

非线性大应变振荡剪切流场中 PP 结晶行为的 傅立叶转变流变学研究*

于逢源 张洪斌**

(上海交通大学化学化工学院高分子科学与工程系 流变学研究所 上海 200240)

摘 要 通过对等规聚丙烯(iPP)过冷熔体施加不同应变的正弦振荡剪切场,研究了大应变振荡剪切流场作用下,等温 iPP 的流动诱导结晶过程. 研究表明,施加大应变振荡剪切流场可以明显加速 iPP 的结晶动力学,且施加的应变越大可以促使 iPP 结晶动力学加速现象越明显. 通过对 iPP 熔体的应力波形进行傅立叶变换分析发现,由于结晶会引起熔体内部非线性行为改变,傅里叶变化峰值的 3 倍基频峰值 I_3 与基频峰值 I_1 之比 I_3/I_1 可以敏感反映 iPP 的流动诱导结晶过程. 当流变仪施加的应变幅度从 10% 提高到 30% 时, I_3/I_1 比值发生突跃的时间则从 2500 s 迅速减小为 600 s.

关键词 聚丙烯, 等温结晶, 傅立叶变换, 流变学, 结晶动力学

结晶聚合物的结晶过程一般可分为两步,即首先形成晶核,然后才是晶体的生长^[1,2]. 在静态结晶过程中,热历史不仅决定了晶体形成的数目,而且也决定了这些晶体的生长速率. 在挤出和注塑成型过程中,聚合物的结晶除了受温度场的影响外,还要受到剪切流场和拉伸流场的显著影响^[3~9]. 大量研究已证明,流场的存在,会显著加快聚合物熔体结晶动力学,并将决定材料最终的相形态、力学性能和功能性^[10~12]. 这种由于流场的存在,引起聚合物结晶行为发生变化的现象被称为流动诱导结晶(flow induced crystallization)^[2,13,14].

聚合物流动诱导结晶实验现象的报道已有几十年的历史,流动诱导结晶的成因和理论描述也有大量的报道^[15~22]. 目前,对于稳态剪切流场和小应变振荡剪切场作用下的等规聚丙烯(iPP)结晶过程研究较为充分,而对更加复杂的剪切条件,如大应变振荡场作用下的 iPP 结晶过程的在线研究报告仍然较少. 如何描述和阐明具有微结构的聚合物复杂流体在流场中的应力-应变关系是研究聚合物成型加工过程的一个很重要的方面. 本文提出了利用旋转流变仪对 iPP 熔体施加正弦振荡剪切流场,来研究 iPP 相变过程中的非线性黏弹性变化,并借助傅立叶变换技术研究了 iPP 相变过程中应力与应变之间、应变与相变之

间的关系.

1 实验部分

1.1 原料

等规聚丙烯(iPP, 牌号 T300, 上海石油化工股份有限公司), 熔融指数为 6.0 g/min (负荷 2.16 kg, 230℃, ASTM 1238), 密度 0.92 g/cm³, $M_w = 3.3 \times 10^5$, $M_n = 8.0 \times 10^4$ ^[23].

1.2 测试

iPP 样品在平板硫化仪上热压成厚为 1 mm 薄片后,裁成直径为 25 mm 的圆片. 实验采用带程序控温装置的 Bohlin 旋转流变仪(Genemi 200HR, UK)测定大应变振动剪切作用下的 iPP 结晶过程. 平板夹具直径为 25 mm, 灵敏度为 0.02 g·cm.

利用流变仪程序控温,将样品快速升温至 200℃融化,并恒温 5 min 以消除热历史. 然后以 25 K/min 降温速率降温至 140℃,等温结晶同时施加 10% ~ 30% 应变,频率为 1 Hz 的正弦剪切场,记录应力波形及储能模量变化情况.

1.3 傅立叶变换流变分析原理

傅立叶分析原理简述如下,当剪切速率超过研究体系的最长弛豫时间的倒数时,体系非线性响应就变得非常重要^[24]. 在加工过程中材料经常会处于非线性状态,因此,对于非线性行为的描述

* 2009-04-29 收稿,2009-06-15 修稿;国家自然科学基金(基金号 10590355)和上海市领先学科项目(项目号 B202)资助; ** 通讯联系人, E-mail: hzbzhang@sjtu.edu.cn

和理解是十分必要的. 傅立叶分析可以用来描述材料这种非线性行为.

