

· 快报 ·

多流体多次注射成型 HDPE 制品的结晶形态*

张 凯 刘正英 孙 因 汪 龙 杨 斌 陆 颖 杨鸣波**

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 通过自主设计的多流体多次注射成型装置研究二次剪切应力场和复杂温度场对高密度聚乙烯晶体形态发展的影响. 用偏光显微镜 (PLM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 分析了多流体多次注射成型 (multi-fluid multi-injection molding, MFIM) 和传统注射成型 (conventional injection molding, CIM) 高密度聚乙烯 (HDPE) 制品的结晶形态, 发现 CIM 试样不论是皮层还是芯层主要形成的是普通球晶, 而在 MFIM 中, 由于皮层熔体受到二次强剪切应力作用, 形成了环带球晶和柱晶的特殊结构. 在形态分析的基础上, 初步探讨了聚合物多流体多次注射成型制品结晶形态的形成机理.

关键词 多流体多次注射成型, 高密度聚乙烯, 形态结构, 环带球晶, 柱晶

多流体多次注射成型 (multi-fluid multi-injection molding, MFIM) 是由传统注射成型 (conventional injection molding, CIM) 发展而来的一种新型聚合物成型方法^[1]. 气体辅助注射成型 (gas-assisted injection molding, GAIM) 便属于其中的一种, 它采用黏度系数小, 扩散系数大的惰性气体作为二次注射的流体对一次注射的聚合物熔体进行穿透. 在之前的工作中^[2~4], 我们研究了聚合物气体辅助注射成型制品的形态结构, 发现由于气辅成型过程是一个在刚性模壁和柔性气道双重约束界面条件下进行的多相复杂体系的多次流动过程, 其制品的形态结构的形成、发展和演变要远比常规注射成型复杂, 特别是因气体的穿透作用所引起的熔体二次剪切可以诱导 HDPE 形成串晶 (shish-kebab) 和环带球晶 (ring-banded spherulites) 等特殊形态结构.

在此考虑到气体的摩擦系数小, 其与聚合物熔体之间的相互作用弱, 尝试采用聚合物熔体作为二次注射流体, 即利用二次注射的聚合物熔体对一次注射的聚合物熔体进行快速穿透, 并最终固化形成多层复合材料制品, 典型的 MFIM 过程如图 1 所示. 与 CIM 相比, MFIM 可以通过不同的皮层和芯层材料组合, 调控其微观结构, 以制备高性能、低成本的制品^[5]. (1) 皮层采用新的原料保证制品外观, 芯层采用废旧塑料起到环保降低成本的作用; (2) 皮层采用未填充料, 芯层采用

导电填料填充的材料, 可以得到具有电磁屏蔽作用的制品; (3) 皮层采用未填充料, 芯层采用发泡材料, 可用来生产车门把手、仪表板等.

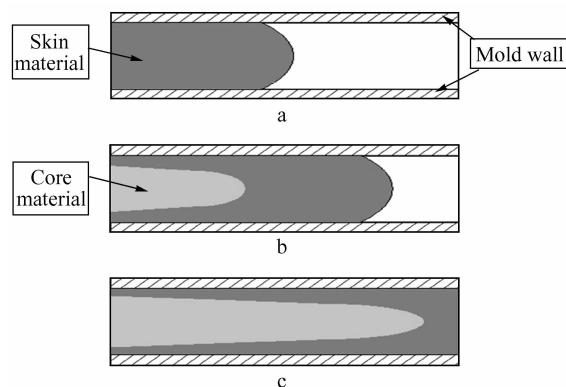


Fig. 1 Schematic representation of a typical MFIM process
a) Skin material injection; b) Core material injection; c) Melt packing stage

目前, 对于以聚合物熔体为二次注射流体的 MFIM 的研究^[6, 7]主要集中在熔体穿透的数值模拟、成型条件对材料分布和力学性能的影响等方面, 而对聚合物微观结构, 尤其是半晶聚合物的晶体形态方面的研究还少见报道. 为探讨 MFIM 中二次熔体穿透作用对聚合物结晶形态的影响, 本文借助偏光显微镜 (PLM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 研究了 MFIM 和 CIM 成型高密度聚乙烯 (HDPE) 制品的形态结构, 并对其形成机理进行了初步分析.

