

剪切历史对尼龙熔体结晶行为的影响

徐军¹ 陈曦¹ 钱震宇¹ 李高勇¹ 郭宝华^{1**} 刘萍²

(¹ 清华大学化工系 北京 100084) (² 北京助剂二厂 北京 100023)

摘 要 采用差示扫描量热法研究了原始聚酰胺材料在经历不同的预剪切过程或应用不同设备进行剪切后其结晶行为的变化,结果表明,原始样品经过预剪切后,结晶温度升高 5~10℃,半结晶时间降低到原始样品的一半.当聚酰胺材料经历很低的剪切时其结晶温度就有很大的提高,进一步提高剪切强度,结晶温度的增加趋势变缓.偏光显微镜观察表明有剪切历史的样品,球晶尺寸减小.作为对此,聚烯烃和聚酯材料的结晶对剪切历史不敏感,剪切与非剪切样品的结晶行为基本相同,据此推测聚酰胺分子间氢键可能是这种剪切记忆效应产生的原因.

关键词 尼龙, 结晶, 剪切

聚合物的结晶行为对高聚物的性能有着至关重要的影响.通常情况下,在聚合物熔体从熔融状态下开始成核过程前,认为聚合物熔体是宏观上充分熔融,微观上呈无规结构的一种状态,事实上在某些情况下并非如此.最常见的情况是在生产加工过程中引入的杂质、添加剂、改性剂等外来异物引起的异相成核过程.除此之外如果聚合物熔体在成核之前没有经过足够高温度和足够长时间的处理,便会有一些微观有序结构残留在熔体中,它们将在接下来的成核过程中产生自加速效应.通常把这种现象称为“熔体记忆效应”或“自成核效应”.在过去的几十年间,这种熔体记忆效应被广泛关注,很多研究集中在聚丙烯上^[1~4]. Alfonso 发现聚丙烯熔体中有序结构成核的数目随着对熔体高温处理时间的延长而呈指数下降^[5]; Cho 在 β -PP 熔融后加入 β 型成核剂后结晶依然发现 α 晶型的存在,随后他证实了这是因为原先残留的较稳定的 α 有序结构在高温下未能完全松弛所致^[4];人们还发现尼龙 6 有一种累积的熔体记忆效应^[6,7],即在一定温度下,在熔体中残存的有序结构的数目取决于之前熔体所经历的热处理时间的总和.这些都证实了熔体记忆效应的广泛存在.

结晶的过程中对聚合物熔体实施外力作用也可能加速结晶过程^[8~10].研究最多的外力施加方法是实时剪切,主要分为连续剪切、间歇剪切和流动剪切等等.大多数的实验数据表明,在剪切时,聚合物熔体结晶的诱导时间变短,Avrami 指数大

幅升高^[11].例如,通过对熔体实时剪切的方法, Fritzsche 和 Price 报道聚丙烯熔体结晶的 Avrami 指数升高到 10,也有其它学者报道聚己内酯的 Avrami 指数升高到 7,乙丙共聚物的 Avrami 指数甚至超过了 12. Bove 分别分析剪切速率和剪切应变对熔体结晶速率提高的影响,指出这两者均需达到一个临界值之上才会有效果^[12]. Haudin 指出这种实时剪切所起的提高高聚物熔体结晶速率的作用只有在高聚物分子量超过某一临界值时才会起作用,而且分子量越大,剪切敏感性越强^[13].总的来说,单轴拉伸作用也可以提高高聚物的熔体结晶速度,然而近来 Vasanthan 报道^[14],经过拉伸的尼龙 6 样条和未经过拉伸的尼龙 6 样条在重新进行熔体结晶时,其结晶行为并未显示大的差别.

本文研究了剪切历史对聚合物结晶行为的影响,讨论了具有不同分子链结构的聚合物,预剪切对其结晶行为影响的差别.

1 实验部分

尼龙 1010 购于天津中河化工厂,尼龙 12 (3014B) 和尼龙 6 (1301B) 购于日本宇部有限公司, PBT 购于南亚塑料集团, PP 购于燕山石油化工总公司, PE 购于 Chevron Phillips 新加坡化学有限公司.

原始聚合物样品直接用于结晶观察,施加不同大小的剪切作用后的样品的制备系在 Haake 转矩流变仪(密炼机)中分别以 0.5 r/min、2 r/min、

5 r/min、20 r/min、50 r/min、100 r/min 和 200 r/min 的转速剪切尼龙熔体得到.除此之外,为了对比不同类型的剪切作用对不可逆结晶加速现象的影响,我们又在熔融指数仪、毛细管流变仪和螺杆挤出机中分别制备了剪切样品.

