

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.09.020

温度循环老化对聚丙烯表面耐刮擦性能的影响

程洁¹, 梁昇², 陈彬¹, 龚海文¹, 陈伟¹, 张建伟¹

(1. 郑州大学力学与工程科学学院, 郑州 450001; 2. 郑州大学河南省资源与材料工业技术研究院, 郑州 450001)

摘要: 主要研究温度循环老化 (1 次温度循环老化试验为室温至 90℃ 保持 999 min, 然后自然冷却至室温保持 0.5 h) 对聚丙烯 (PP) 材料表面耐刮擦性能的影响。通过拉伸试验、压缩试验、差示扫描量热分析和刮擦试验对 PP 力学性能、皮层结晶度和耐刮擦性能进行了测试。结果表明, 在研究范围内, 随温度循环次数的增加, PP 材料拉伸和压缩性能变化幅度较小且呈无规律变化, 而其耐刮擦性能包括刮擦深度随刮擦法向力增加的幅度以及相同法向力下的摩擦系数总体呈先明显升高而后趋于稳定的变化趋势, 材料皮层结晶度则呈先降低而后趋于稳定的变化趋势, 表明耐刮擦性能与皮层结晶度的变化趋势具有一定的相关性, 即 PP 皮层性能对 PP 材料耐刮擦性能有重要影响。该结论对改善 PP 服役过程中耐刮擦性能有一定的指导意义。

关键词: 聚丙烯; 温度循环老化; 刮擦; 皮层; 结晶度; 力学性能

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)09-0112-05

Effect of Temperature Cyclic Aging on Scratch Resistance of Polypropylene Surface

Cheng Jie¹, Liang Sheng², Chen Bin¹, Gong Haiwen¹, Chen Wei¹, Zhang Jianwei¹

(1. School of Mechanics and Engineering Science, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Province Industrial Technology Research Institute of Resources and Materials, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The effects of temperature cyclic aging (one temperature cycle means that, firstly, the temperature rises from room temperature to 90℃, after holding for 999 minutes, the samples cool in the furnace to the room temperature for keeping 0.5 hour) on the scratch resistance of polypropylene (PP) surface were mainly investigated. Through tensile tests, compression tests, differential scanning calorimetry analysis and scratch tests, the mechanical properties, crystallinity of surface layer and scratch behaviors of PP were tested. The experimental results show that, with the increase of temperature cyclic times, the tensile and compressive properties do not show significant change within the scope of the study, and the changes are not regular. However, the scratch responses of PP, i.e., the increment extent of scratch depth with increase of scratch normal force and friction coefficient under the similar normal force during scratch process, first show obvious increments and then tends to be stable generally. The crystallinity of surface layer decreases firstly and then tends to be stable. The change trends of the scratch responses have a certain relationship with the crystallinity of surface layer, which indicates the surface scratch resistance of PP is mainly influenced by the properties of surface layer of PP. This conclusion has certain guiding significance for improving the scratch resistance of polypropylene during its service.

Keywords: polypropylene; temperature cyclic aging; scratch; surface layer; crystallinity; mechanical property

聚丙烯 (PP) 由于具有良好的综合性能, 被广泛应用于家用电器、汽车行业、包装等领域。然而, PP 材料对表面刮擦较为敏感。刮擦造成的划痕不仅极大地影响了其产品的美观程度, 还很容易造成局部应力集中, 影响其服役寿命^[1]。许多文献对 PP 耐刮

擦性能开展研究^[2-3]。Zhang Jianwei 等^[4]对 PP 材料开展了刮擦试验和有限元数值研究, 发现提高拉伸屈服强度的同时适当降低拉伸弹性模量可以显著提升 PP 材料的耐刮擦性能。此外, PP 对热氧老化也较为敏感^[5-6], 长时间的热氧老化会引起 PP 材料

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11702253), 河南省 2018 年科研发展计划项目 (182102210192)

通讯作者: 张建伟, 主要从事高分子材料刮擦破坏机理研究 E-mail: zhangjianwei@zzu.edu.cn

收稿日期: 2018-07-16

引用格式: 程洁, 梁昇, 陈彬, 等. 温度循环老化对聚丙烯表面耐刮擦性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(9):112-116.

