浙江理工大学学报(自然科学版),第 39 卷,第 6 期,2018 年 11 月
Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Natural Sciences)
Vol. 39, No. 6, Nov. 2018

DOI:10.3969/j.issn.1673-3851(n).2018.06.008

聚丙烯/量子能®粉纳米复合材料结晶性能及热性能研究

汪　凯,张顺花,林启松
(浙江理工大学材料与纺织学院,杭州 310018)

摘　要: 通过哈普混炼式转矩流变仪熔融共混制备了聚丙烯/量子能®粉(Polypropylene/Quantum Energy® powder, PP/QE)纳米复合材料,利用差示扫描量热仪、热台偏光显微镜和热重分析仪研究了量子能®粉作为改性剂对 PP 结晶性能及热性能的影响,并使用 Dobreva 法定量分析了 PP/QE 纳米复合材料非等温结晶过程的成核活性。结果表明:QE 粉对 PP 结晶起促进异相成核作用,使结晶速度加快、球晶数目增多尺寸变小;QE 粉的添加量为 3 wt%,试样的成核活性最高,PP 的结晶温度和结晶度较 PP 空白试样分别提高了 8.9 ℃和 6.49%,熔点小幅增高,过冷度减小,结晶能力增强;PP/5%QE 复合材料的热稳定性大幅度提高,共混物的初始分解温度从 374.54 ℃提高到了 422.88 ℃。

关键词: 量子能®粉;纳米复合材料;结晶性能;成核活性;热性能
中图分类号: TB33　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1673-3851 (2018) 11-0698-05

0 引　言

聚丙烯(Polypropylene , PP)具有耐化学腐蚀、耐热、无毒、易加工等优异的性能,在器械制造业、汽车工业及家用电器等领域得到广泛应用,但低温脆性、耐老化性差、成型收缩率大等缺陷也限制了其应用范围。提高聚丙烯性能,实现材料的高性能化和功能化是近年来的研究热点之一[1-4]。量子能®(Quantum Energy®, QE)粉是韩国(株)量子能技术研究所开发的新型矿物材料,以韩国特有的天然长石类矿物(Osaekhyulto)为原料,经粉碎、分离、煅烧以及熟成等一系列特殊工艺制备得到的粒径在几十到几百纳米不等的架状硅酸盐材料[5-7]。QE 粉的相成分很复杂,这也使其表现出众多独特的性能,如抗氧化、抗静电、抗紫外、吸湿以及耐红外辐射等[8-11]。此外 QE 粉中的无机成份,在聚合物结晶过程中起到异相成核剂的作用,大幅提高聚合物的结晶速度[12-13]。目前,QE 粉作为添加剂已被应用于聚酯纤维的结晶改性、提高热性能及功能改性[14],而关于 QE 粉改善 PP 结晶性能和热性能的研究却很少报道。本文以熔融共混的方式制备 PP/QE 纳米复合材料,利用差示扫描量热仪、热台偏光显微镜和热重分析仪研究了 QE 粉作为改性剂对 PP 结晶性能及热性能的影响,并使用 Dobreva 法定量研究了 PP/QE 纳米复合材料非等温结晶过程的成核活性。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚丙烯:神华集团有限责任公司,型号 1102K,MFR=2.8 g/10 min;量子能®粉:韩国(株)量子能技术研究所提供,粒径 400～900 nm。

1.2 实验仪器和设备

TG/DSC2 型差示扫描量热仪、热重分析仪(瑞士 Mettler-Toledo 公司);RM-200C 型哈普混炼式转矩流变仪(哈尔滨哈普电气有限公司);Leica DMLP 型热台偏光显微镜(德国 Leica 公司);DZF-6050 型真空干燥箱(上海亚荣生化仪器厂)。

收稿日期:2018－04－05　　网络出版日期:2018－05－10
作者简介:汪　凯(1991－),男,安徽铜陵人,硕士研究生,主要从事高分子材料改性、加工技术方面的研究。
通信作者:张顺花,E-mail:zshhzj@zstu.edu.cn

1.3　复合材料的制备

将聚丙烯树脂与经真空干燥后与 QE 粉按比例，在转速为 60 r/min 和熔融温度为 230 ℃条件下经哈普混炼式转矩流变仪熔融共混 15 min，制得 PP/QE 纳米复合材料，其中：QE 粉的质量分数分别为 0、1、3 wt%和 5 wt%，标记为 Neat PP、PP/1%QE、PP/3%QE 和 PP/5%QE。

