

PP 及芳纶/PP 结晶性能的分析研究

张茂林 李 龙 储长流

(西安工程科技学院,西安,710048)

摘 要:通过 DSC 对 PP 及芳纶/PP 复合体系结晶性能的分析,得到 PP 长丝热压成膜结晶性能的变化,芳纶对 PP 结晶性能的影响以及不同冷却方式对芳纶/PP 结晶性的影响等规律。

关键词:PP 芳纶/PP 结晶性能 分析

中图法分类号:TS 102.527.5 文献标识码:A

热塑性树脂 PP 在芳纶/PP 复合材料中的结晶形态和结晶度直接关系到复合材料的性能。PP 结晶度高,则芳纶/PP 复合材料的抗拉伸性能提高,耐

溶剂性增强,抗冲击性能下降。不同的加工成型条

陕西省教育厅专项基金资助,项目编号:02KJ169

件对 PP 的结晶形态和结晶度有较大的影响^[1]。因此,选择合理的加工成型条件,有效的控制 PP 及芳纶/PP 复合体系的结晶形态,能够研制出满足不同性能要求的复合材料制品。本文以 PP 及芳纶/PP 复合体系为研究对象,分析研究 PP 长丝热压成膜结晶性能的变化,芳纶对 PP 结晶性能的影响以及不同冷却方式对芳纶/PP 结晶性的影响等规律。

1 实验部分

1.1 实验原料

芳纶无捻长丝纱,单丝直径为 12 μm ;普通聚丙烯长丝;聚丙烯薄膜,聚丙烯长丝在 200 $^{\circ}\text{C}$ 时经 5 MPa 热压 5 min 后自然冷却制成。

以芳纶无捻长丝纱为经纱,聚丙烯长丝为纬纱,采用不同的经纬纱密度,织制成平纹组织的织物预浸体,在硫化机上热压使聚丙烯长丝熔融变为基体,经不同的冷却方式成型,制成不同芳纶体积分含量的芳纶/PP 复合材料。

1.2 实验仪器

JSM5800 型扫描电镜,DSC-2910 型电子热流式热分析仪。

2 结果及分析

2.1 PP 的球晶形貌

PP 的球晶形貌扫描照片见图 1。结晶性高聚物从熔融体冷却到熔点至玻璃化温度之间的任一温度都能产生结晶,总的过程是从无序进而有序化,生成有序结构单元后生长成晶体^[2]。高分子的结晶过程与小分子的相类似,分为成核和晶粒的增长过程^[3]。球晶是聚合物多晶体的主要形式,聚丙烯 PP 与许多结晶性聚合物一样,在不受阻碍,没有外力的作用下能形成完整的球晶。球晶是以晶核为起点,对称生长而形成,在球晶逐渐增长,由小变大的过程中,由于外界压力的作用,众多球晶相互碰撞交汇,密集生



图 1 PP 球晶形貌扫描照片

长,从而形成了变形的球晶,呈现多面体的形貌,图中充分说明了这一点。

2.2 PP 长丝热压成膜结晶性能的变化

聚丙烯长丝在 200 $^{\circ}\text{C}$ 经 5 MPa 热压 5 min 后自然冷却成聚丙烯膜,其 DSC 曲线变化如图 2、图 3。

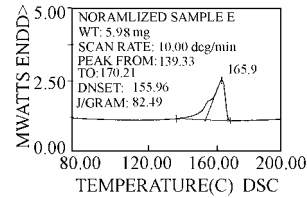


图 2 聚丙烯的熔解行为 DSC 曲线

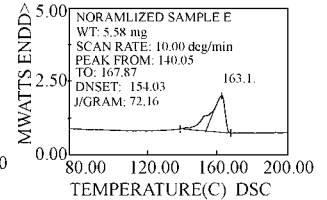


图 3 聚丙烯膜的熔解行为 DSC 曲线

从图 2、图 3 中看出,聚丙烯膜的熔解热相比聚丙烯长丝下降了近 10 J/g,熔融峰宽($^{\circ}\text{C}$)的变化与熔解热变化一致。这说明聚丙烯长丝经热压成膜后结晶度有较大幅度的下降,原因在于聚丙烯长丝已充分结晶,结晶度、取向度高,而长丝热压熔融冷却成膜过程中处于自由状态,无结晶诱导作用,结晶不充分,导致结晶度降低。结晶度、取向度降低,聚丙烯大分子链排列整齐程度下降,分子链间的作用力减弱,宏观上表现为抗拉强度的降低,聚丙烯膜的拉伸强度,相比聚丙烯纤维长丝,有较大程度下降。

2.3 芳纶及其含量对 PP 结晶性的影响

图 4、图 5 是芳纶体积分含量分别为 24.03% 及 44.87% 的芳纶/PP 复合体系的 DSC 曲线示意图。

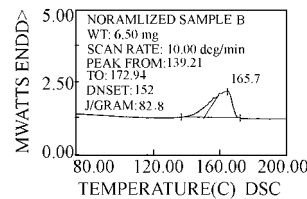


图 4 芳纶含量为 24.03% 的芳纶/PP 的 DSC 曲线

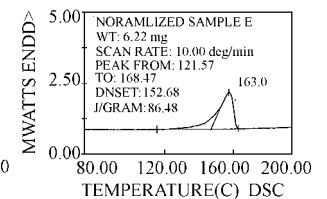


图 5 芳纶含量为 44.87% 的芳纶/PP 的 DSC 曲线

结合图 3 知,在芳纶体积分含量为 24.03% 的芳纶/PP 复合体系中,聚丙烯的熔解热由聚丙烯膜的 72.16 J/g 增加到 82.80 J/g,比聚丙烯长丝熔解热略有提高;聚丙烯熔解时的峰宽与熔解热变化一致,提高到 33.73 $^{\circ}\text{C}$ 这说明加入增强体芳纶的复合体系聚丙烯的结晶度大于聚丙烯膜的结晶度。Blunder^[4] 等人在连续纤维成型的复合材料中观测到三种成核方式:在纤维表面接触点或纤维几乎接触的区域成核,在基体中成核以及在树脂/纤维界面处成核。在芳纶/PP 复合体系中,芳纶的加入起到了聚丙烯结晶时成核剂的作用,有利于以芳纶纤维的表面接触点为中心,吸附熔体中的聚丙烯大分子链有序排列而成晶核,加速聚丙烯的异向成核,在芳纶表面形成球

