

磨盘碾磨力场作用下聚丙烯/石墨体系中聚丙烯晶态结构的变化*

李侃社^{1,2} 王 琪¹

(¹ 高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 成都 610065)(² 西安科技学院材料工程系 西安 710054)

摘 要 通过磨盘碾磨制备了 PP/石墨复合粉末. 用 FT-IR, XRD 和 DSC 表征了磨盘剪切力场作用下, PP/石墨体系中, 聚丙烯结构与性能的变化. 结果表明, 磨盘碾磨使 PP 有序结构破坏, 分子链断裂并与石墨的表面官能团之间发生了固相力化学反应, 导致其结晶度降低(由 57.2% 降低到 26.4%), 晶面间距增大((010)面由 0.623 nm 增加到 0.632 nm), 晶粒尺寸减小(由 12.83 nm 减小到 6.48 nm), 这些变化, 在热压成型的非等温过程中部分得到恢复, 且 α -晶的(040)面生长有择优性, 其 XRD 强度大大超过(010)面, 微晶尺寸更大. 同时发现, 在 PP/石墨复合粉末和复合材料中, α -单斜晶部分地转化为 γ -三斜晶, 在 PP/石墨复合材料中, γ -三斜晶占 34.8%.

关键词 磨盘型力化学反应器, 聚丙烯, 石墨, PP/石墨复合粉末, 结晶, PP γ -三斜晶

磨盘型力化学反应器^[1,2]可提供强大的挤压和剪切力场, 实现聚合物、聚合物/聚合物、聚合物/单体和聚合物/填料的粉碎、分散、混合和反应. 以前的工作, 在常温下已实现了对 PS 等脆性高分子材料和 PE 等韧性高分子材料的有效粉碎^[3]; 马来酸酐(MAH)及羟甲基丙烯酸酰胺等单体在聚烯烃上的固相力化学接枝^[4,5]; 高性能 PP/PA6 共混复合材料^[6], PP/Fe 纳米复合材料^[7]和 PP/石墨导热复合材料^[8]等的制备. 但以前的研究主要集中在磨盘碾磨改善填料在基体中的分散, 提高 PP 的力学性能或赋予材料特殊功能, 而对于磨盘碾磨力场作用下 PP/石墨体系中聚丙烯结构变化的研究鲜见报道.

许多学者研究过 PP 或 PP/填料体系中 PP 的结晶行为, 如 Maiti^[9]等研究了 PP/CaCO₃ 复合材料在 0~36vol% 填料范围的结晶行为, 结果表明, 在低 CaCO₃ 含量(0~4vol%)时, PP 的结晶成核和生长速率降低, 但总结晶度稍有增加; 在中等含量(4 vol%~16.5vol%)时, 成核速率先降低而后显著提高, 结晶度下降, 在高含量(16.5vol%~36vol%)时, 成核和生长速率增加, 总的结晶度下降. 所得 PP/CaCO₃ 复合材料中 PP 的结晶形态均为 α -单斜晶. 而廖凯荣^[10-12]等发现轻质 CaCO₃ 促进了 β -PP 的生成, 并系统研究了 PP/CaCO₃ 复合材料中 β -晶的形成和力学性能之间的关系. 发现在一定组成范围内, 复合材料的断裂伸长率与纯

PP 相比有较大提高, 这种规律同复合材料中 β -PP 含量的变化规律相一致. 杨军等^[13]研究了超细 CaCO₃ 粒子尺寸对 PP 结晶行为的影响, 发现随 CaCO₃ 粉末粒径减小, 有利于提高 α -PP 的结晶度, 增大了 α -PP 的微晶尺寸. CaCO₃ 含量增加, α -PP 的含量也增加. 同时发现 0.5 μ m 纺锤状 CaCO₃ 有促进 β -PP 生成的作用.

