

剪切流场诱导 *i*PP 等温结晶行为的研究*

陈 青^{1,2} 范毓润^{2**} 郑 强^{1**}

(¹浙江大学高分子科学与工程学系 ²流体传动及控制国家重点实验室 杭州 310027)

摘 要 利用流变学方法研究了剪切诱导等规聚丙烯(*i*PP)的等温结晶行为. 在稳态剪切流场作用下, 结晶初期的法向压应力和粘度基本为一定值, 一定时间后, 会出现增大并迅速上升的现象. 在高剪切速率下, 与粘度相比较, 法向压应力突变的时间要早. 剪切速率减小, 二者趋于一致. 当剪切速率很低时, 法向压应力的值很小且超出了仪器的量程, 只有粘度的值是可信的. 针对该现象提出了一种新的结晶速率表征法, 即利用法向压应力和粘度二者中较早的突变时间表征结晶诱导时间(t_{on}). 诱导应变 $\gamma = \dot{\gamma} \cdot t_{on,q}$ 是决定剪切影响结晶行为的一个无量纲参数, 可以将不同温度下的结晶诱导时间曲线组合成一条主曲线.

关键词 等规聚丙烯, 剪切诱导结晶, 等温结晶, 流变学

聚丙烯(PP)的结晶行为是聚集态结构和形态主要的决定因素. 在分子结构相同的条件下, 凝聚态结构直接决定了材料的最终性能^[1]. PP在成型加工中会不可避免地受到剪切作用, 剪切作用会影响其结晶行为, 并最终导致产品性能的改变^[2~4]. 研究剪切流场中PP的结晶行为, 对于深刻认识其结晶的本质和指导其成型加工均十分必要. 迄今, 人们对其结晶进行的大量研究主要集中于静态结晶过程的研究方面, 对剪切流场下的结晶行为研究不多. 本文利用流变学方法, 研究不同的剪切条件对等规聚丙烯(*i*PP)体系结晶行为的影响, 对现有的表征方法进行了改进, 并提出一个物理意义明确且无量纲的参数以表征剪切对结晶的影响.

1 实验部分

1.1 原料及样品制备

(*i*PP)(牌号 T300, 上海石油化工公司产品), $M_n = 8.0 \times 10^4$, $M_w = 3.3 \times 10^5$, $T_m = 460$ K. 用热压法(180℃, 10 MPa)制备直径为 15 mm、25 mm 和 40 mm, 厚 1 mm 的圆形试样.

1.2 流变测试

采用 Gemni 200(英国 Bohlin 公司)旋转流变仪进行流变测试. 锥板模式, 所用的锥角均为 5.4°. 实验中使用了 3 种不同直径的夹具(15 mm、25 mm 和 40 mm). 为了避免法向力过载, 在较大

的剪切速率下($\dot{\gamma} \geq 0.07$ s⁻¹)采用直径为 15 mm 的锥板. 在剪切速率很低时($\dot{\gamma} \leq 0.001$ s⁻¹), 使用直径为 40 mm 的锥板. 其它实验采用直径为 25 mm 的锥板. 实验模式为稳态剪切, 剪切速率范围为 1.2×10^{-4} s⁻¹ ~ 1.0 s⁻¹.

为消除热和应力历史, 试样在 210℃ 恒温 10 min 后快速降温至选定的测试温度. 在所有测试中, 为避免试样氧化, 均用 N₂ 保护. 实验过程中温度偏差不超过 ± 0.2 ℃.

2 结果与讨论

2.1 结晶诱导时间

许多研究者发现^[5,6], 在结晶初期, 聚合物的粘度基本为一定值, 随着结晶的进行, 粘度会出现增大并迅速上升, 这主要是因为晶体在聚合物熔体中形成了单独的相结构, 导致粘度发生了改变. 因此, 通常用粘度发生突变的时间来表征在该剪切作用下体系的结晶诱导时间^[7~10].

研究聚合物结晶初期的物理凝胶时发现^[11~13], 结晶引起体积的收缩会产生法向拉应力, 并随结晶的进行而发生突变, 突变的时间对应着体系物理凝胶的形成. 在剪切诱导结晶的研究中, 我们也发现了类似的现象, 即随着结晶的进行, 法向应力和粘度同样会发生突变, 但其与由结晶体积收缩引起的法向拉应力的方向相反, 表现为压应力. 这也说明了该法向应力并不是由体积

* 2006-04-27 收稿, 2006-06-07 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20274041)及国家基础研究专项经费(项目号 2005CB623800)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn; yurunfan@zju.edu.cn

收缩引起的,而是体系弹性的一种表现.