1.4　测试与表征

利用热台偏光显微镜（Polarizing microscope，POM）观察 PP/QE 复合材料样品的结晶形态。将试样置于热台上，以 100 ℃/min 升至 200 ℃ 并保持 5 min 以消除热历史。样品完全熔融后轻轻按压盖玻片使其延展成膜，保温一段时间后以 100 ℃/min 快速冷却至 130 ℃使之充分等温结晶，观察各样品的结晶情况，放大倍数为 200 倍。

利用差示扫描量热仪（Differential scanning calorimeter，DSC）对 PP/QE 复合材料进行分析测试。将约 6 mg 样品封装在铝锅内，以 10 ℃/min 的速率升至 200 ℃并保持 5 min 以消除热历史，再分别以 10、20、30 ℃/min 和 40 ℃/min 的速率降至 40 ℃并记录曲线。测试氛围为 N_2 环境，气体流速为 20 mL/min。

利用热重分析仪（Thermogravimetric analysis，TG）测试 PP 及 PP/QE 共混物的热分解曲线，其中 PP/QE 共混物升温区间 35～600 ℃，升温速率 20 ℃/min，N_2 氛围，N_2 流速 20 mL/min。

2　结果与讨论

2.1　PP/QE 纳米复合材料的 POM 分析

图 1 是纯 PP 和 QE 粉用量为 3 wt%的复合材料在 130 ℃等温结晶过程中不同结晶时间下的 POM 图，结果表明，样品中能观察到明显的“黑十字消光”图案，纯 PP 及 PP/QE 复合材料的晶体形态均是球晶，是以晶粒为中心沿各个方向放射生长的。随着等温时间的延长，晶体持续生长，结晶后期相邻球晶相互挤压变形，球晶之间出现明显的边界，出现不规整的多边形形状。对比纯 PP 及其复合材料的球晶生长，加入 QE 粉后，聚丙烯的球晶数量增多，晶体尺寸相对减小；等温结晶 90 s 时，复合材料的晶体生长趋于完善，相邻球晶之间出现明显边界，体系结晶基本完成，而纯 PP 无此现象。以上结果表明 QE 粉在 PP 基体中起到高效成核剂的作用，晶核增多，结晶速度加快，促进复合材料结晶。

