

·研究简报·

机械振动对聚丙烯结晶作用的影响*

薛峰^{1**} 傅伟文¹ 李文波¹ 程谔^{1,2**}

(¹ 华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640) (² 南京大学化学化工学院 南京 210093)

关键词 聚丙烯, 振动作用, 熔点, 结晶度

对热塑性高分子作熔体加工时,在此过程中同时再叠加机械振动,设计制造的加工机器一方面具有卓越的技术经济指标,另一方面制品的物理性能也得到了提高^[1,2].此类研究的重点多集中在动态成型过程中聚合物的流变行为或者成型后制品的力学性能方面^[3,4],对聚合物本身在此外加交变力场作用下结构的变化却较少涉及.外场对高聚物结构的影响,使其亚稳态结构产生多样性的变化,包括与此类似的对熔体进行自干扰流动注塑成型,目前已有学者对此展开了研究^[5,6].交变力场既然对熔体挤出物有明显作用,可以设想在动态力学分析仪(DMA)下也可能模拟产生类似的效应.本工作采用DMA提供的动态振动场对聚丙烯(PP)样条进行处理,再用差示扫描量热(DSC)法对处理后的试样进行了研究.

1 样品制备

本实验使用北京燕山石油化工股份有限公司生产的聚丙烯 PP-K8303,于195℃下注射成型成一定尺寸的条形试样,该样条再在一定条件下进行静态热处理以及动态力学(DMA)实验,实验结束后收集相应样品进行DSC实验.

2 实验条件

注射成型的PP试样按照以下条件在DMA中进行处理(DMA2980, TA Instruments, USA),采用单悬臂的模式,即样条一端被夹持固定,另一端也被夹持但可以按照设定的频率1 Hz、振幅10 μm自由进行上下正弦振动.样条分别在常温下以10 K/min的速率加热至设定的155℃、160℃、163℃、165℃、168℃、170℃、175℃,在相应的设定温度下恒温振动30 min后,即在空气中冷却至室温.放置一定时间后,从自由振动端切取适量的样

条,按照以下条件进行DSC实验(MDSC 2910, TA Instruments, USA),从室温开始,以10 K/min的升温速率扫描至200℃,恒温5 min后,再以10 K/min的降温速率扫描至室温.另一组对比实验样品以同样的升温速率加热至设定温度,仅静态恒温处理同样时间后,在空气中冷却至室温.分别取样以及未经以上处理过程的原始样条亦进行DSC实验以作比较.

3 讨论

注射成型所得的原始PP样条,以及经在DMA中于不同的温度下受到一定的振幅和频率的振动作用30 min后的PP样品,它们在DSC中的第一次升温扫描曲线如图1.由图1可见,随着PP样条在DMA中恒温振动温度的提高,它们的熔融峰逐渐向高温方向移动,经168℃恒温振动处理后的试样的熔融峰向高温方向移动最多.经170℃恒温振动处理后的试样出现了两个熔融峰,低温熔融峰位置与原始试样的类似,但移向高温位置;高温熔融峰位置与经168℃恒温振动处理后的试样的类似.而经175℃恒温振动处理后的试样的熔融过程与原始试样的基本类似.可见,在一定的温度窗口内对试样作振动处理,可以不同幅度地提高它们的熔融温度.

各个样品经过DSC第一次升温扫描至200℃后,随即进行第一次降温扫描,所得曲线如图2.由图2可见,尽管它们的第一次升温扫描曲线有着或大或小的差异,由于DSC第一次升温扫描的上限温度已经远超过了振动处理窗口温度的上限,也就是通常所说的消除了热历史,它们熔体冷却结晶峰都很相似,指示DSC第一次升温扫描曲线熔融峰的变化都是由恒温振动所产生的.试样

* 2005-07-22 收稿, 2005-10-10 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: psfxue@scut.edu.cn; rscheng@nju.edu.cn

经过在特定温度下恒温振动作用后表现出的 DSC 曲线特征,起因于简单的热处理作用,还是振动也同时在此过程中起了作用,需进一步讨论.

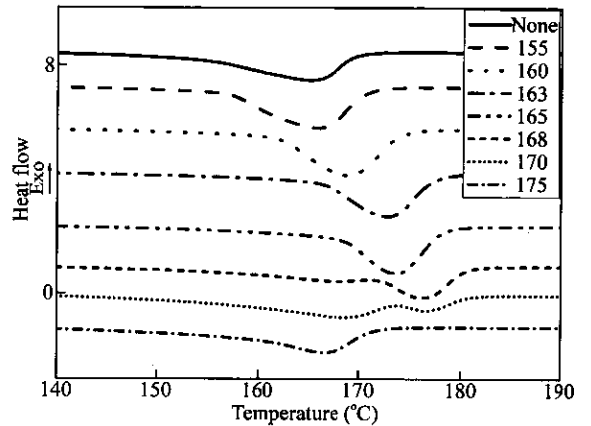


Fig.1 The first heating curves of PP samples after vibration treatment at different temperatures

