

聚丙烯熔体自干扰流动对其凝聚态取向效应的影响*

戴文利 罗 萍 刘朋生 王霞瑜

(湘潭大学化学学院 湘潭 411105)

摘 要 通过一种由两个浇口小流道共享一个分流道的新型浇口,使两股熔体流入型腔,并在型腔内产生自干扰流动(SIF).在平行于注射方向熔体会产生迭加效应,而在垂直于注射方向熔体会产生挤压作用,并形成横向流动.探讨了这种自干扰流动对注射 PP 试样的取向效应的影响.采用热收缩和 X-射线衍射法分别对分子链取向和晶体取向进行了检测.热收缩试验结果显示 SIF 样比常规流动(CFP)试样具有较小的链取向.透射 X-射线衍射的检测结果表明 SIF 样和 CFP 样在剪切层晶体具有大的取向效应,SIF 样晶体的取向度为 65%,而 CFP 样则为 79%.

关键词 自干扰流动,取向,聚丙烯

注射成型具有成型周期短,能一次成型外形复杂、尺寸精确、带有嵌件的制品;对成型各种高分子材料的适应性强等特点,因此得到了广泛的应用,是高分子材料成型的重要方法之一,其过程是高分子材料在外加热、与设备的摩擦热和自身的摩擦热的作用下,由固态变为粘流态,并在螺杆或柱塞的挤压下经流道、浇口进入型腔,在型腔内由粘流态转变为固态.在这一过程中熔体的流动,尤其是在型腔内的流动影响着高分子材料的凝聚态结构.因此如何控制型腔内熔体的流动形式就成为研究者关注的焦点,近些年来在这一领域出现了许多新技术和新方法,其中最重要的技术之一就是动态成型技术^[1-8].动态成型技术就是将振动引入成型过程:通过附加装置活塞的往返运动,在注射过程中的保压阶段引入振动实现动态保压(称为动态保压技术),采用这一技术能使 PE^[1]、ABS^[6]、PP^[7] 的拉伸强度得到极大地提高;利用注射机螺杆的振动,在浇口冻结之前的压实和保压阶段引入振动(称为振动注射),实验证明 PP、PS 和 HDPE 的拉伸强度显著提高^[4].这两种技术的共同特点是通过活塞或螺杆的振动,使型腔内的熔体产生振动以改变熔体的流动状态,控制所成型材料的凝聚态结构,从而达到控制制品的力学性能.

本文作者曾设计出一种新型的浇口^[9],使熔体在型腔内产生自干扰流动,而无须引入外部的振动.研究发现这种自干扰流动改善了 PP 制品的力学性能^[10],冲击强度提高 75%~100%,拉伸强

度提高约 15%,动态储能模量在 -50~60℃ 间增加 20%~40%,同时它还提高了制品的尺寸稳定性.本文主要用热收缩和 X 射线衍射的方法,以 PP 为原料探讨了型腔内 PP 熔体的自干扰流动对取向效应的影响.

1 实验部分

1.1 试样的制备

采用 PP(PP 2401,北京燕山石化)注射成型制备试样,注射机型号为 HTB-80(海天塑料机械有限公司),注射成型主要参数为:注射压力 35~55 MPa,注射速率 12~20 cm³/s,熔体温度 230℃,模具温度 45℃.自制模具型腔尺寸 100 mm×60 mm×4 mm,一模两腔,分别采用常用点浇口和新型浇口.

1.2 热收缩法

沿注射方向离浇口 10、30、50、70 和 90 mm(样品中心位置)处,分别切取 10 mm×5 mm×4 mm 的样品,放入真空干燥箱中,在真空压力为 0.08 MPa、温度为 120℃ 的条件下,经 24 h 后测定样品在注射方向(长度方向)和宽度方向上尺寸的变化,其收缩值按式(1)和(2)计算^[11]:

$$S_{//} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{L_0}{L} - \sqrt{1 - S_{\perp}}} \quad (1)$$

$$S_{\perp} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{W_0}{W} - \sqrt{1 - S_{//}}} \quad (2)$$

式(1)、(2)中, L_0 和 W_0 分别为试样的最初长度和

宽度(mm); L 和 W 分别为热收缩后试样的长度和宽度(mm); $S_{//}$ 和 $S_{\perp}$ 分别为长度和宽度方向的热收缩值(%)。

1.3 X-射线衍射

从试样中间切取 15 mm × 10 mm × 4 mm 的小试样,在表层(Skin)和剪切层(Shear)低速切割厚度为 0.5 mm 的样品,样品表面经光滑处理。