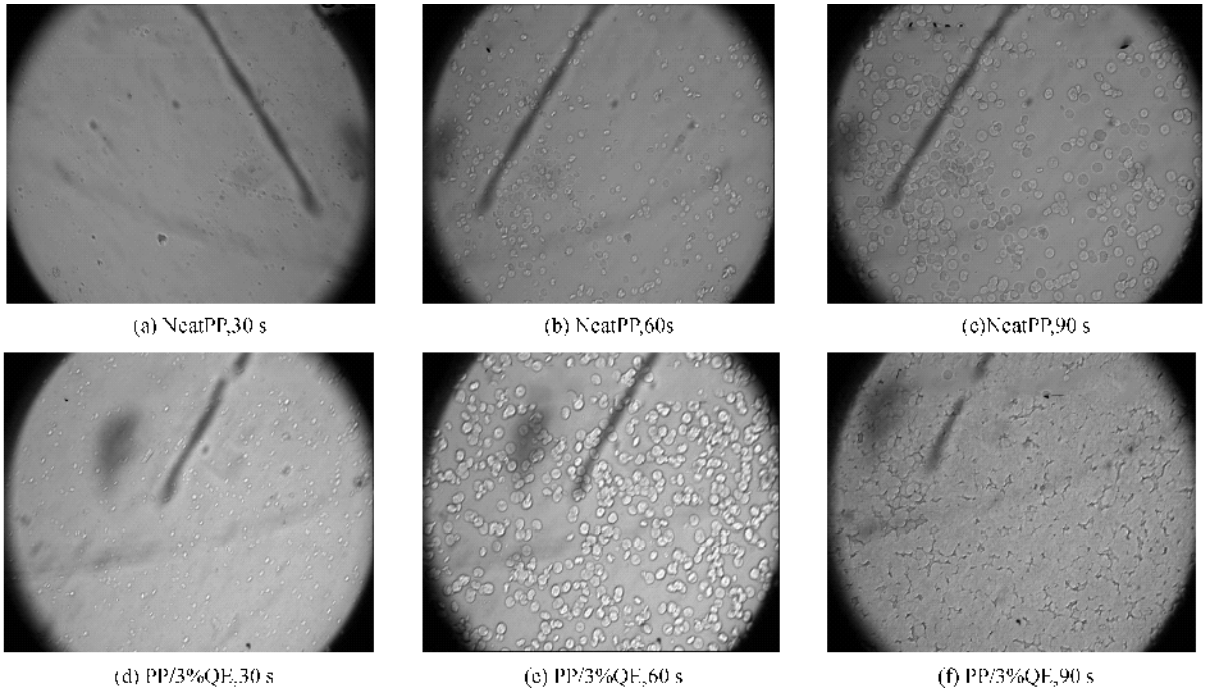


图 1　130 ℃等温结晶过程中 PP 及 PP/QE 复合材料在不同结晶时间下的 POM 图

2.2　QE/PP 纳米复合材料的 DSC 曲线

图 2 为纯 PP 及 PP/QE 复合材料的熔融曲线，QE 粉的引入，导致 PP/QE 共混体系的熔融峰温度（T_m）升高；随着 QE 粉用量的增多，PP/QE 共混体系的熔融峰先向高温偏移，再向低温方向移动，其熔融焓及熔点列于表 1。由表 1 可以看出，当 QE 粉用量为 3 wt%时，PP/QE 复合材料的 T_m 为 165.37 ℃，较纯 PP 提高了 1.7 ℃；进一步提高 QE 粉用量，复合材料的熔点稍有降低。QE 粉用量的不同，材料的熔融焓值变化明显，与 PP/QE 复合材料的 T_m 变化趋势一致。

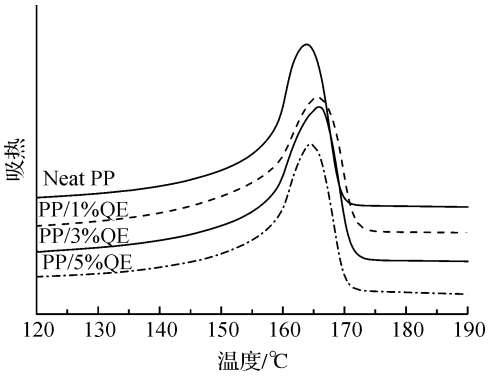


图 2 升温速率 10 ℃/min 时 PP/QE 复合材料的熔融曲线

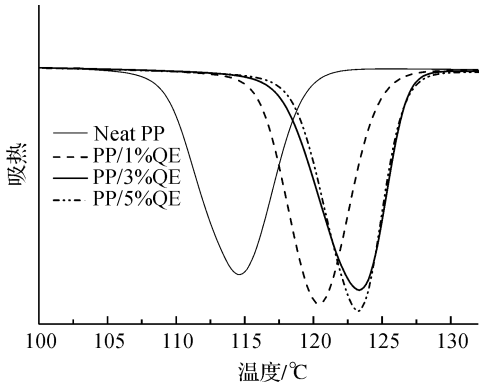


图 3 冷却速率 10 ℃/min 时 PP/QE 复合材料的熔融结晶曲线

表 1 纯 PP 及 PP/QE 复合材料的 DSC 分析数据

试样	T_m/ ℃	T_0/ ℃	T_p/ ℃	ΔT/℃	X_c/ %	ΔH_m/ (J·g^{-1})
Neat PP	163.66	119.4	115.14	48.52	33.43	69.86
PP/1%QE	165.37	125.85	120.05	45.32	36.48	75.49
PP/3%QE	165.53	126.98	124.04	41.49	39.92	80.73
PP/5%QE	164.25	126.75	124.08	40.17	39.50	78.43

图 3 为冷却速率 10 ℃/min 时 PP/QE 复合材料的熔融结晶曲线，由图可得 PP/QE 共混物的初始结晶温度（T_0）和结晶峰顶温度（T_p），列于表 1。由图 3 可以看出，与纯 PP 相比，PP/QE 复合材料的结晶峰向高温方向明显偏移；由表 1 可以看出，当 QE 粉用量为 3 wt%时，T_p 值提高了近 9 ℃，QE 粉用量进一步增加，T_p 值变化不大（124 ℃左右）。这表明少量的 QE 粉，在 PP 基体中起到了高效的成核剂作用，可以为 PP 大分子链提供充足的成核活性位点诱导结晶，使 PP 结晶更加容易，结晶温度则随之升高；当 QE 粉含量过高时，T_p 值变化幅度不大，这可能是由于 QE 粉在 PP 基体中分散不均匀和成核活性位点达到饱和造成的。DSC 结果表明，PP/QE 复合材料的结晶度和结晶速率均有所提高。聚合物的结晶速率可由过冷度（$\Delta T = T_m - T_p$）反映，ΔT 越小，结晶温度越高，分子链运动能力越强，结晶速度越快[15]。QE 粉用量增加，PP/QE 复合材料的过冷度值明显减小，则共混体系的结晶加快。随着 QE 粉用量增加，复合材料的结晶度增大，当 QE 粉用量为 3 wt%时，复合材料的结晶度达到峰值（39.92%），与纯 PP 相比，结晶度提高了 6%；当 QE 粉含量进一步增加时，复合材料的结晶度稍有下降（39.00%）。这也说明了，少量 QE 粉在复合材料体系中起到了成核剂的作用，能够促进结晶，但当 QE 粉含量过高时，成核作用下降，复合材料的结晶度不再增加。