影响 PP 结晶行为的因素很多, 包括结晶条件(如温度, 压力, 介质等), 外场的作用等. 如 Zhu 等^[14]研究了部分熔融 *i*-PP 的结晶行为, 结果表明, 未熔材料可以提高成核速率, 聚合物熔体的有序结构可以加速球晶生长. 曹玉荣等^[15]报道了超声辐照对聚丙烯及聚丙烯/成核剂体系结晶行为的影响, 结果表明, 超声作用使聚丙烯及聚丙烯/苯甲酸钠, 聚丙烯/滑石粉体系的结晶度降低, 微晶尺寸减小, 在 PP 和 PP/苯甲酸钠体系中, 适当超声功率时, 均有较高含量的 β -PP 生成. Greco 等^[16]发现在 *i*-PP/EPR 体系中也发现了有 β -PP 生成. 最近, 卢灿辉、王琪等^[17,18]报道了磨盘碾磨力场作用下, PP 及 PP/废旧橡胶体系中 PP 结构的变化, 结果表明, 碾磨剪切应力使 PP 分子链运动和剪切变形, 分子链堆积规整性受到破坏, 导致分子堆积有序区域膨胀, 晶面间距增大, 结晶度下降, 当 PP 经过 40 次碾磨时, 产生非晶化现象, 这种非晶化的 PP 在热诱导下可以恢复结晶. 在经过碾磨制备的 PP/废旧橡胶共混材料中, 有 β -晶生成.

* 2002-05-22 收稿, 2002-07-19 修稿; 国家重点基础研究专项基金资助(基金号 G1999064809)和中法先进材料研究计划合作项目资助(项目号 PRAMX00-08)

本文将报道磨盘剪切力场作用下, PP/石墨体系中 PP 的结晶行为变化. 结果表明, PP 与石墨共碾磨中, PP 的分子链堆积规整性同样受到破坏, 导致 PP 晶面间距增大, 结晶度下降. 非晶化 PP 在加工成型的热诱导作用下得到恢复, 且晶体尺寸更大, 在 PP/石墨复合材料体系中, 有 γ -三斜晶生成.

1 实验部分

1.1 材料与设备

聚丙烯 F401(熔体流动速率指数 MI 为 2.5 g/10 min), 中国石化扬子石油化工股份有限公司; 油酸 AR, 氢氧化钠 AR, 天津市化学试剂一厂; 可膨胀石墨 KP250(碳含量 99%, 粒径不小于 0.5 mm), 河北联星碳化合物有限公司. 所用设备为磨盘型力化学反应器^[1].

1.2 样品制备

1.2.1 膨胀石墨制备 将可膨胀石墨 KP250 置于 800℃ 的高温炉中, 1 min 后取出即得到膨胀石墨. 记为 EP250(膨胀 250 倍).

1.2.2 石墨的改性 将氢氧化钠与油酸(氢氧化钠过量 10%)加入盛有蒸馏水的三颈烧瓶内, 恒温水浴加热(其中温度为 80℃)搅拌. 待溶液澄清后, 加入石墨 EP250 搅拌 3 h 后, 抽滤并用热水反复洗涤到 pH 值约为 6, 得到 YEP250.

1.2.3 聚丙烯/石墨复合粒子的制备 碾磨在自制的磨盘型力化学反应器中进行(室温, 通冷却水, 压力由螺旋加压装置控制, 转速由可调电机和传动系统控制, 本实验大约为 30 r/min 左右). 物料从进料口进料后, 经碾磨沿着磨盘边出料, 完成一次碾磨. 本文先加入粒径 2~5 mm 聚丙烯(F401)待粗料粉碎后(7 遍)加入石墨继续碾磨至一定遍数并取样, 得 PP/石墨复合粉末. 除注明者外均碾磨 30 遍.

1.2.4 聚丙烯/石墨复合材料的制备 磨盘碾磨制备的 PP/石墨复合粉末在双辊筒塑炼机(约 170℃)反复塑炼 15 min 后, 在 50 吨平板硫化机上(温度 190℃, 10 MPa)模压成型.