Cheng Jie, Liang Sheng, Chen Bin, et al. Effect of temperature cyclic aging on scratch resistance of polypropylene surface[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(9):112-116.

力学性能等指标劣化,也会使PP的耐刮擦性能降低。E. Moghbelli等^[7]研究了热历史对PP材料耐刮擦性能的影响,建立了PP表面结晶度和耐刮擦性能的相互关系。需要指出的是,PP材料服役过程中不可避免地会遇到温度的交替变化,如季节或昼夜的温度交替变化。另外,目前汽车内饰件大多采用PP材料,而在夏季汽车停放时其内部温度较高,行驶时在空调环境下内部温度又会明显下降,从而使PP内饰件经历明显的温度交替变化,这会对PP材料的性能尤其是耐刮擦性能产生一定的影响。对于汽车内饰件来说,其耐刮擦性能非常重要^[3],所以研究温度交替变化形成的温度循环老化对PP材料耐刮擦性能的影响具有重要的现实意义。目前温度循环老化对PP材料的影响还未被广泛关注,需要进行深入研究。笔者主要通过室温至90℃的温度循环老化实验,研究PP材料力学性能、表面结晶度和表面耐刮擦性能的变化情况,总结出温度循环老化下PP材料表面耐刮擦性能的变化规律,为相关课题的深入研究奠定基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP板材:东莞市正创塑胶有限公司,板材原料为中国石油化工股份有限公司生产的牌号为P380的PP。

1.2 主要仪器与设备

热老化箱:202-1型,北京中兴伟业仪器有限公司;

电子万能试验机:WDW-5C型,上海华龙测试仪器股份有限公司;

超薄切片机:UC7型,德国徕卡公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q2000型,美国PE公司;

微米力学测试系统(划痕测试模块):PB1000型,美国NANOVEA公司。

1.3 试样制备

将PP试样按照实验要求切割成哑铃状和方柱体试样。哑铃状试样中间等直段宽度10 mm、厚度4 mm,如图1所示;柱体试样长度10 mm、宽度10 mm、高度为30 mm。

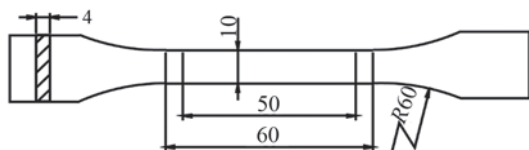


图1 哑铃状试样

1.4 温度循环老化试验

首先将PP试样放置于热老化箱,设置温度90℃,进行2 h预热处理,以消除PP试样热机械历史。热处理并冷却后,对PP试样开展不同循环次数温度循环老化试验。一个温度循环试验设置如下:将放置PP试样的热老化箱温度从室温升高至90℃后,保温999 min,然后自然冷却至室温,保持0.5 h。分别进行1次、2次、4次和8次温度循环老化试验。

1.5 测试与表征

(1) 拉伸和压缩性能测试。

根据GB/T 1040.1-2006,选取经过不同温度循环次数的哑铃状试样,在室温下使用电子万能试验机测试其拉伸强度,拉伸速度为20 mm/min。

根据GB/T 1041-2008,选取经过不同温度循环次数的方柱体试样,在室温下使用电子万能试验机测试其压缩性能,压缩速度为1 mm/min。

(2) DSC测试。

选取经过不同温度循环次数的哑铃状试样,利用超薄切片机对PP试样皮层进行切片(切片厚度约为100 μm,质量约为5 mg),然后利用DSC仪对切取的PP皮层材料进行DSC测试。以10℃/min的升温速率升温至200℃,保温5 min,然后以10℃/min的降温速率降至室温,通过获得的DSC曲线计算PP皮层结晶度。

(3) 耐刮擦性能测试。

选取经过不同温度循环次数的哑铃状试样,使用微米力学测试系统的划痕测试模块对其进行刮擦试验。设置初始法向力为1 N,保证试样与刮头接触;刮头形状为圆锥形(圆锥角为120°);刮擦长度为7 mm,刮擦速度为7 mm/min;刮擦过程中,法向力从1 N线性增加到6 N。通过刮擦试验获得PP试样的刮擦深度和摩擦系数。

