

木粉/聚丙烯复合材料的非等温结晶动力学分析

黄浪,王海刚,王清文

(东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室,哈尔滨 150040)

[摘要] 通过共混造粒热压方法制备聚丙烯(PP)基木塑复合材料(WPC),用差示扫描量热法研究其非等温结晶行为,分别用Jeziorny法和Mo法对所得的数据进行处理分析。结果表明:Jeziorny法和Mo法能较理想地处理PP基WPC的非等温结晶过程,复合材料中木粉的加入缩短了结晶时间,提高了PP的结晶温度,降低了结晶速率。

[关键词] PP;WPC;非等温结晶;结晶动力学

[中图分类号] TQ325.1⁺4 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)04-0021-04

1 前言

聚丙烯(PP)具有良好的物理力学性能,价格低廉,用途广泛,但也存在一些缺陷。因此,人们通过多种方法(如填充、共混、增强改性等)来优化PP性能,以满足各种产品需要。生产木塑复合材料(WPC)是PP近年来一个新的应用方向^[1]。作为一种二元结晶/非晶共混材料,WPC很多外在的性能表现在很大程度上依赖加工制备过程中的结晶行为。因此,研究其结晶行为对调控和优化材料性能有重要的理论价值和应用指导意义。考虑到WPC在实际加工过程中是在非等温条件下进行的,因此研究其非等温结晶及其动力学更具有实际意义。本文研究了不同冷却速率下WPC的结晶行为,并引用两种动力学模型对其非等温结晶过程进行了分析,以了解WPC非等温结晶的特点,为其加工应用提供一定的理论依据。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

PP T30S,熔体流动速率为2.5 g/10 min,大庆石

化公司;杨木粉,80~100目,含水率为3%;马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP),接枝率为1%(质量分数),熔体流动速率 ≥ 80 g/10 min,上海日之升新技术发展有限公司;石蜡,市售。SL-6塑料压力成型机,自制;SHR-10A型高速混合机,张家港市通沙塑料机械有限公司;差示扫描量热仪(DSC) Pyris Diamond DSC,美国PerkinEimer股份有限公司。

2.2 复合材料制备

将PP、木粉、MAPP、润滑剂石蜡按70:30:4:1的质量比例加入高速混合机中混合10 min,用双螺杆挤出机挤出造粒后热压成型,热压温度为448 K,压力为3.5 MPa。

2.3 DSC测量

采用美国PerkinEimer股份有限公司的Pyris Diamond DSC对复合材料进行非等温结晶动力学参数测定,气氛为氮气,样品重8 mg左右。每种样品测5个试样,先将样品快速升温到473 K,恒温3 min以消除热历史,然后5个试样分别以5 K/min、10 K/min、15 K/min、20 K/min、25 K/min的降温速率从473 K降温到333 K。

[收稿日期] 2013-12-03

[基金项目] 林业公益性行业科研专项(201204802);中央高校基本科研业务费专项资金(DL11BB37)

[作者简介] 王清文,1961年出生,男,黑龙江拜泉县人,教授,主要从事生物质复合材料、木材改性研究;E-mail:qwqwang@nefu.edu.cn

3 结果与讨论

3.1 结晶速率对PP基WPC复合材料非等温结晶行为的影响

图1为纯PP和WPC不同降温速率的DSC曲线。由图1可知,随着降温速率的增加,纯PP和WPC的最高结晶峰温度均向低温移动,且结晶峰变宽。可见降温速率的增大,导致结晶时过冷度的增加,开始结晶时的温度向低温方向移动。结晶峰变宽是由于在较低温度下分子链活动能力较差,结晶的完善程度差异也较大。纯PP在降温速率从5 K/min到25 K/min的最高结晶峰温度分别为386.78 K、382.45 K、379.67 K、376.97 K、375.42 K。在相同的降温速率下,WPC试样的最高结晶峰温度比纯PP分别提高了8.18 K、8.76 K、9.44 K、10.16 K、10.26 K。这是由于在降温过程中,纯PP结晶时主要以均相成核为主,成核点密度低,开始结晶温度相对较低。当加入木粉后,在相同降温速率下,WPC的最高结晶峰温度比纯PP的高,说明WPC中木粉有一定的异相成核作用,使复合材料中的PP在较高的温度下结晶。

