

研究论文

热喷涂 LDPE/ n SiO₂ 复合涂层非等温 结晶动力学

李亚东, 朱忠诚, 张晓静, 何领好, 张忠厚
(郑州轻工业学院, 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450002)

摘要: 采用火焰喷涂法制备了低密度聚乙烯 (LDPE) 涂层和 LDPE/纳米二氧化硅 (n SiO₂) 复合涂层。利用差示扫描量热法 (DSC) 对涂层的非等温结晶行为进行研究, 并用 Jeziorny 法和 Mo 法进行处理。结果表明, Jeziorny 法和 Mo 法处理涂层的非等温结晶过程比较合理; Jeziorny 法得到的结晶速率常数和 Avrami 指数均随冷却速率的增加而增加, 且 n SiO₂ 的加入使复合涂层的结晶速率常数和 Avrami 指数略有升高、半结晶时间降低, 结晶速率增大, 表明 n SiO₂ 起到了成核剂作用。

关键词: 热喷涂; 低密度聚乙烯; 纳米氧化硅; 非等温结晶动力学; 复合涂层

中图分类号: TB 332

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2011) 03-0710-06

Non-isothermal crystallization kinetics of thermally sprayed low-density polyethylene/ nano-SiO₂ composite coating

LI Yadong, ZHU Zhongcheng, ZHANG Xiaojing, HE Linghao, ZHANG Zhonghou

(Zhengzhou Institute of Light Industry, Henan Provincial Key Laboratory of
Surface & Interface Science, Zhengzhou 450002, Henan, China)

Abstract: The non-isothermal crystallization behavior of pure low-density polyethylene (LDPE) coating and LDPE/ n SiO₂ composite coating prepared by flame spraying was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) at various cooling rates. The Avrami analysis modified by Jeziorny and Mo models could describe the non-isothermal crystallization process of LDPE and LDPE/SiO₂ composite coating successfully. The values of Z_c and n increased with increasing cooling rate. The values of Z_c and n of composite coatings containing nano-SiO₂ were higher than those of pure LDPE coating. The half-time values of crystallization showed that the crystallization rate of LDPE/ n SiO₂ composite coating was faster than that of pure LDPE coating at a given cooling rate. Furthermore, it was found that nano-SiO₂ in LDPE coating acted as an effective nucleation agent.

Key words: thermal spraying; low-density polyethylene; nano-SiO₂; non-isothermal crystallization; composite coating

引 言

火焰喷涂聚合物粉末是一种高效、低耗的材料

表面防护、表面强化及表面装饰技术。利用该技术可以在多种固体 (如金属、陶瓷等) 表面喷涂多种聚合物涂层, 改善基件表面性能, 将高分子材料诸

2010-06-29 收到初稿, 2010-09-10 收到修改稿。

联系人及第一作者: 李亚东 (1963-), 女, 博士, 教授。

基金项目: 河南省基础与前沿技术研究计划项目
(102300410111)。

Received date: 2010-06-29

Corresponding author: Prof. LI Yadong, lyd8@zzuli.edu.cn

多的优良性能(如耐腐蚀、耐磨及减摩等)得到充分而合理的应用。LDPE 具有优异的耐腐蚀及良好的成型加工性能,可作为涂层材料用以改善基件的表面性能,实施材料的维修及保护。rr SiO₂ 具有一些独特的性能,将其与聚合物材料复合,可改善材料的物理机械性能^[1-4]。聚合物在实际加工过程中,如注射、挤出等均是在非等温条件下进行的,因此研究高分子材料的非等温结晶行为更具有实际意义。目前关于聚合物本体及其复合材料的非等温结晶行为研究较多^[5-9],但关于热喷涂聚合物涂层的非等温结晶行为研究较少。LDPE 是结晶性聚合物,而 rr SiO₂ 的加入势必影响其结晶性能,进而影响其加工及使用性能。本文采用火焰喷涂法制备 LDPE 及 LDPE/rr SiO₂ 复合涂层,利用差示扫描量热法(DSC)研究其非等温结晶行为,相关结果对控制涂层的工艺机制及提高涂层性能具有一定的指导作用。

