

·研究简报·

剪切应力场中聚丙烯熔体在近熔点处冷却结晶的晶体结构研究*

邓 聪 高雪芹 王海文 申开智**

(四川大学分析测试中心 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 通过自主设计的动态保压注塑成型装置研究剪切应力场下聚丙烯(PP)熔体在近熔点处冷却结晶的晶体结构. 用扫描电子显微镜(SEM)、示差扫描量热法(DSC)和广角X射线衍射(WAXD)分析了PP试样在近熔点处冷却后从表层到剪切层的结晶结构的变化. SEM研究表明,与传统注塑成型样品(S_L)和剪切力场中高熔体温度下冷却得到的试样(D_H)相比,近熔点附近冷却得到的PP试样(D_L)从表层到剪切层的结晶结构和形态有明显变化. D_L 从表层到剪切层均生成了尺寸较大的取向结晶结构,无明显的串晶产生. DSC研究表明,与 S_L 和 D_H 相比, D_L 剪切层无脊纤维晶熔融峰且晶片熔融温度较高,证明其样品内部晶片尺寸较大. WAXD进一步研究显示, D_L 内部主要晶面(110,040和130)的结晶尺寸与 S_L 和 D_H 相比并没有发生明显改变.

关键词 结晶, 剪切, 聚丙烯, 温度

外界赋予的流动场将使聚合物熔体中的分子链沿着流动方向取向,从而影响聚合物的结晶动力学和热力学过程,进而影响生成的晶体结构和形态. 当然,在拉伸或者剪切作用下的最终形态结构形成在很大程度上还要取决于动力学途径,如温度、压力等. 根据Keller^[1~5]等的观点,拉伸或者剪切应力超过某一临界值后,相应的分子链将容易沿着流动方向取向,从而有利于形成具有超高强度和超高模量的串晶结构. 由于该种结构有着优异的力学性能,所以其在工业上具有很高的潜在应用价值. 鉴于此,几十年来众多研究课题都针对串晶结构及其相应的结晶动力学进行了广泛而深入的研究^[6~18]. 而对于未超过临界剪切速率的弱流动、弱剪切或弱拉伸情况下聚合物的取向结晶很少涉及.

本工作的重点在于专门研究在近熔点附近施加剪切后冷却得到的结晶结构. 正如研究者们所知,在近熔点附近熔体黏度较高,分子链运动较困难,从而分子链的伸直和取向受到抑制,所以很难得到常见的流动诱导串晶结构. 在以前的研究成果中,很多学者已经对流动场中结晶温度对结晶动力学的影响进行了研究,但大都局限于在有利于串晶结构形成的强流动情况下的研究,这方面著名的研究学者包括Keller^[19,20]、Kanaya^[21,22]和

Hsiao^[23]等. 本文通过对近熔点附近得到的结晶结构进行的研究,将有助于全面了解温度对流动诱导结晶形态的影响. 为通过外场条件(如温度)的调节控制结晶形态,最终实现制品宏观性能全面控制打下进一步基础.

本文是在以前研究基础上^[24~26]的进一步扩展,并得到了一些有意义的结果. 剪切应力场下,在近熔体温度处得到的试样力学性能与高熔点下得到的试样力学性能相比明显降低,从63 MPa降低到45 MPa. 通过SEM、DSC和WAXD分析发现了一些有意义的结晶结构. 基于这些结果,本文将高熔体温度下得到的结晶结构和传统注塑成型得到的结晶结构作为对照,深入探讨剪切应力场下近熔点附近冷却得到的结晶结构.

1 实验原料及设备

PP, F401, 熔融流动指数 2.5 g/10min, 等规度 0.91, 兰州石化.

注塑机, HTF90W1 型, 注射量 153 cm³, 锁模力 900 kN, 中国宁波海天塑机集团有限公司; X射线衍射仪, X'per Pro MPDX 型, Philips 公司; 扫描电镜, S-450 型, 日本 Hitachi 公司; 差示扫描量热仪 DSC 204 型, 德国 NETZSCH 公司; 动态保压模具, 自制.