1.3 结构与性能表征

1.3.1 FTIR 用 Nicolet-560 型傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片法)测定.

1.3.2 晶体结构 采用荷兰 Philips Analytical 公司的 X'Pert PRD 型 X 射线衍射仪分别测定 PP、石墨及其 PP/石墨复合粉末和热压成型板材的晶

体结构及其变化. 铜靶, 镍滤波片, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 测定波长为 1.54 nm, 扫描范围 (2θ): 10~50°, 扫描速度: 0.06 (°)/min.

1.3.3 DSC 分析 Du pont2100 型热分析仪测定, 升温区间 40~200℃, N_2 气氛保护 50 mL/min, 升温速率 10 K/min. 计算结晶度时聚丙烯的标准熔融焓为 209 J/g.

2 结果与讨论

2.1 PP 与 EP 共碾磨中分子结构的变化

磨盘碾磨的粉碎过程是基于剪切、环向应力、挤压等多重作用机理, 对物料产生强烈的剪切力和压力, 其作用形式是一种三维剪切应力场. 石墨是 sp^2 杂化碳原子以大 π 键($\pi_{\text{大}}$)体系形成的具有片层结构的六方晶体, 层与层之间依靠相对较弱的范德华力结合, 具有弱层间相互作用, 具有导电、导热和自润滑功能. 可膨胀石墨(KP)是经过化学或电化学氧化的硫酸插入化合物, 并保持石墨的片层六方晶体结构, 其表面含有含氧官能团, 从而表现出一定的极性. 而膨胀石墨(EP)是 KP 瞬时高温, 急速分解, 延 c 轴方向发生片层剥离的产物, 具有疏松、多孔和蠕虫状形貌. 本文所得膨胀石墨 EP, 其比表面积为 28.95 m^2/g , 孔容积 $51.27 \times 10^{-3} cm^3/g$, 平均孔径 7.085 nm, 并保留了石墨所固有的传导和润滑功能. 聚丙烯是具有粘弹性的通用高分子材料. 当 PP 与 EP 共碾磨时, 首先发生 PP 与石墨的粉碎, 石墨片层的滑移与剥离, 粉碎的 PP 与石墨片层相互嵌入, 均匀分散, 当 PP 承受的剪切应力超过某一临界值时, 将出现分子链断裂, 产生大自由基^[18], 进而发生降解或其它力化学反应.

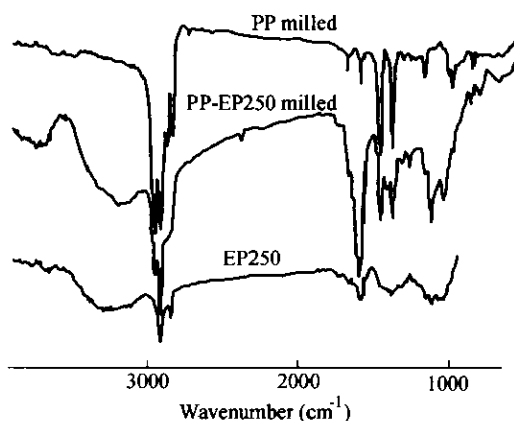


Fig. 1 FTIR spectra of milled PP, milled PP/EP250, EP250

图 1 是膨胀石墨(EP)和经磨盘碾磨的 PP、PP/EP 粉末的红外吸收光谱,对比分析表明,EP 表面存在芳香烷基的特征吸收峰(2922, 2853 cm^{-1})、较弱的含氧官能团(1736, 1112 cm^{-1} , 1019 cm^{-1})和芳香环(1582, 1465 cm^{-1})吸收峰;单独碾磨的 PP 在 842, 973 cm^{-1} 仍有微弱的结晶 PP 吸收峰,但在 PP/EP 复合粉末中,这个吸收峰几乎消失了,表明 PP 的结晶度降低.同时在 1589 cm^{-1} 处出现了芳香环的强吸收峰,在 1120 和 1040 cm^{-1} 处出现了醚键的较强双峰,PP 的其它吸收峰也发生了较小的位移,这只能归因于 PP 与石墨的表面官

能团之间发生了力化学反应,出现了单片石墨的芳香环结构,并使 PP/EP 的醚化含氧官能团增多.证明在 PP 与 EP 的共碾磨中,PP 分子链发生了断裂,分子结构发生了变化.

