

热处理对 β 成核聚丙烯结晶结构及力学性能的影响^{*}

钱欣 程蓉

(浙江工业大学化工学院, 杭州 310014)

摘要 采用广角 X 衍射(WAXD)研究了热处理对 β 成核聚丙烯(β PP)结晶结构的影响,并考察了不同热处理条件下的力学性能。研究表明,随着热处理温度的升高, β PP 的结晶度增大,结晶形态由 β 晶型逐渐转变为 α 晶型。当 PP 完全转化为 α 晶型时,其拉伸强度及弯曲强度提高,而悬臂梁缺口冲击强度和断裂伸长率却降至最低,由韧性材料转变为刚性材料。该结果说明了在生产工艺中控制合适温度的必要性。

关键词 聚丙烯 热处理 结晶度 β 晶型

聚丙烯(PP)是一种性能优良的通用塑料,近年来,为了改善其低温脆性、透明性差等缺陷,人们通过多种方法(如填充、共混等)对其进行改性,并结合多种测试手段深入研究其微观结构与宏观性能之间的联系,相关报道也较多^[1~3],但在不同退火条件下用 X 射线研究它的结晶结构尚少见报道。同时热处理过程在 PP 中的应用也比较少,因此开展这方面的工作很有意义。此前,笔者通过添加 0.6% 的取代苯酰胺类 β 成核剂,得到了韧性较好的改性 PP^[4]。为了进一步考察后期工艺条件对材料性能的影响,笔者采用广角 X 衍射(WAXD)研究了该 β 成核 PP(β PP)在不同热处理条件下的结晶结构及其对力学性能的影响,得到了一些比较有价值的结论。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: F401, 均聚级, 扬子石油化学工业有限公司;

β 成核剂: 取代苯酰胺类, 市售。

1.2 主要仪器及设备

WAXD 仪: 2550 型, 日本 Rigaku 公司;

高速混合机: GH-10 型, 北京塑料机械厂;

双螺杆挤出机: SHJ-30 型, 南京科亚化工设备有限公司;

注塑机: SE160/80NB 型, 宁波塑料机械厂;

恒温烘箱: SC202 型, 嘉兴市新腾电器厂;

万能拉伸试验机: CMT5104 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

悬臂梁冲击仪: X CJ-4 型, 吴忠材料试验机厂。

1.3 试样制备

在 PP 中加入 0.6% 的 β 成核剂, 高速混合均匀后经双螺杆挤出机挤出造粒, 粒料干燥后再注塑成

标准试样。

1.4 热处理方法

将烘箱升温至设定温度并稳定 10 min, 然后迅速放入试样进行恒温处理, 1 h 后取出试样, 在室温(23℃)下冷却 24 h 后即可用于性能测试。

1.5 性能测试

(1) 力学性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试; 弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试; 悬臂梁缺口冲击性能按 GB/T 1843-1996 测试。

(2) WAXD 分析

对热处理后的拉伸试样采用 WAXD 仪在 CuK α 辐射、测试电压 40 kV、激发电流 300 mA 下进行分析。

(3) 结晶度的计算

在已得到的 WAXD 谱图上, 采用作图法将结晶区与非晶散射区分离开来, 再运用计算机分峰程序计算出全部结晶衍射和非晶散射的积分强度(面积), 并由式(1)计算材料的结晶度:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c ——结晶度;

I_c ——结晶衍射的积分强度;

I_a ——非晶散射的积分强度。

2 结果与讨论

2.1 热处理对 β PP 结晶结构的影响

纯 PP 在 X 衍射谱图上的 14.2°、17.1°、18.6°、21.2°和 21.9°处呈现 5 个尖锐的衍射峰, 分别对应于 α 晶型的(110)、(040)、(130)、(111)、(131)晶

^{*} 浙江省科技厅重大项目(01110619)

收稿日期: 2003-03-10

面,而βPP只在16.0°和21.1°处呈现两个峰,代表β晶型的(300)和(301)晶面^[5]。图1为βPP在不同热处理温度下的WAXD图。由图1可见,室温23℃下冷却时,该材料只具有两个典型的β峰;而在85℃和110℃时除了两个β峰外,在14.2°、17.1°和18.6°处出现了3个明显的α峰,说明经过热处理后,已有一部分β晶型向α晶型转变;当温度升高到132℃时,所有的α特征峰全部出现,两个β峰依然存在,但峰面积已经明显变小,说明β晶含量继续减小,而α晶含量不断增大;温度再升高至142℃时,β特征峰已完全消失,5个衍射峰正好与α晶特征峰完全吻合,说明β晶已完全转化成了α晶。整个过程可以概括为:随着热处理温度的升高,该材料的结晶形态由β晶型→α、β晶型两相共存→α晶型转变。