* 2009-10-16 收稿, 2009-12-02 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50903054, 50803038, 10590351)和四川大学青年科学基金(基金号 2008008)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: teacherdeng2008@163.com

2 试样准备

样品设计为带有两个浇口的哑铃形试样. 其示意图见图 1. 为了研究近熔点处冷却结晶得到的结晶结构,实验制备了 3 组不同熔体温度下的试样 S_L 、 D_L 和 D_H ,代号中 S 代表传统注塑成型 (SPIM),D 代表产生剪切应力场的动态保压注塑成型 (DPIM),下标 L 和 H 对应了 170℃ (略高于熔融温度) 和 190℃ 两种熔体温度. 表 1 中列出的是注塑的基本工艺条件. 动态保压成型样品包括表层、芯层和高度剪切层,其示意图见图 2 (图 1 位置 A 区截面放大图),高度剪切层所在的层面是本研究的主要对象.

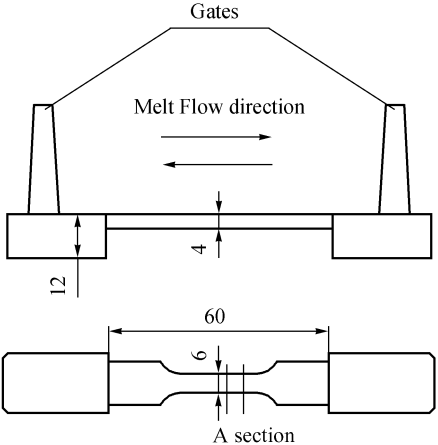


Fig. 1 Sketch of specimen for uniaxial tensile test with dimensions (mm)

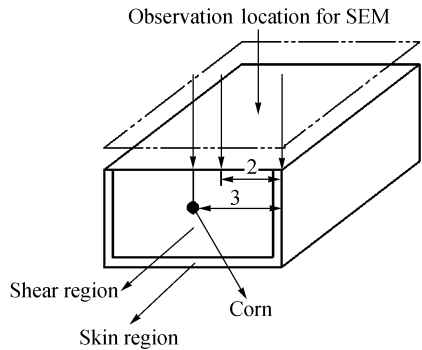


Fig. 2 Sketch of sample with three regions produced by DPIM technology

Table 1 Basic processing parameters for SPIM and DPIM

Processing parameter	Injection pressure (MPa)	Mold temperature (℃)	Oscillating cycle (s)	Packing pressure (MPa)
Parameter value	45	25	5	10

3 DSC 分析

图 3 为 PP 在熔体温度为 170℃ 时动态、静态

试样和熔体温度为 190℃ 时动态试样的剪切层位置所取样品的熔融曲线. 测试结果表明,170℃ 下静态试样剪切层位置所取样品在熔融过程中呈现出 1 个熔融峰,其对应的熔融峰温度为 165.8℃. 该温度下动态试样剪切层在熔融过程中也呈现出 1 个熔融峰,其对应的熔融峰温度为 168.6℃. 而熔体为 190℃ 时,熔融过程中呈现出 2 个熔融峰,其对应的熔融峰温度分别为 166.7℃ 和 169.5℃. 通常 166℃ 的熔融峰代表片晶的熔融,170℃ 左右的熔融峰代表脊纤维晶的熔融. 比较 3 个试样的片晶熔融温度,可以发现 3 类试样的片晶熔融温度明显不同,170℃ 时成型的静态样品的晶片熔融温度明显低于 170℃ 时成型的动态样品的晶片熔融温度,说明近熔体温度处开始冷却结晶时在剪切应力场下容易得到整体尺寸更大的晶片. 与 190℃ 时得到的动态样品相比,170℃ 时成型的动态样品的晶片熔融温度也明显更高,这也说明 170℃ 时所得样品的晶片整体尺寸更大,这与后面的扫描结果一致. 根据表 2 可以得到近熔点 170℃ 得到的动态样品结晶度明显小于 190℃ 得到的动态样品结晶度,这说明剪切应力场中熔体温度接近熔点不利于提高结晶度,从而也就不利于拉伸强度和模量的增加,这与前面提到的力学测试结果一致.