2 结果与讨论

2.1 温度循环老化对PP力学性能的影响

温度循环次数对PP材料拉伸弹性模量和拉伸屈服强度的影响见表1。从表1可以看出,随着温度循环老化的次数的不断增加,拉伸弹性模量值在1200 MPa左右波动,最大值比最小值高10.6%,拉伸屈服强度值在37 MPa左右波动,最大值仅比最小值高3.1%。这表明在试验考察范围内,温度循环老化次数对PP材料拉伸屈服强度的影响相对较小,对拉伸弹性模量的影响稍大一些,但拉伸弹性模量和拉伸屈服强度随温度循环次数的增加均呈无规律变化。

表1 不同温度循环次数下 PP 拉伸性能变化情况 MPa

项 目	温度循环次数 / 次				
	0	1	2	4	8
拉伸弹性模量	1278.47	1156.07	1192.77	1271.80	1229.47
拉伸屈服强度	37.09	37.09	36.33	36.78	37.47

M. M. Hossain 等^[8]采用均匀各向同性本构模型开展有限元分析,发现相对于拉伸性能,压缩性能对 PP 材料耐刮擦性能影响更大。为此,研究了温度循环次数对 PP 材料压缩性能的影响,结果见表2。由表2可以看出,随着温度循环次数的不断增加,压缩弹性模量值在 1100 MPa 左右波动,最大值比最小值高 17.5%,压缩屈服强度有小幅增加,温度循环 8 次后的增加幅度仅为 3.7%,幅度较小。总体来看,在试验考察范围内,温度循环老化对 PP 压缩屈服强度的影响相对较小,对压缩弹性模量的影响较大,但压缩弹性模量随温度循环次数的增加也呈现无规律变化。对比表1和表2可以看出,PP 拉伸和压缩屈服强度差异较大,这主要是因为包括 PP 材料在内的高分子材料具有静水压力敏感性^[9]。

表2 不同温度循环次数下 PP 压缩性能变化情况 MPa

项 目	温度循环次数 / 次				
	0	1	2	4	8
压缩弹性模量	1057.34	1169.83	1144.13	998.06	1172.49
压缩屈服强度	54.55	55.25	55.74	56.26	56.57

2.2 温度循环老化对 PP 皮层结晶度的影响

根据文献[7],考虑到 PP 皮层结晶度与其耐刮擦性能有一定的相互关系,因此利用 DSC 仪和分析软件 Universal Analysis 测量经温度循环老化后的 PP 试样皮层的结晶度变化。根据文献[10],通过 DSC 曲线上的熔融峰可得相应的熔融热焓,从而可计算得到不同温度循环次数下 PP 的皮层结晶度变化情况,结果如表3所示。

表3 不同温度循环次数下 PP 皮层结晶度变化情况 %

项 目	温度循环次数 / 次				
	0	1	2	4	8
结晶度	43.32	41.78	41.33	41.39	40.95

由表3可以看出,随着温度循环次数的增加,PP 材料皮层结晶度出现一定程度的下降。这表明温度循环老化影响了 PP 材料皮层的微观结构,引起其皮层结晶度发生变化。可以发现,PP 材料皮层结晶度在温度循环 1 次后由 43.32% 下降到 41.78%,此后的温度循环对皮层结晶度影响较小。这可能是由于在温度循环老化初期,热氧老化导致了 PP 皮层材料部分大分子链的分解与断裂,造成结晶度下降;继续进行温度循环时 PP 皮层材料晶型结构趋于完善,反而起到阻隔氧气向材料内部渗透的作用,