1 试验部分

1.1 原材料及涂层制备

将河南大学特种功能材料重点实验室生产的可分散型(DNS-2) rr SiO₂ 微粒(平均粒径 40 nm,质量分数 2.0%)添加到 LDPE 粉末(市售)中,在无水乙醇中超声分散 40 min 后抽滤,80℃真空干燥 24 h。干燥后用塑料喷涂设备(CMD-PS)进行喷涂。基体材料为 45# 钢,喷涂前除油、除锈及砂纸打磨粗化处理后,预热至 120℃左右进行喷涂。喷涂工艺参数:空气总压力 0.6~1.2 MPa、乙炔压力 0.1~0.2 MPa,幕帘与送粉空气压力 0.4~0.6 MPa,喷涂距离 120~180 mm,空气自然冷却,涂层厚度为 0.30~0.50 mm。

1.2 涂层的结构分析

利用德国 BRUKER 公司 TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析涂层结构。

1.3 非等温结晶行为的测定

在美国 TA 公司 Q100 型差示扫描量热仪上分析涂层的非等温结晶行为。测试条件:从喷涂后的样品上随机取下适量涂层(4~6 mg),经超声波清洗、干燥后进行测试。测试条件:氮气保护,样品升温(10℃·min⁻¹)到 250℃,保温 10 min 消除热历史后以不同的冷却速率(2.5、5.0、10、15、20℃·min⁻¹)降至室温,再以 10℃·min⁻¹的速度升温到 250℃。

1.4 POM 测试

从喷涂后的样品上随机取下适量涂层,经超声波清洗、干燥后在 ASD-XMTG908 热台进行非等温结晶。热台升温至 200℃,自然冷却至室温,60 min 后在 Nikon E400 透射偏光显微镜下观察涂层的晶体形貌。

2 结果与讨论

2.1 火焰喷涂过程对 LDPE 涂层结构的影响

图 1 为 LDPE 及 LDPE/rr SiO₂ 粉末和涂层的 FTIR 吸收谱图。从图中可以看出,LDPE 及 LDPE/rr SiO₂ 粉末和涂层的主要吸收峰位置没有变化,如—CH₂—的变形振动和伸缩振动(1451、2920、2851 cm⁻¹)均没有发生偏移,说明 LDPE 粉末在火焰喷涂过程中没有发生氧化或其他化学变化。制定的喷涂工艺机制是合理的。从图 1 还可以看出,除了 LDPE 的特征吸收峰外,明显出现了 SiO₂ 的伸缩振动吸收峰(1110 cm⁻¹),且在 1110 cm⁻¹处复合涂层的吸收峰强度较复合粉末大,这是由于 rr SiO₂ 是采用原位修饰法制备的,表面修饰剂可能会产生屏蔽作用;而涂层在粉末熔融过程中表面修饰剂与 PE 大分子发生缠绕等作用,使修饰剂的屏蔽作用减弱而出现较强的 Si—O—Si 峰。

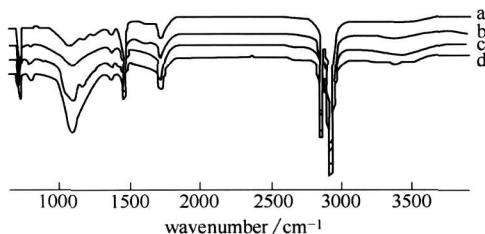


图 1 LDPE 及 LDPE/rr SiO₂ 粉末和涂层的 FTIR 谱图

Fig 1 FTIR spectrum of LDPE and LDPE/rr SiO₂ composite powders and coatings
a—LDPE powder; b—LDPE coating;
c—LDPE/rr SiO₂ powder; d—LDPE/rr SiO₂ coating