图 1 给出了在 138℃、0.3 s⁻¹ 和 138℃、0.03 s⁻¹ 下,标准化粘度(结晶 t 时刻粘度 $\eta(t)$ 与起始粘度 $\eta(0)$ 的比值)以及标准化法向应力(结晶 t 时刻法向应力 $F(t)$ 与起始法向应力 $F(0)$ 的比值)的比较.可以看出,各剪切速率下法向应力和粘度均会发生转变,首先,其变化服从指数方式,之后呈直线变化.在高剪切速率下,法向应力发生转变的时间要远早于粘度.剪切速率减小,二者的时间尺度趋于一致.当剪切速率很低时,法向应力值也很低,超过了仪器的测量范围,测量值表现为噪音.

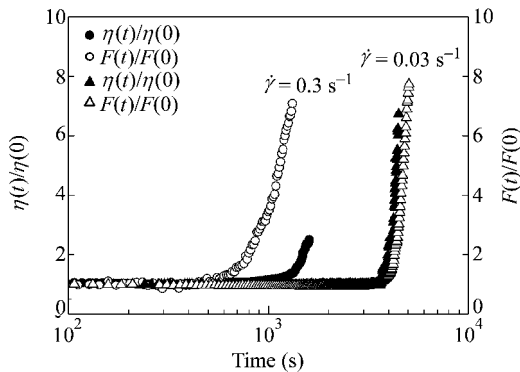


Fig. 1 Comparison of the normalized normal force and the normalized viscosity versus the time at 138℃

已有的研究表明^[14,15],当材料受到一步阶跃变形后,剪切应力(σ)与剪切速率($\dot{\gamma}$)的一次方成正比,第一法向应力差 $N_1 = \frac{2F}{\pi R^2}$ 正比于 $\dot{\gamma}$ 的平方,故法向应力 F 正比于 $\dot{\gamma}$ 的平方.可见,在 $\dot{\gamma}$ 很低的情况下, F 的值很小,远小于 σ ,此时用粘度的变化来表征体系结构的变化要比法向应力表征更为准确.在 $\dot{\gamma}$ 较大的情况下, F 对 $\dot{\gamma}$ 的变化更为敏感, F 是材料弹性大小的体现,此时法向应力能更好的反映出体系结构的变化.因此,在高剪切速率下,法向应力的变化能更好地表征结晶诱导时间,而在低剪切速率下,粘度的变化则更适合表征体系的结晶诱导时间.

根据法向压应力和粘度的变化规律,我们提出用二者中发生突变早的变量来表征体系的结晶诱导时间(t_{on}).当 $\dot{\gamma} \geq 0.07$ s⁻¹ 时,用法向应力值为起始值两倍的时间表示 t_{on} ;反之, t_{on} 则用粘度值为起始值两倍的时间表示.用低剪切速率(1.2×10^{-4} s⁻¹)下的结晶诱导时间表示静态结晶诱导时间($t_{on,q}$).

2.2 剪切诱导结晶

图 2 给出了 142℃ 时不同剪切速率的 $\eta(t)/\eta(0)$ 、 $F(t)/F(0)$ 与时间的依赖性.显然,剪切加速了结晶进程. $\dot{\gamma}$ 越大,结晶速率越快.当剪切速率为 1.0 s⁻¹ 时, t_{on} 大约为 6 min,而当剪切速率减小到 1.2×10^{-4} s⁻¹ 时, t_{on} 则增加到 270 min.由此可见,当剪切速率从 10^{-4} 变化到 1.0 s⁻¹ 时, t_{on} 变化了近两个数量级.这可能是因为随着剪切速率的增大,体系中形成的晶核数量也显著增加^[16,17],使得结晶速率显著增快.同时还可发现,随着剪切速率的减小,直线的斜率减小.

