

7-10

(2)

TQ342.62

HA-PP, 改性, 丙纶, 结晶行为

TQ342.9

HA-PP 改性丙纶结晶行为的研究

朱静安 唐文英 高桂芬* 郭静*
(大连理工大学)

A

【摘要】 成孔剂(HA)与聚丙烯(PP)共混纺丝,具有很好的染色性和吸水性,是多功能化改性丙纶。本文采用 DSC 技术研究了 HA-PP 改性丙纶的等温与非等温结晶行为,并通过偏光显微镜考察了它的结晶形态。实验结果表明 HA 在 PP 结晶过程中起异相成核作用,因而改变了 PP 的结晶速度、球晶形态、晶粒大小及分布。

一、引言

聚丙烯纤维因其优良特性已跻身于“四大纶”之列,除传统的工业和民用纺织材料,目前正在进入人们的衣着服装等更高层次领域。但 PP 本身为非极性高聚物,结构简单、规整、结晶度位居各合成纤维之首,故尚存在染色困难、吸水性差等问题。大连轻工业学院采用分子量较小带有可溶性基团共聚酯结构的 HA 引入 PP 中,共混纺丝,再经碱液处理,有效的破坏了 PP 结构的规整性,且在纤维内部和表面形成了无数微孔,增大了染料、水份等分子的可及区,因而改善了丙纶的染色性和吸水性^[1,2]。

本文重点是采用 DSC 技术对 HA-PP 改性丙纶进行等温与非等温结晶行为的研究,并通过偏光显微镜对其结晶形态进行考察,以进一步推动多功能 HA-PP-改性丙纶的研究和开发。

二、实验

1. 原料

聚丙烯 70218PP 是辽阳石油化纤公司生产;

成孔剂 HA 是大连轻工业学院研制。

2. 共混工艺

PP、HA 按比例进入高速混合机混匀,再进入螺捍挤出机熔融挤出,切片。

3. 实验仪器

采用日本岛津 DSC-30 示差扫描量热仪及日本 OLYMPUS PM-10AD 偏光显微镜,分别对结晶行为和形态进行考察研究。

三、结果及讨论

1. HA-PP 的等温结晶行为

将 HA-PP 试样置于 DSC 仪中,进行等温结晶,得等温结晶 DSC 谱。据等温结晶动力学 Avramin 方程: $1 - x(t)/x(\infty) = \exp(-kt^n)$

(1)

式中: n 、 k 分别为与结晶成核和结晶生长有关的结晶动力学常数和结晶速率常数; $x(t)$ 、 $x(\infty)$ 分别为 t 时和到达结晶平衡时,转变为结晶的重量百分数,则 $x(t)/x(\infty)$ 为 t 时的结晶程度,这与结晶放热的热效应 ΔH 成正比,即与 DSC 峰面积 A 有关:

$$x(t)/x(\infty) = \frac{\int_0^t (dH/dt) dt}{\int_0^{\infty} (dH/dt) dt} = At/A$$

(2)

由实验所得各 DSC 谱,再经上述方程数学处理,将得到一系列等温结晶参数^[3,4]; Δt 为整个结晶过程所需时间; $(t_{1/2})^{-1}$ 为半结晶速率,高分子聚合物结晶速率的表征; $W_{1/2}$ 为结晶放热峰的半高宽,结晶粒子分布的宽度。

而结晶度 $X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^0 = K A_f / m \Delta H_f^0$ (3)