2.2 涂层的非等温结晶行为

聚合物的相对结晶度 X_c 可以用式(1)计算求得

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{(1-w)\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 ΔH_c 为样品的结晶热; ΔH_m^0 为 LDPE 完全结晶时的熔融热焓(287.3 J·g⁻¹)^[10]; w 为 rr SiO₂ 的质量分数。由式(1)计算不同冷却速率下涂层的结晶度,结果见表 1。

表 1 不同降温速率下涂层的 DSC 热行为参数

Table 1 DSC parameters of coatings at various cooling rates

Sample	Φ / $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	T_i / $^{\circ}\text{C}$	T_p / $^{\circ}\text{C}$	ΔH_c / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	X_c /%	$t_{1/2}$ /min
LDPE coating	2.5	94.32	91.62	71.52	24.8	2.19
	5	92.67	89.91	76.48	26.6	1.14
	10	90.92	88.09	76.02	26.4	0.65
	15	89.77	86.80	75.72	26.3	0.42
	20	88.90	85.95	76.30	26.5	0.34
LDPE/ rSiO_2 composite coating	2.5	95.06	91.69	58.44	20.7	2.14
	5	93.49	90.15	66.05	23.4	1.02
	10	91.66	88.30	71.23	25.2	0.58
	15	90.44	86.91	69.43	24.6	0.38
	20	89.51	85.83	69.52	24.6	0.28

图 2 所示为涂层的 DSC 非等温结晶曲线, 降温速率分别 2.5、5、10、15、20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。DSC 热行为参数 T_p (结晶峰温度)、 T_i (初始结晶温度)、 $t_{1/2}$ (半结晶时间) 和 ΔH_c (结晶热焓) 在表 1 中列出。从图 2 和表 1 可以看出, 随着降温速率的增大, 涂层结晶峰位置和结晶温度向低温方向移动, $t_{1/2}$ 减小。在相同的降温速率下, rSiO_2 的加

入使涂层的 T_i 、 T_p 升高, $t_{1/2}$ 减小, 表明 rSiO_2 起到了异相成核作用, 提高了 LDPE 的结晶温度。其原因是经过原位修饰的 rSiO_2 与 LDPE 界面存在相互作用, 促使 LDPE 进行异相成核, 在较高温度下发生结晶。从透射偏光显微照片 (图 3) 中也可以观察到 rSiO_2 的成核剂作用。但 rSiO_2 的加入使涂层的 ΔH_c 和 X_c 有所降低, 这可能是由于 rSiO_2 与 LDPE 大分子链之间存在相互作用, 使 LDPE 在晶粒生长过程中大分子链的扩散和排布运动受到了一定的限制, 晶粒无法长大, 导致表观结晶度和结晶热焓有所降低^[11-13]。

2.3 非等温结晶动力学

用 DSC 研究聚合物的结晶过程, 在等温条件下, 结晶前期 Avrami 方程为

$$1 - X_t = \exp(-Z_t t^n) \tag{2}$$

式中 t 为时间; n 为 Avrami 指数, 它反映的是高聚物结晶成核和生长机理; X_t 为 t 时间的相对结晶度; Z_t 为动力学速率常数。涂层的结晶度随时间及温度的变化如图 4 和图 5 所示, 从图 4 和图 5 中可以得到半结晶时间 $t_{1/2}$, 结果见表 1。对式(2)

