

镧配合物对等规聚丙烯等温结晶性能的影响*

冯嘉春¹ 段瑜¹ 焦瑛¹ 张秀菊² 陈鸣才²¹复旦大学先进材料研究院, 上海 200433; ²中国科学院广州化学研究所, 广州 510650

摘要 利用 Avrami 方程和 Lauritzen-Hoffman 结晶动力学理论研究了一种镧配合物 LaC 对等规聚丙烯(iPP)等温结晶行为的影响. 差示扫描量热法(DSC)和 X 射线衍射技术(XRD)研究表明, LaC 的加入并未改变 iPP 的结晶形态, 但 LaC 的存在能提高体系的结晶度并显著加速 iPP 的结晶过程. 在 130 °C 进行等温结晶时, 含 0.5% LaC (质量分数)的 iPP 与纯 iPP 相比, Avrami 指数 n 值无显著差异, 但前者总的结晶速率常数 k 值比后者提高约 4 倍, 而半结晶时间 $t_{1/2}$ 值减少到后者的 62%, Avrami 方程分析结果表明 LaC 的存在主要起到增加晶核的作用. 利用 Lauritzen-Hoffman 结晶动力学理论, 通过对 iPP 在 121 °C、124 °C、127 °C 和 130 °C 下等温结晶的数据进行分析可知, 加入 0.5% 的 LaC 后, 体系的成核常数 k_g 从纯 PP 的 $3.3 \times 10^5 \text{ K}^2$ 增加到 PP/LaC 的 $3.8 \times 10^5 \text{ K}^2$, 而结晶生长时大分子在垂直于分子链方向折叠的界面自由能 σ_e 从纯 PP 的 $0.223 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 降低到 PP/LaC 的 $0.154 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, 表明 LaC 在 iPP 结晶过程中不仅起到增加晶核的作用, 同时使大分子链更易排入晶格, 即起到促进结晶成长的作用.

关键词: 镧配合物, 等规聚丙烯, 等温结晶, 结晶动力学

中图分类号: O643, O631

等规聚丙烯(iPP)具有优异的刚性、加工性能和电绝缘性能, 是一种综合性能优良的通用高分子材料, 已广泛应用于电器、汽车、建筑、包装等领域. 作为半结晶型的聚丙烯而言, 结晶度可高达 60% 以上, 因此, 结晶特性对于聚丙烯及聚丙烯基复合材料的物理、机械及其它性能具有重要影响. 加入成核剂以提高结晶度, 细化球晶的尺寸, 已成为提高聚丙烯及其复合材料力学性能和光学性能等的一种重要方法^[1]. 稀土化合物是一类性能奇特的物质, 具有独特的光、电、磁等性能, 是构筑信息时代新材料的宝库. 将具有特定性能的稀土化合物加入高分子材料中, 已成为制备某些功能高分子材料的重要方法^[2-3]. 但目前稀土材料的研究主要集中于铈、铽、钆等具有光电功能的几种稀土化合物上, 而对于镧、铈、钆等无荧光功能的稀土化合物研究较少, 有些甚至作为副产物处理而未能得到有效利用. 深入研究和发现稀土化合物应用的新领域, 对于充分利用我国特有的珍贵稀土资源具有重要意义. 前期我们发现镧的化合物在改进高分子材料的物理机械性能及加工流变特性等方面有诸多独特的性能^[4-9], 其中一类稀土

镧的络合物(LaC), 既可以用作无机粒子的表面处理剂, 显著提高无机粒子填充聚丙烯复合材料的性能, 同时还明显改变 iPP 的结晶特性, 提高聚丙烯的结晶速率, 是一种新型高效的成核剂. 本研究利用 Avrami 方程和 Lauritzen-Hoffman 的结晶动力学理论, 研究了该络合物 LaC 的成核效果及其对 iPP 等温结晶动力学的影响.

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯, 牌号 F401, 熔体流动速率(MFR) $0.25 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$, 密度 $0.91 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 等规度 97.5%, 广州石化总厂产品; 稀土配合物 LaC 系 La^{3+} 与多种有机配体形成的三元配合物, 自制, 其结构可表示为: $\text{La}^{3+}\text{P}_m\text{X}_n\text{Q}_j$, 其中 P、X 和 Q 为三种有机配体, 其碳链长度分别为 m 、 n 和 j ; 为白色固体粉末, 熔点为 220 °C 左右, 开始分解温度是 275 °C 左右. 由于长链有机配体的存在, LaC 易于在 PP 中均匀分散.