采用日本理学 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪, CuKα 射线, Ni 片滤波, 管电压 20 kV, 管电流为 100 mA. 检测样品是否取向时, 每个样品需在方位角 $\beta = 0^\circ$ 和 90° 位置进行检测, $\beta = 0$ 时, 样品中的注射方向和仪器上的水平方向平行, 即其夹角为零, 扫描范围 2θ 为 $10 \sim 30^\circ$. 然后以 040 晶面, 即 $2\theta = 16.7^\circ$ 为基准, 将试样旋转 $\beta = 0 \sim 360^\circ$ 测定其衍射强度分布曲线, 并以此求出试样中 040 晶面的取向度. 取向度由式(3)计算^[12]

$$\Pi_{040} = \frac{180^\circ - H}{180^\circ} \times 100\% \tag{3}$$

式(3)中, H 为强度分布峰的半高宽($^\circ$)。

2 结果与讨论

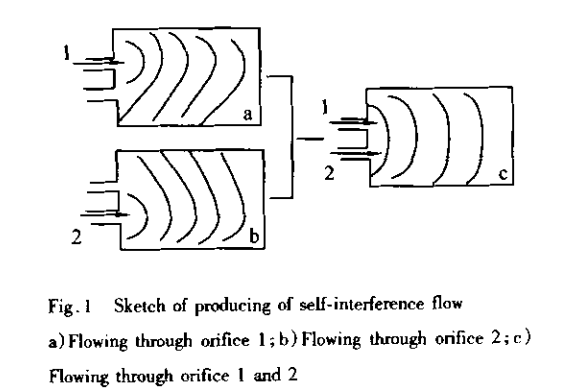
2.1 自干扰流动的形成

通过等注射速率缺料注射 1/5、1/4、2/3 试样, 以及变速注射试验研究发现, 自干扰流动的熔体能在型腔内形成稳定的流动, 即两股熔体只形成一个呈抛物线的熔体前峰^[13], 这说明两股熔体间不会形成熔接痕, 力学性能检测试验也证明了这一点。

图 1 是自干扰流动形成过程的示意图, 进料口 1 和 2 相距 1.5 mm. 当进料口 1 和 2 分别进料时(如图 1 中 a 和 b), 型腔内熔体的流动模式与普通点浇口进料时相似, 但当它们同时进料时(图 1 中 c), 两股料流间就会相互作用: 沿注射方向会产生熔体“迭加效应”, 而在垂直于注射方向上, 两股熔体会产生挤压作用而形成横向流动. 因此熔体在型腔内的流动不再是常用点浇口进料时的那种稳定流动, 而是在流动时熔体间相互发生了干扰作用, 并且无需外加压力(只有注射压力)或其它的振动装置, 因此熔体在型腔内形成了自干扰流动^[13]。

2.2 非晶相的取向

熔体在型腔内流动时受到了强烈的剪切应力, 分子链和链段沿流动方向被拉伸, 由于在厚度方向上存在着温度梯度, 部分被拉伸的分子链和



链段来不及回复而被冻结下来, 形成了取向结构. 这种非晶取向可用热收缩法来测定^[11], 由于两个方向上的收缩会相互影响, 因此采用(1)和(2)式联解以求得 $S_{//}$ 和 $S_{\perp}$ 较精确的值. 表 1 列出了干扰流动和普通流动样品的热收缩值. 由表 1 可知, 对于相同位置, 两种样品的热收缩值在宽度方向上基本一致, 但在长度方向, 干扰样品(SIF)的热收缩值要小于非干扰样品(普通样品, CFP), 因此在平行于注射方向上干扰样品具有小的取向度. 因为自干扰流动在横向上的挤压作用使熔体产生横向流动, 熔体在型腔内的流动方向多元化, 降低了分子链和链段沿注射方向上取向的几率, 同时熔体的横向流动也有利于未被冻结下来的沿注射方向伸直分子链和链段的回复. 从表 1 中还可发现, 两种样品沿注射方向的热收缩值逐渐增大, 这是型腔内熔体的热历史不同所致. 值得指出的是, 热收缩的测试过程实际上是对样品进行退火处理, 它必然引起样品结晶度的变化而使样品发生收缩, 但这并不妨碍用热收缩法来比较样品中非晶相的取向程度。

Table 1 Results from heat shrinkable method

Position (mm)		10	30	50	70	90
SIF	$S_{//}$ (%)	0.53	0.62	0.73	0.89	1.17
	$S_{\perp}$ (%)	0.42	0.45	0.51	0.58	0.71
CFP	$S_{//}$ (%)	0.61	0.78	1.06	1.23	1.54
	$S_{\perp}$ (%)	0.43	0.47	0.53	0.61	0.73

2.3 晶相取向

图 2 是干扰样表层的透射 X 射线衍射图. 分析图 2, 在方位角 0° 和 90° 位置衍射峰差别不大, 这就说明在表层晶体各晶面取向效应很小, 普通样品的表层亦是如此。