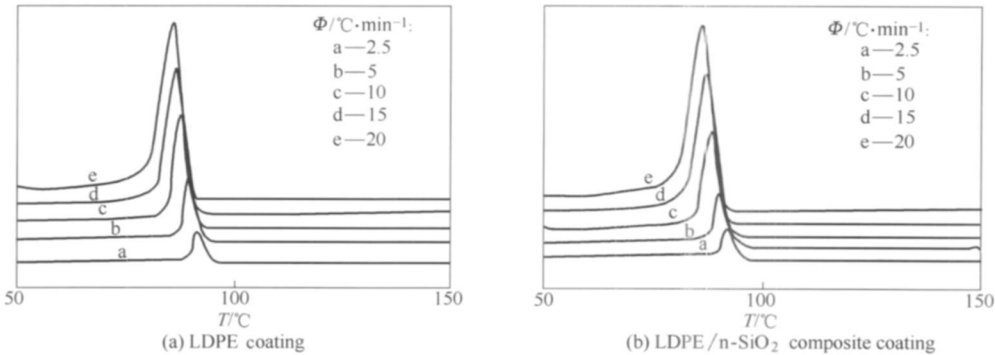


图 2 LDPE 涂层和 LDPE/ n-SiO_2 复合涂层的 DSC 非等温结晶曲线
Fig. 2 DSC thermograms of non-isothermal crystallization for LDPE coating and LDPE/ n-SiO_2 composite coating at various cooling rates

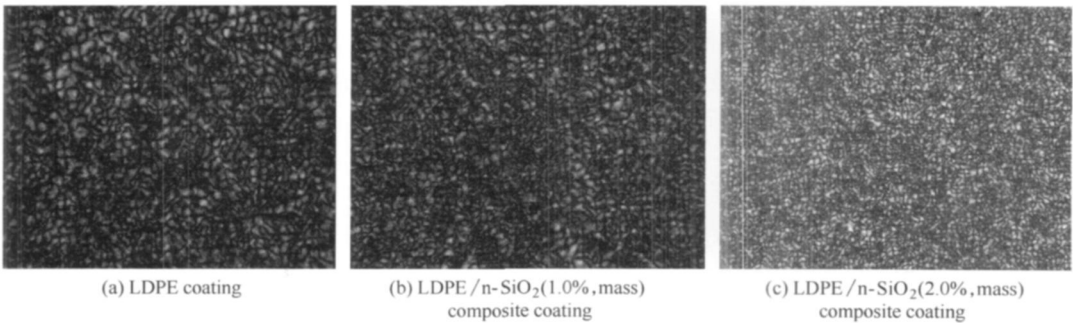
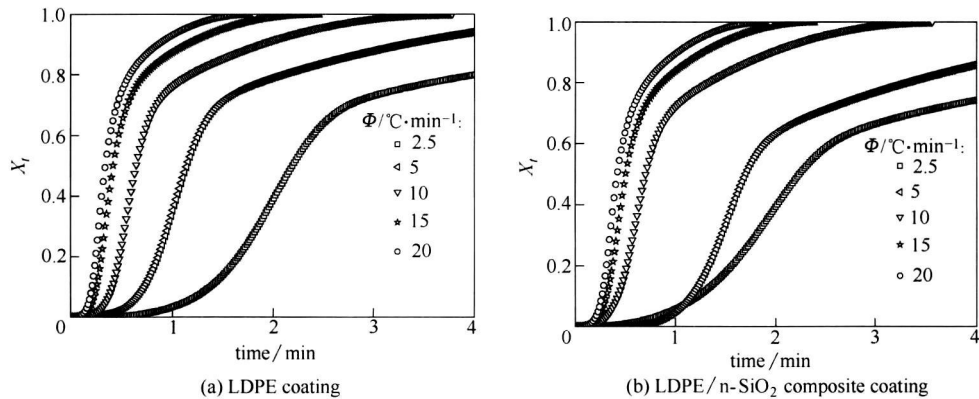
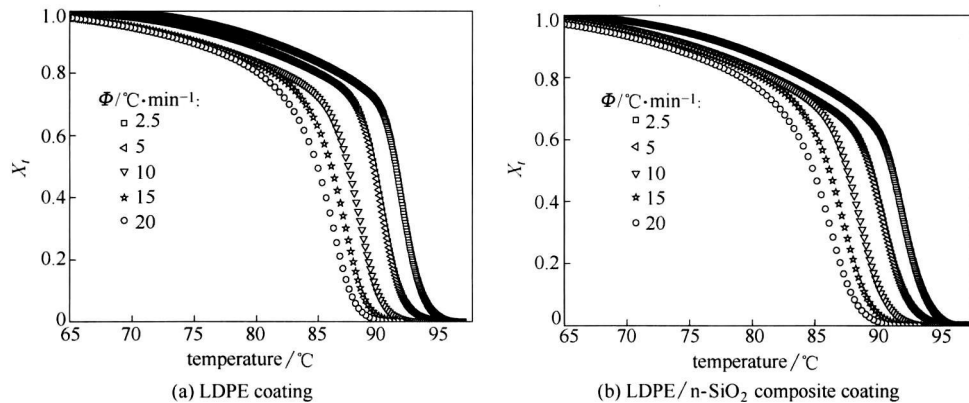
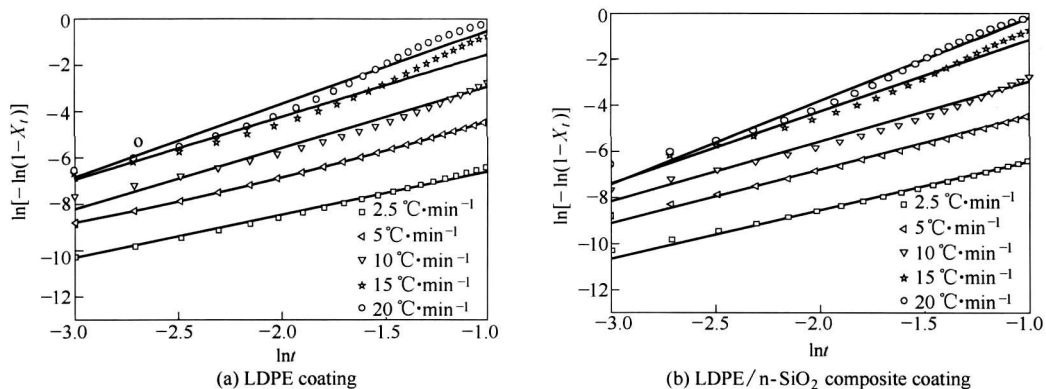