进而延缓材料的老化,使结晶度趋于稳定。

2.3 温度循环老化对 PP 耐刮擦性能的影响

分别开展不同温度循环次数的 PP 材料在法向力线性增加条件下的刮擦试验,试验结果如图2所示。由图2可以看出,随着温度循环次数的增加,相同法向力下的刮擦深度明显增大,在刮擦法向力为 6 N 时,循环 8 次后刮擦深度的变化幅度达到近 300%。这表明 PP 材料表面耐刮擦性能随着温度循环次数的增加而下降,温度循环老化对 PP 材料的表面耐刮擦性能具有明显的影响。图2中不同温度循环次数的 PP 材料刮擦深度与刮擦法向力近似呈线性增加,因此采用刮擦深度-刮擦法向力直线斜率来体现不同温度循环次数下 PP 材料耐刮擦性能随法向力增加的变化幅度。斜率越大,意味着 PP 材料刮擦深度随法向力增加的幅度越大,耐刮擦性能越差。图3为 PP 皮层结晶度与刮擦深度-刮擦法向力直线斜率随温度循环次数增加的变化情况。根据图3可以明显看出随着温度循环次数的增加,图2中 PP 材料刮擦深度-刮擦法向力直线斜率迅速增加,但在温度循环两次之后趋于平缓,与 PP 材料皮层结晶度随温度循环次数增加的变化情况相比,具有一定的相关性。但也可以看出,两者随温度循环次数增加的变化情况并不完全一致,不过与拉伸和压缩性能随温度循环次数增加的变化情况相比,PP 材料刮擦深度随法向力增加的变化情况与 PP 皮层结晶度的变化情况相关性更好一些。

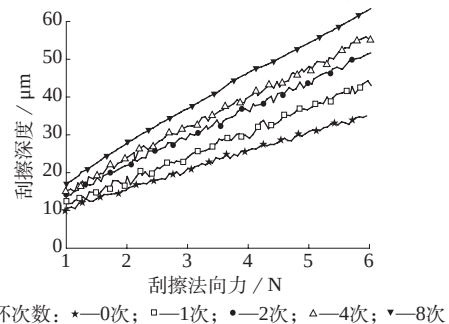


图2 不同温度循环次数下 PP 刮擦深度随刮擦法向力增加的变化情况

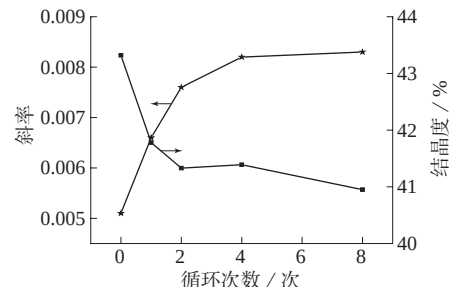


图3 不同温度循环次数下 PP 材料皮层结晶度及刮擦深度-刮擦法向力直线斜率的变化情况

摩擦系数是影响材料耐刮擦性能的一个重要参数^[11],摩擦系数的增加会导致材料耐刮擦性能的下降。图4为不同温度循环次数下刮擦过程中PP材料摩擦系数的变化情况。可以看出随着刮擦法向力的增加,刮擦过程中PP的摩擦系数不断增加。这是由于随着刮擦法向力的增加,刮擦深度逐渐增加,圆锥形刮头与PP试样接触面积增加,材料的阻力也出现了增加,从而使摩擦系数增大。同时,随着温度循环次数的增加,刮擦过程中试样的摩擦系数总体也呈现增加趋势,这表明PP材料的耐刮擦性能下降。与刮擦深度不同的是,图4中不同温度循环次数下的摩擦系数随法向力增加的变化情况不呈线性分布。因而通过固定刮擦法向力来研究摩擦系数随温度循环次数的变化情况,如图5所示。由图5可以看出,相同刮擦法向力下,摩擦系数随温度循环次数的增加而增大,在温度循环1~2次后也趋于稳定,其变化情况与图3中刮擦深度-刮擦法向力直线斜率变化情况基本一致,也与图3中皮层结晶度的变化趋势有一定的相关性。同时也可以看出,当法向力达到4 N后,在温度循环前期,摩擦系数增大幅度有所减少,但总体上符合随温度循环次数增加先增大后趋于稳定的变化趋势。