一般,当黏度经历从牛顿区到指数区的转变时符合下式^[25]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + \beta |\dot{\gamma}|^\alpha} \quad (1)$$

式中 η_0 为零切黏度, $|\dot{\gamma}|$ 为剪切速率, α, β 为常数.

对于小剪切速率, η 可以按剪切速率进行多项式展开:

$$\eta = \eta_0 + a |\dot{\gamma}| + b |\dot{\gamma}|^2 + \dots \quad (2)$$

式中 a, b 为展开系数. 如果施加的是谐波振动, 应变(γ)可以用下式描述:

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega_1 t; |\dot{\gamma}| = |\omega_0 \gamma_0 \cos \omega_1 t| \quad (3)$$

式中, γ_0 为振幅, ω_1 为频率. 应用傅立叶分析, 式(3)中 $|\dot{\gamma}|$ 可以表达为不同谐波贡献和的形式:

$$|\dot{\gamma}| = \omega_1 \gamma_0 \left[\frac{2}{f} + \frac{4}{f} - \right.$$

$$\left. \left(\frac{\cos 2\omega_1 t}{1 \cdot 3} - \frac{\cos 4\omega_1 t}{3 \cdot 5} + \frac{\cos 6\omega_1 t}{5 \cdot 7} - \dots \right) \right]$$

即, $|\dot{\gamma}| \propto a' + b' \cos 2\omega_1 t + c' \cos 4\omega_1 t + \dots$ (4)

由于 $\sigma = \eta \dot{\gamma}$, 则 $\sigma(t) \propto (\eta_0 + a |\dot{\gamma}| + b |\dot{\gamma}|^2 \dots) \cos \omega_1 t$, 进一步可以将应力表述为:

$$\sigma(t) \propto [\eta_0 + a(a' + b' \cos 2\omega_1 t + c' \cos 4\omega_1 t \dots) + b(a' + b' \cos 2\omega_1 t + c' \cos 4\omega_1 t \dots)^2] \cos \omega_1 t \quad (5)$$

由于偶数谐波的乘积是偶数谐波的和, 这一项再和 $\cos \omega_1 t$ 相乘得到奇数谐波的和. 利用这一性质, 式(5)可以整理成下面的多项式:

$$\sigma(t) \propto A \cos \omega_1 t + B \cos 3\omega_1 t + C \cos 5\omega_1 t + \dots \quad (6)$$

对上式进行傅立叶转换, 就会在傅立叶流变谱图 $\omega_1, 3\omega_1, 5\omega_1 \dots$ 的位置出现明显的信号. 如果在傅立叶流变谱图中能够观察到这些高谐波的贡献, 就说明有非线性力学响应. 剪切谱图中的这些峰的强度与式(2)~(6)中的展开系数 $\eta_0, A, B, \dots$ 和 a, b 等有关.

2 结果与讨论

PP 熔体在成型加工过程中, 在剪切流场和热氧化作用下可能会发生降解反应. 为了验证这种降解过程是否会对本实验产生影响, 我们首先利用流变仪在 200℃ 测试了 PP 样品模量随时间的变化情况. 测试结果表明, 在实验所观察的时间范

围内, PP 的损耗模量和储能模量随时间的延长仅略有下降. 考虑到 PP 结晶过程中, 模量和黏度等参数会发生几个数量级的变化, 且实验结晶温度一般设定在 130 ~ 140℃ 的范围内, 远低于 200℃, 因此可以认为 PP 的热降解并不显著, 实验过程中 PP 的降解对结果的影响可以忽略.