图 3 LDPE 涂层及 LDPE/ SiO_2 复合涂层 POM 照片
Fig. 3 POM photographs of LDPE coating and LDPE/ n-SiO_2 composite coating ($\times 400$)

图4 LDPE涂层和LDPE/n-SiO₂复合涂层结晶度随结晶时间的变化Fig. 4 Plot of X_t versus time for crystallization of LDPE coating and LDPE/n-SiO₂ composite coating图5 LDPE涂层和LDPE/n-SiO₂复合涂层结晶度随结晶温度的变化Fig. 5 Plot of X_t versus temperature for crystallization of LDPE coating and LDPE/n-SiO₂ composite coating图6 LDPE涂层和LDPE/n-SiO₂复合涂层 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\ln t$ 的关系Fig. 6 Plot of $\ln[-\ln(1-X_t)]$ versus $\ln t$ for crystallization of LDPE coating and LDPE/n-SiO₂ composite coating

取对数, 可得

$$\ln[-\ln(1-X_t)] = \ln Z_t + n \ln t \quad (3)$$

以 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\ln t$ 作图, 得到斜率为 n 、截距为 $\ln Z_t$ 的直线 (图 6), Z_t 是复合速率常数, 包括晶核生成和晶体长大两个方面, 对于非等温结

晶过程, 采用 Jeziorny 法^[14] 用式 (4) 进行转化

$$\ln Z_c = \ln Z_t / \Phi \quad (4)$$

式中 Z_c 为修正后的结晶速率常数, 结果见表 2。

从图 6 可以看出, $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\ln t$ 在结晶初期具有较好的线性关系。由表 2 可知, 非等