熔体流动速率指数(MFR)测试结果表明,经 30 轮磨盘碾磨 PP 的 MFR 由 2.53 g/10 min 提高到 7.88 g/10 min;加入石墨后 MFR 有所降低,简单共混物 MFR = 1.51 g/10 min,而共碾磨样品 MFR = 1.78 g/10 min,提高了约 10%.证明碾磨使 PP 的相对分子质量有所下降,而石墨的加入对 PP 降解有所抑制.

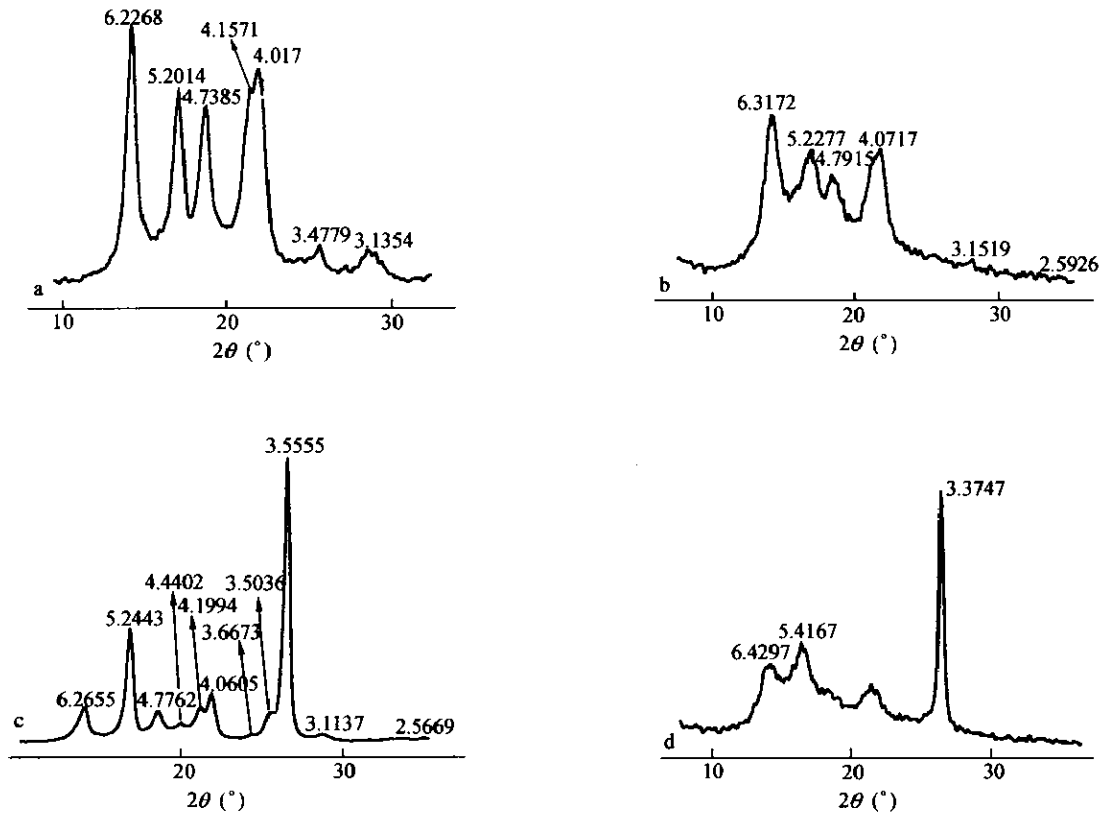


Fig. 2 XRD patterns of (a)un-milled pellets,(b)milled PP powders,(c)PP/YEP250 composites by pan milling and (d)PP/YEP250 co-powders by pan milling