* 2010-11-12 收稿, 2010-12-06 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20734005) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: yangmb@scu.edu.cn
doi: 10.3724/SP.J.1105.2011.10325

1 实验原料与仪器设备

高密度聚乙烯 (HDPE), 熔体流动指数 20 g/10min (19℃/2.16 kg, ASTM D 1238) 牌号 2911, 中国石油抚顺石化公司产品; 多壁碳纳米管 (CNT), 直径 8~15 nm, 长度约 50 μm, 中国科学院成都化学有限公司。

注塑机, SM60HC, 震雄机械有限公司; 微型注塑机, SHJ20, 武汉瑞鸣塑料机械有限公司; 转矩流变仪, XSS-300, 上海轻机模具厂; 超薄切片机, KD-3358, 浙江科迪仪器设备有限公司; 偏光显微镜, DMLP, 德国 Leica 公司; 扫描电子显微镜, JSM-5900LV, 日本 JEOL 公司。

2 试样制备

MFMIM 和 CIM 制品均采用 SM60HC 注塑机和 SHJ20 微型注塑机的组合装置成型, 其试样尺寸长 84 mm, 宽 24 mm, 厚 5 mm。MFMIM 是先通过 SM60HC 注塑机将皮层材料 HDPE 注入到模具型腔中, 再通过 SHJ20 微型注塑机将塑化好的芯层料 HDPE/CNT (0.5 wt%) 高速注入到模具中对皮层料进行穿透, 并推动其一起填充型腔直至模具充填完毕。而 CIM 是仅通过 SM60HC 注塑机注塑成型。不同之处在于前者的芯部是由二次注射的 HDPE/CNT (0.5 wt%) 熔体冷却形成, 而 CIM 制品为纯 HDPE 2911。MFMIM 和 CIM 成型的工艺条件见表 1。

Table 1 Processing conditions used in MFMIM and CIM

Processing parameter	MFMIM		CIM
	1st-injection unit	2nd-injection unit	
Melt temperature (°C)	210	230	210
Mold temperature (°C)		100	100
Injection pressure (MPa)	50	40	50
Injection volume (%)	50	50	—
Delay time (s)		1	—

3 形态观察

利用超薄切片机在试样中间部位沿流动方向切取约 10 μm 厚的薄片, 通过 PLM (加 λ 片) 进行形态观察 (如图 2 所示); 然后将切片放入一定配比的 KMnO₄、浓 H₂SO₄ 和浓 HNO₃ 混合溶液中刻蚀, 经清洗干燥后, 进行喷金处理, 用扫描电镜进行观察, 电子加速电压 20 kV。

4 PLM 分析

图 3(a) 和图 3(b) 分别为 CIM 的 HDPE 制品沿流动方向在皮层和芯层的 PLM 照片。发现 CIM 制品没有出现典型的皮芯结构^[8,9], 即在靠近模

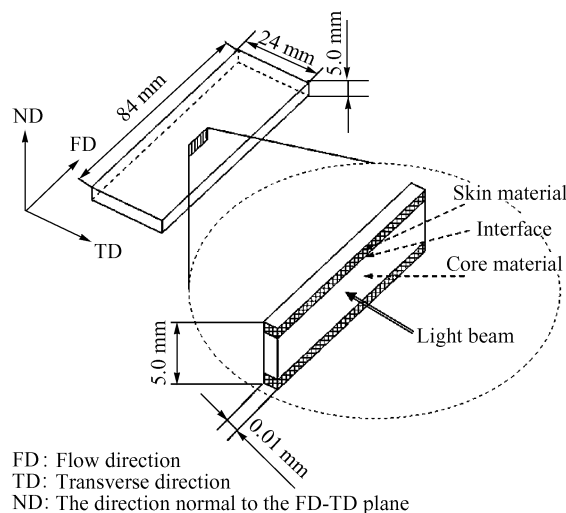


Fig. 2 Schematic of the position of the parts molded by MFMIM for PLM measurement