表 2 涂层的非等温结晶过程参数

Table 2 Parameters of coatings during non isothermal crystallization process

Sample	$\Phi/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	Z_c	n
LDPE coating	2.5	0.26	2.56
	5	0.71	2.46
	10	0.97	2.49
	15	1.07	2.52
	20	1.08	2.59
LDPE/ rr SiO_2 composite coating	2.5	0.30	2.86
	5	0.79	2.74
	10	1.03	2.75
	15	1.11	2.73
	20	1.12	2.05

温结晶条件下 rr SiO_2 的加入使复合涂层的 n 和 Z_c 有所增加, 表明 rr SiO_2 起到了成核剂作用。

莫志深等^[15]将 Ozawa 方程和 Avrami 方程联合起来处理非等温结晶过程, 取得了很好的效果。根据 Owaza 和 Avrami 方程得

$$\ln Z_t + n \ln t = \ln K(T) - m \ln \Phi \tag{5}$$

重新整理得

$$\ln \Phi = \ln F(T) - a \ln t \tag{6}$$

式中 $F(T) = [K(T)/Z_t]^{1/m}$, 表示单位结晶时间内达到一定结晶度所需的降温速率; $a = n/m$, 为 Avrami 指数与 Ozawa 指数之比。以 $\ln \Phi$ 对 $\ln t$ 作图, 由直线斜率和截距可分别求出 a 和 $F(T)$, 结果见表 3。

表 3 涂层在不同相对结晶度下的 a 和 $F(T)$ 值

Table 3 Values of a and $F(T)$ for coatings at various relative crystallinities

Sample	X_t	$F(T)$	a
LDPE coating	0.2	1.64	1.08
	0.4	1.87	1.09
	0.6	2.11	1.14
	0.8	2.61	1.07
LDPE/ rr SiO_2 composite coating	0.2	1.46	1.10
	0.4	1.68	1.11
	0.6	1.89	1.12
	0.8	2.42	0.98

从表 3 可以看出, 涂层的 $F(T)$ 随结晶度的增加而增大; 但在达到相同的结晶度时, 纯涂层所需的降温速率较复合涂层所需的降温速率大, 说明复合涂层的结晶速度较纯涂层快, 即 rr SiO_2 起到了成核剂作用, 这与 Jeziorny 法处理结果一致。图 7 为涂层的 $\ln \Phi$ $\ln t$ 曲线。从图中可以看出, $\ln \Phi$ 与 $\ln t$ 有较好的线性关系, 这说明用 Mo 法处理非

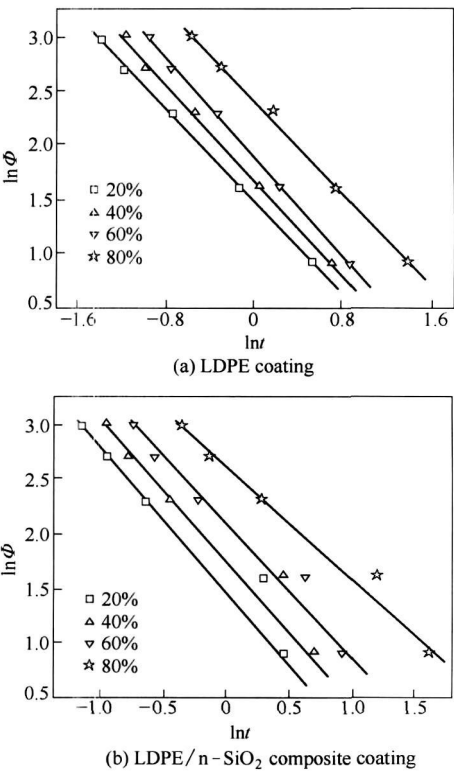


图 7 LDPE 涂层和 LDPE/ rr SiO_2 复合涂层的 $\ln \Phi$ 与 $\ln t$ 关系

Fig. 7 Plot of $\ln \Phi$ versus $\ln t$ for crystallization of LDPE coating and LDPE/ rr SiO_2 composite coating