2.2 磨盘碾磨对 PP 结晶行为的影响

图 2 是 PP 粒子和经碾磨制得的 PP 粉末、PP/YEP 复合粉末和热压成型的 PP/石墨复合材料的 X 射线衍射图谱,结果表明,磨盘碾磨后,PP 及 PP/YEP 体系的晶面间距均有不同程度的增大,说明分子链间距增大,堆积密度减小,PP 结晶度降低,而石墨的特征衍射峰未发生大的变化.这表明磨盘的强大挤压剪切作用使聚丙烯规整排列的分子链结构受到损坏,导致其分子堆积有序区域膨胀,结晶度下降,甚至出现非晶化现象,与红外光

谱分析结果一致.热压成型后聚丙烯的 XRD 特征峰峰型尖锐,表明碾磨产生的非晶化现象是一种非平衡态转化过程,在热诱导下可以部分恢复结晶.

根据 Scherer 方程^[19],可以计算出 α -PP 的微晶尺寸变化如表 1,可以看出,碾磨使 PP 的 α -晶的微晶尺寸大大减小,但加工成型以后有所恢复,甚至大于 PP 未碾磨样品.而石墨的微晶尺寸始终在减小(表 2).这说明,磨盘碾磨力场和石墨片层结构的综合作用,使 PP/YEP 体系,熔融加工成型

过程中 PP 非等温结晶晶体尺寸长大的速度高于结晶成核速度. 这一方面归因于磨盘碾磨剪切力场对 PP 的粉碎和降解, 减小了 PP 的分子量, 增大了分子运动活性, 为分子重排熔融结晶创造了有利条件; 同时石墨的润滑作用提高了分子运动速度, 减小了成核机会, 改善了体系的导热性能, 加速了晶核生长.

Table 1 The variation of crystallite dimension of α -PP in samples

	L110 (nm)	L040 (nm)	L130 (nm)	L111 (nm)	L041 (nm)
PP	12.83	11.63	11.66	11.88	11.93
Milled PP powders	6.48	6.47	6.49	—	6.51
Milled PP/YEP250 powders	6.69	6.69	—	6.74	—
PP/YEP250 composites by pan-milling	13.25	13.38	13.41	13.46	13.48

Table 2 The variation of crystallite dimension of graphite in samples

	d_{002} (nm)	L002 (nm)	Parameters (c, nm)
EP250	0.3354	22.05	0.6708
YEP250	0.3372	21.46	0.6744
Milled PP/YEP250 powders	0.3375	20.39	0.6750
PP/YEP250 composites by pan-milling	0.3356	18.97	0.6702

2.3 磨盘碾磨对 PP 晶体结构的影响

X-射线衍射(图 2)分析结果表明, 磨盘碾磨使 PP/YEP250 复合材料中 PP 的 α -单斜晶系(040)峰的强度大大超过(110)峰, 与(130)峰的高度差也增大, 说明 PP 沿(040)晶面法线方向生长快, (110)、(130)晶面生长受到抑制, 表明磨盘的强大剪切和石墨的层间诱导作用, 使 PP/YEP 体系 PP 的结晶行为具有择优性. 表 3 是 PP α -单斜晶型的晶格常数近似计算结果^[19].

Table 3 Unit cell parameters of α -PP for PP and PP/graphite samples

	a (nm)	b (nm)	c (nm)	$\beta(^{\circ})$
Un-milled PP	0.653	2.080	0.621	98.22
PP powders by pan milling	0.673	2.092	0.643	99.81
PP/YEP250 co-powders by pan milling	0.680	2.168	0.583	98.12
PP/YEP250 composites by pan milling	0.657	2.096	0.635	98.70

从表 3 可以看出, 磨盘碾磨使 PP 的晶胞参数发生了变化, 对 PP 而言, 磨盘碾磨使 PP 的晶胞参数增大, 可见磨盘碾磨力场可使聚合物分子链伸展. 对 PP/YEP250 体系, 粉末中 PP 的晶胞参数 a

和 b 增大而 c 减小, 加工成型后, 因为重结晶而使其晶胞参数有所恢复, 但与未碾磨 PP 相比仍稍有增大. 说明膨胀石墨(YEP250)提供了受限环境, 磨盘碾磨提供了剪切拉伸力场.