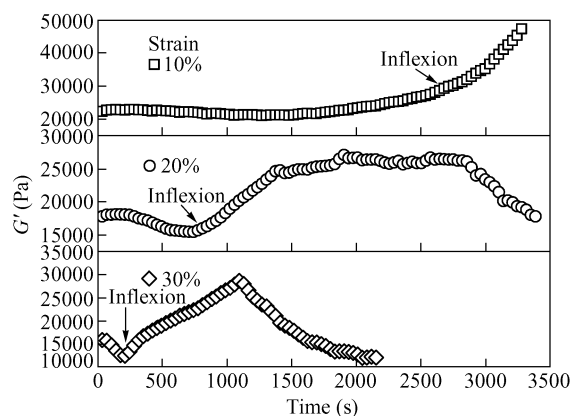


Fig. 1 The evolution of the storage modulus with time under different oscillatory amplitudes at 140℃ (1 Hz)

图 1 为不同应变幅度下 (测试频率均为 1 Hz), iPP 结晶过程中储能模量 (G') 随时间的变化过程. 如图所示, 随着 iPP 结晶进行, 熔体的 G' 会发生显著增大. 但由于施加的应变振幅不同, 导致 G' 随时间增长的趋势存在明显差异. 当应变为 10% 时, G' 的变化与文献报道的小幅振动场 ($<1\%$) 相似, 会随着观察时间的延长平缓增加. 此时, G' 曲线的上升是由于 iPP 熔体内部出现晶区, 导致熔体强度上升引起的, 因此可以把 G' 曲线出现拐点所对应的时间记录为结晶开始时间. 仔细观察 G' 曲线变化, 还可以发现在曲线出现拐点 (即结晶开始时刻) 之前, 熔体模量会轻微地下降. 这是因为, 10% 应变已经逼近 iPP 熔体动态扫描线性区范围的极限, 从而导致熔体出现轻微的剪切变稀的行为. 当施加的应变为 20% 时, iPP 结晶前的熔体模量下降趋势变得十分明显, 表现出显著的剪切变稀现象. 但当测试时间大于 750 s 时, 体系开始结晶, 这一过程不但能抵消体系模量由于剪切继续下降的部分, 而且还导致 iPP 的 G' 较初始值有了明显增加. 通过比较模量上升时所对应的时间, 可以知道, 20% 应变下曲线拐点时间 (750 s) 要明显小于 10% 应变下曲线的拐点时间 (约为 2500 s). 这表明, 对熔体施加大应变的振荡流场会显著加速 iPP 过冷熔体的结晶速率. 继续延长测试时间超过 1500 s 后, G' 值波动较大且

停止上升. 这是由于此时体系黏度很大, 大振幅作用下的平板夹具与熔体之间黏附力下降, 甚至产生滑移, 并且会有部分 *iPP* 熔体被挤出平板间隙, 导致测试的 G' 值出现波动甚至下降的情况. 当施加的剪切场振幅达到 30% 时, G' 曲线上升的拐点比 20% 应变下的拐点出现的时间更早 (250 s). 且测试时间大于 1200 s 时, 发现有少量熔体被挤出平板夹具, 结晶体系已被破坏, 造成 G' 值开始迅速下降. Tanner 等^[26] 在实验中对 *iPP* 熔体施加了有限形变的正弦剪切场, 并构造了应变和应变速率的函数来描述剪切场里面 *iPP* 流动诱导结晶

过程. 其研究表明, 振荡剪切场作用下的 *iPP* 熔体结晶过程会受到应变和应变速率的双重影响. 从本实验结果亦可以直接观察到, 施加非线性大应变将导致 *iPP* 熔体结晶动力学出现明显加速现象.

大应变下的应力值可以通过扭矩值进行计算得到. 按照傅立叶变换原理, 我们对 *iPP* 在 140℃ 大应变下的应力波形进行了傅立叶变换. 图 2 为经过傅立叶变换得到的 3 个应变幅度下的应力-频率图谱. 从图 2 可以发现, 结晶开始时, 体系只有基频峰出现, 而当结晶进行到某一时刻, 即体系的结晶度达到某一值时, 除了 *iPP* 熔体应力的基频 ω_1 峰值逐渐增大外, $3\omega_1$ 处也可以清晰观察到

