

文章编号:1671-6833(2013)06-0059-04

退火对等规聚丙烯微注射制品性能及结构的影响

潘亚敏, 石素宇, 常宝宝, 陆波, 郑国强, 刘春太, 申长雨

(郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:采用微注射成型制备等规聚丙烯(iPP)制品,通过拉伸测试、广角X射线衍射法(WAXD)、小角X射线散射法(SAXS)和差示扫描量热法(DSC)研究了退火对微注塑iPP制品的拉伸性能和微观结构的影响.拉伸结果表明:经过不同温度(100,120,140℃)退火后,试样的拉伸性能都得到较大提高.其中,140℃退火后拉伸强度和模量分别提高了100.30%和90.32%,断裂伸长率提高了23.09%,断裂韧性提高了156.44%.微观结构分析结果表明:经过退火后,拉伸强度和拉伸模量的增加主要归因于结晶度和片晶厚度的增加;无定形区厚度及无定形区分子链段运动能力增大则是导致其断裂伸长率和断裂韧性提高的主要原因.

关键词:退火;等规聚丙烯;微注射成型;拉伸性能;微观结构

中图分类号: TQ320.66

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.00.015

0 引言

随着微/纳米技术的飞速发展,微注塑成型制品生产技术与应用受到广泛关注^[1-3].等规聚丙烯(iPP)是一种优良的热塑性塑料,具有良好的综合性能.目前,以iPP为原料的微注塑件受到众多研究者的关注,在微注塑加工工艺的优化^[4]、发展先进微注塑成型装备^[5]和微注塑成型过程模拟^[1]等方面取得了一定的进展,而决定制品最终性能的微观结构却很少被研究.

微注塑成型冷却速率较大,结晶时间很短,所以微注塑制品微结构一般不能达到热力学平衡状态.在玻璃化转变温度 T_g 和熔融温度 T_m 之间对聚合物退火可以显著地改善制品的微观结构进而达到改善制品性能的目的.大量研究表明^[6-8]:对iPP进行等温退火热处理可以明显改变其微观结构并改善宏观力学性能.在等温退火过程中,iPP内部会发生二次结晶,主要包括:缺陷晶体的完善、初级片晶的增厚、部分不完善的晶体发生熔融重结晶、不同形貌的晶体之间的相转变以及无定形区内受限分子链段的重排.同时,研究发现,当退火温度高于110℃时,片晶厚度、结晶度以及无

定形区分子链的运动能力均增大,而晶区以及刚性无定形区分子链运动能力下降. Bai等人^[6]和 Na等人^[9]研究发现:退火能够使iPP制品的韧性提高,退火过程中iPP片晶进一步完善导致无定形区分子链段的运动性显著增大,这是韧性提高的主要原因.然而,退火对微注射成型制品微观结构和机械性能影响的相关研究目前还鲜有报道,因此,研究退火对微注塑制品力学性能的影响具有重要的现实意义.

笔者以iPP为原料制备微注塑制品,采用一定的退火工艺,考察退火对制品拉伸性能和微观结构的影响,并初步探讨了拉伸性能和微观结构之间的关系.

1 实验部分

1.1 实验原料

等规聚丙烯(iPP):牌号 T30S,粒料,熔融指数为3.0 g/10 min (230℃,21.6 N),新疆独山子石油化工有限公司生产.

1.2 样品的制备与表征

1.2.1 试样制备

利用HTF80B-W2型注塑机(海天,宁波)成

收稿日期:2013-05-20;修订日期:2013-07-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51173171);河南省高校科技创新人才支持计划项目(2012HASTIT002),材料成形与模具技术国家重点实验室开放基金项目(2012-17071);聚合物成型加工工程教育部重点实验室开放课题资金资助项目(20110809)

通信作者:郑国强(1977-),男,河南永城人,郑州大学副教授,博士,主要从事聚合物成型加工过程控制以及成型加工方面的研究,E-mail:gqzheng@zzu.edu.cn.

型 iPP 微注塑制品(如图 1 所示,其中 FD 表示流动方向;TD 表示横向;ND 表示法向).成型工艺参数:熔体温度 280 ℃,模具温度 130 ℃,注射压力 140 MPa,注射时间 15 s,保压压力 140 MPa,保压时间 40 s,冷却时间 25 s.成型之后,试样在真空干燥箱内等温退火 3 h,温度分别为 100,120,140 ℃.为了简便,退火前试样标记为 Virgin,退火后试样分别标记为 AN100、AN120、AN140.退火后的试样在室温下放置 48 h 后进行测试.