不同样品的非等温结晶和熔融行为在岛津-60型 DSC 中进行观测,5 mg 左右的样品以 20 K/min 的升温速率升至聚合物熔点以上某温度,保持一定的时间,再以 20 K/min 的降温速率降至聚合物 T_g 以下.在对尼龙 1010 进行非等温结晶动力学研究时,DSC 的降温速率依次控制在 0.5、1、2、5、10、20、40、60 K/min.

2 结果与讨论

2.1 原始样品和剪切样品的结晶行为的明显差别

图 1 的 DSC 结晶峰图说明原始尼龙的样品和经双螺杆挤出机后的剪切样品,在 DSC 中经历了熔融温度为 250℃、持续时间为 5 min 的热处理后开始进入非等温结晶过程,结晶峰温从原始尼龙的 149.7℃ 上升至剪切样品的 169.4℃.结晶峰的形状也有所变化,上升和下降阶段均非常陡峭,相对于原始尼龙 1010 的样品而言,剪切样品的半峰宽大幅度降低.通常情况下,分子量的波动不足以引起结晶峰温的明显变化,尼龙即使在加入成核剂的情况下也很难使结晶峰温的变化达到 20℃ 之多.非等温结晶峰温的提高,意味着结晶速度的提高,峰温变化提高了 20℃,就说明非等温结晶速率得到了大幅度的提高.对于这个异常的现象,起初我们把原因归结于“熔体记忆效应”,于是我们把熔融温度提高到 280℃,把熔融时间延长至 2 h,以彻底消除热历史和未完全熔融的片晶,然而随后的 DSC 降温过程仍然出人意料,从图 1 中可以看到这样处理过后的非等温结晶峰和处理之前的没有区别.由此我们得到了如下的推论,尼龙 1010 熔体中的某种链聚集状态在双螺杆挤出机机械剪切的作用下发生了改变,导致了其在非等温过程中的结晶加速效应;这种效应在高于尼龙 1010 熔点 70~80 K 的高温处理 2 h 后没有任何被削弱的迹象,也就是说熔融并不能完全消除剪切历史的影响.于是我们把以上的现象叫做“剪切诱导的尼龙熔体的不可逆的结晶加速现象”.

为了考察除了尼龙 1010 是否还有其他聚合

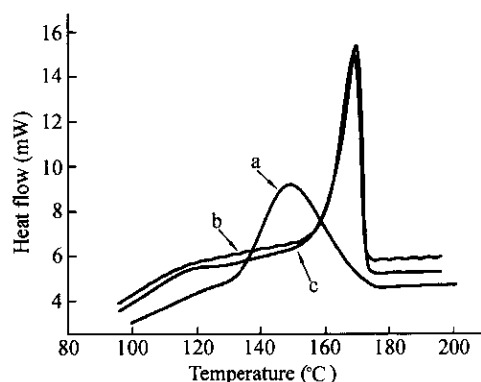


Fig. 1 DSC crystallization curves of virgin PA1010 sample and sheared PA1010 sample at rate of 20 K/min

a) Virgin sample; b) Sample by extrusion; c) Sample by extrusion and heat process at 280℃ for 2 h

物有此种效应,我们对尼龙 12、尼龙 6、PP、PE 和 PBT 分别进行了尝试.剪切样品的制备是在 Haake 转矩流变仪中进行的.表 1 列出了不同样品在 Haake 流变仪不同大小剪切作用下制备出样品的 DSC 非等温结晶峰温.从表中可以看出,3 种尼龙都无一例外地具备这种不可逆的结晶加速效应,而 PP、PE 和 PBT 的非等温结晶峰温只是发生了轻微的改变,而且其峰温变化随着剪切作用的加强所发生的变化也不是很明显.尼龙 1010、尼龙 6 和尼龙 12 的结晶峰温变化约为 17℃、12℃ 和 6℃.这一结果表明,这种不可逆的结晶加速现象可能和分子间氢键有关.尼龙 1010 和尼龙 6 的分子间氢键密度要高于尼龙 12,结晶温度升高得也更大.PE、PP 和 PBT 体系中不能形成氢键,没有表现出对剪切的记忆效应.