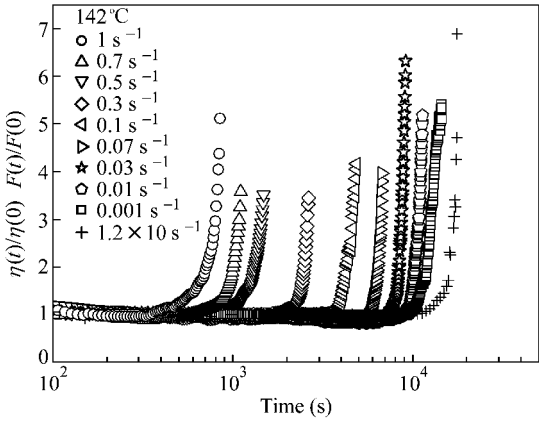


Fig. 2 Normalized viscosity curves at 142℃, in the range of shear rate from 1.2×10^{-4} s⁻¹ to 1.0 s⁻¹

图 3 给出了不同的结晶温度下 t_{on} 对 $\dot{\gamma}$ 的依赖关系.很明显,在每个结晶温度下均存在一个临界的剪切速率($\dot{\gamma}_c$),且当 $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$ 时,剪切对结晶的影响几乎可以忽略.

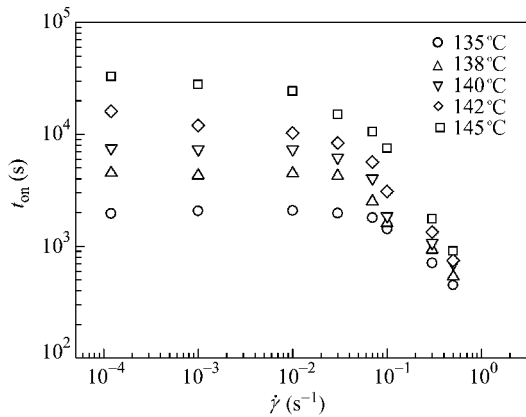


Fig. 3 Dependence of the onset time on the shear rate at various crystallization temperatures

在低剪切速率下,结晶诱导时间存在一个平台,即此时剪切对结晶行为的影响可以忽略.随着

剪切速率的增加,结晶诱导时间会显著缩短.在高剪切速率下,不同温度下结晶诱导时间的差别也变得不明显. Lagasse 和 Maxwell^[8] 在研究 PE 的结晶及 Hadinata 等在研究^[7] PB-1 结晶时均得到了相同的变化趋势.

2.3 静态结晶诱导时间与温度的依赖性

图 3 中的平台表明在低剪切速率下体系的结晶可近似作静态结晶行为.在静态结晶条件下的测试温度范围内,结晶诱导时间与温度之间的关系可用指数式表示

$$t_{on,q} = C_1 \exp[n_1 T] \quad (408 \text{ K} \leq T \leq 418 \text{ K}) \tag{1}$$

$$C_1 = 8.38 \times 10^{-54} \text{ s} \quad n_1 = 0.32 \text{ K}^{-1}$$

图 4 给出了静态结晶诱导时间与温度的关系.可见,2 K 的温度变化即可使结晶时间成倍增加,这也说明了很小的温度波动,也可显著影响体系的结晶行为.虽然我们给出了静态结晶诱导时间与温度之间的关系,但需要指出的是,方程(1)仅适用于较小的温度范围.当结晶温度接近于平衡熔点时,结晶诱导时间应为无穷大.

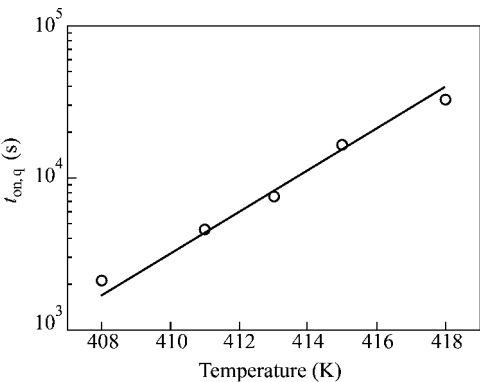


Fig. 4 Experimental dependence of the quiescent crystallization onset time on temperatures

2.4 温度无关性的标度参数

为了消除温度的影响,特引入变量, $t_{on}/t_{on,q}$, 即剪切作用下结晶诱导时间与静态结晶诱导时间的比值,以表征剪切作用对结晶诱导时间的影响.