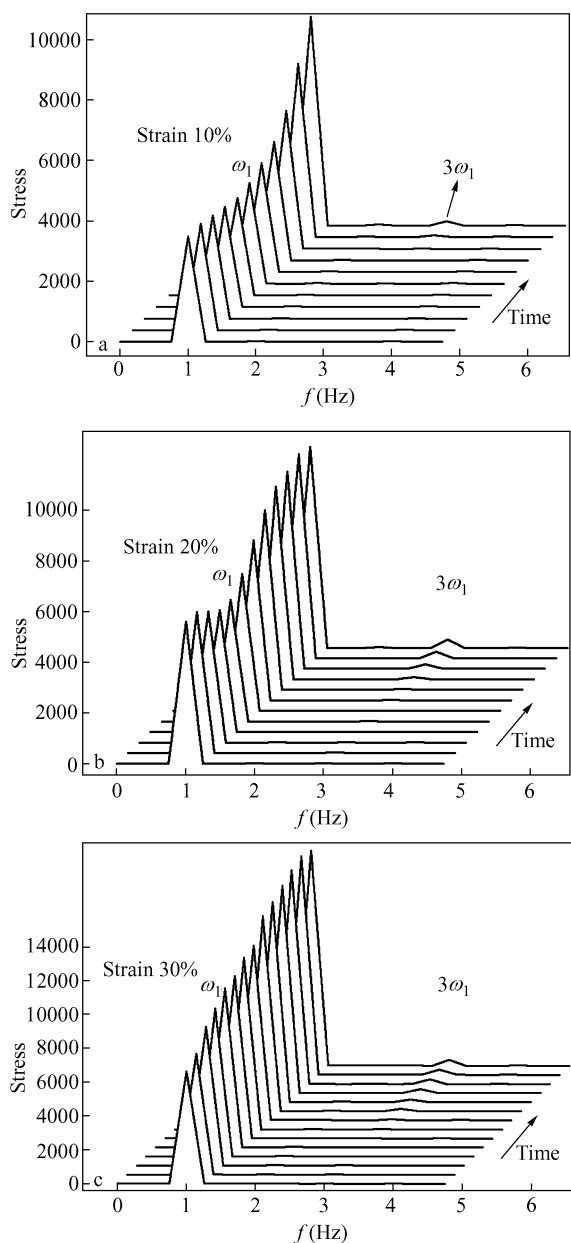


Fig. 2 The frequency spectra of the stress during crystallization process of polypropylene for different strains at 140℃ (1 Hz)

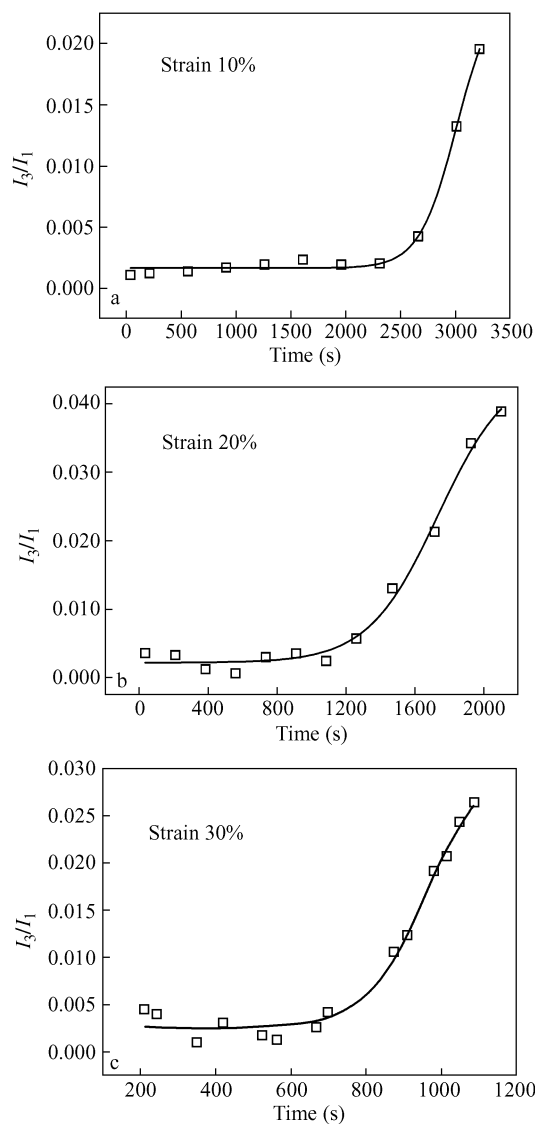


Fig. 3 The evolution of I_3/I_1 with time for different strains at 140℃ (1 Hz)

有小峰出现. 随着结晶时间进一步延长, $3\omega_1$ 处的峰值不断增大, 且施加的应变越大, 则应力峰值增长幅度也越大.