值得注意的一个细节是,结晶峰温的升高随剪切作用的加强的变化关系不是线性的,尼龙熔体往往在非常低的剪切作用下(例如 Haake 转子转速为 2 r/min)就可以将非等温结晶峰温骤升,而在低剪切作用下所提高的峰温值已经比较接近高剪切速率下的峰温值.

为了进一步说明这一点,又利用熔融指数仪和 Rh2000 毛细管流变仪制备了经历剪切的样品,所有样品的 DSC 非等温结晶峰温列于表 2.从中可以看到,在某些更弱的剪切作用下(在熔融指数仪中只施加微弱负荷的情况下),结晶的加速现象依然很明显的存在.

从表 2 中的数据可以看出,不论施加何种剪切方式,尼龙 1010 熔体的非等温结晶峰温都有非常明显的提高,但不同的剪切方式对结晶峰温所

Table 1 Crystallization peak temperature of PBT,PP,HDPE,PA1010,PA6 and PA12 samplesheared at different rotor speeds in Haake Mixer measured by DSC

Rotor speed(π/min)	0	2	5	20	50	100	200
PBT	188.85	185.32	184.27	186.45	186.70	—	186.99
PP	103.10	103.77	104.23	105.27	104.31	105.23	105.49
HDPE	113.60	115.48	111.95	112.10	111.83	109.10	112.44
PA1010	149.70	165.63	166.20	165.83	166.54	167.37	167.81
PA6	165.12	177.95	177.24	177.54	—	178.41	178.59
PA12	140.33	145.13	144.87	145.45	146.57	147.64	148.98

Table 2 Crystallization peak temperature of PA1010 samples sheared by rheometer and MFR instrument

Shear rate(s ⁻¹)	0	10	19.8	43.9	457.2	1001.3	3000
T _c of PA1010(℃)	149.70	159.59	160.95	162.36	162.75	161.95	160.16
Load (kg)	0	0.05	0.1	0.325	2.16	—	—
T _c of PA1010(℃)	149.70	159.28	159.22	159.66	158.29	160.59	—

能提高到的峰值是不同的.对于尼龙 1010 而言,从双螺杆挤出机剪切样品的约 169℃,到 Haake 转矩流变仪的约 165℃,到毛细管流变仪的约 162℃,再到熔融指数仪的约 160℃,大体上说明较强的剪切方式将对结晶峰温的提高起到更大的作用.既然是一种不可逆的现象,我们可以预测,经历过一种相对较弱剪切作用的尼龙熔体再经过相对较强的剪切作用时,结晶峰温会进一步升高,而反过来结晶峰温就不会移动.因此,特定的剪切方式很可能决定了尼龙熔体在高温下的特定聚集状态的局部有序程度,所以会使结晶峰温提高到不同的水平上,而在不改变剪切方式的情况下提高剪切作用的强度,只会加强这种特定的聚集状态结构,所以结晶峰温尽管还可以升高,但幅度却不大了.当然,这种情况也有例外,即当剪切作用的强度大于某临界值时,熔体的流动状态会发生改变,这时剪切样品的结晶峰温应该还会提高.比如我们在使用毛细管流变仪处理尼龙 1010 熔体时,对其施以 $1.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 的剪切速率,则熔体以不稳定流动的形式被挤出毛细管,如此剪切的样品在 DSC 中测得的非等温结晶峰温为 165℃而不是 162℃了.

2.2 剪切样品的非等温结晶动力学研究

我们使用 Вороховский^[15] 提出的模型,其以类似 Avrami 方程的形式被提出:

$$X_t = 1 - \exp[-Z(at)^n]$$

$$\lg[-\ln(1 - X_t)] = \lg Z + n\lg(at)$$

其中 X_t 是结晶分率, Z 是结晶速率常数, a 是降温速率, t 是时间, n 是非等温结晶指数. 用 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\lg(at)$ 作图即可得到 Z 和 n .