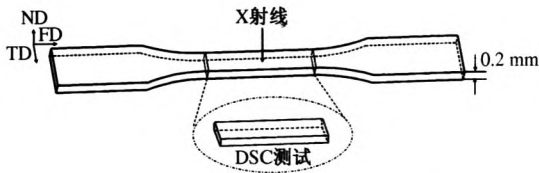


图 1 微注塑成型 iPP 制品示意图
Fig.1 The schematic of the micro-injection molded iPP sample

1.2.2 拉伸性能测试

按照 ASTM D638—03 测试标准,采用 UTM2203 型万能材料试验机(深圳新三思计量技术有限公司)在室温下(约 25 ℃)测试试样的拉伸性能,拉伸速率为 1 mm/min.对每一组数据,都至少取 5 根样条进行测试,并对其求平均值.

1.2.3 WAXD 测试

在中国科技大学国家同步辐射实验室进行 WAXD 测试. X 射线入射方向垂直于制品流动方向(如图 1 所示),X 射线波长为 0.154 nm,探测器到样品的距离为 375 mm,接收装置为 MAR 345 影像板.依据衍射峰面积来计算结晶度 X_c ^[10].为定量描绘分子链的取向行为,采用 Hermans 取向参数计算分子链的取向度 f ^[11].

1.2.4 DSC 测试

采用美国 TA 公司的 MDSC-2920 型热分析

仪,将 3~5 mg 样品置于热坩埚中,以 10 ℃/min 的升温速率从 60 ℃ 升至 200 ℃,记录其熔融过程的 DSC 曲线,并处理计算得出退火前后制品结晶度^[12].

1.2.5 SAXS 测试

利用 Nano STAR-U (BRUKER AXS INC) Cu-K α 靶的小角 X 射线散射仪,垂直于制品流动方向对试样进行 X 射线散射实验(如图 1 所示).有关实验参数为:X 射线波长为 0.154 nm,探测器到样品的距离为 1 058 mm,电压是 45 kV,电流 650 μ A.依据一维电子密度函数来计算长周期和片晶厚度^[13].

2 结果与讨论

2.1 拉伸性能测试

图 2 是退火前后微注塑 iPP 制品的应力-应变曲线图.拉伸模量(E)、拉伸强度(σ_t)、断裂伸长率(ϵ)和断裂韧性(W_b)如图 3 所示.其中,断裂韧性是以应力-应变曲线下所包围的面积表示^[14].

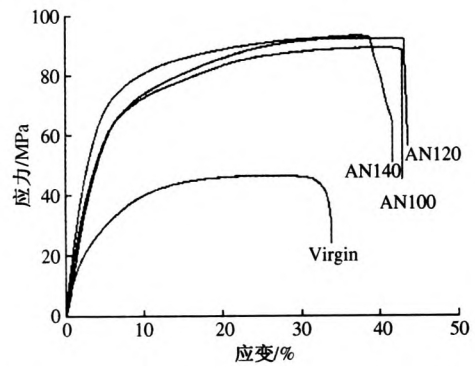


图 2 退火前后微注塑 iPP 试样的应力-应变曲线
Fig.2 The representative stress-strain curves of iPP micro-injection molded samples before and after being annealed

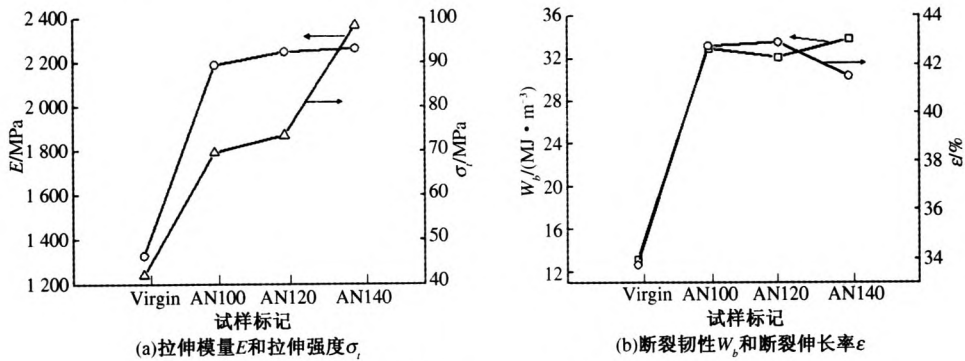


图 3 退火前后 iPP 微注塑制品的拉伸性能参数

Fig.3 The parameters of tensile properties of iPP micro-injection molded samples before and after being annealed