1.2 试样制备及性能表征

100 份 iPP 在 170 °C 的转矩流变仪(Haake 40 型, 德

2005-04-21 收到初稿, 2005-07-10 收到修改稿. 联系人: 冯嘉春(E-mail: jcfeng@fudan.edu.cn; Tel: 021-55664184; Fax: 021-55664192).

* 国家高技术研究发展 863 计划(2003AA324010)资助项目

国 Haake 公司)上塑炼, 塑化后加入 $w=0.5\%$ 的 LaC, 混炼均匀后, 用平板硫化机(QLB-D 型, 湖州橡胶机械厂)于 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1500\text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ 压力下模压成 1 mm 厚的片材, 记为 PP/LaC; 纯的 iPP 也以相同过程制成 1 mm 样片, 记作 PP. 两种试样的等温结晶过程用 Perkin-Elmer DSC-7 热分析仪(DSC)在 N_2 保护下进行. 用于 DSC 的样品直接从 1 mm 样片上剪下, 首先以 $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在此温度下维持 5 min , 消除热历史影响后, 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的降温速率降至室温, 记录降温过程; 然后再次以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温记录等速熔融过程, 再升至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 维持 5 min 后以 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率迅速降至结晶温度, 进行等温结晶, 记录等温结晶过程; 完成等温结晶的样品再一次以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 记录熔融过程. 试样的 X 射线衍射谱 (XRD)用 Rigaku D/max-1200 型 X 射线衍射仪测得, Ni 过滤, $\text{Cu K}\alpha$ 射线(40 kV , 30 mA), $\lambda=0.15405\text{ nm}$.

2 结果与讨论

2.1 结晶形态和结晶度

图 1 是两个样品的 X 射线衍射谱. 可以清楚地看到, 两个样品的 XRD 谱基本一致, 只有在 2θ 角为 14.0° 、 16.8° 、 18.4° 、 21.0° 和 21.8° 处出现五个强衍射峰, 分别对应着晶面(110)、(040)、(130)及(131)与(111)交叠产生的衍射, 是典型的单斜 α 晶, 这说明加入 LaC 后 PP 的结晶形态并没有改变. 但从 X 射线衍射谱得到纯 PP 的结晶度约为 45% , 而 PP/LaC 体系的结晶度为 52% 左右, 说明 LaC 的加入使 PP 的结晶度有所提高. 图 2 是等速升温时熔融过程的 DSC 曲线, 可以看出两个试样均只在约 $168\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右

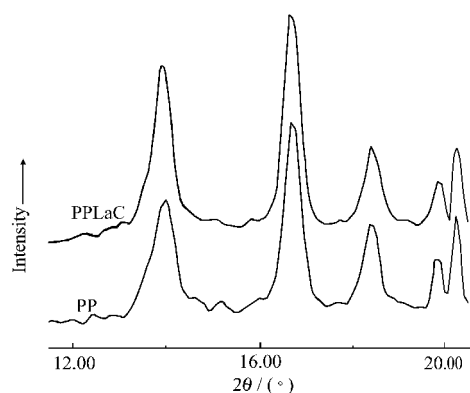


图 1 试样 PP 和 PP/LaC 的 XRD 衍射谱图

Fig.1 XRD patterns of samples PP and PP/LaC

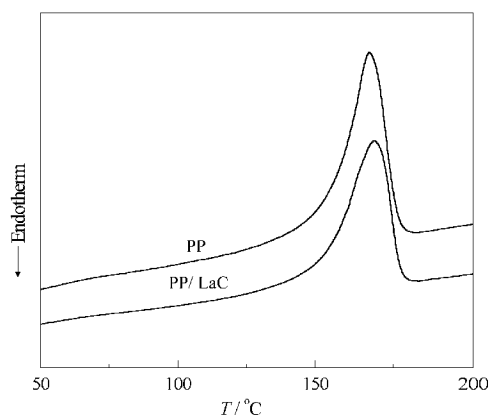


图 2 PP 和 PP/LaC 体系熔融过程的 DSC 曲线

Fig.2 DSC thermograms on the melting process for PP and PP/LaC

出现了一个熔融峰, 说明二者结晶部分均为 α 晶型. 从熔融热焓的数值可求得 PP 和 PP/LaC 中结晶度分别为 42% 和 50% , 与 XRD 的结果相当一致.