我们选用不同振幅下 f_0 的峰值强度比 I_3/I_1 来表征 iPP 结晶过程中非线性大应变对结晶的影响(这里 I_1 表示 ω_1 基频峰的峰值, I_3 表示 $3\omega_1$ 处的峰值). 图 3 显示了不同大应变下 I_3/I_1 值随结晶发展的变化趋势. 从图中可以发现, 在初始期, I_3/I_1 值几乎不变, 但在某一临界时间, I_3/I_1 值发生突变. 这一临界时间与应变大小有关, 10% 应变时, 当结晶时间达到 2500 s 时 I_3/I_1 才会发生突跃; 20% 应变下 I_3/I_1 发生突跃的时间在 1000 s 左右; 而当应变达到 30% 时, I_3/I_1 产生突跃所需的时间会进一步减少, 只需要 600 s 左右. 这一结果说明, 在动态振荡剪切流场中, 与线性小形变剪切不同, 非线性大形变剪切的施加不仅可以产生流动诱导结晶现象, 且能显著加速 iPP 的结晶过程. I_3/I_1 的变化对 iPP 相变过程亦十分敏感, 可作为 iPP 非线性剪切结晶过程的表征参数. 此外, 比较图 1 和图 3 的结果, 图 3 中 I_3/I_1 产生突跃的时间与图 1 中 G' 曲线出现拐点所对应的时间, 在低应变值时符合得较好, 而在高应变值时差距较大,

除需考虑一定的实验误差外, 这与这两类转折时间所对应的物理意义不同有关. G' 曲线出现拐点所对应的时间为结晶诱导时间, 即体系中一旦有结晶发生, 则模量开始上升; 而 I_3/I_1 产生突跃时所对应的时间为结晶发生至一定程度时, 体系力学性质发生显著非线性变化的开始时间. 此非线性变化诱导期必然滞后于结晶诱导期, 且随应变的增加而延长. 非线性变化诱导期的长短可能与结晶度有密切关系, iPP 需达到一定的结晶度才能引起体系力学性质发生显著的非线性响应.

3 结论

采用流变仪对 iPP 的结晶过程进行表征, 研究了非线性大应变对 iPP 结晶的影响, 并借助傅立叶变化的方法, 对 iPP 结晶过程的应力波形进行了分析. 研究表明, 非线性大形变条件下的振荡剪切场也可以显著地加速 iPP 结晶动力学, 随着结晶进行, 3 倍基频处出现峰值, 熔体表现出明显的非线性行为. 采用傅立叶变换得到的 I_3/I_1 值可表征 iPP 结晶相变过程, 其值可以敏感反映 iPP 过冷熔体的结晶加速现象. 傅立叶转变流变学是研究流动诱导结晶的有效手段.