图 3 和图 4 分别是干扰样品和普通样品剪切层的 X 射线衍射图. 由图 3 和图 4 可知, 对于剪切层样, 在 2θ 约为 16.7° ($hkl, 040$) 时衍射峰强度差

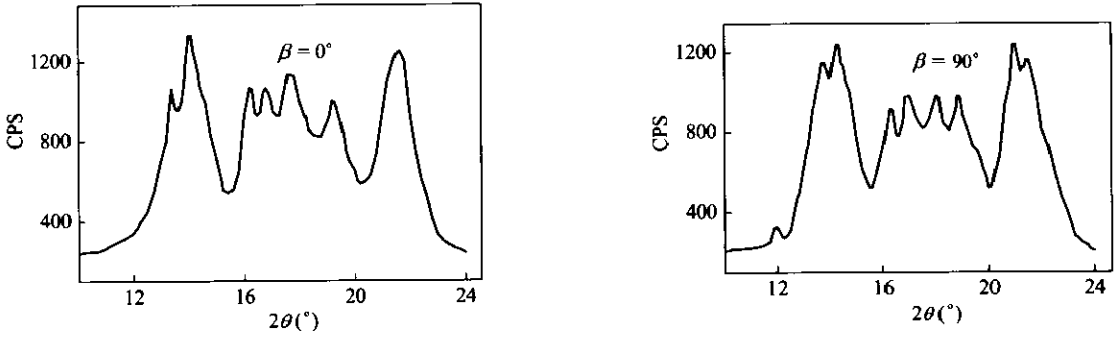


Fig.2 Transmission WAXD curves of the SIF samples of PP in skin layer

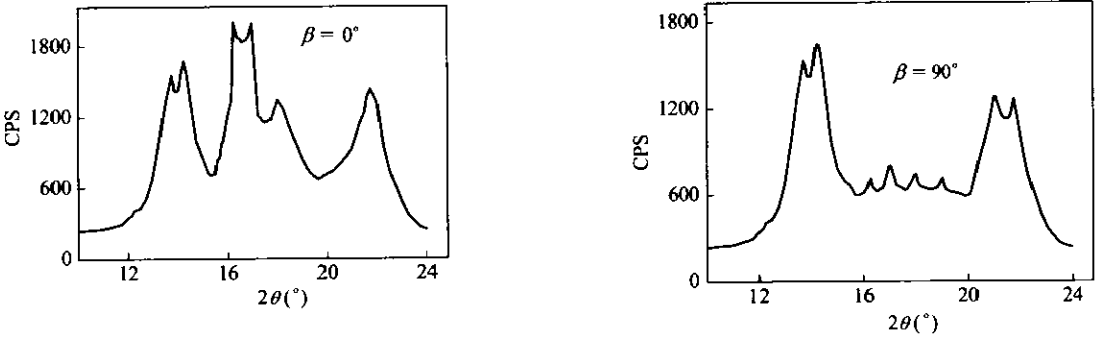


Fig.3 Transmission WAXD curves of the SIF samples of PP in shear layer

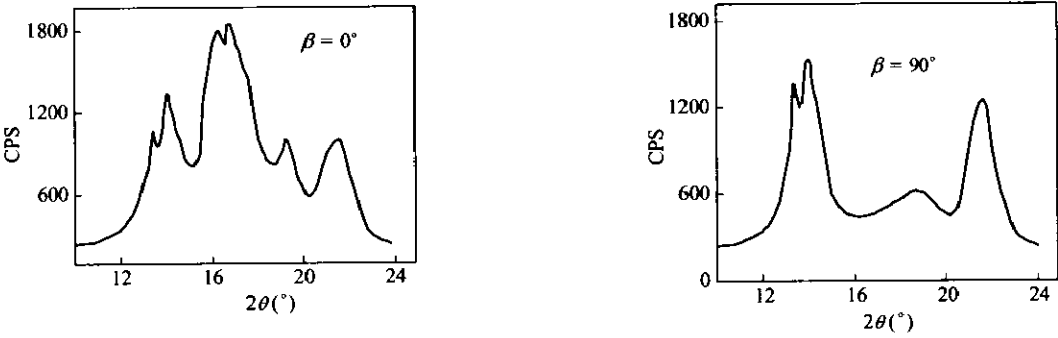


Fig.4 Transmission WAXD curves of the CFP samples of PP in the shear layer

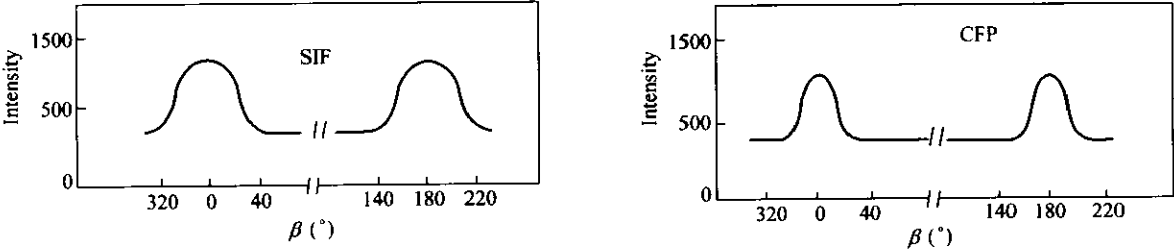


Fig.5 Diffraction intensity curve of the crystal plane 040 for the samples in the shear layer
SIF is the self-interference flow sample; CFP is the conventional flow sample.

别显著,样品在 0° 位置时的衍射峰强度要远高于 90° 位置,亦即在剪切层,晶体(040)晶面具有大的

取向度。
为了进一步考察剪切层晶体的取向效应,对

SIF 和 CFP 试样的衍射强度分布进行了检测.图 5 是 SIF 和 CFP 试样 040 晶面衍射强度的方位角分布曲线.由图 5 可知,SIF 和 CFP 试样都在 0° 和 180° 出现强度峰值,其半高宽值分别为 63° 和 38° . 据式(3)求得 SIF 样的 040 晶面取向度为 65%,而

CFP 样则为 79%.

致谢 对南京大学现代分析测试中心朱育平老师在 X-射线衍射测试中提供的帮助表示衷心的感谢.

REFERENCES

- 1 Guan Qing, Shen Kaizhi. J Appl Polym Sci, 1995, 55: 1797 ~ 1804
- 2 Ibar J P. Modern Plastics, 1995, 72(1): 85
- 3 Isayer A J. Polym Eng Sci, 1983, 23: 271
- 4 Wang Xishun(王喜顺), Peng Yucheng(彭玉成). China Plastics(中国塑料), 1999, 13(4): 49
- 5 Zhang Gong(张弓), Jiang Long(蒋龙), Shen Kaizhi(申开智). China Plastics(中国塑料), 1998, 12(4): 27
- 6 Shen Kaizhi(申开智), Guan Qing(官青). Engineering Plastics Application(工程塑料应用), 1995, 23(1): 12
- 7 Guan Qing(官青), Shen Kaizhi(申开智). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (3): 378
- 8 Wang Xishun(王喜顺), Peng Yucheng(彭玉成). China Plastics(中国塑料), 1999, 13(8): 75
- 9 Dai Wenli(戴文利), Liu Pengsheng(刘朋生). China patent(中国专利), ZL00 2 25780.7. 2001-10-11
- 10 Dai Wenli, Liu Pengsheng, Wang Xiayu. J Injection Molding Technology, 2002, 6(2): 115