3.2 WPC非等温结晶动力学

目前已有许多文献报道了对高聚物非等温结晶动力学的研究,大多分析方法都是从等温结晶出发,然后根据非等温结晶的特点进行修正,每种方法均有其局限性,如Ozawa法^[2]等。本文采用修正Avrami方程的Jeziorny法^[3]和Mo^[4]法进行分析。

3.2.1 Jeziorny法

Jeziorny法是在等温结晶动力学的基础上进行修正,用来分析非等温结晶动力学过程的一种方法。其实质就是先把聚合物的非等温结晶过程按等温结晶过程来处理,得到Avrami动力学方程,然后对Avrami动力学方程进行修正。用Avrami方程处理结晶过程,有如下关系

$$1-X_t = \exp(-Z_t^n) \quad (1)$$

式(1)中, X_t 是在结晶时间 t 时的相对结晶度; n 是Avrami指数,它反映的是高聚物结晶成核和生长机理; Z_t 是结晶速率常数,与结晶温度有关。

将式(1)两边连续取对数得

$$\ln[-\ln(1-X_t)] = n \ln t + \ln Z_t \quad (2)$$

以 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\ln t$ 作图,利用直线的斜率和截距可求得 n 和 $\ln Z_t$ 。采用Jeziorny法 $\ln Z_c = \ln Z_t / R$ 进行修正,其中 R 为冷却速率, Z_c 为冷却速率校正后的结晶速率常数。

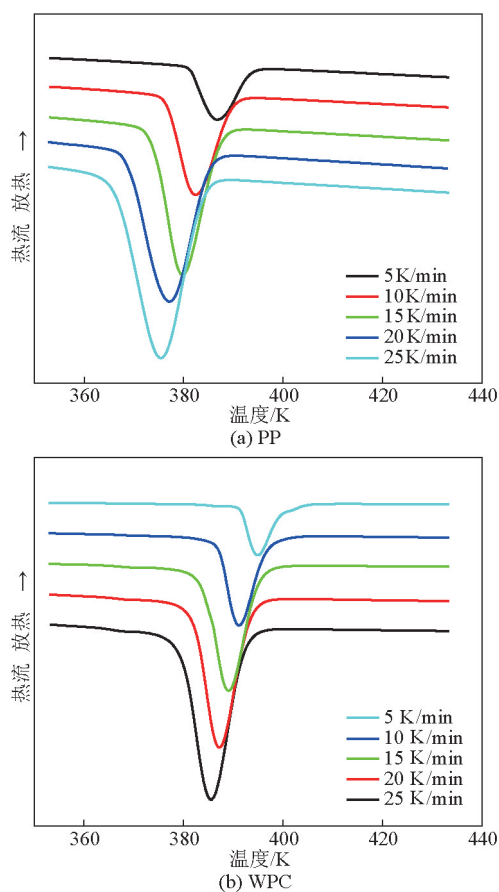


图1 PP和WPC不同降温速率的DSC曲线
Fig.1 Typical DSC thermograms of non-isothermal crystallization for PP and WPC at different cooling rates

采用Jeziorny法,用 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\ln t$ 作图,通常在结晶初期为直线关系,由斜率和截距可获得Avrami指数 n 和结晶速率常数 Z_c 。而在结晶后期,Jeziorny法所得直线常与实验数据发生偏离,这种现象目前常被视为二次结晶,Jeziorny法不适用于此过程。本实验采用相对结晶度在0.1~0.8的区间用 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\ln t$ 作图。如图2所示, $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\ln t$ 有较好的线性关系。表1是计算后得出的非等温结晶动力学参数。根据表1可知,试样Avrami指数 n 在2.55~4.02之间,可见在纯PP和WPC中,PP主要是以三维生长模式生成球状晶体。随着冷却速率的提高,所有样品的结晶速率常数 Z_c 增大,这是因为冷却速率的提高导致过冷度增加,体系从熔融态向结晶态转变加快,从而提高结晶速率。 $t_{1/2}$ 是结晶速率的量度,其值越小结晶速率越快。WPC的 $t_{1/2}$ 大于纯PP的 $t_{1/2}$,说明木粉的加入导致结晶速率下降。此外,从表1中还可看出,相同的