图 2(a)和(b)显示了在不同 DSC 降温速率下原始尼龙 1010 样品和剪切尼龙 1010 样品的非等

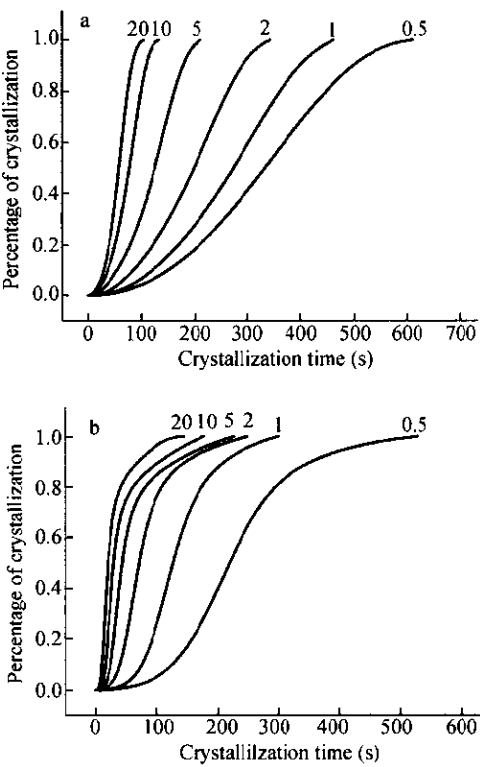


Fig. 2 Plots of percentage of crystallization versus time at different cooling rates
a) Virgin AP1010 sample; b) PA1010 sample sheared by twin-screw extruder

温结晶动力学曲线.结晶过程的起点和终点取自热流偏离基线处,每个时刻对应的结晶分率 X_t 通过 matlab 软件编程计算, $t_{1/2}$ 表示结晶分率为 0.5 时的结晶时间.

样品的非等温结晶动力学参数汇总于表 3,从中可以看出,对于同一种样品而言,半结晶时间 $t_{1/2}$ 随着 DSC 降温速率 a 的提高而大大降低,其降低的趋势可以总结为如下的经验公式.

$$t_{1/2} = 250 a^{-0.496} \text{ (原始样品)} \tag{1}$$

$$t_{1/2} = 121 a^{-0.626} \text{ (剪切样品)} \tag{2}$$

就两种样品之间的对比而言,在 DSC 降温速率相同的情况下,剪切样品的半结晶时间比原始样品的半结晶时间要小很多,这就定量的说明了原始样品剪切后非等温的结晶速率大大提高了.表 3 中还列出了其他非等温结晶动力学的参数,原始尼龙样品的非等温结晶指数大约为 2,其指数的偏低可能与结晶的非球形生长和二次结晶有关^[16].在较高的 DSC 降温速率下,剪切样品的非等温结晶指数大于 3,说明尼龙熔体的结晶方式被剪切彻底改变了.在较低的 DSC 降温速率时,剪切样品的 n 值趋向于接近原始样品的 n 值, $t_{1/2}$ 的差别也有所接近但仍然明显.

2.3 原始样品与剪切样品结晶差异的偏光显微镜观察

在偏光显微镜下,我们直接观察了原始样品

Table 3 Parameters of nonisothermal crystallization kinetics of virgin PA1010 and PA1010 sheared in Haake mixer at 40 r/min

Cooling rate	(K/min)	20	10	5	2	1	0.5
Virgin	lgZ	-2.88	-2.64	-2.13	-1.97	-1.65	-1.21
	n	1.90	2.13	2.39	2.15	2.19	2.08
PA1010	$t_{1/2}$ (s)	58.5	77.7	125.5	198.6	273.0	333.0
	lgZ	-2.80	-2.61	-2.15	-1.40	-1.36	-1.09
Sheared	n	3.27	3.65	3.62	3.24	2.69	2.42
	$t_{1/2}$ (s)	21.1	30.1	44.9	72	127.5	220.4

与剪切样品的非等温结晶过程.图 3 是在 Haake 转矩流变仪中以不同的转子转速实施剪切制备出的一些尼龙 1010 样品的结晶形态.可以看出随着剪切作用的加强,球晶的尺寸大大降低了.观察结晶过程发现的结果与 DSC 的结果基本一致,相对于原始样品而言,剪切样品在更高的温度下瞬间产生很多晶核并迅速生长交叠在一起,延长尼龙熔体熔融热处理的时间或提高热处理的温度,现象基本无变化.