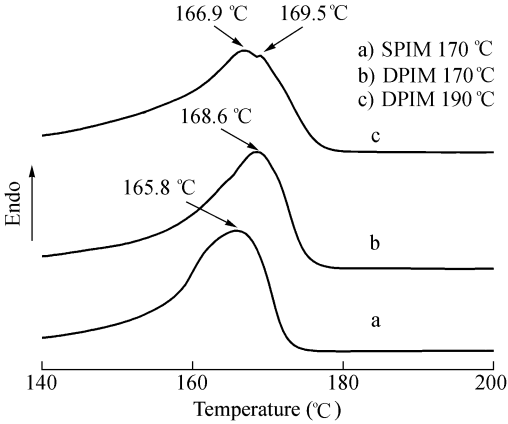


Fig. 3 DSC curves of SPIM and DPIM samples with different melt temperatures

Table 2 Calculated DSC results of SPIM and DPIM samples with different melt temperatures

Melt temperature	SPIM, 170℃	DPIM, 170℃	DPIM, 190℃
Melt peak (℃)	165.8	168.6	166.9/169.5
ΔH_c (J/g)	107.8	111.9	117.2
Crystallinity (%)	51.58	53.54	56.07

4 SEM 分析

为了直观地研究近熔点处冷却结晶的晶体结构,直接选取试样厚度方向的 3 个位置观察试样的表层和两剪切层位置(距表层 2 mm 和 3 mm 处)的微观结构. 样品观察位置示意图见图 2.

4.1 不同熔体温度下成型的动态试样表层的 SEM 分析结果和讨论 从图 4 可以得知,不同熔体温度下成型得到的样品表层(距表面约 0.1 mm)SEM 有着明显区别,熔体温度为 170℃ 时所得静态试样(图 4a)结晶为典型的球晶结构,而该

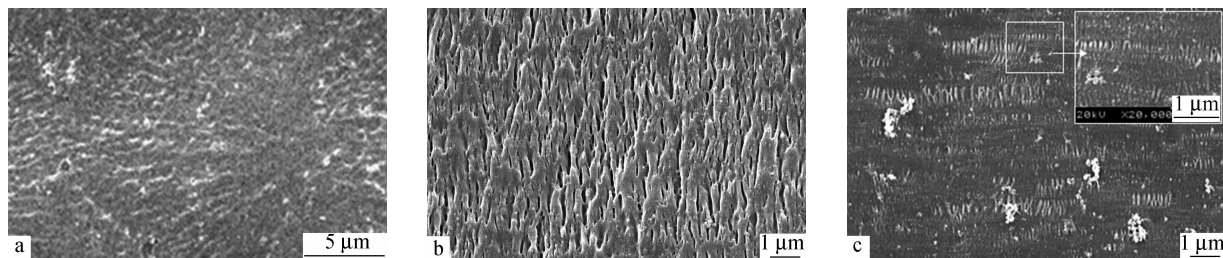


Fig. 4 The SEM photographs of skin samples with different melt temperatures
a) SPIM, 170℃; b) DPIM, 170℃; c) DPIM, 190℃ (→melt flow direction)

由此可以得出结论,剪切应力场中近熔点处冷却得到的样品表层晶体结构尺寸相对较大,随着熔体温度的升高,所成型的试样表层晶粒存在部分逐渐变细的趋势.

4.2 不同熔体温度下成型的动态试样距离表面 2.0 mm 处的 SEM 分析结果和讨论 从图 5 可以得知,不同熔体温度下成型得到的样品距表层 2.0 mm 处的剪切层位置所取样品的结晶形态与表层相比差别各不相同. 熔体温度为 170℃ 时

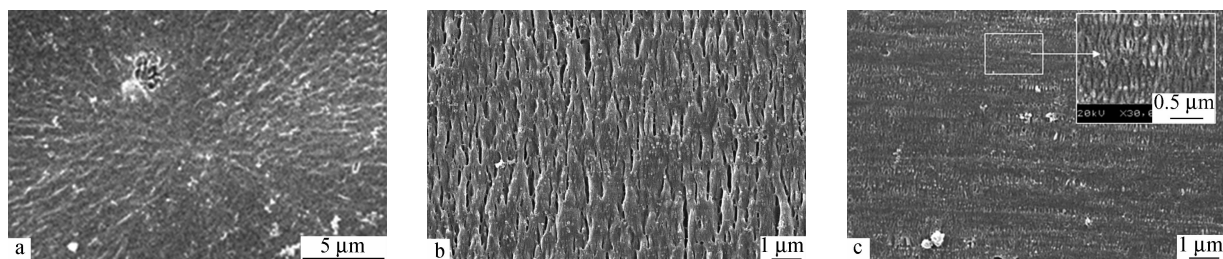


Fig. 5 The SEM photographs of shear samples with different melt temperatures
a) SPIM, 170℃; b) DPIM, 170℃; c) DPIM, 190℃ (→melt flow direction)

由分析可见,剪切力场中近熔点温度下成型时,距离表层 2 mm 处的剪切层结晶情况基本无改善,而较高熔体温度下成型时,在距表层 2 mm 处,聚合物结晶情况得到了明显的改善,应力诱导作用下的结晶情况产生的基本是串晶结构为主.

