

研究简报

# 聚丙烯/笼型聚硅倍半氧烷的非等温结晶及其动力学研究

许锦华<sup>1</sup> 丁雪佳<sup>1</sup> 徐日炜<sup>1</sup> 张立群<sup>2</sup> 余鼎声<sup>1\*</sup>

(北京化工大学 1. 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室;  
2. 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 采用熔融挤出共混的方法制备了均聚聚丙烯(iPP)/笼型八聚(异丁基)硅倍半氧烷(OIBS)复合材料,并用DSC法研究了此种复合材料的非等温结晶行为,当OIBS质量分数为1%和30%的样品结晶峰温 $T_p$ 高于iPP的 $T_p$ ,而OIBS质量含量为5%和10%样品的 $T_p$ 低于iPP的 $T_p$ 值,OIBS含量对结晶起始温度 $T_0$ 和结晶峰半高宽 $W_{1/2-h}$ 的影响与 $T_p$ 相似。说明适量的OIBS对iPP具有异相成核作用。采用修正Avrami方程的Jeziorny法及莫志深法对数据进行处理并计算出结晶动力学参数。结果表明适量OIBS的加入可提高iPP的结晶速率。

**关键词:** 聚丙烯; 聚硅倍半氧烷; 复合材料; 结晶动力学

**中图分类号:** TQ325.14

聚丙烯是一种量大面广的通用塑料,在日常生活用品、交通、机械、电气等行业中应用广泛。笼型八聚(异丁基)硅倍半氧烷(OIBS)是八异丁基取代的多面体低聚硅倍半氧烷(POSS),是一种新型的有机-无机纳米杂化化合物。它的笼型骨架具有类似 $\text{SiO}_2$ 的性质,所带的异丁基又能使其与很多聚合物很好的相容。目前研究主要集中在带有活性官能团的POSS与某些单体共聚制备复合材料<sup>[1-2]</sup>,全部是烷基取代的POSS在通用塑料方面的研究较少,其结晶动力学的研究至今未见文献报道。

本文采用熔融挤出共混方法将OIBS添加到均聚聚丙烯(iPP)中制备共混材料,并采用修正Avrami方程Jeziorny法<sup>[3]</sup>和莫志深法<sup>[4]</sup>研究了iPP/OIBS复合材料的非等温结晶行为及其动力学。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

粉状聚丙烯(iPP),牌号1300,熔体流动指数1.5 g/10 min,北京燕山石化公司生产;OIBS为美国

Hybrid Plastics公司生产,白色颗粒。

### 1.2 iPP/OIBS复合材料的制备

OIBS(粒径约在0.5 mm左右)分别以质量分数0%,1%,5%,10%,30%的比例与聚丙烯混和均匀,每份试样中均加入0.5%硬脂酸钙,以双螺杆挤出机熔融挤出造粒。样品依次记为iPP0,iPPB1,iPPB5,iPPB10,iPPB30。双螺杆挤出机型号ZSK-25WLE,德国WP公司制造。

### 1.3 DSC的测定

样品在美国Perkin-Elmer公司生产的DSC-2C型差示扫描量热仪上进行测试。在氮气保护下将样品快速升温至210℃,恒温5 min消除热历史,然后按照设定的冷却速率恒速降温至50℃,记录结晶放热曲线。选用的冷却速率 $R$ 为2.5,5,10,15,20℃/min,样品质量为4~6 mg。

## 2 结果与讨论

通过非等温结晶放热峰得到的下列参数可用来分析其非等温结晶过程:结晶峰温 $T_p$ 值;结晶峰的起始温度 $T_0$ ,若体系的 $T_p$ 和 $T_0$ 向高温方向移动,说明过冷度下降,结晶速度提高;结晶峰的半高宽 $W_{1/2-h}$ ,即结晶峰半高度处的峰宽,是通过对结晶峰进行单位质量归一化处理之后确定的,是晶体粒度大小分布的度量, $W_{1/2-h}$ 小则分布窄;半结晶时间

收稿日期: 2004-04-26

基金项目: 教育部科学技术重点项目(03023);中国石油化工股份有限公司资助(X502020)

第一作者: 女,1974年生,硕士生

\*通讯联系人

E-mail: yuds@mail.buct.edu.cn

$t_{1/2}$ , 结晶一半时所需的时间。

从降温结晶曲线(图略)观察到,在相同的降温速率下,iPP/OBS 复合材料的结晶温度发生变化。样品 iPP1 的  $T_p$  高于 iPP0 的  $T_p$ , 样品 iPPB5, iPPB10 的  $T_p$  低于 iPP0 的  $T_p$  值,而样品 iPPB30 的  $T_p$  又高于 iPP0 的  $T_p$ 。结晶峰的起始温度  $T_0$  也呈现类似的变化。试样的  $T_p$  和  $T_0$  值都列于表 1。