2.3 PP/QE 纳米复合材料的成核活性分析

与传统从定性角度研究外来基质的成核活性不同，Dobreva 法[16]是一种定量分析非等温结晶过程中填料在聚合物基体中的成核活性（φ）大小的主要方法。φ 值可由式（1）计算得：

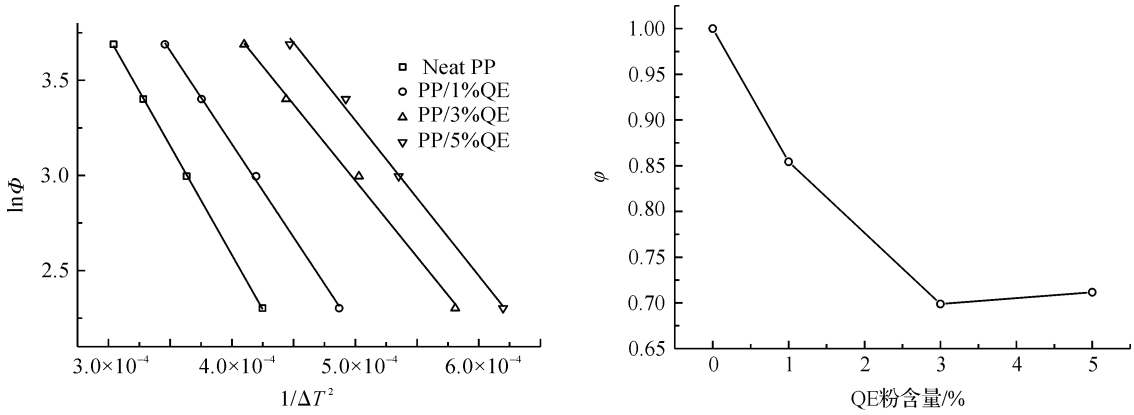
$$\varphi = \frac{B^*}{B} \tag{1}$$

式中：φ 代表填料/聚合物共混体系非等温结晶过程中的三维成核功的减少的程度，是成核剂对聚合物成核能力的量度，其值介于 0 与 1 之间。φ 值越小，添加剂的成核活性越高。B^* 和 B 分别代表聚合物在非均相和均相条件下结晶时的三维成核功，其数值可以根据式（2）方程得到：

$$\ln\varphi = C - \frac{B}{\Delta T^2} \tag{2}$$

式中：Φ 是降温速率，℃/min；C 为常数，ΔT 是过冷度（$\Delta T = T_m - T_p$），℃。

改性剂 QE 粉在 PP 的非等温结晶过程中起到促进异相成核的作用，因此对 QE 粉成核活性的研究有一定的意义[17]。图 4(a)为根据公式（2）作图得到的 PP/QE 复合材料的 $\ln \Phi$-$1/\Delta T^2$ 关系曲线，可以看到各个试样均呈现良好的线性关系。根据拟合直线得到了 PP 均相结晶时的 B 值及 PP/QE 复合材料各自的 B^* 值。根据公式（1）得到了图 4(b)，由图可以看到 QE 粉的引入，大幅提高了材料的成核活性；随着 QE 粉含量的增加，φ 值呈现出先减小后小幅度增大的趋势；当 QE 粉含量为 3 wt%时，PP/QE 复合材料的 φ 值在 0.7 左右，远小于 1；而随着 QE 粉添加量的继续增大（3 wt%增至 5 wt%），φ 值小幅增大，这意味着 PP/5%QE 试样的成核活性略有下降，这可能是由于 QE 粉在 PP 基体中的分散较差导致的，这与上述过量 QE 粉导致 PP 基体的结晶度减小的分析结果一致。



