6℃,比未加 CNTs 时提高了 2.0℃,CNTs 的加入同时还使得复合材料结晶度增大,结晶速率加快,且均随着 CNTs 加入量的增加而增大;CNTs 起到了异相形核作用,改变了 PP 基的形核方式和晶体长大方式;降温速率的增大使得复合材料将在更低的温度下结晶,结晶度增大。

关键词 碳纳米管,马来酸酐接枝聚丙烯,聚丙烯,非等温结晶

Non-isothermal crystallization behavior of CNTs/PPG/PP composite

Lu Yuemei¹ Yang Mengjin¹ Wang Shiwei² Shi Qiming¹ Liu Jianren³

(1.School of Mechanical Engineering and Automation,Fuzhou University,Fuzhou 350108;
2.Guoguang Electric Company Limited,Guangzhou 510800;
3.Fujian Academy of Mechanical Sciences,Fuzhou 350005)

Abstract The effects of the amount of carbon nanotubes (CNTs) and the cooling rate on the non-isothermal crystallization process of carbon nanotubes/maleic anhydride-grafted polypropylene/polypropylene composites (CNTs/PPG/PP) were studied by differential scanning calorimetric (DSC). And the dynamic analysis of DSC results was researched by using Jeziorny method. The results showed that CNTs could improve the crystallization temperature of composite when the cooling rate was 20℃/min and when CNTs content was 1.0% (wt, mass fraction), the crystallization peak temperature of composite reached 117.6℃, which was 2.0℃ higher than that without CNTs. Besides, the addition of CNTs made the crystallinity and crystallization rate of composite increase, and with increasing the amount of CNTs. CNTs played a role of heterogeneous nucleation, which changed the nucleation and growth mode of PP. With the increasing of cooling rate, the composites crystallized at lower temperature and the crystallinity increased.

Key words carbon nanotube, maleic anhydride-grafted polypropylene, polypropylene, non-isothermal crystallization

五大通用塑料之一的聚丙烯(PP)以其良好的力学性能、化学性能以及成型加工性能在包装材料、汽车材料和建筑材料等领域具有广泛的应用。但 PP 低温易脆、韧性不好和易老化的缺点限制了其在某些领域的应用。复合材料的研究为 PP 性能的提高提供了一种有效的方法。碳纳米管(CNTs)是最富特征的一维纳米材料,其弹性模量可达 1TPa 以上,强度可达钢的 100 倍,密度仅为钢的 1/7~1/6^[1],被广泛用于复合材料研究。已有研究表明,

CNTs 可以作为增强相提高 PP 基复合材料的强度^[2]、热稳定性^[3]和摩擦性能^[4-5]等。然而,CNTs 的加入也必定会对复合材料的结晶性能产生影响。

本研究将 CNTs 作为增强相应用于 PP 复合材料,为改善 CNTs 的分散性和与 PP 基体的界面相容性,对 CNTs 进行了混酸处理^[6-8]以及加入少量相容剂^[9-10](马来酸酐接枝聚丙烯,PPG)处理,从而制备了 CNTs/PPG/PP 三元复合材料。并研究了 CNTs/PPG/PP 复合材料的非等温结晶行为,为

基金项目:福建省自然科学基金资助项目(2016J01731);福州大学科技发展基金项目(2013-XQ-20);福州大学 2016 年省级以上大学创新创业训练计划项目(201610386006)

作者简介:卢月美(1975-),女,副教授,主要从事纳米复合材料的研究。

CNTs/PPG/PP复合材料的性能研究及生产应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP(T30s, 等规指数 $\geq 95.0\%$, 熔融指数为 $3.5\text{g}/10\text{min}$, 软化点 153°C), 福建联合石油化工有限公司; CNTs(直径 $18\sim 43\text{nm}$, 长度 $0.9\sim 3.0\mu\text{m}$), 实验室自制; PPG(MAPPG2100, 接枝率 $\geq 1.0\%$, 熔融指数 $\geq 80\text{g}/10\text{min}$, 软化点 153°C), 上海阳励机电科技有限公司。