相同的降温速率下,复合材料的 DSC 的  $W_{1/2 \cdot h}$  也发生变化。以在  $R = 10$  /min 得到的 DSC 图为例,iPPB1 试样半高宽明显变窄,说明结晶时晶体粒度分布更均一。OBS 加入量大于 1 %后,  $W_{1/2 \cdot h}$  随 OBS 加入量增加而增大而后又减小。

试样结晶峰的  $T_p$ ,  $T_0$ , 半高宽随着 OBS 加入量的变化可能与 OBS 在 iPP 中的形态、分散性有

关<sup>[5]</sup>。适量的 OBS 对 iPP 结晶具有异相成核作用。这方面的问题尚待今后深入研究。

目前结晶性高聚物的非等温结晶动力学研究大多采用修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法<sup>[3]</sup>。

等温结晶条件下结晶前期的聚合物结晶过程可用 Avrami 方程描述

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

式中  $X_c(t)$  为  $t$  时刻的相对结晶度,  $Z_t$  为结晶速率常数,  $n$  为 Avrami 指数。 $Z_t$  和  $n$  可以是温度的函数,根据方程(1),以  $\ln[-\ln(1 - X_c(t))]$  对  $\ln t$  作图得到直线,斜率为  $n$ ,截距为  $\ln Z_t$ 。对于非等温结晶过程,以 Jeziorny 的方法用公式  $\ln Z_c = \ln Z_t / R$  进行转换,可得到修正的动力学参数  $Z_c$ 。根据  $Z_c$  和  $n$  的值可获得结晶生长方面的信息。

表 1 iPP 和 iPP/OBS 复合体系的非等温结晶动力学参数

Table 1 Parameters of the samples during nonisothermal crystallization process

样品	$R/$ ( /min)	$T_p/$	$T_0/$	$t_{1/2}/$ min	$W_{1/2 \cdot h}/$	$Z_t$	$Z_c$	$n$
iPP0	2.5	122.2	130.9	3.52	3.50	$2.32 \times 10^{-4}$	$3.51 \times 10^{-2}$	6.35
	5	119.8	127.4	1.58	4.33	$7.08 \times 10^{-2}$	$5.89 \times 10^{-1}$	5.02
	10	116.7	125.3	0.92	5.56	1.04	1.00	4.85
	15	114.5	124.3	0.71	6.61	3.72	1.09	4.89
	20	112.5	122.8	0.57	8.00	6.39	1.10	3.94
iPP1	2.5	124.8	130.7	2.46	2.37	$2.40 \times 10^{-3}$	$8.96 \times 10^{-2}$	6.28
	5	122.4	128.7	1.33	2.89	$1.47 \times 10^{-1}$	$6.81 \times 10^{-1}$	5.40
	10	119.3	127.1	0.83	3.91	1.89	1.07	5.44
	15	117.2	125.9	0.62	4.82	10.02	1.17	5.55
	20	115.3	123.3	0.45	6.14	20.54	1.16	4.22
iPP5	2.5	120.4	130.1	3.72	5.17	$9.84 \times 10^{-4}$	$6.27 \times 10^{-2}$	4.99
	5	116.6	128.7	2.2	6.97	$1.61 \times 10^{-2}$	$4.38 \times 10^{-1}$	4.77
	10	112.4	126.1	1.2	8.48	$2.68 \times 10^{-1}$	$8.77 \times 10^{-1}$	4.55
	15	109.7	123.0	0.81	9.60	1.59	1.03	3.83
	20	107.1	121.3	0.66	10.39	3.24	1.06	3.77
iPP10	2.5	120.7	129.6	3.90	5.50	$6.91 \times 10^{-4}$	$5.44 \times 10^{-2}$	5.08
	5	118.4	127.4	2.04	6.75	$1.95 \times 10^{-2}$	$4.55 \times 10^{-1}$	5.00
	10	112.7	125.1	1.12	7.14	$3.94 \times 10^{-1}$	$9.11 \times 10^{-1}$	4.94
	15	110.9	123.0	0.76	7.46	2.36	1.06	4.57
	20	109.2	120.7	0.55	7.53	8.30	1.11	4.18
iPP30	2.5	124.3	131.0	2.60	2.93	$5.12 \times 10^{-3}$	$1.21 \times 10^{-1}$	5.14
	5	121.8	129.4	1.53	3.66	$7.51 \times 10^{-2}$	$5.96 \times 10^{-1}$	5.25
	10	118.3	128.7	1.10	5.32	$4.19 \times 10^{-1}$	$9.17 \times 10^{-1}$	5.29
	15	115.2	125.1	0.71	6.97	2.85	1.07	4.19
	20	112.3	122.8	0.56	7.48	7.19	1.10	3.99