式中: ΔH_f^0 为试样的熔融热焓; ΔH_f 为试样完

* 大连轻工业学院

全结晶时的热焓; m 为试样的质量; A_f 熔融峰面积; K 为仪器常数。

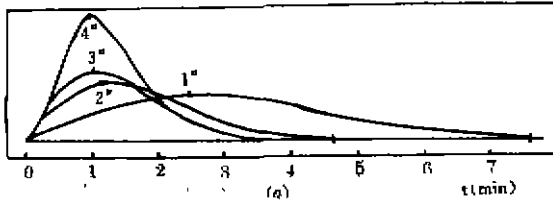


图 1-a HA-PP 的 396K 等温结晶 DSC 谱
1''-0%; 2''-4%; 3''-8%; 4''-12%。

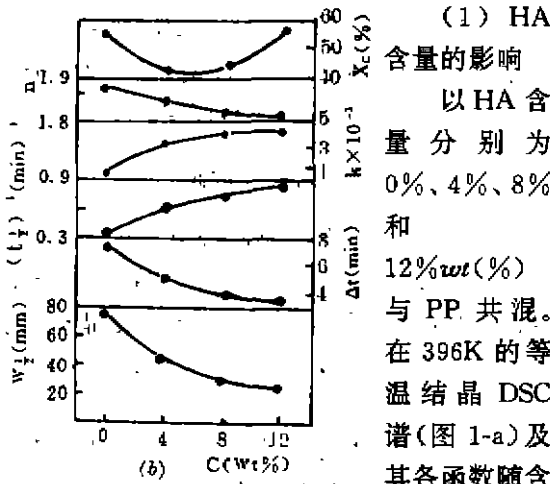


图 1-b HA-PP 的 396K 等温结晶函数曲线

b)如下:

由图 1-a, 1-b 得, 当纯 PP 中引入少量 HA 时(如 4%), 各等温结晶函数就有明显变化, Δt 下降 1.6 倍, $(t_{1/2})^{-1}$ 和 k 分别增大 1.6 和 3.4 倍, n 减小 1 倍, $W_{1/2}$ 变窄 2 倍。这是因为 HA 的熔融温度较高 ($T_m = 238^\circ\text{C}$), 在 123°C PP 的等温结晶过程中, HA 始终处于结晶状态, PP 大分子通过热运动而吸附固定于 HA 的晶粒上, HA 有类似无机填料那样起到了异相成核的作用^[3,4,5,6]。随 HA 含量增加, 相当成核点增多, 故 $(t_{1/2})^{-1}$ 和 k 的曲线继续上升, Δt , $W_{1/2}$ 和 n 曲线继续下降。但上升与下降的速度都已较缓慢, 这符合成核作用的一般规律。总之引入 HA, 且随 HA 含量增加, 使 PP 整个结晶过

程缩短, 结晶速率加快, 晶粒变小, 分布变窄。

由图 1-b 还得, 随 HA 含量增加, PP 结晶度 X_c 的变化曲线是先下降再上升。这原因可能是 HA 作为成核剂将使 PP 结晶度上升, 但 HA 毕竟也是聚合物, 进入 PP 大分子中, 将破坏 PP 分子结构的规整性, 而使 PP 结晶度下降。从实验结果得 8% 的 HA 引入 PP 中较适宜, 此时结晶度低, 且染色性与吸水性好^[1,2]。

(2) 结晶温度的影响

8% 的 HA 共混 PP 在 395K、396K 和 397K 下的等温结晶 DSC 谱(图 2-a)与各等温结晶函数随温度的变化曲线(图 2-b)如下:

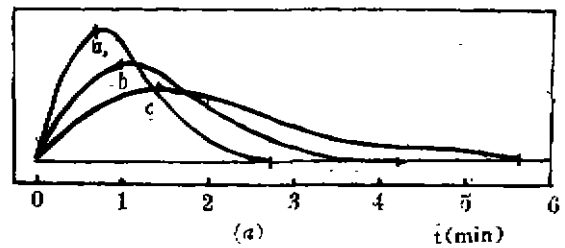


图 2-a HA-PP (8%) 在不同温度下等温结晶的 DSC 谱
a-395K; b-396K; c-397K。

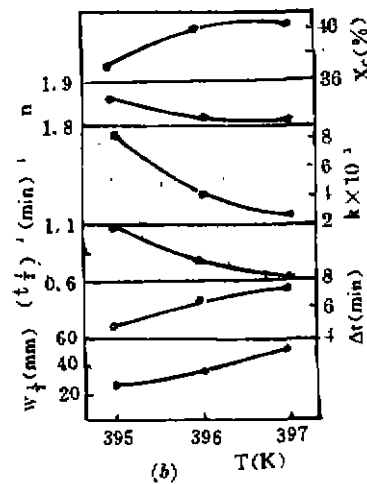


图 2-b HA-PP 在不同温度下等温结晶函数曲线

程缩短, 结晶速率加快, 晶粒变小, 分布变窄。这是因为温度升高, 分子热运动增强, 晶体生长容易, 但晶核形成就慢, 此时结晶速率就由晶核生成速度所控制, 故随结晶温度升高, 结晶速率变小, 结晶时间变长, 结晶度就大, 结晶粒子分布也就宽。