图 3 是样品以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 等速降温结晶过程的 DSC 曲线, 从曲线可得 PP 结晶的开始温度 T_{onset} 和结晶峰值温度 T_c 分别在 $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $112\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而 PP/LaC 体系的 T_{onset} 和 T_c 分别为 $132\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $124\text{ }^{\circ}\text{C}$. T_c 是熔体过冷度的函数, T_c 提高意味着 PP 结晶所需的过冷度或驱动力小, 更容易在高温结晶; T_{onset} 是结晶开始的最高温度, 其值越高也表示结晶越容易发生; 因此可以说 LaC 的存在使体系结晶成核变得容易, 起到了成核剂的作用. 结晶温度高达约 $11\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的增幅表明 LaC 是一种高效能的成核剂.

2.2 Avrami 方程分析

高分子材料在等温条件下的结晶动力学参数通常用 Avrami 方程(1)^[10]来描述:

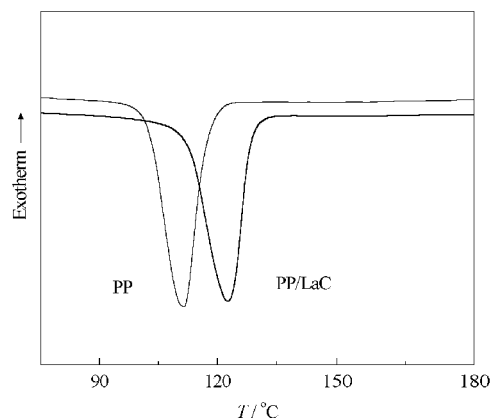


图 3 PP 和 PP/LaC 体系等速降温结晶过程的 DSC 曲线

Fig.3 DSC thermograms on crystallization process for PP and PP/LaC

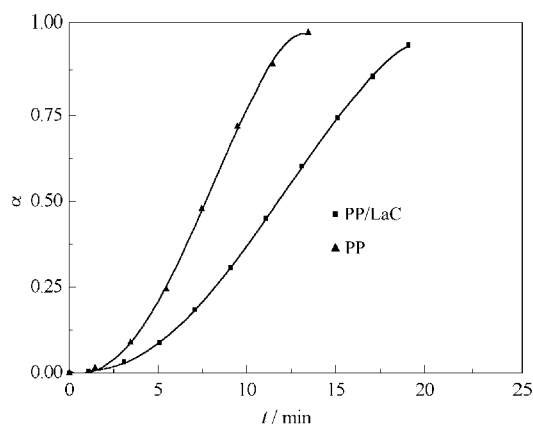


图4 PP和PP/LaC体系在130 °C等温结晶时相对结晶度与结晶时间之间关系曲线

Fig.4 Plots of the relative crystallinity (α) vs crystallized time(t) of PP and PP/LaC isothermal crystallization at 130 °C

$$\lg[-\ln(1-\alpha)] = \lg k + n \lg t \quad (1)$$

其中 n 是 Avrami 指数, 与成核机理及结晶生长维数有关; k 是总的结晶速率常数, 与结晶的成核及生长速率均有关; $\alpha(t)$ 是某一时刻 t 时的相对结晶程度, 可由结晶过程中产生的热值确定:

$$\alpha(t) = \int_0^t (dH/dt) dt / \int_0^{\infty} (dH/dt) dt \quad (2)$$

利用特定结晶温度下的等温结晶曲线, 通过式(2)可计算出试样在不同结晶时间的相对结晶程度. 图4是PP/LaC和PP在130 °C下进行等温结晶时相对结晶度 α 与结晶时间 t 之间的关系曲线. 将 $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ 对 $\lg t$ 作图, 根据 Avrami 方程(1), 高分子材料在某一温度下等温结晶时 $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ 与 $\lg t$