冷却速率下,木粉的加入使得WPC结晶速率常数 Z_c 稍有下降,即结晶速率下降,说明木粉的加入对PP分子长链的运动起到了阻碍作用,使结晶速率变慢。

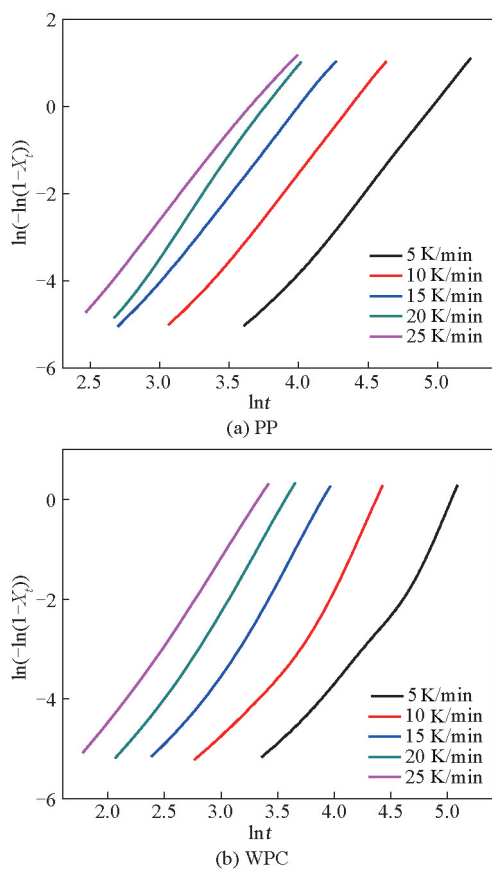


图2 PP与WPC的 $\ln[-\ln(1-X_t)]-\ln t$ 曲线
Fig.2 Curves of $\ln[-\ln(1-X_t)]-\ln t$ for PP and WPC

表1 不同降温速率WPC的非等温结晶动力学参数
Table 1 Non-isothermal crystallization kinetic parameters of WPC at different cooling rates

| 试样 | 降温速率/(K·min ⁻¹) | $t_{1/2}/s$ | n | Z_c |
|-----|-----------------------------|-------------|------|-------|
| PP | 5 | 130.6 | 3.41 | 0.06 |
| | 10 | 73.1 | 3.88 | 0.25 |
| | 15 | 47.1 | 3.97 | 0.41 |
| | 20 | 42.3 | 3.99 | 0.51 |
| | 25 | 35.2 | 4.02 | 0.61 |
| WPC | 5 | 143.6 | 2.55 | 0.03 |
| | 10 | 75.6 | 2.89 | 0.18 |
| | 15 | 51.5 | 3.67 | 0.35 |
| | 20 | 45.3 | 3.71 | 0.46 |
| | 25 | 36.7 | 3.73 | 0.56 |

3.2.2 Mo法

Mo等综合了Avrami方程和Ozawa方程,推导了在某一给定结晶度下的非等温结晶动力学方程。

$$\ln R = \ln F(T) - b \ln t \quad (3)$$

式(3)中, $F(T)=[K(T)/Z_c]^m$,表示单位结晶时间里达到一定的结晶度所需的降温速率; $b=n/m$,为Avrami指数与Ozawa指数之比; R 为降温速率。 $F(T)$ 反映了在单位时间内达到某一结晶度所需要的冷却速率。图3为不同相对结晶度下,PP和WPC的 $\ln R-\ln t$ 曲线, t 为结晶时间。由图3可见, $\ln R$ 与 $\ln t$ 有较好的线性关系,这说明用Mo法处理此非等温过程是可行的,由直线斜率和截距可分别求出 b 和 $F(T)$,结果见表2。