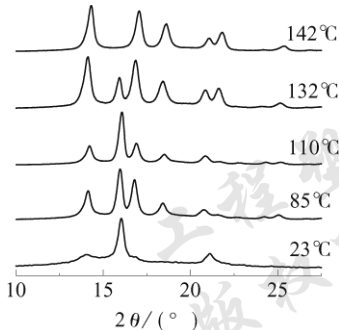


图1 βPP在不同热处理温度下的WAXD图

表1为热处理温度对βPP结晶度的影响。由表1可见,经过热处理后,样品的结晶度明显增大,说明热处理使材料表面原有的结晶得到了进一步的完善,这点与前人的实验结果相符^[6]。

表1 热处理温度对βPP结晶度的影响

项目	温度/℃				
	23	85	110	132	142
Xc/%	32.0	47.4	53.0	57.9	51.1

2.2 热处理对βPP力学性能的影响

图2为热处理温度对βPP拉伸强度及弯曲强度的影响。由图2可见,热处理温度在110℃以下时,拉伸强度和弯曲强度的变化都不大,而超过该温度后,强度迅速提高,与室温冷却的βPP相比,刚性大幅度增加。研究表明,拉伸性能的变化与结晶结构的变化是相对应的,一方面高温下试样中原来的β晶型已经完全转化为刚性较大的α晶型;另一方面,高温下试样结晶度的增幅较大,也导致了刚性的增加。

图3为热处理温度对βPP断裂伸长率及悬臂

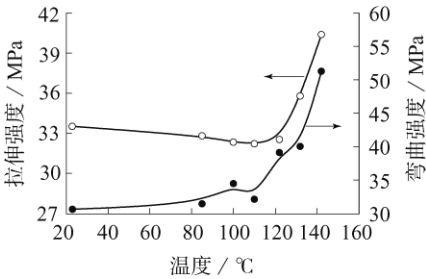


图2 热处理温度对βPP拉伸强度及弯曲强度的影响

梁缺口冲击强度的影响。由图3可看出,随着热处理温度的升高,试样的断裂伸长率和悬臂梁缺口冲击强度都持续降低,尤其是在高温下的急剧降低说明材料最终由韧性变为脆性。对PP进行热处理,可使PP试样原有的结晶更完善,分子链排列更加紧密,活动余地更小,材料断裂吸收能量的能力下降,使得冲击强度呈降低趋势^[7]。另有人^[8]认为,使冲击强度降低的另一个可能的因素是热处理使PP试样出现新的次级结晶,它的出现相当于在PP结晶相和无定形相之间出现新的缺陷,而PP是对缺陷相当敏感的材料,因此导致冲击强度降低。

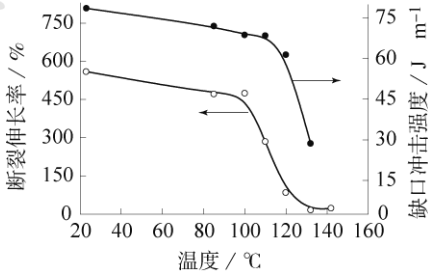


图3 热处理温度对βPP断裂伸长率及缺口冲击强度的影响

3 结论

(1) 热处理过程不但能改变βPP的结晶度,而且还可改变其结晶形态。随着热处理温度的升高,结晶度增大,同时结晶形态经历了由β晶型→α、β晶型两相共存→α晶型的转变过程。

(2) 高温热处理后的βPP的拉伸强度和弯曲强度提高,悬臂梁缺口冲击强度和断裂伸长率降低,已由原来的韧性材料转变为脆性材料。

(3) 上述现象说明高β晶型含量其实是相对于某温度段而言,由于PP的多晶性及晶型间的易转化性,在其生产过程及后处理时都应注意控制适宜的温度。

参考文献

1 汪克风,麦堪成,曾汉民. 成核PP注塑样品的非等温结晶行为与熔融特性. 高分子材料科学与工程,2001,17(2):125
2 吴唯,徐种德. 纳米刚性微粒与橡胶弹性微粒同时增强增韧聚丙烯的研究. 高分子学报,2000(1):99

3

于建, 沈鸿, 郭朝霞. 直接注射制备聚丙烯/蒙脱土复合材料及其性能研究. 中国塑料, 2001, 15(6) : 25

4

钱欣, 程蓉. β 晶型成核剂增韧聚丙烯研究. 工程塑料应用, 2002, 30(12) : 15

5

Huang M R, Jin Z H. β -nucleators and β -crystalline for iPP. J Appl Polym Sci, 1995, 56(10) : 1323

6

Xu T, Yu J, Jin Z H. Effects of crystalline morphology on the impact behavior of polypropylene. Materials and Design, 2001(22) : 27