4.3 不同熔体温度下成型的动态试样距离表面 3.0 mm 处的 SEM 分析结果和讨论 根据 SEM

熔体温度下得到的动态试样(图 4b)表层结晶呈现明显的取向结构,晶体沿着流动方向取向度较高,且垂直于流动方向生长,晶体尺寸较大. 取向晶体结构之间没有明显的差别,晶体之间的连接非常明显,且大尺寸晶体之间有相对较小的晶体存在. 当熔体温度为 190℃ 时(图 4c)可以发现,表层中分布着尺寸大小不等的取向晶体,尺寸较大的取向晶体分布于占多数的尺寸相对较小的晶体之间.

所得静态试样(图 5a)表层依然为典型的球晶结构,该温度下所得动态试样(图 5b)表层结晶依然呈现明显的取向结晶结构,与表层晶体的厚度、大小和取向程度相比变化并不明显. 对于熔体温度为 190℃ 的试样(图 5c),在 2.0 mm 处的结晶与表层相比得到了明显的改善. 首先,晶体的尺寸变小,明显细化. 对于 190℃ 成型试样来说,大尺寸晶体的含量明显减少.

测试结果发现,熔体温度对结晶行为的影响很大. 在剪切应力场中近熔点处冷却结晶时,从表层到剪切层的结晶结构变化不大,均为尺寸较大的取向结晶结构(见图 4b, 图 5b 和图 6b). 而当熔体温度较高时,表层的晶体部分尺寸变小(见图 4c),剪切层基本以串晶结果为主(见图 5c 和图 6c). 所以要得到更理想的晶体结构调控熔体温

度将是一个合理的途径.

图 6 为不同熔体温度下得到的样品距表层 3.0 mm 处的剪切层的结晶形态. 熔体温度为 170℃ 时所得静态试样仍然为典型的球晶结构, 无明显结晶改变. 该温度下所得动态试样结晶依然呈现明显的取向结构, 与表层和 2.0 mm 所在层的晶体厚度、大小和取向程度相比没有明显的改

变. 对于熔体温度为 190℃ 的试样来说, 在 3.0 mm 处晶体尺寸较小, 大尺寸晶体进一步减少, 几乎没有明显大尺寸晶体的痕迹, 且该层形成的晶体结构基本为明显的串晶结构, 从 DSC 的分析能得到证明. 与 2.0 mm 处的结晶形态相比, 晶体进一步细化且排列明显更加紧密.

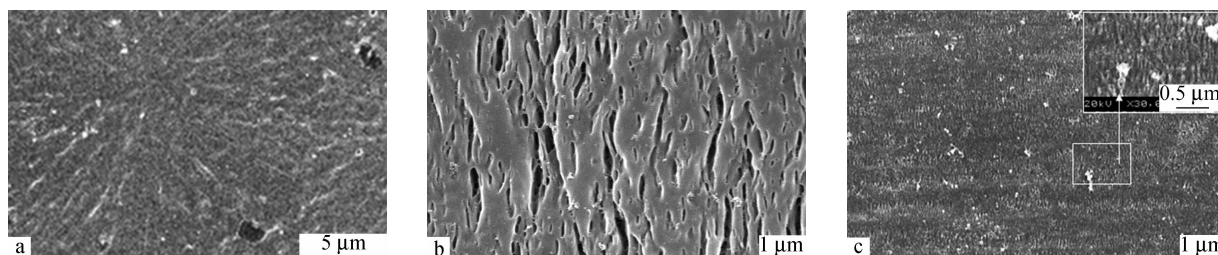


Fig. 6 The SEM photographs of shear samples with different melt temperatures
a) SPIM, 170℃; b) DPIM, 170℃; c) DPIM, 190℃ (→melt flow direction)

5 广角 X 射线衍射(WAXD)分析

对注射试样在不同熔体温度下成型样品表面下 1 mm 处的剪切层(见图 2)进行 WAXD 分析, 可以进一步探索聚合物动态成型样品内部更细微的结晶变化.