对比图 2 中的(a)和(b)可以看出, PP 在碾磨前后只是峰形变宽, 但基本形式没变, 说明只是结晶度降低, 微晶尺寸微小, 但仍然保持 α -晶型. 然而, PP 与 YEP250 共碾磨后, PP 的 X-射线衍射峰(图 2d)峰形发生了明显的变化, 峰形变宽, $d = 0.643$ nm 衍射峰明显减弱, $d = 0.542$ nm 衍射峰明显增强, 表明结晶度降低, 晶型变化. 经热压成型后, PP 的 X-射线衍射峰(图 2c)峰形的变化更加明显, 与 PP(图 2a)相比截然不同, $d = 0.627$ nm 衍射峰减弱, 而 $d = 0.524$ nm 衍射峰增强, 并新增加了 $d = 0.444$ nm 衍射峰, 表明 PP 以两种晶型存在.

经与文献[19]报道对照可知(见表 4), $d = 0.444$ nm 是 γ -三斜晶在(130)晶面的特征衍射峰, 说明磨盘碾磨和石墨层状结构的诱导作用使 PP/YEP 体系中 PP 的 α -晶部分转化为 γ -晶, 在 PP/YEP250 复合粉末和复合材料中 α -晶和 γ -晶共存. 借鉴文献[16,20]应用公式: $K_{\gamma} = H_{\gamma}(130)/[H_{\gamma}(130) + H_{\alpha}(130)]$, 求得 γ -三斜晶含量 $K_{\gamma} = 34.8\%$.

Table 4 Comparison of XRD results of PP with PP/YEP250 composites

PP				PP/YEP250 composites			
d (nm)	2θ ($^{\circ}$)	Relative intensity	hkl	d (nm)	2θ ($^{\circ}$)	Relative intensity	
0.623	14.21	100	110	0.627	14.11	27.71	
0.520	17.03	66.31	040	0.524	16.87	100	
0.474	18.71	64.70	130	0.478	18.55	25.28	α -crystal
				0.444	19.98	13.49	γ -crystal
0.416	21.36	73.96	111	0.420	21.13	28.90	
0.402	22.11	70.32	040	0.406	21.91	40.38	

前人的工作业已证明^[21,22], 聚丙烯的结晶形态有多种, 其中重要的有 α 、 β 、 γ 和拟六方晶型, 它们可以在不同的结晶条件下生成. 其中 α -晶型属单斜晶系, 最常出现、热稳定性最高; β -晶型属六方晶型, 一般条件下不易得到. γ -晶型属三斜晶系, 其形成机会比 β 晶还少, 只有在特定条件下才能得到. 如在高压下可以发生由 α -晶型向 γ -晶型的固相转变, 或因聚丙烯降解产生高等规度低相对分子质量的分子链起晶核作用, 生成 γ -晶. 磨盘碾磨可以产生强大的挤压剪切力场, 使聚丙烯

烯发生降解,产生晶核,同时石墨的包覆和润滑作用为分子链重排提供良好环境,保证了 α -晶型向 γ -晶型的固相转变和 γ -晶型的稳定。

2.4 磨盘碾磨对样品中 PP 结晶度的影响

表 5 是 XRD 和 DSC 测定不同样品中 PP 结晶度的结果,表明,磨盘碾磨过的粉末样品中 PP 的结晶度 DSC 测定结果均高于 XRD。

Table 5 The crystallinity of PP in the samples

	PP			
	Un-milled PP pellets	Milled PP powders	PP/YEP250 powders	PP/YEG250 composite
Crystallinity of PP by XRD	57.16	35.44	26.38	54.41
Crystallinity of PP by DSC	36.28	45.73	42.55	49.64

一般而言^[22],XRD 测定结晶度 C_x 是基于晶区与非晶区电子密度差,晶区电子密度大于非晶区,相应产生结晶衍射峰及非晶弥散峰的倒易空间积分强度的计算结果.而 DSC 测定结晶度 C_h 是以试样晶区熔融吸收热量与完全结晶试样熔融热相对比的结果,所以 C_h 应小于 C_x .未经碾磨的 PP 粒子和 PP/YEP250 复合材料, C_x 大于 C_h 符合这一规律.但是 DSC 的测定是在程序升温中实现