Hadinata 等^[7] 在研究 PB-1 结晶时发现,用 $t_{on}/t_{on,q}$ 对 $\dot{\gamma} \cdot t_{on,q}^{0.5}$ 作图,可使不同温度下的曲线组合为一条主曲线.但 $\dot{\gamma} \cdot t_{on,q}^{0.5}$ 缺乏明确的物理意义,且为有量纲参数. Tanner 等^[18,19] 发现,在低剪切速率下,应变是决定剪切诱导作用的关键参数,为此,我们引入诱导应变, $\gamma = \dot{\gamma} \cdot t_{on,q}$. 发现用 $t_{on}/t_{on,q}$ 对 $\dot{\gamma} \cdot t_{on,q}$ 作图,可将不同温度下的曲线组合为一条

与温度无关的主曲线,且存在一个明显的转折点.图 5 给出了 iPP 的 $t_{on}/t_{on,q}$ 与 γ 的关系曲线.可见,在结晶温度范围内,存在一个临界应变 γ_c ,且 $\gamma < \gamma_c$ 时,剪切对结晶几乎没有影响.对于 iPP 体系而言, $\gamma_c = 160$. 不同温度下的 t_{on} 和 $t_{on,q}$ 之间的关系可以用式(2)表示

$$t_{on} = \frac{t_{on,q}}{1 + (A\dot{\gamma}t_{on,q})^m} \tag{2}$$

式中, $A = 0.0015, m = 1.1$.

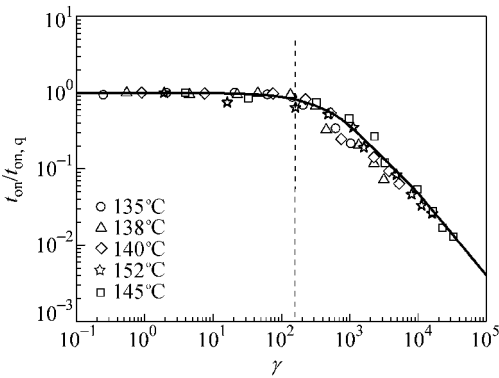


Fig. 5 The normalized onset times versus onset strain of iPP at different crystallization temperatures
Line is the predictions of Eq. (2) and the point is experimental data.

为了验证该参数的适用性,我们用式(2)对 Hadinata 等的实验数据进行拟合,得到了满意的结果(如图 6 所示),说明该模型对 PB-1 体系也是适用的.由图 6 可见,同样也存在一个临界的 γ_c . 这也说明了通过静态结晶诱导时间可将不同结晶温度下的结晶诱导时间曲线平移为一条主曲线.

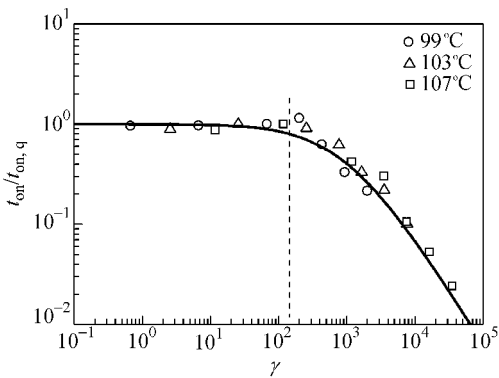


Fig. 6 The temperature-invariant representation of shear-induced crystallization for PB-1
Points are experimental data by Hadinata and the line is the predictions of Eq. (2).

上述研究结果表明,剪切对结晶的影响非常显著,即使剪切速率仅有很小的增加,就可以引起结晶诱导时间成倍的减小.在剪切的作用下,随着结晶的进行,体系的法向应力会发生突变,变化规律与粘度相似.基于该现象我们提出了一种用法向应力的变化来表征结晶时间的新方法,即法向应力法,并与常用的粘度表征法进行了对比,发现

法向应力法比较适合大剪切速率,而粘度表征法则更适合低剪切速率的情况.由于该方法是一个新方法,因此其普适性还需要进一步验证.我们认为诱导应变 $\gamma = \dot{\gamma} \cdot t_{on,q}$ 是决定剪切影响结晶行为的一个合适的无量纲参数,可将不同温度下的结晶诱导时间曲线组合成一条主曲线;只有当 γ 超过一定的值之后,剪切才会加速结晶过程.