7

徐涛, 于杰, 金志浩. 热处理对聚丙烯结晶度及力学性能的影响. 贵州科学, 1999, 17(4) : 260

8

冯继云, 曾新榕, 郭宝华. 热处理对聚丙烯注射件拉伸性能及表面结晶结构的影响. 塑料, 1995, 24(3) : 48

INFLUENCE OF THE THERMAL TREATMENT ON THE CRYSTALLINE STRUCTURE AND THE MECHANICAL PROPERTY OF β -NUCLEATED POLYPROPYLENE

Qian Xin, Cheng Rong

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

ABSTRACT The influence of the thermal treatment on the crystalline structure of β -nucleated polypropylene (PP) was studied by means of wide angle X-ray diffraction(WAXD) . Also its mechanical property under different conditions was investigated. The results showed that with the increase of the temperature in the thermal treatment, the crystalline degree increased and the initial β crystal-line converted to α crystalline gradually. When PP was totally composed of α crystalline at high temperature, the tensile strength and flexural strength were both very high, and the break elongation and the notched impact strength were the lowest, which meant the tough material had turned to be brittle. The results verified the necessity of the temperature controll during the molding process.

KEYWORDS polypropylene, thermal treatment, crystalline degree, β crystalline

关于做好对欧盟进出口贸易情况调查的紧急通知

各会员单位、理事单位、各相关企业:

2003 年 5 月欧盟委员会先后发表了《欧盟化工品政策咨询文件》,向世界公布了相关的立法草案(请查阅国家质检总局网站: www. aqsiq. gov. cn) , 并将反馈意见截止日期定在 2003 年 7 月 10 日。为维护中国石油和化工企业利益, 中国石油和化工行业解决国际贸易争端协调工作委员会(简称协调委) 根据政府有关部门要求, 要对欧盟将要通过的化学品立法草案做出评价分析和应对工作。希望企业密切关注欧盟有关立法动态, 并于 6 月 15 日以前将反馈意见报至协会秘书处: 北京朝阳区北三环东路 17 号蓝星大厦 705、706 室, 电话: 010 - 64413726 传真: 010 - 64450969(相关材料请从石化协会网站下载: www. epcia. org. cn) 。

欧盟化学品政策白皮书和即将出台的相关法律, 是欧盟经济贸易和经济发展的战略决策。从表面看, 只是一部规范欧盟成员国内部的化学品管理的法律。但是, 在全球经济一体化的进程中, 这部法律的出台, 将直接影响着世界各国对欧盟的经济贸易和投资, 中国也不例外。从战略上不难看出, 这将为确立欧盟在世界经济中的垄断地位奠定了基础, 为欧盟的经济发展和强盛铺平了道路。该政策将会对全球化工及相关产业产生重要影响。

- 一 欧盟《未来化学品政策战略(草案) 》白皮书的特点
- 1 改变了现有的化学品生产经营的安全风险关系, 把原有由政府承担的各种生产、经营、使用的有形和无形的安全风险转移到了生产经营者身上;
- 2 强制实施的检测审批系统, 增加产品成本之高, 企业承担的投资费用之大, 检测需要的时间之长是历史上所没有的, 也是绝大多数企业不能承担的。
- 二 对欧盟《未来化学品政策战略(草案) 》白皮书的评价
- 1 欧盟《未来化学品政策战略(草案) 》白皮书是一个贸易壁垒措施, 不符合 WTO 的自由贸易竞争和最大简化贸易手续的原则;
- 2 不利于发展中国家的经济发展, 侵犯了发展中国家的利益;
- 3 削弱了发展中国家化学品生产企业的竞争力; 剥夺了发展中

- 国家和中小企业在市场竞争中的权力(包括使用化学品的下游企业) ;
- 4 高额的检测成本为发达国家垄断企业提供了进一步加大垄断的理由和机遇, 极不利于市场经济的自由竞争。
- 三 欧盟化学品新政策对中国化工经济的影响
- 1 中国依赖欧盟化学品进口的企业的生产和发展将受到限制;
- 2 削弱了国内企业的竞争力, 减少国内企业向欧盟发展的机遇。
- 四 中国石油化工产业的对策
- 1 由政府牵头, 组织相关政府部门和产业专题研究应对方案, 找出解决的方法和途径;
- 2 进行专题调研, 研究欧盟白皮书对中国化学产业的影响。由政府牵头, 以行业为主, 开展调查, 做出评价, 由政府发表;
- 3 联合相关外国政府和企业, 组成利益共同体或反对联盟, 利用 WTO 的审查机制, 提出评价意见;
- 4 对发展中国家和中小企业, 提出扶持计划和扶持、补贴的方案。
- 附: 2001 年、2002 年对欧盟贸易情况

2001 年对欧盟出口、进口情况				
产品品种	出口数量	出口金额	进口数量	进口金额

2002 年对欧盟出口、进口情况				
产品品种	出口数量	出口金额	进口数量	进口金额