1.2 主要设备与仪器

微型双螺杆挤出机(SJZS-10A型)、微型注射机(SZS-15型), 武汉瑞鸣塑料机械制造厂; 差示扫描量热仪(DSC, STA449C型), 德国耐驰仪器制造有限公司。

1.3 样品制备

首先将干燥至恒重的不同质量配合比CNTs[0% (wt, 质量分数, 下同)、 0.2% 、 1.0%]、 7.0% PPG及余量PP机械混匀, 然后采用微型双螺杆挤出机(SJZS-10A型, 武汉瑞鸣塑料机械制造厂)于 185°C 进一步熔融共混后挤出, 最后由微型注射机(SZS-15型, 武汉瑞鸣塑料机械制造厂)注射成型制得CNTs/PPG/PP复合材料试样, 注射筒温度为 220°C , 模具温度为 40°C , 注射压力1为 0.56MPa , 注射压力2为 0.31MPa , 合模时间为 25s 。

1.4 非等温结晶测试

氮气气氛中, 先将约 5mg 试样从室温以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 快速升高至 200°C , 然后在 200°C 保温 10min , 以去除热历史的影响; 之后分别以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 不同降温速率冷却至室温, 得到不同降温速率下非等温结晶曲线。

2 结果与讨论

2.1 CNTs加入量对复合材料结晶峰温度和结晶度的影响

结晶过程中, 任意结晶温度下的相对结晶度 $X(T)$ 可由DSC曲线按式(1)计算得到。

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

式中, H_c 为复合材料的结晶焓, J/mol ; T_0 为初始结晶温度, $^\circ\text{C}$; T_∞ 为结晶完成时的温度, $^\circ\text{C}$; T 为结晶温度, $^\circ\text{C}$ 。

利用公式(2)进行时温转换便可得到某时刻对应的结晶度 $X(t)$ 。

$$t = (T_0 - T)/\phi \quad (2)$$

式中, ϕ 为降温速率, $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

$20^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷却速率条件下, CNTs/PPG/PP的DSC谱图见图1。从图可以看出, CNTs的加入使CNTs/PPG/PP的结晶峰温度向高温方向偏移, 且随着CNTs用量增多, 偏移量增大; CNTs用量为 0.2% 的CNTs/PPG/PP和CNTs用量为 1.0% 的CNTs/PPG/PP的结晶峰温度分别为 116.3°C 和 117.6°C , 比PPG/PP复合材料的结晶峰温度(115.6°C)分别提高了 0.7°C 和 2.0°C 。

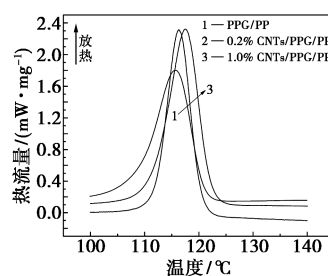


图1 CNTs/PPG/PP的DSC谱图

时间对CNTs/PPG/PP相对结晶度的影响见图2。从图可以看出, 当结晶时间相同时, CNTs/PPG/PP的结晶度大于PPG/PP复合材料, 且随着CNTs用量的增加, CNTs/PPG/PP复合材料的结晶度变大。

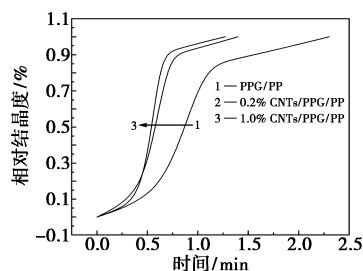


图2 时间对CNTs/PPG/PP相对结晶度的影响

2.2 CNTs/PPG/PP的非等温结晶动力学分析

采用Jeziorny法对非等温结晶过程进行拟合。Jeziorny法是对Avrami法进行修正改进后的方法, Avrami方程见式(3)。

$$1 - X(t) = \exp(-Z_t \cdot t^n) \quad (3)$$

式中, t 为结晶时间, s ; $X(t)$ 为 t 时刻的相对结晶度, $\%$; n 为结晶指数; Z_t 为结晶速率常数。

对Avrami方程取两次对数得出方程见式(4)。

$$\ln\{-\ln[1 - X(t)]\} = n \ln t + \ln Z_t \quad (4)$$

作图 $\ln\{-\ln[1 - X(t)]\} - \ln t$, 得到斜率为 n , 截距为 $\ln Z_t$, 利用式(5)对降温速率进行Jeziorny法