比较 iPP 和 iPP/OBS 复合材料的  $Z_c$  值,可以发现,在相同降温速率下,样品 iPP1 的  $Z_c$  值有所增大,样品 iPP5 和 iPP10 的  $Z_c$  值略有降低,而样品 iPP30 的  $Z_c$  值又有增大趋势,说明适量的 OBS 加

入可提高 iPP 结晶速率。各个样品的 Avrami 指数  $n$  值计算结果表明,OBS 含量对聚丙烯结晶的  $n$  值的影响规律性不强。

莫志深等根据  $t = (T_0 - T)/R$  来联系 Ozawa

方程与 Avrami 方程,推导出在某一给定的结晶度下非等温结晶动力学过程的方程<sup>[4]</sup>

$$\ln R = \ln F(T) - \ln t \tag{2}$$

式中  $F(T) = [K(T)/Z_t]^{1/m}$ ,  $n = n/m$ 。  
 $F(T)$  具有明确的物理意义,表示单位结晶时间内所测体系达到某一结晶度时必须选择的冷却速率,表征样品在一定结晶时间内达到某一结晶度时的难易程度,量纲为  $KS^{-1}$ 。 $F(T)$  和 见表 2。

表 2 由公式 2 得到的试样非等温结晶数据

Table 2 Non-isothermal kinetics parameters of the samples at different relative crystallinities by equation (2)

样品	$X_c(t)/\%$	$F(T)$	
iPP0	30	2.096	1.111
	60	2.330	1.157
	90	2.637	1.211
iPPB1	30	1.871	1.219
	60	2.100	1.262
	90	2.478	1.237
iPPB5	30	2.310	1.103
	60	2.593	1.160
	90	2.864	1.208
iPPB10	30	2.217	1.081
	60	2.455	1.081
	90	2.678	1.095
iPPB30	30	2.048	1.289
	60	2.310	1.351
	90	2.642	1.404

从表 2 的数据可知,  $F(T)$  随结晶度的增加而增大,表明在单位时间内达到一定的结晶度所需的降温速率也在增加;OIBS 的加入量对  $F(T)$  值与对  $Z_c$  值的影响类似,样品 iPPB1 较 iPP0 低,要达到相同的结晶度,试样所需的降温速率较 iPP0 小,说明 OIBS 的加入加快了 iPP 的结晶过程;iPPB5 和 iPPB10 样品的  $F(T)$  值较 iPP 高,说明如要达到相同的结晶度,试样所需的降温速率较 iPP0 大;当 OIBS 加入量为 30 % 时,  $F(T)$  值又 iPP0 接近。

参 考 文 献

[1] Lichtenhan J D, Haddad T S, Schwab J J, *et al.* The next generation of silicon-based plastics: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites [J]. Am Chem Soc Polym Prep, 1998, 39(1): 489 - 490

[2] Tsuchida A, Bolln C, Sernetz F G, *et al.* Ethane and propen copolymers containing silsesquioxane side groups [J]. Macromolecules, 1997, 30(10): 2818 - 2824

[3] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization [J]. Polymer, 1971, 12(3): 150 - 158

[4] 刘结平, 莫志深. 聚合物结晶动力学 [J]. 高分子通报, 1991(4): 199 - 207

[5] Fu Bruce X, Yang Ling, Somani Rajesh H, *et al.* Crystallization studies of isotactic polypropylene containing nanostructured polyhedral oligomeric silsesquioxane molecules under quiescent and shear conditions [J]. Polymer physics, 2001, 39(22): 2727 - 2739

Non-isothermal crystallization kinetics of iPP/ POSS composites

Xu Jin-hua Ding Xue-jia Xu Ri-wei Zhang Li-qun Yu Ding-sheng

(1. The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials; 2. Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The non-isothermal crystallization kinetics of the iPP/ OIBS (octa- (iso-butyl) silsesquioxane) composites prepared by a twin extruder was studied by a differential scanning calorimetry (DSC). The crystallization parameters such as the peak temperature ( $T_p$ ), starting crystallization temperature ( $T_0$ ) and the width of half-height ( $W_{1/2-h}$ ) were influenced by the concentration of OIBS. The changes of these parameters demonstrated that with a certain concentration of OIBS, the crystallization temperature of the samples might increase and the uniformity of crystal might improve, which show OIBS has a heterogeneous nucleation during non-isothermal crystallization process of iPP. The kinetics parameters were calculated by the modified Avrami theories of Jeziorny and Mozhishen, respectively. The  $Z_c$  and  $F(T)$  also indicated the crystallization rate could improved by a proper concentration of OIBS.

**Key words:** polypropylene; oligomeric silsesquioxane; composites; crystallization kinetics

(责任编辑 朱晓群)