考察结晶速度对结晶温度的敏感程度可由

由图 2-a, 2-b 得, HA-PP 随结晶温度升高, $n, k, (t_{1/2})^{-1}$ 变小, $\Delta t, W_{1/2}, X_c$ 增大, 与纯 PP 有相同规律。这是因为温度升高, 分子热运动增强, 晶体生长容易, 但晶核形成就慢, 此时结晶速率就由晶核生成速度所控制, 故随结晶温度升高, 结晶速率变小, 结晶时间变长, 结晶度就大, 结晶粒子分布也就宽。

Arrhenius 方程中的结晶活化能来描述:

$$\ln k = \ln A_0 + \Delta E/RT \quad (4)$$

式中: k 为结晶速率常数; A_0 为指前因子; R 为气体常数; T 为结晶温度; ΔE 为结晶活化能。经以上方程数学处理得 $\Delta E_{PP} = 569\text{KJ/mol}$, $\Delta E_{HA-PP:3\%} = 808\text{KJ/mol}$ 。说明 PP 中引入 HA 后, 结晶活化能提高, 结晶速度对结晶温度更敏感些。

2. HA-PP 的非等温结晶行为

一般研究聚合物结晶动力学都是在等温条件下进行, 但实际结晶过程大多是在非等温下发生的, 故研究非等温结晶行为更有其实际意义。目前已有很多学者提出了各种非等温结晶动力学方程, 本文考虑到非等温特征因素是冷却速率 dT/dt , 故采用对等温结晶动力学 Arramin 方程中的 k 进行修正, 以得到非等温结晶速率常数 k' 的这一最简便方法^[3,4]。

$$\lg k' = \lg k / (dT/dt) \quad (4)$$

以 HA 含量为 0%、4%、8% 和 12% 与 PP 共混, 再以 10 C/min 的降温速度进行非等温结晶。各 HA-PP 的 DSC 谱(图 3-a)和经数学处理后所得各非等温结晶函数随 HA 含量增加的变化曲线(图 3b)如下:

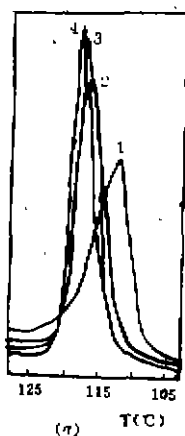


图 3-a HA-PP 的非等温结晶的 DSC 谱
1-0%; 2-4%; 3-8%; 4-12%。

图中 T_p 为结晶峰顶温度; t_{max} 为到达结晶峰值的时间; S_i 为结晶峰的起始斜率, 用以表征成核速率^[3,4]; k' 为经修正后的非等温结晶速率常数; 其他函数含意与等温结晶过程中所说明的相同。

由图 3-a, 3-b 得, 在非等温结晶过程中, 当引入少量 HA (如 4%), 各非等温结晶函数相对纯 PP 已有显著变化, S_i 大约 3.8 倍; T_p 大约 1.04 倍; k' 大约 1.2 倍等。随 HA

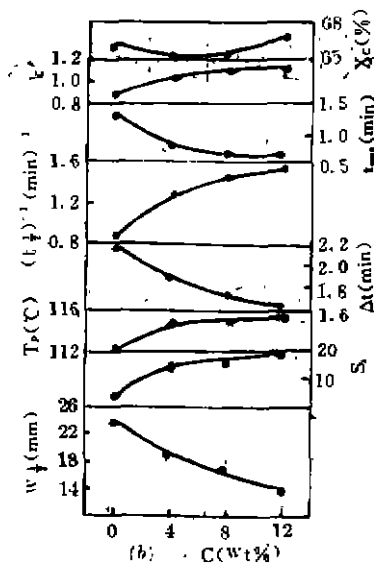


图 3-b HA-PP 的非等温结晶函数曲线

含量增加, S_i , T_p , $(t_{1/2})^{-1}$ 和 k' 曲线继续上升, t_{max} , Δt 和 $W_{1/2}$ 曲线继续下降。这变化规律与等温结晶过程类同, 进一步说明了 HA 在 PP 结晶过程中起异相成核的作用。故提高了 PP 的成核速率, 可在较高温度下成

核结晶, 因而提高了结晶速率, 使整个结晶过程时间缩短, 晶粒变小, 分布变窄。而结晶度随 HA 含量增加变化的规律也与等温结晶过程规律类同。当然由于非等温结晶过程是在等速冷却下, 温度逐步降低的结晶过程, 而等温结晶过程是在某个较高温度下的结晶过程, 因此非等温结晶过程的结晶时间更短, 结晶速率更快, 结晶粒子更小, 分布更窄。