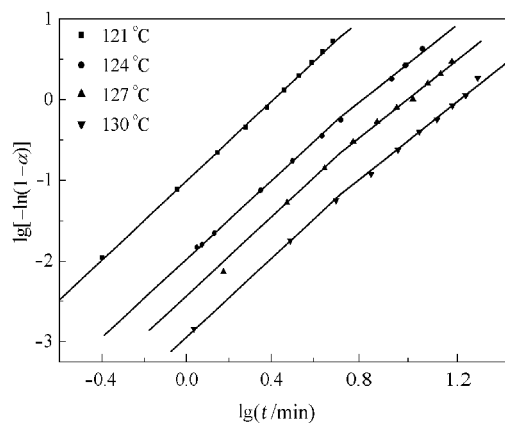


图5 PP/LaC体系在不同结晶温度下 $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ 与 $\lg t$ 关系曲线

Fig.5 Plots of $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ vs $\lg t$ for isothermal crystallization of the sample PP/LaC at different temperatures

表1 PP和PP/LaC等温结晶数据

$T/^\circ\text{C}$	PP			PP/LaC		
	n	$10^3 k/\text{min}^{-n}$	$t_{1/2}/\text{min}$	n	$10^3 k/\text{min}^{-n}$	$t_{1/2}/\text{min}$
121	2.46	99.5	2.46	2.54	440.0	1.84
124	2.42	10.7	5.87	2.52	49.7	2.73
127	2.44	3.75	8.92	2.58	16.1	4.29
130	2.43	1.16	12.8	2.68	6.67	7.85

之间应为线性关系, 因而从拟合得到直线的斜率及截距可求得 Avrami 指数 n 和总的结晶速率常数 k 值. 并从 n 和 k 值可进一步求出结晶完成一半所需的时间, 即结晶半时间 $t_{1/2} = (\ln 2/k)^{1/n}$.

图5是PP/LaC分别在121、124、127及130 °C下进行等温结晶时的 $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ vs $\lg t$ 曲线, 可以看出, 该体系的等温结晶过程基本符合 Avrami 方程. 对于纯PP也有类似情况. 二体系在不同温度下进行等温结晶时 Avrami 参数 n 和 k , 以及 $t_{1/2}$ 的值列于表1.

从表中数据可以看出, 两体系的 n 值并无明显不同, 说明 LaC 的加入并未明显改变 PP 的结晶机理, PP 的成核和生长方式并未发生明显改变; 但与纯PP相比, 含有LaC的材料在同一结晶温度下 $t_{1/2}$ 值大大减小, 而总的结晶速率常数 k 明显增大, 这说明 LaC 的加入, 明显加快了 PP 的结晶过程. 在 130 °C 这样较高的结晶温度下, PP 的结晶过程主要由成核过程控制^[1], 因而, 这一结果表明 LaC 加速了 PP 的成核过程, 即起到成核剂的作用.

2.3 Lauritzen-Hoffman 结晶动力学分析

根据 Lauritzen-Hoffman 结晶动力学 Regime 理论^[12-15], 球晶的径向生长速率 G 与结晶温度 T_c 及过冷度 ΔT 之间的关系如式(3):

$$G = G_0 \exp[-U^*/R(T_c - T_\infty)] \exp[-k_g/T_c \Delta T] \quad (3)$$

式中指数项中第一项包含扩散过程对增长速率的贡献, U^* 是与链运动活化能有关的普适常数; R 是普适气体常数; T_c 是结晶温度; $T_\infty = T_g - 30 \text{ K}$, 温度低于 T_∞ 时, 链运动终止; 第二项反映临界尺寸表面核增长的 Gibbs 自由能贡献, 是结晶温度 T_c 和过冷度 ΔT 的函数, 其中 f 是校正项, $f = 2T_c / (T_c + T_m^0)$, k_g 是与能量及生长方式(Regime)有关的成核常数. 相关参数取值如下^[16-17]: $U^* = 6280 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, PP 的 $T_g = -10 \text{ }^\circ\text{C}$, 平衡熔点 $T_m^0 = 208 \text{ }^\circ\text{C}$.