壁处为高度取向的非球晶结构, 芯层为规则的球晶结构。根据已有文献报道, 如果皮层出现亮带, 则说明有取向晶体产生。但本研究中, 即使是在剪切强度最大的次表层区 (如图 3c 所示), 都未观察到明显取向晶体结构, 只观察到了无规排列的球晶, 说明整个 CIM 试样的横截面都表现为球晶结构。原因可能是成型过程中, 采用了较高的模具温度 (100℃), 导致制品冷却速率减小, 材料弛豫速率增加, 不利于取向晶体结构的形成。同时, 模温升高, 冻结层厚度减小, 熔体更易充模, 压力降减小, 以致剪切速率下降, 最终不能形成明显的取向晶体结构。

MFMIM 制品皮层 (第一次注射的聚合物熔体, 即 HDPE) 到芯层 (第二次注射的聚合物熔体, 即 HDPE/CNT) 的晶体形态结构如图 4 所示。从图中可以看出, MFMIM 制品的晶体形态结构与 CIM 制品有明显不同。

首先, 从图 4(a) 中可以观察到, 在 MFMIM 制品皮层的次表层出现了一条明显的亮带, 通过局部放大 (如图 4c 所示), 发现该结构是由一个个环带球晶沿流动方向紧密堆积而成, 类似于通过玻纤拔出 (glass fiber pulling) 技术得到的横晶结构^[10]。由于皮层材料为纯的 HDPE, 没有其它添加物, 因此该结构为柱晶结构。柱晶结构不同于横晶结构, 后者是由异相成核所形成, 而前者均为均相成核^[11]。在 MFMIM 制品的次表层中有柱晶形成, 这是因为皮层材料充模过程中, 部分 HDPE 分子链发生了取向, 在其完全弛豫之前, 芯层熔体的穿

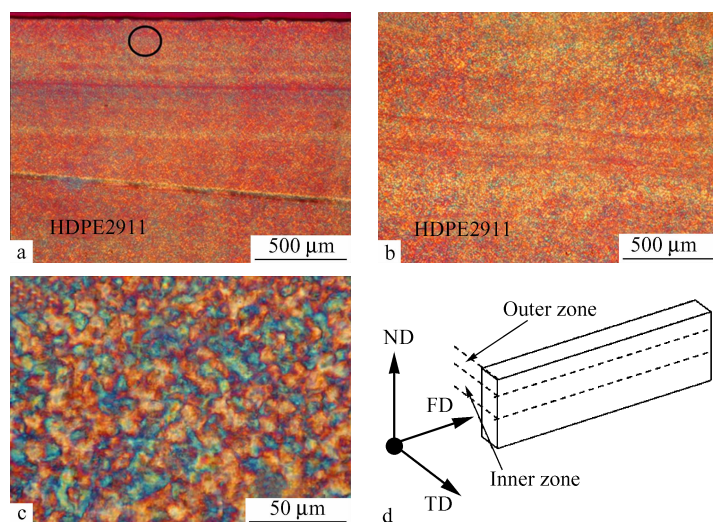


Fig. 3 PLM micrographs of CIM samples in different zones

a) Outer zone; b) Inner zone; c) Magnified micrographs of the circle in Fig. 3(a); d) Schematic representation of zone distribution

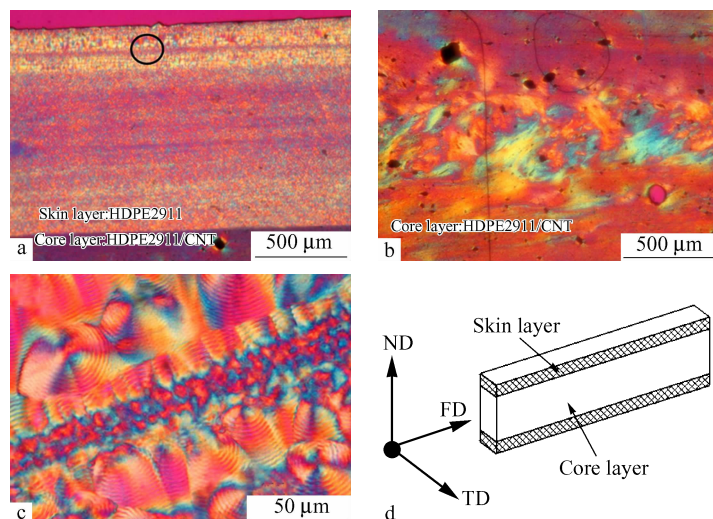


Fig. 4 PLM micrographs of MFIM samples in different layers

a) Skin layer; b) Core layer; c) Magnified micrographs of the circle in Fig. 4(a); d) Schematic representation of layer distribution