的,有热历史过程.磨盘碾磨所得粉末样品 C_h 大于 C_x 及 PP/YEP 复合材料($C_x - C_h$) = 4.77% 远小于未碾磨 PP 的($C_x - C_h$) = 20.88%说明,磨盘碾磨使聚丙烯分子链松弛、解缠结和石墨对分子链有润滑作用,在程序升温过程中发生了热诱导结晶.进一步证明碾磨所产生的非晶化 PP 在热诱导作用下可恢复结晶,碾磨所致的非晶化现象是一种非平衡态过程。

Table 6 DSC results of PP in samples

	T_0 (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	T_i (°C)	$(T_i - T_0)$ (°C)	ΔH_1 (J/g)	ΔH_2 (J/g)	C_h (%)
F401 pellets	136.68	154.24	168.90	180.25	43.57	75.82	98.94	36.28
Milled PP powders	131.59	155.16	166.82	176.23	44.64	92.58	96.32	45.73
PP/YEP250 co-powders	132.86	156.52	167.75	179.64	46.78	80.04	111.1	42.55
PP/YEP250 composites	126.33	152.75	165.44	177.41	51.08	93.38	116.8	49.64

Note: ΔH_1 : Enthalpy of fusion; ΔH_2 : Enthalpy of crystallization; T_m : Fusion temperature; T_c : Crystallization temperature; C_x : Crystallinity; T_0 : Initiative endothermal temperature; T_i : Terminate endothermal temperature

磨盘碾磨样品的 DSC 分析结果(表 6)表明,磨盘碾磨使聚丙烯的起始熔融温度、结晶焓和熔点均降低,但结晶温度、熔融焓和结晶度却增大,结合 XRD 结晶度测试结果,证明磨盘力场的剪切拉伸作用使聚丙烯分子链松弛解缠,使之在程序升温过程中重新排列结晶. PP/YEP250 体系与纯聚丙烯相比, PP/YEP250 粉末样品的起始熔融温度、结晶温度和熔点与未磨 PP 更接近,熔融焓和结晶度略有增大,但与 PP 粉末样品相比,熔融焓和结晶度减小 9%,而结晶焓却增大近 15%,结合 XRD 结晶度测试结果证明,石墨的存在延缓了 PP 的结晶,这有利于球晶的增大,与成型样品 PP 微

晶尺寸增大结果一致. PP/YEP250 复合材料的结晶温度,熔点均有所下降,但熔融焓,结晶度和结晶焓均有所增大,说明样品仍存在低温结晶现象,而且导热性能有所改善. PP/YEP250 复合材料的结晶温度与 PP 粉末非常接近,说明石墨的存在并未发挥结晶成核剂的作用. PP/YEP250 复合材料中 PP 的结晶温度、熔点最低、熔融区间最长与 γ -三斜晶的存在有关,而熔融起始和完成温度最低是由石墨的加入提高了材料导热性能,缩短温度感应时间引起的.可见磨盘碾磨力场和石墨的润滑与导热功能使 PP 在程度升温过程中的固相结晶现象更为突出。

REFERENCES

1 Xu Xi(徐僖), Wang Qi(王琪). The Pan-mill Mechanochemical Reactor(磨盘型力化学反应器). China patent ZL95111258.9. 2001-04-19
2 Xu X, Wang Q, Kong X A. Plast Rub Compos Proc Appl, 1996, 25: 152 ~ 157
3 Wang Q, Cao J Z, Huang J G, Xu X. Polym Eng & Sci, 1997, 37: 1091 ~ 1096