(a) PP/QE复合材料的$\ln\Phi-1/\Delta T^2$关系曲线　　(b) PP/QE的成核活性分析

图 4　PP/QE 复合材料的 $\ln\Phi$-$1/\Delta T^2$ 及成核活性曲线

2.4　PP/QE 纳米复合材料的热重分析

表 2 和图 5 分别为记录了 PP/QE 复合材料的热重分析数据和热重曲线。由表 2 可以看出，PP/QE 复合材料的热分解过程只有一个失重阶段，QE 粉含量为 5 wt%时，其初始分解温度（质量损失 5 wt%）、半寿温度（质量损失 50 wt%）和终止分解温度分别为 422.88、453.42 ℃和 485.68 ℃，与纯 PP 相比，分别提高了 48.34、16.96 ℃和 3.35 ℃，表明 QE 粉的加入，明显提高 PP 的分解温度，增强复合材料的热稳定性。这可能是由于，QE 粉的加入，PP/QE 共混体系的结晶性能增强，导致分子间相互作用力增大，分子链运动受到限制作用增强，热稳定性得到改善。由图 5 可直观看出，随着 QE 粉含量增加，复合材料的初始分解温度及半寿温度逐渐向高温方向移动，热分解曲线斜率增大；QE 粉含量为 5 wt%时，热分解曲线斜率最大。

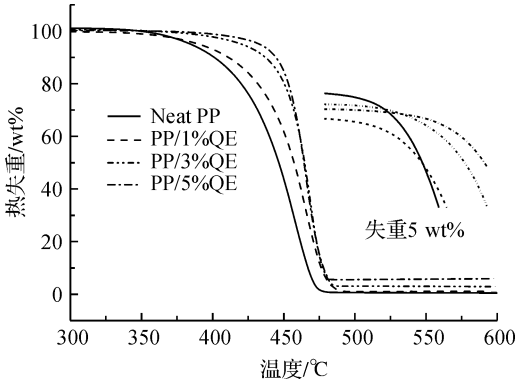


图 5　纯 PP 和 PP/QE 复合材料的热重分析图

表 2　纯 PP 及 PP/QE 复合材料的热重分析

试样	初始分解温度/℃	半寿温度/℃	终止分解温度/℃
Neat PP	374.54	436.46	482.33
PP/1%QE	379.88	446.66	491.67
PP/3%QE	410.59	454.28	486.33
PP/5%QE	422.88	453.42	485.68

3　结　论

本文选用 QE 粉改性 PP，利用 DSC、POM 和 TG 研究 PP/QE 复合材料的非等温结晶过程，并对其成核活性、热稳定性进行了比较，研究结果如下：

a）PP/QE 复合材料的 POM 研究表明，QE 粉的加入提高 PP 基体的结晶速度，且在一定的范围内随着 QE 粉含量的增加而增大，制备的 PP 球晶尺寸小密度高；QE 粉起到异相成核作用，促进结晶。

b）DSC 研究表明，QE 粉的加入，明显提高 PP 的成核活性，但由于改性剂在基体中的团聚，添加量为 3 wt%的时复合材料的成核活性最高，聚丙烯的结晶度由 33.43%提高到 39.92%，结晶峰温度也由 115.14 ℃升高到 124.04 ℃；QE 粉用量的增加，PP/QE 复合材料的过冷度逐渐减小。

c）热重分析结果表明，当改性剂 QE 粉含量为 5 wt%时，与纯 PP 相比，复合材料的初始分解温度、半寿温度和终止分解温度分别提高 48.34、16.96 ℃和 3.35 ℃；QE 粉的加入，共混物的热稳定性大幅提高。

参考文献：

[1] 张如心，张顺花，杨勉. 壳聚糖/聚丙烯共混熔体的剪切流变性能[J]. 现代纺织技术，2016，24(5)：1-4.

[2] Zhang S, Zhu G, Yang F. Influence of mica particles on rheological and thermal properties of polypropylene[J]. Rare Metal Materials & Engineering，2012，41(11)：234-237.

[3] Ummartyotin S, Pechyec C. Microcrystalline-cellulose and polypropylene based composite: a simple, selective and effective material for microwavable packaging[J]. Carbohydrate Polymers，2016，142(12)：133-140.