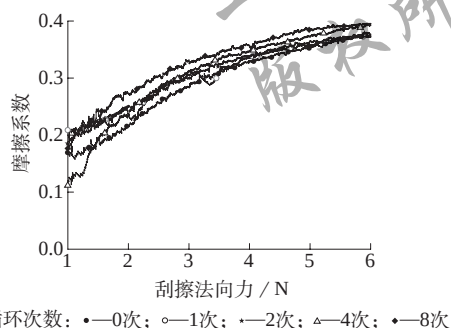


图4 不同温度循环次数下 PP 摩擦系数随刮擦法向力增加的变化情况

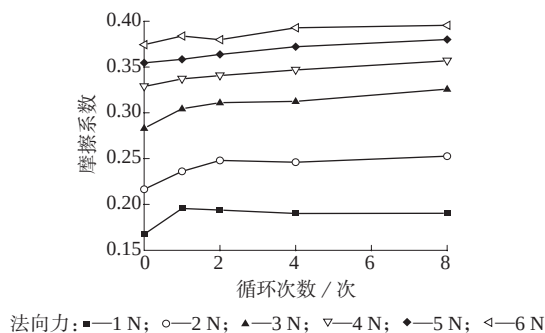


图5 不同温度循环次数下 PP 在固定刮擦法向力时的摩擦系数变化情况

常规的刮擦有限元分析通常采用材料均匀各向同性假设,得出包括弹性模量、屈服强度在内的力

学性能参数对PP材料耐刮擦性能均有一定影响的结论^[4,8,11]。然而,上述试验结果表明PP材料拉伸和压缩性能随温度循环次数的增加变化幅度相对较小,且呈无规律变化,而PP的刮擦深度和摩擦系数却随着温度循环次数的增加明显增大,且呈现出一定规律的变化。这是由于常规有限元分析假设材料为各向同性均匀材料,没有合理考虑PP材料皮芯结构的影响。PP材料有着明显的皮芯结构^[12],皮芯结构在微观上表现为微结构沿厚度方向的层次分布,主要是由注塑过程中厚度方向存在剪切和温度梯度分布而造成的。试验测得的最大刮擦深度在60 μm 左右,而PP皮层厚度约为100 μm ^[7],这说明PP材料表面耐刮擦性能主要受其皮层性能的影响。图2结果表明PP材料皮层结晶度随着温度循环次数的增加呈现先降低后趋于稳定的趋势,且PP的刮擦深度随刮擦法向力增加的幅度以及相同法向力下的摩擦系数均随温度循环次数的增加呈现先明显增大而后趋于稳定的趋势,表明材料皮层结晶度与PP的耐刮擦性能存在一定关系。皮层结晶度的降低会导致PP皮层强度降低,这可能是导致PP材料表面耐刮擦性能下降的原因之一,这也表明皮层结晶度是影响PP材料表面耐刮擦性能的一个重要因素。因而在温度循环老化的环境下,分析PP材料表面耐刮擦性能需要考虑其皮层结构的影响,提高皮层的强度等性能和保护材料皮层性能不受外界影响而劣化对改善PP耐刮擦性能有着重要的意义。需要指出的是根据均匀各向同性本构模型有限元分析得到的弹性模量和屈服强度对刮擦行为有一定影响的结论,对于提高材料耐刮擦性有一定的参考价值。但是这类工作^[4,8,11]中采用的假设(均匀各向同性假设)没有考虑到真实情况下PP材料的皮芯结构,因此得到的结论有一定的局限性。

另外需要注意的是,试验中PP的耐刮擦性能与皮层结晶度的对应关系也并不完全一致,PP皮层结晶度在温度循环1次后基本开始稳定,而PP刮擦深度随刮擦法向力增加的幅度及某些法向力下的摩擦系数在温度循环2次后才开始趋于稳定。并且在试验考察范围内,仅看刮擦深度,会发现其随温度循环次数的增加而一直呈下降趋势。因此,尚需深入探讨PP皮层的结构和其它性能与PP耐刮擦性能的关系,以便于更好地总结出PP皮层结构与性能同PP耐刮擦性能之间的变化规律。

3 结论

(1) 研究了温度循环老化对 PP 材料耐刮擦性能的影响。发现随着温度循环次数的增加, PP 材料的拉伸强度、拉伸弹性模量以及压缩强度和压缩弹性模量的变化幅度较小,且呈无规律变化。其中,弹性模量的变化程度高于强度的变化程度。

(2) 通过分析发现随温度循环次数的增加, PP 皮层结晶度先有所降低而后趋于稳定,而 PP 刮擦深度随刮擦法向力增加的幅度以及相同刮擦法向力下的摩擦系数总体呈先明显升高而后趋于稳定的趋势。这两种变化趋势有一定的相关性,这说明皮层表面结晶度的下降是导致温度循环老化过程中 PP 材料耐刮擦性能降低的一个重要因素。提高 PP 皮层结构的性能对改善温度循环老化环境中 PP 材料的耐刮擦性能具有重要的影响。