Avrami 方程描述整体试样的等温结晶行为, 而 Hoffman 等温结晶理论则描述了每个球晶的形成生

长过程. 大量实验结果表明, 两种理论得到的结果是一致的, 结晶生长速率 G 与 Avrami 方程中的 n 及 k 之间存在关系 $G=Ck^{1/n}$, 即

$$Ck^{1/n}=G_0\exp[-U^*/R(T_c-T_\infty)]\exp[-k_g/T_c f\Delta T] \quad (4)$$

如果在较大的过冷度范围内不考虑分子链折叠上的变化, 上述生长速率方程还可表述为方程(5)^[14-15]:

$$(1/n)\ln k+U^*/[R(T_c-T_\infty)]=\ln G_0/C-k_g/[T_c f\Delta T] \quad (5)$$

以 $(1/n)\ln k+U^*/R(T_c-T_\infty)$ 对 $(T_c f\Delta T)^{-1}$ 作图 (见图 6). 可以看出所得曲线基本为直线, 并从图中斜率可分别求出纯 PP 和含有 LaC 的 PP/LaC 体系的 k_g 值分别为 $3.3\times 10^5 \text{ K}^2$ 和 $3.8\times 10^5 \text{ K}^2$.

根据 Lauritzen-Hoffman 结晶生长理论, k_g 可由下式表述^[13]:

$$k_g=Zb_0\sigma\sigma_e T_m^0/k_0\Delta H_f \quad (6)$$

式中 Z 的值与结晶生长所处的 Regime 有关, 由于本实验所选取的结晶温度比平衡熔点低 $70\sim 90^\circ\text{C}$, 结晶行为均属于 Regime III^[16], 因而 Z 取 4; b_0 是结晶表面分子层厚度; σ 是侧向表面自由能, 即平行于分子链方向单位面积的表面自由能; σ_e 是高分子结晶时折叠表面自由能, 即垂直于分子链方向单位面积的表面自由能; T_m^0 是 PP 的平衡熔点; k_0 是 Boltzmann 常数; ΔH_f 是单位体积理想聚合物晶体的熔融热.

结合得到的 k_g 值, 通过上式可进一步求出高分子结晶时垂直于分子链方向单位面积界面自由能 σ_e 的值. 各参数取值如下^[16-17]: $b_0=0.656 \text{ nm}$, $\sigma=8.79\times 10^{-3} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, $T_m^0=208^\circ\text{C}$, $k_0=1.38\times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta H_f=150 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$; 对于 PP 和 PP/LaC 体系, 所求得的 σ_e 分别为 $0.223 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $0.154 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$.

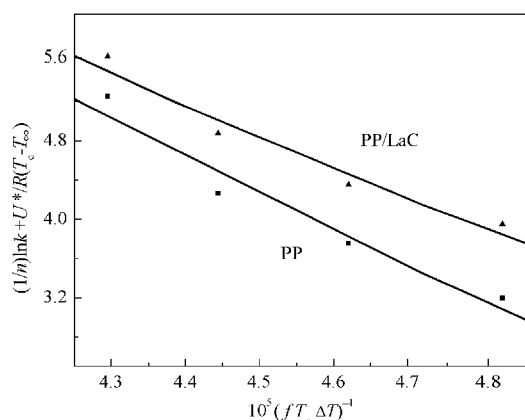


图 6 PP 和 PP/LaC 体系 $(1/n)\ln k+U^*/R(T_c-T_\infty)$ 与 $(fT_c\Delta T)^{-1}$ 的关系曲线

Fig.6 Plots of $(1/n)\ln k+U^*/R(T_c-T_\infty)$ vs $(fT_c\Delta T)^{-1}$ of the PP and PP/LaC

从上述数值的变化表明, 稀土化合物 LaC 的加入, 不仅加快了成核速率, 同时还降低了垂直于分子链方向的界面自由能, 使结晶更为容易, 从而起到促进结晶的作用.

3 结论

镧配合物 LaC 的加入对 iPP 的成核和结晶生长模式并无明显影响, 但显著提高总的结晶速率, 是一种高效的聚丙烯成核剂. LaC 的成核效果, 主要可归因于两个原因: 一是形成结晶核心, 在更高的温度下起到增加晶核数目的作用; 二是降低了结晶生长时大分子在垂直于分子链方向折叠的界面自由能 σ_e , 使大分子链更易排入晶格, 即起到促进结晶成长的作用.