[4] Jacob R, Isac J. Dynamic mechanical analysis and thermal degradation of jute fiber reinforced BSFT ($Ba_{0.6}$

$Sr_{0.4}Fe_xTi_{(1-x)}O_{3-\delta}$),(x=0.1)-polypropylene composite [J]. Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP),2017,55(7):497-502.

[5] Peng Y, Wang G, Xue X, et al. Preparation and thermo-mechanical properties of heat-resistant epoxy/silica hybrid materials [J]. Polymer Engineering & Science,2008,48(6):1214-1221.

[6] Coece V, Chamoeeau L M, Derat E, et al. Silicates as latent alkyl radical precursors: visible-light photocatalytic oxidation of hypervalent bis-catecholato silicon compounds [J]. Angewandte Chemie International Edition,2015,54(39):11414-11418.

[7] Herling M M, Rieβ M, Sato H, et al. Purely physisorption-based CO- selective gate- opening in microporous organically pillared layered silicates[J]. Angewandte Chemie,2018,130(2):564.

[8] 阿旺次仁,李红娜,唐哲仁,等.以一种黏土矿物材料为非均相类芬顿催化剂对甲基橙的降解[J].环境科学研究,2017,30(11):1769-1776.

[9] Lee J D, Kulkarni A, Kim T, et al. Electrical properties of "Quantum Energy ® Radiating Material" produced from natural clay minerals of South Korea [J]. Materials Focus,2014,3(6):491-495.

[10] Bahng G W, Lee J D. Development of heat-generating polyester fiber harnessing catalytic ceramic powder combined with heat-generating super microorganisms[J]. Textile Research Journal,2014,84(11):1220-1230.

[11] Lee H T, Han D, Lee J B, et al. Biological effects of indirect contact with QELBY ® powder on nonmacrophagic and macrophage-derived cell lines[J]. Journal of the Preventive Veterinary Medicine,2016,40(1):1-6.

[12] 徐文,武小雷,孙伟福.聚合物/层状矿物纳米复合材料的研究进展[J].硅酸盐学报,2016,44(5):769-779.

[13] Kizilduman B K, Alkan M, Doğan M, et al. Al-pillared-montmorillonite/poly methyl methacrylate nanocomposites: the effects of solvent types and synthesis methods[J]. Advances in Materials Science,2017,17(3):5-23.

[14] Bahng G W, Lee J D. Development of heat-generating polyester fiber harnessing catalytic ceramic powder combined with heat-generating super microorganisms [J]. Textile Research Journal, 2014, 84 (11): 1220-1230.

[15] Wang S J, Liu J Y, Chu L Q, et al. Preparation of polypropylene microspheres for selective laser sintering via thermal- induced phase separation: Roles of liquid-liquid phase separation and crystallization[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics,2017,55(4):320-329.

[16] Dobreva A, Gutzow I. Activity of substrates in the catalyzed nucleation of glass-forming melts. I. Theory [J]. Journal of non-crystalline solids,1993,162(12):1-12.

[17] Slouf M, Vacková T, Zhigunov A, et al. Nucleation of polypropylene crystallization with gold nanoparticles. Part 2: relation between particle morphology and nucleation activity [J]. Journal of Macromolecular Science, Part B,2016,55(4):393-410.

Study on crystallization properties and thermal properties of polypropylene/quantum energy® powder nanocomposites

WANG Kai, ZHANG Shunhua, LIN Qisong

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Polypropylene/quantum energy® nanocomposites were prepared by melt blending with Harp mixing torque rheometer. The effects of quantum energy® powder as the modifier on crystallization properties and thermal properties of PP/QE nanocomposites were studied by polarizing microscope with heating and freeing stage(POM), thermogravimetric analysis(TG) and differential scanning calorimeter (DSC). And the Dobreva method was used to quantitatively study the nucleation activity of non-isothermal crystallization of PP/QE nanocomposites. The results showed that QE powder could promote heterogeneous nucleation in PP crystallization, accelerate the crystallization rate, increase the number of spherulites and reduce the size. When the additive amount of QE powder was 3 wt%, the nucleation activity of the sample was the highest. The crystallization temperature and crystallinity of PP increased by 8.9 ℃ and 6.49%, respectively; the melting point increased slightly; the super-cooling degree decreased; the crystallization capacity strengthened. The initial decomposition temperature of PP/5%QE nanocomposites increased from 374.54 ℃ to 422.88 ℃, and the thermal stability of PP/5%QE nanocomposites increased greatly.

Key words: quantum energy® powder; nanocomposites; crystallization properties; nucleation activity; thermal properties

(责任编辑:廖乾生)