由图 3 可以看出,样品在 100,120,140 ℃ 退火后可以显著地提高其拉伸强度和模量、断裂伸长率和断裂韧性.其中,140 ℃ 退火后制品的拉伸强度由原来 46.53 MPa 增大到 93.20 MPa,提高了 100.30%;拉伸模量由原来的 1 244.72 MPa 增大到 2 368.93 MPa;断裂伸长率由原来的33.74%增大到 41.53%,提高了 23.09%;断裂韧性提高了 156.44%,由原来的 13.20 MJ·m⁻³ 增大到 33.85 MJ·m⁻³.

2.2 微观结构分析

图 4 为退火前后微注塑 iPP 制品的 WAXD 曲线图.由图 4 可以看出,退火前后的 iPP 试样在 10°~25°衍射角范围内均出现了 5 个主要的衍射峰 14.0°、16.8°、18.4°、21.0°和 21.8°,依次对应于(110)、(040)、(130)、(111)和(131)晶面产生的衍射,具有 α 晶衍射峰.另外在退火前后微注塑 iPP 制品的 WAXD 图上,出现了(300)的衍射峰,表明制品中均有 β 晶存在,这是在微注射成型过程中高的剪切应力诱导产生的.更有趣的是,由图可以看出,除 AN120 试样外其他试样均随着退火温度提高,β 晶衍射峰(300)衍射强度增强,但是,120 ℃ 退火后生成了少量的 γ 晶,对于其原因正在进一步的研究当中.

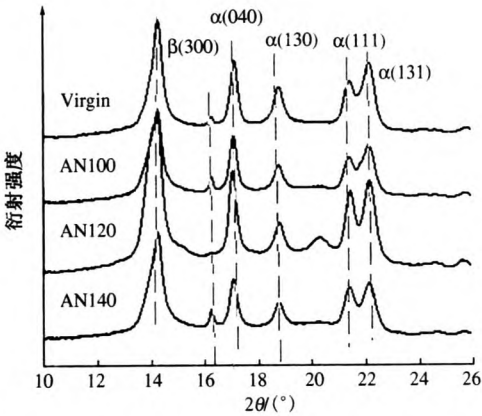


图 4 退火前后微注塑 iPP 试样 WAXD 曲线
Fig.4 WAXD curves of iPP micro-injection molded samples before and after being annealed

由 WAXD 计算出来的结晶度和取向度如表 1 所示.可以看出,iPP 制品的结晶度在 100,120,140 ℃ 退火后分别增加了 4.6%、2.43% 和 3.54%,但取向度基本上保持不变.通常情况下,退火只对 iPP 的晶体尺寸及热动力学稳定性进行精确地调整,并不影响其高度有序的晶体结构.在退火过程中,无定形区发生二次结晶、近晶相向晶

相转变及片晶厚度增大等都会使 iPP 的结晶度增大.

表 1 iPP 制品 X 射线衍射数据
Tab.1 The data of iPP samples obtained from X-ray diffraction

试样	取向度	结晶度/%	长周期/nm	片晶厚度/nm	非晶区厚度/nm
Virgin	0.98	64.17	16.29	8.98	7.31
AN100	0.98	68.77	16.70	9.35	7.35
AN120	0.99	66.60	18.74	10.49	8.26
AN140	0.98	67.71	18.71	9.62	8.26

图 5(a)为退火前后微注塑 iPP 制品的 DSC 曲线.由图 5(a)可以看出,制品在退火后,熔融半峰宽减小,晶粒大小分布更加均匀.通过计算得到退火前制品的结晶度为 58.94%,在 100,120,140 ℃ 退火后制品的结晶度分别为 60.10%、61.88%和 62.89%,表明退火后结晶度增加,这与前面的 WAXD 结果是相一致的.且可以看出,在退火后的 DSC 曲线,在熔融峰之前有一个小的结晶峰(如箭头所示),这是由于退火过程中无定形区分子链段的二次结晶行为引起的.