图 7 是不同熔体温度下动态保压注射试样剪切层的 WAXD 分析曲线, 3 类熔体温度下剪切层的晶型中均以 α 晶型为主. 动态样品剪切层中有明显的 α 、 β 和 γ 晶型. 比较可以发现, 熔体温度为 170℃ 成型得到的动态样品无明显的 γ 晶衍射峰, 而当熔体温度为 190℃ 时, 其样品剪切层的 γ 晶衍射峰很明显, 说明剪切应力场中近熔点附近冷却结晶不利于 γ 晶的生成, 而 γ 晶型对试样的拉伸强度的改善是有利的, 这也进一步证明了为什么熔体温度为 190℃ 时拉伸强度和模量更高. 所有动态样品中 β 晶的衍射峰都不明显, 说明剪切应力场下在近熔点附近和高熔体温度下 β 晶的生成情况相似.

表 3 中列出的是图 7 的 WAXD 对应的主要晶面的结晶尺寸, 其计算公式如下:

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B}$$

L 是晶面的结晶尺寸, B 为半峰宽, λ 为 X 射线的波长, θ_B 为散射角, k 为晶体微粒的形状因子. 从表 3 中可以看出, 剪切力场中近熔点附近降温结晶得到的晶体的主要晶面和高熔体温度下得到的动态试样剪切层的晶面尺寸基本保持一致, 说明剪切力场下熔体温度对晶面尺寸基本没有影响.

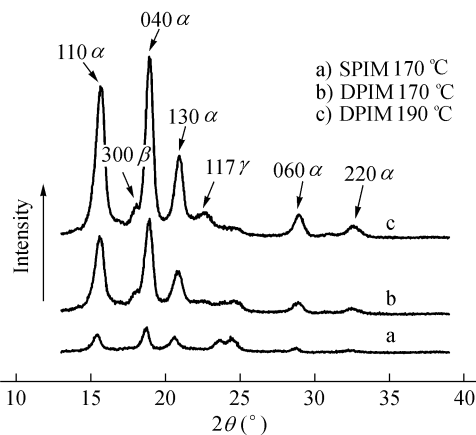


Fig. 7 WAXD profiles of SPIM and DPIM samples with different melt temperatures

Table 3 Calculated results of WAXD test for SPIM and DPIM samples with different melt temperatures

	SPIM, 170℃	DPIM, 170℃	DPIM, 190℃
Crystal size(nm) (110)	21.0	22.0	22.2
(040)	26.5	27.7	27.2
(130)	24.0	23.9	25.7

6 结论

本研究在动态保压注塑成型产生的剪切应力场中对近熔点处冷却结晶的晶体结构进行了探索, 与在高熔体温度下得到的晶体结构和传统注塑成型得到的晶体结构对照结果表明, 剪切应力场中结晶开始的熔体温度对样品的结晶形态有明显的影响. DSC、SEM 和 WAXD 研究结构表明, 聚丙烯在近熔体温度(170℃)附近开始冷却结晶得

到的试样从表层到剪切层无明显的串晶结构生成,但晶体排列有序,且结晶结构取向明显,微晶面尺寸与高熔体温度下得到的晶体相比无明显变化.研究结构表明,剪切应力场中熔体温度的调控

是实现力学性能控制的一个合理途径,即在剪切力场中通过熔体温度的调节实现最终的晶体结构形态调控,进而实现力学性能的控制.