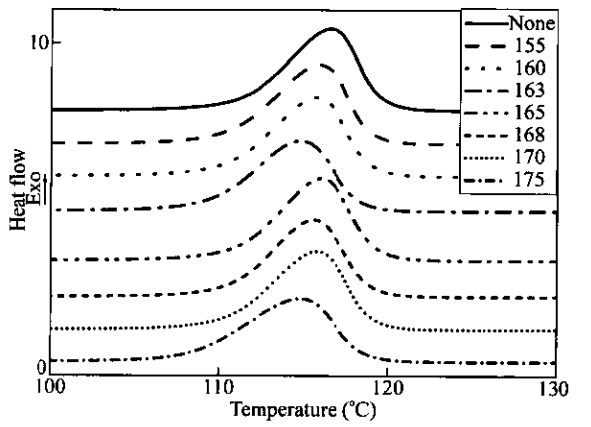


Fig.2 The first cooling curves of PP samples after vibration treatment at different temperatures

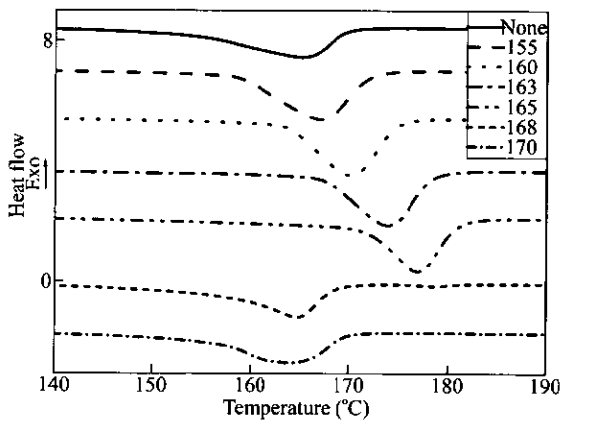


Fig.3 The first DSC heating curves of PP samples after isothermal treatment at different temperatures

为对比图 1 中出现的结果,将同样的 PP 样条

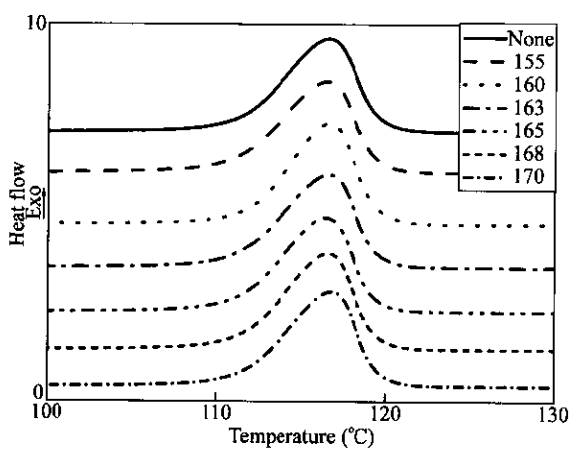


Fig.4 The first DSC cooling curves of PP samples after isothermal treatment at different temperatures

在设定的温度下进行静态恒温处理,即试样仅仅在静止状态于设定的温度下恒温一定的时间,其后再作 DSC 实验.各样品第一次升降温曲线分别如图 3、图 4 所示,它们与图 1、图 2 都表现了总体的相似.这也是文献所报道的半结晶高分子在一定的温度区间内进行热处理时出现的自成核再结晶现象^[7-9].先看图 4,其对应的静态恒温处理后的样品经一次升温后它们的结晶过程已非常接近,说明经过静态恒温处理产生的“热历史”结构也能够被完全熔融后消除.再看图 3,其表示的静态恒温处理作用和图 1 对应的恒温振动处理类似,这需要讨论振动在其中起的作用.

由经恒温振动处理及静态恒温处理的样品的 DSC 第一次升温扫描曲线求得熔融热焐及起始熔融温度,以它们对原始样品的数值的增量分别对应结晶度及熔点的增量,结果分别如图 5、图 6 所示,提示,第一,经恒温振动处理及静态恒温处理后 PP 试样结晶度和 T_m 的提高,只发生在一定的温度区间,即其熔限范围内,这应该是晶粒发生了重排和再生长的结果.半熔融状态的聚丙烯试样中,未融化的晶粒应是熔点较高的部分,恒温有利于这部分晶粒的继续成长.第二,若以熔融峰值温度(本实验 PP 原始样品熔融峰值温度约 165℃)作为熔限的中点,在熔限下限至熔限中点区间内,静态恒温处理对结晶度和 T_m 的提高起主导作用,恒温振动处理非但没有对结晶度和 T_m 的提高有促进,其似乎还有负面作用,即本实验采用的振动参数下的振动作用打乱或者破坏了晶粒继续生长.第三,在熔限中点至熔限上限区间内,由于高熔点的晶粒越来越少,静态恒温处理越来越

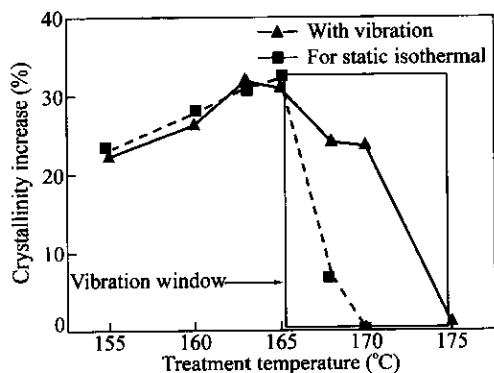


Fig. 5 The increase in crystallinity of PP samples after treatment at different temperatures