图 5(b)是通过 SAXS 积分得到的退火前后 iPP 制品的 K(z)曲线,基于该曲线得到退火前后 iPP 的晶体参数如表 1 所示.可以看出,退火后片晶厚度(L_c)增大,主要由于退火过程中活化的分子链重排及二次结晶引起的.此外,注射过程中生成的一些小的不完善片晶退火时熔融,造成非晶区厚度(L_a)增大.非晶区厚度和晶区厚度均增大,从而导致长周期(L)增加^[6-7].

2.3 微观结构和力学性能之间的关系

拉伸测试结果表明,退火后制品的拉伸模量、拉伸强度、断裂伸长率和断裂韧性均得到较大提高.DSC、WAXD 和 SAXS 结果证明:退火后制品的结晶度、长周期、片晶厚度和非晶区厚度均增大.制品经过退火工艺后,实现了既增强又增韧的目的.首先,退火后引起片晶厚度和结晶度的增加,退火过程中活化的分子链重排及二次结晶引起了片晶厚度的增加;无定形区发生二次结晶、近晶相向晶相转变及片晶厚度增大等都会使 iPP 的结晶度增大,片晶厚度和结晶度的增加造成拉伸强度和拉伸模量增加.其次,微注射成型过程中生成的一些小的不完善片晶在退火时熔融,造成了非晶区厚度增大,这造成了韧性的增加^[15].

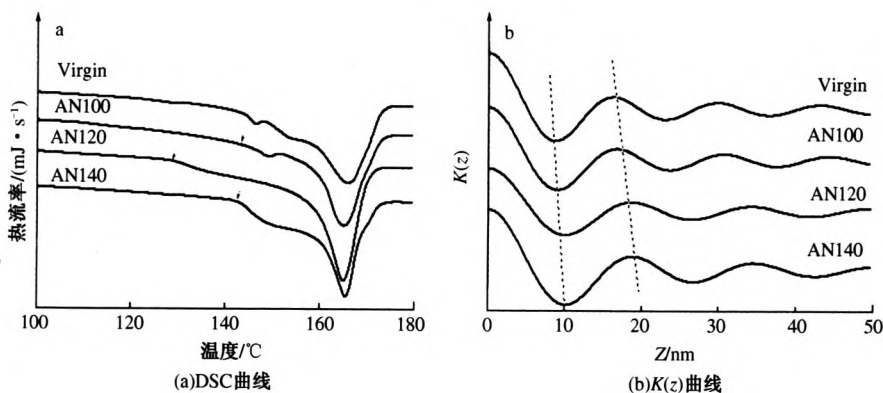


图5 退火前后 iPP 制品的 DSC 曲线和 $K(z)$ 曲线

Fig.5 DSC and $K(z)$ curves of iPP micro-injection molded samples before and after being annealed

3 结论

(1) 以等规聚丙烯为原料的微注塑制品,经过退火工艺处理后,拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率和断裂韧性得到了显著提高。

(2) 制品经过退火工艺后,结晶度和片晶厚度增加,有利于拉伸强度和拉伸模量的增加;无定形区分子链段运动能力及无定形区厚度增大是导致其断裂伸长率和断裂韧性提高的主要原因。

参考文献:

- [1] 崔志香, 刘春太, 司军辉, 等. 带有微结构特征的微注塑过程填充分析[J]. 郑州大学学报:工学版, 2009, 30(1): 65-69.
- [2] PIOTTER V, BAUER W, BENZLER T, et al. Injection molding of components for microsystems[J]. Microsystem Technologies, 2001, 7(3): 99-102.
- [3] PIOTTER V, HOLSTEIN N, PLEWA K, et al. Replication of micro components by different variants of injection molding[J]. Microsystem Technologies, 2004, 10(6-7): 547-551.
- [4] EBERLE H. Micro-injection moulding-mold technology[J]. Kunststoffe Plast Europe, 1998, 8(9): 1344-1346.
- [5] MALHAB N B, RÉGNIER G. Influence of the micro-injection moulding process on the crystalline orientation and morphology of semicrystalline polymers[J]. AIP Conference Proceedings, 2011, 1353: 820-825.
- [6] BAI Hong-wei, LUO Feng, ZHOU Tian-nan, et al. New insight on the annealing induced microstructural changes and their roles in the toughening of β -form polypropylene[J]. Polymer, 2011, 52(10): 2351-2360.
- [7] HEDESIU C, DEMCO D E, KLEPPINGER R, et al. Effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility, and the thickness of domains in isotactic polypropylene studied by proton solid-state NMR, SAXS, and DSC[J]. Macromolecules, 2007, 40(11): 3977-3989.
- [8] TRIFONOVA D, VARGA J, VANCISO G J. AFM study of lamellar thickness distributions in high temperature melt-crystallization of β -polypropylene[J]. Polymer Bulletin, 1998, 41(3): 341-348.
- [9] NA Bing, LI Zhu-jun, LV Rui-hua, et al. Annealing-induced structural rearrangement and its toughening effect in injection-molded isotactic polypropylene[J]. Polymer Engineering and Science, 2011, 52(4): 893-900.
- [10] HUO Hong, JIANG Shi-chun, AN Li-jia. Influence of shear on crystallization behavior of the β phase in isotactic polypropylene with β -nucleating agent[J]. Macromolecules, 2004, 37(7): 2478-2483.
- [11] NORTON D R, KELLER A. The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene[J]. Polymer, 1985, 26(5): 704-716.
- [12] GÜLDOĞAN Y, EĞRI S, RZAEV Z M O, et al. Comparison of maleic anhydride grafting onto powder and granular polypropylene in the melt by reactive[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(6): 3675-3684.
- [13] 姚学敏. 等规聚丙烯力学性能与球晶结构关系的研究[D]. 天津:天津大学材料科学与工程学院, 2010.
- [14] ZHAO Ping, WANG Ke, YANG Hong, et al. Excellent tensile ductility in highly oriented injection-molded bars of polypropylene/carbon nanotubes composites[J]. Polymer, 2007, 48(19): 5688-5695.
- [15] 张勤星, 李倩, 张果, 等. 退火对聚碳酸酯注塑制品力学及动态力学性能的影响[J]. 化工学报, 2012, 63(6): 1929-1933.

(下转第 89 页)

Analysis of Continuous Rigid Frame Bridge Jacking Force Calculation and Optimization

LI Jie¹, CHEN Bin²

(1. School of Civil Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Highway Supervision Consultation Co. Ltd., Zhengzhou 450000, China)

Abstract: Taking the Baishuiyu bridge as the back ground, using the finite element software MIDAS/Civil to built the space beam finite element model of five span continuous rigid frame bridge, horizontal displacement of the finished bridge's main girder is analyzed under different jacking force, then effect among the closure's temperature, jacking force and horizontal displacement is discussed. Through numerical calculation and contrast, it draws the conclusion that the relation between jacking force and horizontal displacement are linear variation. The effect of jacking force of the side middle span and middle span to pier top's horizontal displacement is different. When jacking force of side middle span is increased, it is favorable to the side span's main pier of the horizontal displacement and unfavorable to the middle span's main pier of the horizontal displacement. When jacking force of middle span is increased, it is favorable to all main pier of the horizontal displacement. So to the five span continuous rigid frame bridge, it should preferentially adjust jacking force of main span. Finally, according to temperature of the fact site, to use relation between closure's temperature and horizontal displacement, jacking force is adjusted to optimize the jacking force.

Key words: continuous rigid frame bridge; closure; jacking force; temperature correction

(上接第 62 页)

Effect of Annealing on the Tensile Properties and Microstructures of Micro-injection Molded Isotactic Polypropylene

PAN Ya-min, SHI Su-yu, CHANG Bao-bao, LU Bo, ZHENG Guo-qiang, LIU Chun-tai, SHEN Chang-yu

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The isotactic polypropylene (iPP) samples were prepared by using micro-injection molding. Tensile test, wide-angle X-ray diffraction (WAXD), small-angle X-ray scattering (SAXS) and differential scanning calorimetry (DSC) were conducted to investigate the effect of annealing on the tensile properties and microstructures of micro-injection molded iPP. The results of the tensile test reveal that the tensile properties of the iPP products are improved after being annealed at different temperature (100 °C, 120 °C and 140 °C). For that annealed at 140 °C, the tensile strength and modulus are increased by 100.30% and 90.32%, respectively, the elongation at break increases by 23.09% and the tensile toughness by 156.44%. The microstructure analysis shows that the improvements of tensile strength and tensile modulus of iPP specimens are attributed to the increasing of crystallinity and lamellae thickness after annealed; meanwhile, the increasing thickness of amorphous region and the flexibility of molecular chain segment in amorphous region lead to the improvement of the elongation at break and the tensile toughness.

Key words: annealing; isotactic polypropylene; microinjection molding; tensile property; microstructures