- 11 Xu Peixuan(徐佩弦). Decay of Plastics Parts(塑料件的失效). Beijing(北京): National Defense Industry Press(国防工业出版社), 1998, 157
- 12 Zhou Guen(周贵恩). X-Ray Diffraction of Polymer(聚合物 X 射线衍射). Hefei(合肥): University of Science & Technology of China Press(中国科学技术大学出版社), 1989. 149 ~ 156
- 13 Dai Wenli(戴文利), Liu Pengsheng(刘朋生), Wang Xiayu(王霞瑜). China Plastics(中国塑料), 2001, 15(12): 69 ~ 71

EFFECT OF SELF-INTERFERENCE FLOW OF MELT IN CAVITY ON THE ORIENTATION OF INJECTION-MOLDED POLYPROPYLENE SAMPLES

DAI Wenli, LUO Ping, LIU Pengsheng, WANG Xiayu

(Chemistry College of Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract The self-interference flow (SIF) in the cavity can be formed by two streams of melt flow injected through a new type mold gate, which consists of two orifices sharing with the same runner, the two streams of melt are superposed in the direction parallel to injection, and collide with each other in the direction perpendicular to injection leading to a crosswise flowing. The interactions between the two streams of flow undoubtedly have an influence on the morphology of the solid state. The effect of SIF on orientation degree of injection molded polypropylene (PP) samples was investigated. The macromolecular chain orientation in the amorphous state of SIF and CFP (conventional flow process) PP samples was tested by the use of a heat-shrinkage method. The results showed that the chain orientation degree in the SIF samples was lower than that in the CFP one. Transmission X-ray diffraction analysis showed that high crystal orientation occurred in the shear layer for both samples, and the SIF sample exhibited a lower orientation degree of the crystal (040) planes as compared with the CFP sample.

Key words Self-interference flow, Orientation, Polypropylene