REFERENCES

- 1 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠), Polymer Physics(高分子物理). Shanghai(上海): Fudan University(复旦大学出版社), 1981. 69 ~ 76
- 2 Elmoumni A, Winter H H. Rheol Acta, 2006, 45: 793 ~ 801
- 3 Pogodina N V, Siddiquee S K, van Egmond J W, Winter H H. Macromolecules, 1999, 32: 1167 ~ 1174
- 4 Nagatake W, Takahashi T, Masubuchi Y, Takimoto J I, Koyama K. Polymer, 2000, 41: 523 ~ 531
- 5 Qu J P, He G J, He H Z, Yu G H, Liu G Q. Eur Polym J, 2004, 40: 1849 ~ 1855
- 6 Ma C G, Chen L, Xiong X M, Zhang J X, Rong M Z, Zhang M Q. Macromolecules, 2004, 37: 8829 ~ 8831
- 7 Van der Beek MHE, Peters G W M, Meijer H E H. Macromolecules, 2006, 39: 1805 ~ 1814
- 8 Huo H, Jiang S C, An L J, Feng J C. Macromolecules, 2004, 37: 2478 ~ 2483
- 9 Koscher E, Fulchiron R. Polymer, 2002, 43: 6931 ~ 6942
- 10 Pennings A, Jmaia van der M, Booi H. Kolloid-Z Z Polym, 1970, 236: 99 ~ 111
- 11 Mackley M, Keller A. Polymer, 1973, 14: 16 ~ 20
- 12 Jerschow P, Janeschitz-Kriegl H. Int Polym Proc, 1997, 12: 72 ~ 77
- 13 Sun Yajie(孙雅杰), Yang Qi(杨其), Li Guangxian(李光宪), Mao Yimin(毛益民), Feng Decai(冯德才), Yang Kun(杨坤). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006(4): 42 ~ 46
- 14 Huo Hong(霍红), Li Hongfei(李宏飞), Meng Yanfeng(蒙延峰), Jiang Shichun(蒋世春), An Lijia(安立佳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (3): 58 ~ 66
- 15 Somani R H, Yang L, Zhu L, Hsiao B S. Polymer, 2005, 46: 8587 ~ 8623
- 16 Elmoumni A, Gonzalez-Ruiz R A, Coughlin E B, Winter H H. Macromol Chem Phys, 2005, 206: 125 ~ 134
- 17 Goschel U, Swartjes F H M, Peters G W M, Meijer H E H. Polymer, 2000, 41: 1541 ~ 1550
- 18 Janeschitz-Kriegl H. Macromolecules, 2006, 39: 4448 ~ 4454
- 19 Janeschitz-Kriegl H, Wippel H, Lin J P, Lipp M. Rheol Acta, 2001, 40: 248 ~ 255

- 20 Lin J P, Eder G, Janeschitz-Kriegl H. J Macromol Sci Pure, 1999, A36:645 ~ 652
- 21 Yu F Y, Zhang H B, Wang Z G, Yu W, Zhou C X. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2009, 47:531 ~ 538
- 22 Yu F Y, Zhang H B, Liao R G, Zheng H, Yu W, Zhou C X. Eur Polym J, 2009, 45:2110 ~ 2118
- 23 Liu Zhihua(刘志华), Song Yihu(宋义虎), Zheng(郑强), Cao Qing(曹青). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (3):238 ~ 243
- 24 Malkin A Y, Rheo Acta. 1995, 34:27 ~ 39
- 25 Wilhelm M, Maring D, Spiess H W. Rheol Acta, 1998, 37:399 ~ 405
- 26 Dai S C, Qi F H, Tanner R I. Polym Eng Sci, 2006, 46:659 ~ 669

FOURIER-TRANSFORM RHEOLOGY STUDIES ON THE CRYSTALLIZATION OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE IN NON-LINEAR LARGE STRAIN OSCILLATION SHEAR FIELDS

YU Fengyuan, ZHANG Hongbin

(Advanced Rheology Institute, Department of Polymer Science and Engineering,
School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract The isothermal flow induced crystallization (FIC) of isotactic polypropylene (*i*PP) under large amplitude oscillation shear fields was studied by rotational rheometer. The sinusoidal-strain dynamic shear flow of different amplitudes was performed on the undercooling *i*PP melts. Experimental results showed that, in comparison with the case for a small amplitude oscillation, the storage modulus of the melt would increase within a short period when a large amplitude oscillation was performed on the melts. This fact is attributed to that the large amplitude oscillation shear field is able to accelerate the crystallization kinetics of *i*PP significantly. Moreover, the larger strain performed on the melts would inevitably result in a more prominent acceleration of the *i*PP's crystallization kinetics. Thus the rapid rise of the crystallinity of the melt directly gives rise to a more evident change of storage modulus. The Fourier transformation method was employed to analysis the stress waveform during the crystallization of *i*PP melts under large amplitude oscillation shear. It was found that the transition change of the ratio (I_3/I_1) of the peak value at triple-fundamental frequency I_3 to the peak value at fundamental frequency I_1 was sensitive in characterizing the FIC process of *i*PP melts when the change of the non-linear mechanical property occurred in the melt during crystallization. In addition, at a crystallization temperature of 140°C, the onset time corresponding to the abrupt increase in I_3/I_1 , a little longer than the time when the storage modulus increased remarkably, decreased from 2500 s to 600 s as the amplitude of strain increased from 10% to 30%.

Keywords Isotactic polypropylene, Isothermal crystallization, Fourier-transform, Rheology, Crystallization kinetics