校正^[11],进而对结晶过程进行表征。

$$\ln Z_c = \ln Z_i / \phi \quad (5)$$

式中, ϕ 为降温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

复合材料的非等温结晶参数见表 1。从表 1 可知,采用 Avrami 方程处理得到的非等温结晶动力学数据能在一定的温度范围内呈现良好的线性关系,表明在一定的温度范围内 Avrami 方程可用于描述 CNTs/PPG/PP 的非等温结晶行为,相关研究者也利用等温结晶指数来间接表征非等温结晶过程^[12-14],PPG/PP 的 n 值在 2~3 之间,相同条件下, CNTs/PPG/PP 的 n 值在 1~2 之间,均小于 PPG/PP,且均不为整数,说明 CNTs 的加入改变了 PPG/PP 的形核方式和晶体的长大方式,但具体机理较为复杂,主要是 CNTs 的异相形核作用所致^[15];修正结晶速率常数(Z_c)反应了结晶速率的快慢,它的值越大,说明结晶的速率越快, CNTs 用量为 0.2% 制得的 CNTs/PPG/PP 和 CNTs 用量为 1.0% 制得的 CNTs/PPG/PP 的 Z_c 值比 PPG/PP 分别提高了 42.9% 和 85.7%,说明 CNTs 的加入提高了复合材料的结晶速率,这是 CNTs 加入增加了形核率所致。

表 1 复合材料的非等温结晶参数

样品	降温速率/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	结晶 指数	修正结晶 速率常数
PPG/PP	20	2.42	1.4×10^{-5}
CNTs 用量 0.2% 的 CNTs/PPG/PP	20	1.90	2.0×10^{-5}
CNTs 用量 1.0% 的 CNTs/PPG/PP	20	1.79	2.6×10^{-5}

CNTs 在基体中主要产生两种效应:一是形核效应;二是约束效应^[12]。纳米级的 CNTs 加入到 PP 基体中,细小弥散的 CNTs 充当了 PP 的晶核,起到了异质形核的作用。同时, CNTs 对 PP 分子链的运动具有阻碍作用,会抑制 PP 的生长。在本研究添加量范围内以及 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷却速率条件下, CNTs 的形核作用大于对分子链的阻碍作用,促进了 PP 的结晶。

2.3 降温速率对 CNTs/PPG/PP 结晶行为的影响

不同降温速率条件下 CNTs/PPG/PP 的 DSC 谱图见图 3。从图可以看出,随着降温速率的增大, CNTs/PPG/PP 的结晶曲线向低温方向移动,即 CNTs/PPG/PP 将在更低的温度下结晶,在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温速率条件下, CNTs 用量为 1.0% 的 CNTs/PPG/PP 的结晶峰温度分别为 117.6°C 和 118.2°C ,比降温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时

(120.3°C)分别减小了 2.2% 和 1.7%。这是由于聚合物分子链的运动跟不上温度变化的节奏,结晶过程受阻,需要在更大的过冷度下结晶^[16]。

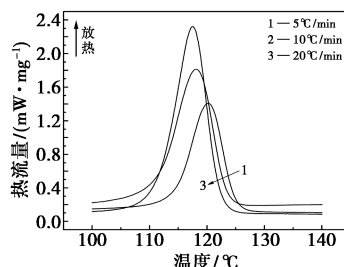


图 3 不同降温速率条件下 CNTs/PPG/PP 的 DSC 谱图

不同降温速率条件下,时间对 CNTs 用量为 1.0% 的 CNTs/PPG/PP 相对结晶度的影响见图 4。从图可以看出,随着时间的增加, CNTs 用量为 1.0% 的 CNTs/PPG/PP 的相对结晶度呈快速增大的态势,且达到相同结晶度时,降温速率越大,复合材料所用时间越短。这可能是由于降温速率过快,复合材料快速形核,并且分子链运动能力下降,做短程运动,使得结晶度提高。