References

- Pukanszky, B. Particulate filled polypropylene: Structure and properties, Vol 3, Chapter. 1. In: Karger-Kocsis, J. Ed. Polypropylene: Structure, blends, and composites. Florida: Chapman & Hall, 1995: 1-70
- Nan, C. W.; Li, M.; Feng, X. Q.; Yu, S. W. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **78**: 2527
- Liu, H. G.; Park, S.; Jang, K.; Zhang, W. S.; Seo, H. J.; Lee, Y. I. *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, **82**: 84
- Feng, J. C.; Chen, M. C. *Polym. Int.*, **2003**, **52**: 42
- Feng, J. C.; Chen, M. C.; Huang, Z. T.; Hu, H. Q.; Guo, Y. Q. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, **85**: 1742
- Huo, H.; Jiang, S. C.; An, L. J.; Feng, J. C. *Macromolecules*, **2004**, **37**: 2478
- Feng, J. C.; Chen, M. C.; Huang, Z. T. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, **82**: 1339
- Feng, J. C.; Chen, M. C.; Huang, Z. T. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2001**, **22**(1): 153 [冯嘉春, 陈鸣才, 黄志镗. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2001**, **22**(1): 153]
- Feng, J. C.; Chen, M. C.; Huang, Z. T. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **2003**, **19**(5): 161 [冯嘉春, 陈鸣才, 黄志镗. 高分子材料科学与工程 (*Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng*), **2003**, **19**(5): 161]
- Wunderlich, B. *Macromolecular physics*. Vol. 2. New York: Academic Press, 1976, 132
- Tjong, S.; Li, R. K. Y.; Cheung, T. *Polym. Eng. Sci.*, **1997**, **37**: 166
- Hoffman, J. D.; Davis, G.; Lauritzen, J. I. In: Hannay, N. B. Ed. *Treatise on solid state chemistry*, Ch. 7. New York: Plenum Press, 1976: 126
- Hoffman, J. D. *Polymer*, **1983**, **24**: 3
- Lauritzen, J. I.; Hoffman, J. D. *J. Appl. Phys.*, **1973**, **44**: 4340
- Hoffman, J. D.; Weeks, J. J. *J. Chem. Phys.*, **1962**, **37**: 1723
- Lim, G. B. A.; Lloyd, D. R. *Polym. Eng. Sci.*, **1993**, **33**: 529
- Samuels, R. J. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **1975**, **13**: 1417

Effect of Lanthanum Complex on Isothermal Crystallization Kinetics of Isotactic Polypropylene *

FENG, Jia-Chun¹ DUAN, Yu¹ JIAO, Ying¹ ZHANG, Xiu-Ju² CHEN, Ming-Cai²

(¹Institute of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200433; ²Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Abstract The influence of a lanthanum complex (LaC) on the crystalline characteristics of isotactic polypropylene (iPP) has been investigated using X-ray diffractometer (XRD) and differential scanning calorimeter (DSC). The results of XRD measurements and the melting behavior examined by DSC show that the additive leads to an increase in crystallinity, whereas no obvious change is observed on the crystal modifications. The kinetics of isothermal crystallization of pure iPP (PP) and iPP containing 0.5% of the additive (PP/LaC) have been studied based on the analysis of the DSC experimental data by Avrami equation and Lauritzen-Hoffman theory. The results of Avrami equation analysis reveal that the additive accelerates nucleation and dramatically increases the overall rate of crystallization. The half crystallization period ($t_{1/2}$) of isothermal crystallization at 130 °C decreases from 12.8 min for PP to 7.9 min for PP/LaC. On the other hand, the analysis of Lauritzen-Hoffman theory reveals that the introduction of LaC not only increases nucleus number and accelerates nucleation, but also accelerates the growth rate of crystallization. The nucleation constant (k_g) increases from 3.3×10^5 for PP to $3.8 \times 10^5 \text{ K}^2$ for PP/LaC, while the surface free energy of the developing crystals (σ_e) decreases from $0.223 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ to $0.154 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$. All these results suggest that LaC in this system considerably promote crystallization and act as an effective nucleating agent.

Keywords: Lanthanum complex, Isotactic polypropylene, Isothermal crystallization, Crystallization kinetics