晶,因此结晶度增加。

并且随着芳纶/PP复合体系中芳纶体积含量的增加(由24.04%增加到44.87%),体系中聚丙烯的熔解热进一步提高,由82.80 J/g增加到86.48 J/g,熔融峰宽由33.73℃提高到46.90℃。这说明,随着芳纶体积含量的增加,芳纶/PP复合体系聚丙烯结晶度也相应增加,这主要是由于芳纶含量越高,它起到聚丙烯结晶时的成核剂的作用就越明显,越有利于聚丙烯的异向成核,增加聚丙烯在芳纶表面形成球晶的机会,结晶度进一步提高。

2.4 冷却方式对复合体系PP结晶性的影响

对于芳纶体积含量均为44.87%的芳纶/PP复合体系,考察使用以下三种不同的制备复合材料的冷却方式:1)芳纶/PP预浸体在200℃温度下,在硫化机内经过5 min压力为5 MPa的热压后,启动快速水冷系统,进行水冷却成型,制成芳纶/PP复合材料;2)芳纶/PP预浸体经过热压后,从硫化机内取出模具;在室温状态下进行自然冷却而成芳纶/PP复合材料;3)芳纶/PP预浸体经过热压后,卸去压力,将上下热板温度调到140℃,保温15 min后,使其在硫化机内同热板一起自然冷却,制成芳纶/PP复合材料。

经以上三种不同冷却方式制成的芳纶/PP复合体系聚丙烯熔解行为的DSC曲线,方式(1)见图6,方式(2)见图5,方式(3)见图7。

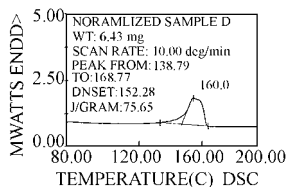


图6 冷却方式(1)的芳纶/PP的DSC曲线

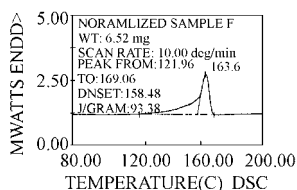


图7 冷却方式(3)的芳纶/PP的DSC曲线

相对于自然冷却的芳纶/PP复合体系,经过快速水冷的复合体系聚丙烯的熔解热降低了近11 J/g,为75.65 J/g,并且明显低于聚丙烯长丝的熔解热,略高于聚丙烯膜的熔解热,熔解峰宽为29.8℃,下降了17℃;而经过140℃保温15 min后在硫化机内同热板一起自然冷却的复合体系聚丙烯的熔解热上升到93.38 J/g,比自然冷却的芳纶/PP复合体系聚丙烯的熔解热提高了7 J/g,与聚丙烯长丝相比增

加了10 J/g,比聚丙烯膜的熔解热提高了21 J/g。这说明快速水冷使得芳纶/PP复合体系聚丙烯的结晶度明显下降,经过保温后机内自然冷的冷却方式使得芳纶/PP复合体系聚丙烯的结晶度明显提高。此外,经过保温后机内自然冷的芳纶/PP复合体系聚丙烯的熔点达到158.48℃,在实验的6种样品中为最高值。分析其原因,这主要是由于熔融的PP快速水冷却时,在相对较低的温度下以及较短的时间内结晶,其大分子链段的活动能力较差,使得大分子的位置不能进行充分的调整,成核困难,结晶不完全又迅速发生冷却固化,因此结晶度降低;而经过保温后机内自然冷的芳纶/PP复合体系;在长时间及高温下结晶时,其大分子链段的活动能力强,便于异向成核,结晶比较充分,结晶形态较为相近,因此结晶度增加,熔点也高。

3 结论

通过对PP球晶的形貌,PP以及芳纶/PP复合体系的结晶性能的分析研究,得到以下结论:

1. PP能形成较完整的球晶,以晶核为起点,对称生长而形成,在外压力的作用下发生变形,呈现出多面体的形貌。
2. PP经工艺热压成膜后,结晶度降低,宏观上抗拉伸性能下降。
3. 芳纶对PP的结晶起到成核剂的作用,提高了PP的结晶度;随着芳纶体积含量的增加,芳纶/PP复合体系PP结晶度相应增加。
4. 不同的冷却方式对芳纶/PP复合体系PP结晶性影响较大,快速水冷导致PP结晶不充分,结晶度明显下降;而在长时间高温下结晶时,PP结晶度增加,熔点高。

参 考 文 献

- 1 张淑萍.冷却速度对PP和GF/PP结晶形态的影响.纤维复合材料,1995(2):1.
- 2 李琼芬编著.高分子材料学概论.北京:中国人民大学出版社,1986.
- 3 陈详宝等.树脂基复合材料制造技术.北京:化学工业出版社,2000.
- 4 Blunder D.J et al. Journal of Materials Science,1989(24):2 057.

《纺织学报》订阅热线 010-65017778 转 8008