等温过程是可行的。

3 结 论

(1) Jeziorny 法和 Mo 法适合处理 LDPE 和 LDPE/ rr SiO_2 涂层的非等温结晶过程。

(2) rr SiO_2 具有明显的成核剂作用, 能够促进 PE 大分子结晶, 提高涂层的结晶温度、结晶速率。

References

[1] Zhang G , Liao H , Yu H , Costil S , Mhaisalkar S G , Bordes J M , Coddet C Deposition of PEEK coatings using a combined flame spraying laser remelting process [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201: 243-249

[2] Yang Changcheng (杨长城), Huang Lijian (黄丽坚), Wang Xiaodong (王晓东), et al . Tribological performance of nano-ZrO₂ modified thermoplastic polyimide composites [J]. *Lubrication Engineering* (润滑与密封), 2009, 34 (11): 80-83

[3] Zhao Xiaojian (赵小健), Wei Zhenyi (魏振毅), Ye Hui (叶辉), et al . Statistical properties of fracture toughness on thermal spray nano-Al₂O₃/TiO₂ coating [J]. *New*

- Technology & New Process* (新技术新工艺), 2009 (7): 116-119
- [4] Shang Weirong (商维荣), Wang Dongxia (王冬霞). Mass ratio and the polymerization of the PMMA/ CaCO_3 nanocomposites bending strength [J]. *Heilongjiang Medicine and Pharmacy* (黑龙江医药), 2009, 32 (1): 4
- [5] He Jiangping (贺江平), Li Huaming (黎华明), Wang Xiayu (王霞瑜), *et al.* Nonisothermal crystallization dynamics for PET/ SiO_2 nanocomposites [J]. *Polymer Materials Science & Engineering* (高分子材料科学与工程), 2009, 25 (1): 83-86
- [6] Zhou Hongjun (周红军), Lin Xuan (林轩), Yin Guoqiang (尹国强), *et al.* Nonisothermal crystallization kinetics of polypropylene/nano- SiO_2 composites [J]. *China Plastics* (中国塑料), 2009, 23 (6): 22-26
- [7] Duarte L T, Silva E M P, Branco J R T, Lins V F C Production and characterization of thermally sprayed polyethylene terephthalate coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 182: 261-267
- [8] Zhang G, Liao H, Yu H, Ji V, Huang W, Mhaisalkar S G, Coddet C Correlation of crystallization behavior and mechanical properties of thermal sprayed PEEK coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200: 6690-6695
- [9] Jia Xian, Ling Xiaomei Influence of Al_2O_3 reinforcement on the abrasive wear characteristic of Al_2O_3 /PA1010 composite coatings [J]. *Wear*, 2005, 258: 1342-1347
- [10] Zhao Zinian (赵梓年), Li Xiaoke (李小科). Study on properties of LDPE/ SiO_2 composite film [J]. *Journal of Tianjin University of Science & Technology* (天津科技大学学报), 2009, 24 (4): 40-44
- [11] Xie Yuanchuan, Fan Xiaodong, Kong Jie, *et al.* Study on the crystallization behaviors of polyethylene/mm hybrid system [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2005, 21 (3): 117-120
- [12] Kuo M C, Huang J C, Chen M. Nonisothermal crystallization kinetic behavior of alumina nanoparticle filled poly(ether ether ketone) [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 99: 258-268
- [13] Chen Jear Hong, Yao Bo Xian, Su Werr Bin, *et al.* Isothermal crystallization behavior of isotactic polypropylene blended with small loading of polyhedral oligomeric silsesquioxane [J]. *Polymer*, 2007, 48: 1756-1769
- [14] Andrzej Jeziorny. Parameters characterizing the kinetics of the nonisothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC [J]. *Polymer*, 1978, 19: 1142-1144
- [15] Yin Jinghua (殷敬华), Mo Zhishen (莫志深). Physics of Modern Polymer (现代高分子物理学) [M]. Beijing: Science Press, 2001: 101-124