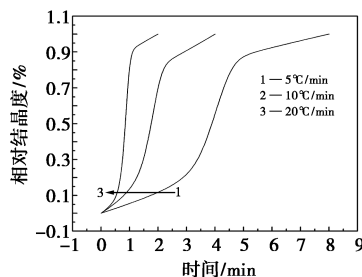


图 4 时间对 CNTs 用量为 1.0% 的 CNTs/PPG/PP 相对结晶度的影响

CNTs 用量为 1.0%, CNTs/PPG/PP 不同降温速率的拟合相关参数见表 2。从表 2 可以看出,当 CNTs 加入量一定时,随着降温速率的增大,结晶指数都在 1~2 之间变化,表明降温速率的改变并不会改变复合材料的形核和长大方式。修正结晶速率常数随降温速率的增加而呈减小态势,说明降温速率的提高使 CNTs/PPG/PP 结晶速率降低,这是 CNTs 对分子链的阻碍作用以及低温分子链活动能力下降共同作用的结果,这可能会导致 CNTs/PPG/PP 的晶格完善程度变差,从而影响其力学性能。

表 2 CNTs/PPG/PP 不同降温速率的拟合相关参数

降温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	结晶指数	修正结晶速率常数
5	1.78	5.4×10^{-5}
10	1.71	3.5×10^{-5}
20	1.79	2.6×10^{-5}

3 结论

CNTs 可促进 PP 的结晶。20℃/min 降温速率条件下,随着 CNTs 用量的增加,CNTs/PPG/PP 复合材料结晶温度升高,结晶度增大,当 CNTs 用量为 1.0% 制得的 CNTs/PPG/PP 复合材料的结晶峰温度达到 117.6℃。不同 CNTs 用量的 CNTs/PPG/PP 复合材料的 Avrami 拟合表明,CNTs 的加入改变了 PP 基复合材料的形核方式和晶体的生长方式,CNTs 起到了异质形核作用,使得复合材料的结晶速率提高。当 CNTs 加入量一定时,随着降温速率的增大,复合材料将在更低的温度下结晶,结晶度增大,结晶速率降低。