REFERENCES

1 Ma Dezhu(马德柱),He Pingsheng(何平笙),Xu Zhongde(徐种德),Zhou Yiqin(周漪琴). Structure and Properties of Polymer(高聚物的结构与性能). Beijing(北京) Science Press(科学出版社),1995. 89 ~ 183

2 Zhou C X. Chinese J Polym Sci,1999,17(2) 57 ~ 64

3 Li J,Zhang Q,Wang C,Yang H,Du R N,Fu Q. Chinese J Polym Sci,2006,24(4) 51 ~ 59

4 Xue Feng(薛锋),Fu Weiwen(傅伟文),Li Wenbo(李文波),Cheng Rongshi(程镨时). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(4) 620 ~ 623

5 Zuidema H. Flow Induced Crystallization of Polymers. Eindhoven Technische Universiteit,2000. 5 ~ 14

6 Vleeshouwers S,Meijer H E H. Rheol Acta,1996,35 391 ~ 399

7 Hadinata C,Gabriel C,Ruellman M,Laun H M. J Rheol,2005,49(1) 327 ~ 349

8 Lagasse R R,Maxwell B. Polym Eng Sci,1976,16(3) 189 ~ 199

9 Nieh J,Lee L J. Polym Eng Sci,1998,38(7) 1121 ~ 1132

10 Nobile M R,Bove L,Somma E,Kruszelnicka I,Sterzynski T. Polym Eng Sci,2005,45(2) 153 ~ 162

11 Chen Q,Fan Y R,Zheng Q. Chinese J Polym Sci,2005,23(4) 423 ~ 434

12 Fan Y R,Chen Q,Zheng Q. Characterization of physical gelation in the isothermal polymer crystallization. In Proceedings of the XIV th International Congress on Rheology. Seoul The Korean Society of Rheology,2004. RE11-1 ~ RE11-3

13 Chen Qing(陈青),Fan Yurun(范毓润),Li Wenchun(李文春),Zheng Qiang(郑强). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报),2006,27(2) 365 ~ 368

14 Vrentas C M,Graessley W W. J Non-Newtonian Fluid Mech,1981,9 339 ~ 355

15 Venerus D C,Brown E F,Burghardt W R. Macromolecules,1998,31 9206 ~ 9212

16 Koscher E,Fulchiron R. Polymer,2002,43(25) 6931 ~ 6942

17 Wassner E,Maier R D. Shear-induced crystallization of polypropylene melts. In Proceedings of the XIII th International Congress on Rheology(Vol. 1). Glasgow British Society of Rheology,2000. 183 ~ 185

18 Tanner R I. J Non-Newtonian Fluid Mech,2002,102(2) 397 ~ 408

19 Tanner R I. J Non-Newtonian Fluid Mech,2003,112(2-3) 251 ~ 268

SHEAR-INDUCED CRYSTALLIZATION OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE

CHEN Qing^{1,2}, FAN Yurun², ZHENG Qiang¹⁽¹⁾ Department of Polymer Science and Engineering,⁽²⁾ State Key Laboratory of Fluid Power Control and Transmission, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Shear-induced crystallization behavior of isotactic polypropylene (*i*PP) was investigated using a rotational rheometry covering a shear rate range of $1.2 \times 10^{-4} \sim 1 \text{ s}^{-1}$ and temperatures between 135°C and 145°C. As the specimen was sheared at a constant rate, the viscosity and normal force were constant at first, then started to increase sharply after a certain time. At higher shear rates the transition of the normal force occurred considerably earlier than that of the viscosity, and at medium shear rates the two transition times were coincident. However at extremely low shear rates the data of normal force became noisy and only the data of viscosity was reliable. It was suggested that the earlier time in transitions for the normal force and viscosity was used to define an onset time (t_{on}) which characterized the crystallization process. Furthermore, it is proposed that the plot of t_{on} versus shear rate can be converted into a temperature-invariant curve by dividing the y axis by quiescent onset time $t_{\text{on,q}}$ and multiplying the x axis by $t_{\text{on,q}}$.

Key words Isotactic polypropylene, Shear-induced crystallization, Isothermal crystallization, Rheology