参考文献

- [1] Kobayashi Y, Otsuki Y, Kanno H, et al. Relating scratch resistance to injection molding - induced morphology of polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(1):141-147.
- [2] 袁海兵. 硅酮耐刮擦剂对车用 PP 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(9):120-124.
Yuan Haibing. Effect of silicone anti-scratch agent on properties of polypropylene composites of automobile[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(9):120-124.
- [3] 余林华. 低散发耐刮擦汽车内饰用聚丙烯复合材料的研制[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(9):9-12.
Yu Linhua. Polypropylene composite with low emission and scratch resistant used for automobile interior trim[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(9):9-12.
- [4] Zhang Jianwei, Jiang Han, Jiang Chengkai, et al. Experimental and numerical investigations of evaluation criteria and material parameters coupling effect on polypropylene scratch[J]. Polymer Engineering & Science, 2018, 58(1):118-122.
- [5] Guadagno L, Fontanella C, Vittoria V, et al. Physical aging of syndiotactic polypropylene[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 1999, 37(2):173-180.
- [6] 刘海林, 伍玉娇, 杨春萍. 聚丙烯材料老化性能研究进展[J]. 塑料科技, 2014, 42(9):117-120.
Liu Hailin, Wu Yujiao, Yang Chunping. Research progress in anti-aging properties of polypropylene materials[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(9):117-120.
- [7] Moghbelli E, Browning R L, Boo W J, et al. Effects of molecular weight and thermal history on scratch behavior of polypropylene thin sheets[J]. Tribology International, 2008, 41(5):425-433.
- [8] Hossain M M, Browning R, Minkwitz R, et al. Effect of asymmetric constitutive behavior on scratch-induced deformation of polymers[J]. Tribology Letters, 2012, 47(1):113-122.
- [9] Zhang Jianwei, Jiang Han, Kan Guozheng, et al. A new form of equivalent stress for combined axial-torsional loading considering the tension-compression asymmetry of polymeric materials[J]. RSC Advances, 2015, 5:72 780-72 784.
- [10] Mark James E. Polymer Data Handbook[M]. New York:Oxford University Press, 1999:772.
- [11] Jiang H, Lim G T, Reddy J N, et al. Finite element method parametric study on scratch behavior of polymers[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2007, 45(12): 1 435-1 447.
- [12] 卓然然, 吴杰, 苏磊, 等. 压缩对含 β 成核剂等规聚丙烯注塑样品皮芯结构的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(10):117-121.
Zhuo Ranran, Wu Jie, Su Lei, et al. Effect of compression on the skin core structure of β iPP injection samples[J]. Polymer Material Science & Engineering, 2014, 30(10):117-121.

(上接第 82 页)

- [8] 张来, 张文霞, 蔡广楠, 等. PLA 热性能参数的研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(1):68-71.
Zhang Lai, Zhang Wenxia, Cai Guangnan, et al. Study on the thermal property parameters of PLA[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(1):68-71.
- [9] 黄子帆, 马跃龙, 李俊美, 等. 熔融沉积成型彩色 3D 打印机的研究[J]. 机床与液压, 2017, 45(4):21-25.
Huang Zifan, Ma Yuelong, Li Junmei, et al. Research of colorful 3D printer fused deposition modeling[J]. Machine Tool & Hydraulics, 2017, 45(4):21-25.
- [10] 钱明贵. 熔融沉积成型进丝控制系统的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
Qian Minggui. Research on the control of the fused deposition modeling delivering filament system[D]. Wuhan:Huazhong University of Science and Technology, 2007.
- [11] 王腾飞. 3D 打印技术中分层与路径规划算法的研究及实现[D]. 天津: 河北工业大学, 2015.
Wang Tengfei. The research and implement of slicing and path planning algorithm in 3D printing technology[D]. Tianjin:Hebei University of Technology, 2015.
- [12] Wang Wei, Shang Xiaofeng. Functionally gradient material laser rapid prototyping technique[J]. Tsinghua Science & Technology, 2009, 14(S1):192-199.