3. HA-PP 的结晶形态

将试样加热至 180°C, 保持 5min 熔融, 快速降至 140°C, 等温结晶 2hr, 自然冷却至室温, 置于偏光显微镜下观察其球晶的形态(图 4)。



图 4 HA-PP 的 PM 照片(100X)
(a)-HA; (b)-PP; (c)HA-PP(8%)。

由偏光显微镜观察到纯 PP 球晶数少, 但大而完整, HA 是细小晶粒。HA 引入 PP 后, 由于 HA 的异相成核作用, 使 PP 球晶晶粒变小, 数量增多。偏光显微镜对 PP 球晶形态变化的

10-13

(3)

TS102.43

【10】·138·

电化学氧化, 粘胶基, 碳纤维, 表面性能

1997年6月

电化学氧化对粘胶基碳纤维表面性质的影响研究

朱泉 吴婵娟 戴瑾瑾

(中国纺织大学)

A

【摘要】 用电化学氧化方法对粘胶基碳纤维进行表面处理。用 xps 分析测定了氧化处理前后碳纤维表面含氧官能团相对含量的变化, 用 BET 分析了氧化处理对碳纤维的比表面积和孔径分布的影响, 并分析了处理前后碳纤维润湿性能的变化情况。这些对于了解电化学氧化机理和碳纤维与树脂基质的粘结机理有重要意义。

一、引言

碳纤维是一种新型的高强度高模非金属材料, 它具有高强度、高模量、耐高温、导电、密度低和热膨胀系数小等优异性能, 因此, 被广泛应用于宇航、导弹、飞机、医疗器材以及文体用品等各个领域。但是, 未经处理的碳纤维表面光滑, 比表面积小, 表面上极性官能团数量非常少, 润湿性能差, 导致它与树脂基质之间的结合非常弱, 所制成的复合材料的层间剪切强度 (ILSS) 很差, 从而影响了碳纤维材料本身所具有的优异性能的充分发挥^[1]。因此, 对碳纤维进行各种表面处理, 改善它的表面性质, 以提高其复合材料的层间剪切强度, 已经引起人们越来越广泛的重视。

目前, 用于碳纤维表面处理的方法很多, 其中电化学氧化方法由于具有处理时间短, 处理

效果好, 条件缓和, 易于控制, 便于工业上连续生产, 有广阔的工业化前景等优点, 因而得到广泛的运用。碳纤维经过电化学氧化表面处理, 其表面性质发生了重要的变化, 这些变化与碳纤维本身的性质、电解质的种类与浓度、电流密度、处理的时间等有很大的关系^{[2],[3]}。因此, 系统地研究电化学氧化对粘胶基碳纤维表面性质的影响, 对于选择处理工艺, 深入了解电化学氧化机理和纤维与树脂基质的粘结机理很重要的意义。

二、实验部分

1. 实验材料

实验用的粘胶基碳纤维织物是由航天工业总公司七〇三所提供, 由上海碳素厂生产的。其主要技术指标如表 1 所示。

3. HA 使 PP 结晶度随 HA 含量增加先是下降, 后是上升。含量为 8% 时, 其结晶度仍低于纯 PP。

参 考 资 料

- [1] 《合成纤维》, 1994, 19(5), 12.
- [2] 《合成纤维工业》, 1995, 19(5), 26.
- [3] Gupta A K, et al., 《J. Appl. Polym. Sci.》, 1982, 27(12), 4669.
- [4] 《大连理工大学学报》, 1993, 33(1), 22.
- [5] 《合成树脂及塑料》, 1994, 11(4), 23.
- [6] 中国材料研究会编: 《新型功能材料》, 1955, 64, 北京, 化学工业出版社。

考察结果更进一步形象地证实了 DSC 实验的结论。

1. HA 在 PP 等温与非等温结晶过程中, 起异相成核作用, 使 PP 可在较高温度下成核, 且成核速率快, 故结晶速率加快, 结晶过程缩短, 从而使球晶粒度变小, 数量增多、分布趋窄。随 HA 含量增加, 异相成核作用加强。

2. HA 使 PP 结晶活化能提高, 结晶速度对结晶温度更敏感。