REFERENCES

- 1 Penning A J, Smook S, de Boer J, Gogolewski S, van Hutten P F. *Pure Appl Chem*, 1983, 55(5): 777 ~ 798
- 2 Hill M J, Barham P J, Keller A. *Colloid Polym Sci*, 1980, 258(4): 1023 ~ 1037
- 3 Kalay G, Allan P, Bevis M J. *Plast Rubb Compos Proc Appl*, 1995, 23(2): 71 ~ 85
- 4 Kalay G, Bevis M J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1997, 35(2): 241 ~ 263
- 5 Sherwood C H, Price F P, Stein R S. *J Polym Sci Polym Symp*, 1978, 63(11): 77 ~ 94
- 6 Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, Kasahara T, Yamaguchi N, Karino T, Shibayama M, Kornfield J A. *Science*, 2007, 316(5): 1014 ~ 1017
- 7 Elmoumni A, Winter H H, Waddon A J, Fruitwala H. *Macromolecules*, 2003, 36(17): 6453 ~ 6461
- 8 Shibayama M, Kawakubo K, Ikkai F, Imai M. *Macromolecules*, 1998, 31(8): 2586 ~ 2592
- 9 Imai M, Mori K, Mizukami T, Kaji K, Kanya T. *Polymer*, 1992, 33(21): 4451 ~ 4456
- 10 Somani R H, Yang L, Hsiao B S. *Physic A*, 2002, 304(1): 145 ~ 157
- 11 Pople J A, Mitchell G R, Sutton S J, Vaughan A S, Chai C K. *Polymer*, 1999, 40(10): 2767 ~ 2782
- 12 Samon J M, Schultz J M, Hsiao B S, Seifert S, Stribeck N, Gurke I. *Macromolecules*, 1999, 32(24): 8121 ~ 8132
- 13 Somani R H, Hsiao B S, Nogales A, Srinivas S, Tsuo A H, Sics I. *Macromolecules*, 2000, 33(25): 9385 ~ 9394
- 14 Pogodina N V, Siddiquee S K, Egmond J W V, Winter H H. *Macromolecules*, 1999, 32(14): 1167 ~ 1174
- 15 Pogodina N V, Lavrenko V P, Srinivas S, Winter H H. *Polymer*, 2001, 42(21): 9031 ~ 9043
- 16 Elmoumni A, Winter H H, Waddon A J, Fruitwala H. *Macromolecules*, 2003, 36(17): 6453 ~ 6461
- 17 Kumaraswamy G, Issaian A M, Kornfield J A. *Macromolecules*, 1999, 32(22): 7537 ~ 7547
- 18 Kumaraswamy G, Verma R K, Issaian A M, Wang P, Kornfield J A, Yeh F. *Polymer*, 2000, 41(25): 8931 ~ 8940
- 19 Hill M J, Keller A. *J Macromol Sci Phys*, 1969, B3(1): 153 ~ 169
- 20 Keller A, Machin M J. *J Macromol Sci Phys*, 1967, B1(1): 41 ~ 91
- 21 Ogino Y, Fukushima H, Matsuba G, Takahashi N, Nishida K, Kanaya T. *Polymer*, 2006, 47(5): 5669 ~ 5677
- 22 Fukushima H, Ogino Y, Matsuba G, Nishida K, Kanaya T. *Polymer*, 2005, 46(1): 1878 ~ 1885
- 23 Somania R H, Yang L, Zhu L, Hsiao B S. *Polymer*, 2005, 46(23): 8587 ~ 8623
- 24 Deng C, Lei J, Gao X, Chen Z, Shen K. *Polymer-Plastics Tech Eng*, 2008, 47(7): 716 ~ 721
- 25 Chen Z C, Lei J, Gao X Q, Deng C, Gao L, Shen K Z. *J Appl Polym Sci*, 2008, 110(4): 2483 ~ 2487
- 26 Deng C, Lei J, Gao X, Chen Z, Shen K. *J Macromolecular Sci Part-B, Phys*, 2009, 48(2): 430 ~ 438

STUDIES ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF POLYPROPYLENE OBTAINED BY COOLING MELT NEAR MELTING POINT UNDER SHEAR FLOW

DENG Cong, GAO Xueqin, WANG Haiwen, SHEN Kaizhi

(Analytical and Testing Center, Department of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract In order to study the crystal structure of polypropylene obtained by cooling melt near melting point under shear flow, samples were prepared by using a dynamic packing injection molding (DPIM) device which was designed by ourselves. With the aid of scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and wide-angle x-ray diffraction (WAXD), crystal structures and morphologies were studied from skin to shear regions in these samples obtained by cooling melt near melting point under shear flow (D_L). Compared with the samples molded with traditional injection molding (S_L) and the samples molded with high melt temperature (D_H), SEM results indicated that crystal structures and morphologies in D_L had been greatly affected. Oriented crystal structures were formed from skin to shear regions in D_L , and no shish-kebabs could be found in these samples. DSC results showed that the dimension of lamellae in D_L is bigger than that in S_L and D_H . WAXD test exhibited, compared with S_L and D_H , the dimension of crystal plane (110, 040 and 130) is not greatly changed in D_L .

Keywords Crystal, Shear, Polypropylene, Temperature