- 4 Liu Cailin(刘才林), Wang Qi(王琪). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1999, 15: 85 ~ 88
- 5 Liu C S, Wang Q. J Appl Polym Sci, 2000, 78: 2191 ~ 2197
- 6 Chen Zhe(陈哲), Wang Qi(王琪), Xu Xi(徐僖). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (1): 13 ~ 16
- 7 Lu Canhui(卢灿辉), Wang Qi(王琪). Journal of Functional Materials(功能材料), 2001, 32(supplement): 1782 ~ 1784
- 8 Li Kanshe(李侃社), Wang Qi(王琪). Journal of Functional Materials(功能材料), 2001, 32(supplement): 960 ~ 963
- 9 Maiti S N, Mahapatro P K. Inter J Polym Mater, 1990, 14: 205 ~ 222
- 10 Liao Kairong(廖凯荣), Chen Xuexin(陈学信), Zheng Chenmou(郑臣谋). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1995, 16(1): 143 ~ 146
- 11 Liao Kairong(廖凯荣), Chen Xuexin(陈学信), Lu Zejian(卢泽俭), Zheng Chenmou(郑臣谋). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1997, 13(2): 48 ~ 53
- 12 Liao Kairong(廖凯荣), Chen Xuexin(陈学信), Zheng Chenmou(郑臣谋), Ou Yongqian(区永倩). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1995, 11(6): 40 ~ 44
- 13 Yang Jun(杨军), Liu Wanjun(刘万军), Chen Guangxin(陈广新), Liu Jingjiang(刘景江). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (3): 383 ~ 386
- 14 Zhu Xinyuan, Li Yongjin, Yan Deyue, Fang Yapeng. Polymer, 2001, 42: 9217 ~ 9222
- 15 Cao Yurong(曹玉荣), Chen Yingzi(陈英姿), Li Qin(李沁), Li Huilin(李惠林). China Plastic Industry(塑料工业), 2001, 20(5): 27 ~ 28
- 16 Greco R, Mancarella C, Martuscelli E, Ragosta G, Yin Jinghua. Polymer, 1987, 28: 1929 ~ 1936
- 17 Lu Canhui(卢灿辉). Studies on the Stress Induced Effects on Polypropylene-Iron-Waste Tire Rubber During Pan-milling and Their Composites(聚丙烯-铁-废旧橡胶的碾磨粉碎应力诱导效应及复合材料的研究). Doctoral Dissertation of Sichuan University(四川大学博士学位论文), 2002
- 18 Lu Canhui(卢灿辉), Wang Qi(王琪). Chinese Journal of Structure Chemistry(结构化学), 2002, 21(1): 7 ~ 12
- 19 Wu Renjie(吴人洁). Application of Modern Analytical Technologies in Polymers(现代分析技术在高聚物中的应用). Shanghai(上海): Shanghai Press of Science and Technology(上海科学技术出版社), 1987. 31 ~ 332; 346 ~ 348
- 20 Huang Meirong, Li Xingui, Fang Borong. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 56: 1323 ~ 1337
- 21 Yin Jinghua(殷敬华), Mo Zhishen(莫志深). Modern Polymeric Physics(现代高分子物理学). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2001. 49 ~ 55; 475 ~ 476
- 22 Xu Jiannan(许建南). Plastics Materials(塑料材料). Beijing(北京): Light Industry Press of China(中国轻工业出版社), 1999. 73 ~ 75

STUDY ON STRUCTURE CHANGES OF PP AND PP/GRAPHITE SYSTEMS DURING PAN-MILLING

LI Kanshe^{1,2}, WANG Qi¹

(¹ The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065)

(² Material Engineering Department of Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054)

Abstract The PP/graphite compounding powders were prepared by pan-milling at ambient temperature. Under the strong shear in pan-milling process, PP may react solid-mechanochemically with graphite. The crystalline structure changes of PP in the PP/graphite system during pan-milling were characterized by using FTIR, DSC and WAXD techniques. It was found that after pan-milling the crystallinity of PP decreased from 57.2% to 26.4%, the crystallite size decrease and the distance between crystal faces slightly increased. These changes can be partially recovered during further molding or thermal treatment. The results showed the existence of some content of γ -form crystals of PP in the PP/graphite composites after pan-milling.

Key words Pan-milling, Polypropylene (PP), Graphite, PP/Graphite compounding powders, Crystallinity, γ -Form crystal of PP