透作用对皮层材料施加了二次强剪切,从而诱导更多的 HDPE 分子链取向,形成一些取向链段的聚集体,并在强剪切应力的作用下,这些取向结构沿应力方向紧密堆积.在随后的冷却过程中,这些取向结构作为晶核引发晶体生长,但由于晶核紧密排列,晶体的生长空间受限,其只能沿垂直流动方向生长,最终形成柱晶结构.然而,由于靠近模壁的次表层处剪切作用最强,所以柱晶结构只在此处形成,皮层其他位置只是形成大小不一的球晶结构.

其次,在 MFIM 制品芯层也形成了特殊结构.如图 4(b)所示,芯层由于 CNT 的加入,成核密度增加,晶体尺寸减小,通过 PLM 不能很好地

观察其形态结构,但根据中心层存在的颜色波动可以间接说明中心层有特殊晶体结构形成.这是由于 MFIM 中存在着刚性金属模壁、柔性聚合物熔体双重约束界面,以及聚合物熔体的二次穿透作用,导致其流动场和温度场更加复杂,聚合物结晶形态多样化,制品形态结构多层化.该现象将在今后进一步的系统研究中加以印证.

5 SEM 分析

图 5(a)为 CIM 制品次表层(距模壁约 200 μm 处)的 SEM 照片.发现在 CIM 中剪切最强的次表层处只是形成了无规排列的普通球晶,并未观察到显著的取向晶体,这与 PLM 结果一致,进一步说明了 CIM 试样的整个横截面均表现为球

晶结构(尽管不同位置处球晶的尺寸大小会有所不同).原因是成型过程中,在较高的模具温度(100℃)下,剪切速率减小,材料弛豫速率增大,最终不能形成明显的取向晶体结构.

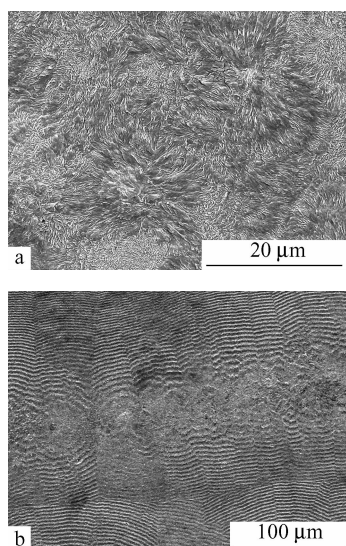


Fig. 5 SEM micrographs of the etched CIM and MFMM samples in sub-skin layer
a) CIM; b) MFMM

图5(b)为MFMM制品次表层的SEM照片(见图4a圆圈标记区域).与CIM制品形成普通球晶不同,在MFMM皮层主要形成的是环带球晶.图4(c)的偏光显微镜结果也很好验证了这一点.结合气辅注射成型中环带球晶的形成机理^[4]和PE环带球晶的相关研究^[12],可以推断MFMM试样中环带球晶的形成原因有,(1)由于二次流体穿透作用引起的强烈剪切,当其超过某一临界值时,晶体生长不足以完全释放折叠表面

应力(fold surface stress),使得片晶发生扭转,并最终形成环带球晶;(2)由于二次熔体注入时可能引发熔体间剪切生热,导致MFMM制品相对CIM制品冷却更加缓慢,最终取向诱导的高温早期结晶将引发环带球晶形成.同时,我们注意到,在次表层处环带球晶沿流动方向堆积排列,形成了柱晶结构,与PLM结果相一致.在MFMM过程中,由于芯层聚合物熔体注入时,其与一次注入的熔体之间存在着强烈的相互作用,并对一次注入的聚合物熔体提供了二次强剪切作用,引发了熔体大变形,从而导致次表层处的结晶机理发生变化,最终形成了柱晶结构.但对于柱晶的形成机理还有待进一步的实验证实.

6 结论

(1) CIM制品的结晶形态以无规排列的球晶为主,而MFMM制品中由于熔体的穿透作用加大了剪切场强度,皮层形成了大量的环带球晶.并且CIM没有形成明显的皮芯结构,而MFMM制品则形成了显著的多层次结构.