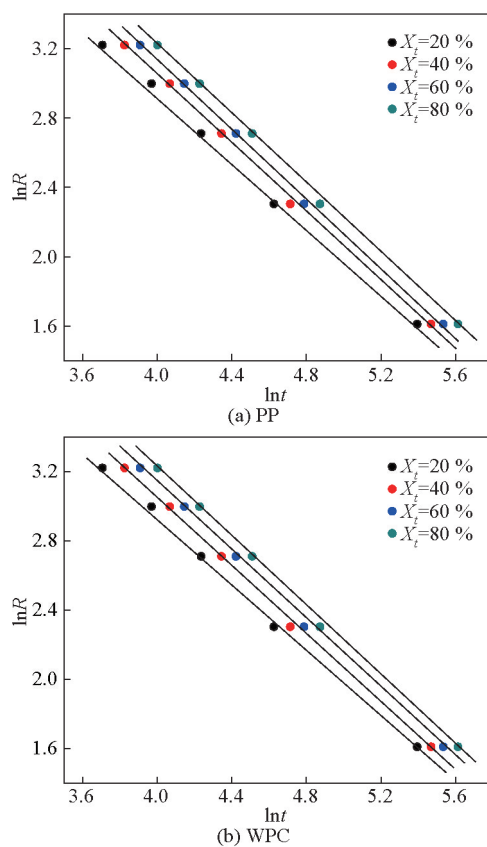


图3 PP和WPC的 $\ln R-\ln t$ 曲线
Fig.3 Curves of $\ln R-\ln t$ for PP and WPC

从表2可看出,每一种样品的 b 值几乎相同,都在1左右, $F(T)$ 随结晶度的增加而增加,在相同时间内对于同一种材料要达到的相对结晶度越大,其所需的冷却速率越大($F(T)$ 值大),即对于同一种材料,在相同时间内结晶,冷却速率越大,该物质所达到的相对结晶度越大,同时可以看出,在相同的降温

速率下, WPC的 $F(T)$ 值比纯PP的大, 说明达到相同结晶度时, PP所需的降温速率小于WPC所需的降温速率, 即PP的结晶速率大于WPC的结晶速率, 这是因为木粉加入基体阻碍了分子链段向晶核的扩散和排列, 结晶速率减慢。与上面分析的结果相吻合。

表2 不同相对结晶度试样的非等温结晶动力学参数
Table 2 Non-isothermal crystallization kinetic parameters at different relative degrees of crystallinity

| 相对结晶度 | PP | | WPC | |
|-------|------|--------|------|--------|
| | b | $F(T)$ | b | $F(T)$ |
| 20 % | 0.88 | 10.19 | 1.04 | 20.44 |
| 40 % | 0.89 | 11.80 | 1.10 | 29.58 |
| 60 % | 0.90 | 13.32 | 1.11 | 34.20 |
| 80 % | 0.92 | 16.03 | 1.12 | 38.09 |

4 结语

1) 随着降温速率的增加, PP、WPC结晶温度范围变宽, 结晶峰值温度降低。

2) Jeziorny法和Mo法可以较好地分析WPC体系的非等温结晶动力学。WPC中木粉能起到一定的异相成核作用, 但对PP结晶的生长机理影响较小, 木粉的加入提高了PP的结晶温度, 但阻碍了晶粒的生长, 降低了结晶速率。

参考文献

- [1] 王清文, 王伟宏. 木塑复合材料与制品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization polymer [J]. Polymer, 1971, 12(3):150-158.
- [3] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19(10):1142-1144.
- [4] 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):656-660.

The non-isothermal crystallization kinetics analysis of polypropylene based wood plastic composite

Huang Lang, Wang Haigang, Wang Qingwen

(Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

[Abstract] The polypropylene (PP) based wood plastic composite (WPC) was prepared by compress method, and the non-isothermal crystallization kinetics of the composite was characterized by differential scanning calorimetry, the Jeziorny method and Mo method were used to analyze the non-isothermal crystallization kinetics and the results showed that both of the methods can work well on the composite, the wood flour can improve the peak temperature of crystallization and decrease the crystallization time of the PP based WPC.

[Key words] PP; WPC; the non-isothermal crystallization; crystallization kinetics