参考文献

- [1] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes [J]. *Science*, 1997, 277(5334): 1971-1975.
- [2] Kotsilkova R, Ivanov E, Krusteva E, et al. Isotactic polypropylene composites reinforced with multiwall carbon nanotubes, part 2: thermal and mechanical properties related to the structure [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 115(6): 3576-3585.
- [3] 周团员, 梁基照. 多壁碳纳米管含量对 PP/多壁碳纳米管复合材料热稳定性和结晶的影响 [J]. *塑料工业*, 2015, 43(11): 81-84.
- [4] Gandhi R A, Palanikumar K, Ragunath B K, et al. Role of carbon nanotubes (CNTs) in improving wear properties of polypropylene (PP) in dry sliding condition [J]. *Materials & Design*, 2013, 48(2): 52-57.
- [5] 卢月美, 王世伟. 不同工况下碳纳米管/聚丙烯复合材料摩擦性能研究 [J]. *塑料工业*, 2016, 44(1): 85-89.
- [6] 朱书奎, 栗学俐. 过氧化氢氧化法制备羧基化碳纳米管的研究 [J]. *分析科学学报*, 2012, 28(6): 775-779.
- [7] Rosca I D, Watari F, Uo M, et al. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid [J]. *Carbon*, 2005, 43(15): 3124-3131.
- [8] Gómez S, Rendtorff N M, Aglietti E F, et al. Surface modification of multiwall carbon nanotubes by sulfonitric treatment [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 379: 264-269.
- [9] Chen X H, Hu J, Zhou L P, et al. Preparation and crystallization of carbon nanotube/maleic anhydride-grafted polypropylene composites [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2008, 24(2): 279-284.
- [10] Zhu Y L, Liang C S, Bo Y, et al. Compatibilization of polypropylene/recycled polyethylene terephthalate blends with maleic anhydride grafted polypropylene in the presence of diallyl phthalate [J]. *Journal of Polymer Research*, 2015, 22(3): 35-46.
- [11] 贾晓川, 李东泽, 石坚. PP/CNTs 复合材料的非等温结晶动力学 [J]. *塑料工业*, 2013, 41(9): 76-80.
- [12] 李宏伟, 高绪珊, 童俨. 聚丙烯/多壁碳纳米管复合材料的结晶行为 [J]. *中国塑料*, 2005, 19(4): 23-28.
- [13] 陈延明, 贾鹏月. 原位聚合制备 PTT/纳米 ZnO 复合材料及结晶性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2016, 44(7): 123-126.
- [14] 李明轩, 彭雄厚, 刘鹏波, 等. 多壁碳纳米管/聚丙烯复合材料的结晶行为 [J]. *复合材料学报*, 2012, 29(4): 10-16.
- [15] Li Z S, Chen M J, Ma W H. Polypropylene/hydroxyl-multiwall carbon nanotubes composites: crystallization behavior, mechanical properties, and foaming performance [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(9): 4566-4579.
- [16] Fan Q C, Duan F H, Guo H B. Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene and hyperbranched polyester blends [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 23(2): 441-445.

收稿日期: 2017-02-27

修稿日期: 2018-03-14

—————
(上接第 143 页)

- [2] Fan J, Li A M, Yang W B, et al. Adsorption of water-soluble dye X-BR onto styrene and acrylic ester resin [J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 51(3): 338-344.
- [3] Li A M, Zhang Q X, Zhang G C, et al. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent [J]. *Chemosphere*, 2002, 47(9): 981-989.
- [4] Chen Z B, Kang L, Di D L, et al. Chloromethylation research of LX-1180 macroporous adsorption resin in ultrasonic environment [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 233/234/235: 2893-2897.
- [5] Liao W W, Gao S Q, Xie X L, et al. Macroporous crosslinked hydrophobic/hydrophilic polystyrene/polyamide interpenetrating polymer network: synthesis, characterization, and adsorption behaviors for quercetin from aqueous solution [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118: 3643-3648.
- [6] Zhang W, Du Q, Pan B, et al. Adsorption equilibrium and heat of phenol onto aminated polymeric resins from aqueous solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 346(1-3): 34-38.
- [7] 董方. 大孔吸附树脂 D101 的氯甲基化及功能化改性研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2011.
- [8] 张晓晓, 魏荣卿, 刘晓宁, 等. 氯乙酰化聚苯乙烯树脂的胺基化反应 [J]. *化工进展*, 2008, 27(5): 715-719.
- [9] 杨其文, 雷燕, 杨季冬. 胺化超高交联吸附树脂对芳香酚吸附性能研究 [J]. *重庆三峡学院学报*, 2014(3): 91-93.
- [10] 孟启, 夏丰敏, 倪梦姝, 等. 席夫碱型聚苯乙烯多胺树脂的合成及性能研究 [J]. *离子交换与吸附*, 2016, 32(4): 333-339.
- [11] Bayer E, Liu X N, Tallarek U, et al. Polystyrene-immobilized poly(ethylene imine) chains a new class of graft copolymers [J]. *Polym Bull*, 1996, 37: 565-572.
- [12] 王强. 氯乙酰化聚苯乙烯载体的合成及其应用的研究 [D]. 南京: 南京工业大学, 2005.

收稿日期: 2017-03-30