(2) CIM和MFMM制品在次表层处的晶体形态完全不同,前者为普通球晶结构,而后者形成了明显的柱晶结构.表明MFMM中熔体穿透作用提供的二次强剪切,致使次表层处的结晶机理发生了变化.

(3) 由于熔体二次穿透引入了复杂的流动场、温度场,以及刚柔双重约束界面的影响,在MFMM制品的芯层,PLM颜色发生复杂波动,形成了复杂的晶体形态结构.不过详细结构、柱晶的形成机理及其形态结构与宏观性能的关系等研究工作仍在进行中.

REFERENCES

- Goodship V, Love J. *Rapra Rev Rep*, 2002, 12(1): 6781 ~ 6787
- Yang Bin(杨斌), Yang Wei(杨伟), Yang Mingbo(杨鸣波), Huang Li(黄莉), Zheng Guoqiang(郑国强), Li Qian(李倩), Shen Changyu(申长雨). *Chin Polym Bull(高分子通报)*, 2008, (11): 1 ~ 11
- Zheng G Q, Huang L, Yang W, Yang B, Yang M B, Li Q, Shen C Y. *Polymer*, 2007, 48(19): 5486 ~ 5492
- Huang L, Yang W, Yang B, Yang M B, Zheng G Q, An H N. *Polymer*, 2008, 49(19): 4051 ~ 4056
- Nagaoka T, Ishiaku U S, Tomari T, Hamada H, Takashima S. *Polym Test*, 2005, 24(8): 1062 ~ 1070
- Seldén R. *Polym Eng Sci*, 2000, 40(5): 1165 ~ 1176
- Schlatter G, Agassant J F, Davidoff A, Vincent M. *Polym Eng Sci*, 1999, 39(1): 78 ~ 88
- Wenig W, Herzog F. *J Appl Polym Sci*, 1993, 50(12): 2163 ~ 2171
- Yang Hong(杨红), Wang Yong(王勇), Na Bing(那兵), Cao Wen(曹文), Li Jiang(李江), Zhang Qin(张琴), Du Rongni(杜荣妮), Fu Qiang(傅强). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 2007, (3): 209 ~ 218
- Azzurri F, Alfonso G C. *Macromolecules*, 2008, 41(4): 1377 ~ 1383
- Varga J, Karger-Kocsis J. *J Mater Sci Lett*, 1994, 13(14): 1069 ~ 1071

CRYSTAL MORPHOLOGY OF HDPE MOLDED BY MULTI-FLUID MULTI-INJECTION MOLDING

ZHANG Kai, LIU Zhengying, SUN Nan, WANG Long, YANG Bin, LU Ying, YANG Mingbo

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065)

Abstract In order to explore the coupling effects of second shear flow and temperature fields on the formation as well as the evolution of crystal morphologies of high-density polyethylene (HDPE), the crystal morphologies of the parts obtained by multi-fluid multi-injection molding (MFMIM) were investigated. The main feature of MFMIM is that the polymer melts in two different injection units are injected sequentially into the cavity to form an encapsulated sandwich-structure product. Polarizing light microscopy (PLM) results showed that some peculiar microstructures (*e. g.* cylindritic structures and ring-banded spherulites) were generated in the skin layer of the MFMIM parts. With the aid of scanning electronic microscopy (SEM), a detailed description of cylindritic structure was obtained, which showed that the cylindritic structure consisted of some ring-banded spherulites. For comparison, the crystalline morphology of the sample molded by conventional injection molding (CIM) was also investigated. Different from the MFMIM parts, there were not observed any ring-banded spherulites or cylindritic structures in CIM parts except the common spherulites. And there was not a significant skin-core structure formed due to the higher temperature of the mold. Based on the comparison between the experimental results of the MFMIM parts and those of the CIM counterparts, it was concluded that the main reasons for ring-banded spherulites and cylindritic structures arising in the skin layer of MFMIM parts were the shearing and the complex thermo-mechanical fields provided by the secondary melt penetration process. Therefore, on the basis of the previous results, the mechanisms of ring-banded spherulites and cylindritic structures formation were discussed.

Keywords Multi-fluid multi-injection molding, High-density polyethylene, Morphology, Ring-banded spherulites, Cylindritic structures