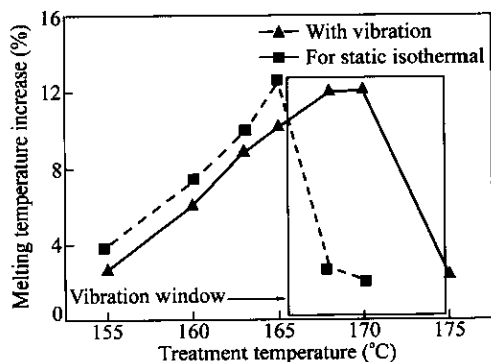


Fig. 6 The increase in melting temperature of PP samples after treatment at different temperatures

难以使已形成的晶粒进一步增长,则对结晶度和 T_m 的提高作用不断削弱.但此时恒温振动处理的作用得到体现,在一个相对更窄的窗口温度范围 165~175°C 内对聚丙烯作振动处理,振动作用可能诱发了新的晶核的生成与生长.高的温度下进

行结晶形成的晶体会更加完善,所以经过上述处理过程的样品的熔点和结晶度都有不同幅度地提高.这也可以从拉伸对高聚物 T_m 、结晶度的影响来解释,从热力学分析,拉伸导致高分子链有序性增加,即熵减少,因而 T_m 、结晶度增高.在熔限中点至熔限上限区间内,由于温度相对较高而使晶粒继续生长有限,机械振动使得已经熔融了高分子链在非晶相中具备了一定的有序性,即熵减少,从而促进 T_m 、结晶度的提高.但在熔限下限至熔限中点区间内,本实验条件下机械振动一定程度地破坏了占主导作用的晶粒继续生长带来的有序性,从而使得相应的熵增加,对 T_m 、结晶度的提高有负面作用.这也可以解释本文参考文献中采用一定条件的动态成型加工可以使制品综合性能提高的一方面的原因.也就是说如果将这一原理协调应用于聚丙烯甚至其它结晶高分子的成型加工过程,有可能使制成品的机械性能和耐热性有较大幅度的提高.

综上所述,注射成型后的 PP 样条,在其熔点前后不同的温度下经简单静态热处理以及在 DMA 提供的振动场中以一定的振幅和频率下作振动处理后,再对试样进行了 DSC 分析.结果表明,存在一个温度窗口,在此窗口温度下处理样品,可使其熔点和结晶度都大幅度提高.简单静态热处理时此作用只发生在低于熔融峰的温区内,动态机械振动热处理时这一作用可在整个熔限内发生.在高于熔融峰值温度约 5°C 的区间内作动态机械热处理,可以使其熔点有最大幅度的提高.

REFERENCES

- 1 Ibar J P. Polymer Engineering And Science, 1998, 38(1): 1~20
- 2 Peng Xiangfang(彭响方), Qu Jinping(瞿金平). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1999, 15(5): 8~12
- 3 Liu Yuejun(刘跃军), Qu Jinping(瞿金平), Xu Baiping(徐百平), Peng Xiangfang(彭响方). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2004, 20(1): 18~21
- 4 Wang Xishun(王喜顺), Peng Yucheng(彭玉成), Chen Qili(陈绮丽), Sun Yousong(孙友松). China Plastics(中国塑料), 1999, 13(4): 49~54
- 5 Cheng Stephen Z D, Zhu Lei, Li C Y. Polymer Bulletin(高分子通报), 1999, (3): 28~33
- 6 Dai Wenli(戴文利), Luo Ping(罗萍), Liu Pengsheng(刘朋生), Wang Xiayu(王霞瑜). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (5): 646~649
- 7 Fillon B, Wittmann J C, Lotz B, Thierry A. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1993, 31(10): 1383~1393
- 8 Wang Song(王松), Yang Decai(杨德才). Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报), 2001(22): 1938~1939
- 9 He Xingquan(何兴权), Xie Demin(谢德民), Yang Decai(杨德才). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (6): 785~786

THE EFFECT OF MECHANICAL VIBRATION ON CRYSTALLIZATION OF POLYPROPYLENE

XUE Feng¹, FU Weiwen¹, LI Wenbo¹, CHENG Rongshi^{1,2}

(¹ College of Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract The testing specimens of an injected polypropylene sample were subjected to heat treatment for 30 min at various temperatures around its melting peak, and then the treated samples were characterized by DSC. It was found that there existed an temperature window at which the resulting melting temperature and crystallinity of the treated sample increased obviously. For heat treated specimens under static conditions the temperature window occurred only below the peak melting temperature. For heat treated specimens under vibration in a dynamic mechanical analyzer with definite amplitude and frequency, this temperature window covered the whole melting range. Heat treating the PP sample under vibration in a temperature range of 5°C above its melting peak, the resulting specimen possessed a maximum melting temperature.

Key words Polypropylene, Vibration, Melt Temperature, Crystallinity