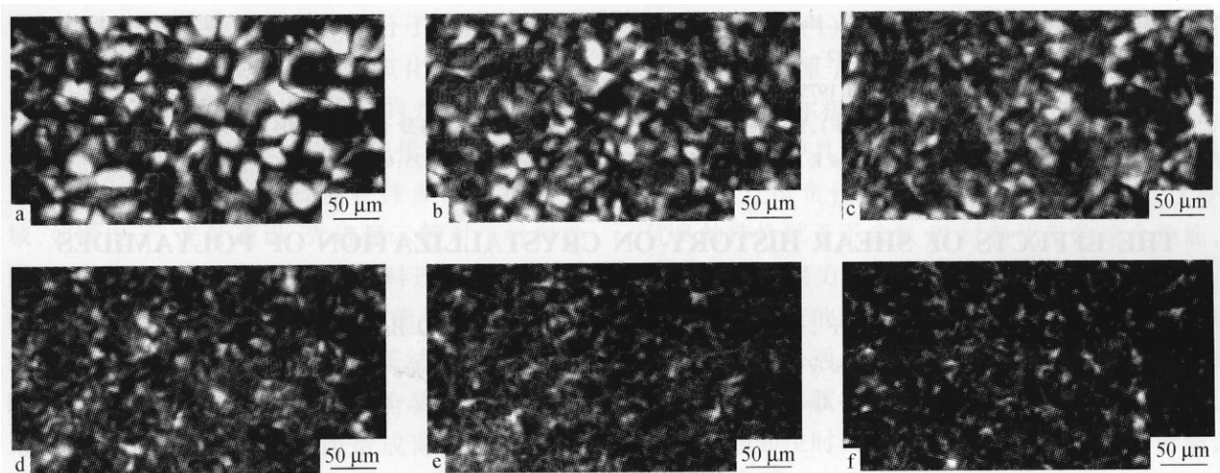


Fig.3 Optical micrographs of crystallized PA1010 after sheared by Haake rotors at different rotor speed
a)0.5 r/min;b)2 r/min;c)5 r/min;d)20 r/min;e)50 r/min;f)100 r/min

2.4 机理分析

研究发现这种剪切诱导的不可逆结晶加速现象只存在于尼龙类熔体中,而在 PP、PE 和 PBT 中却不存在,尼龙类高聚物所特有的分子间氢键作用很可能在这个有趣的现象中起到了举足轻重的作用.最近一些学者利用红外光谱在高温下观察了一种自行制备的简单线性聚氨酯分子(这种聚氨酯分子由于其结晶度高而物性硬脆),结果表明在其熔点以上原先影响结晶的分子间氢键仍存在 75%左右^[17].这说明对主链间存在氢键相互作用的结晶性聚合物而言,分子间氢键作用有可能在一直影响着结晶过程,其在某种程度上为局部有

序结构的存在与稳定做出了贡献.即使在很高的熔融热处理温度下,由特定的剪切作用所诱导产生的这种特定的局部有序结构有可能被氢键作用“锁住”而在后期的结晶过程中表现出不可逆的记忆效应.这些有序的结构在下次结晶之前会作为已经有一定规整度的晶核的前驱体而长久存在,所以会大幅度加快成核过程并提高结晶速率.可以说,宏观上对熔体实施的微弱剪切,为微观上氢键的局部有序重排提供了可能.

事实上,聚烯烃的分子量比缩聚物大很多,在剪切的实时,它们分子链的取向受到机械剪切的影响应该更大.但是它们没有出现结晶加速效应

的原因很可能是因为它们分子间不存在一个较强的作用力,剪切诱导的局部有序结构没有被“锁住”,所以分子链很容易在熔融热处理的条件下恢复到无规线团的构象,只要热处理的温度足够高或时间足够长。

综上所述,本文给出了一个结晶现象的存在证据以及对其机理的推测。尽管其本质还有待深究,但是这个现象的存在告诉我们在研究高聚物化学反应及加工对产物结晶行为的影响时,必须考虑到要排除机械加工作用的影响。

REFERENCES

- 1 Supaphol P, Spruiell J E. *J Appl Polym Sci*, 2000, 75: 337 ~ 346
- 2 Supaphol P, Lin J S. *Polymer*, 2001, 42: 9617 ~ 9626
- 3 Heeley E L, Maidens A V, Olmsted P D, Bras W, Dolbnya I P, Fairclough J P A, Terrill N J, Ryan A J. *Macromolecules*, 2003, 36: 3656 ~ 3665
- 4 Cho K, Saheb D N, Choi J, Yang H. *Polymer*, 2002, 43: 1407 ~ 1416
- 5 Alfonso G C, Scardigli P. *Macromol Symp*, 1997, 118: 323 ~ 328
- 6 Anramova N, Fakirov S. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 1986, 24: 761 ~ 768
- 7 Anramova N, Fakirov S. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 1984, 22: 311 ~ 313
- 8 Kumaraswamy G, Kornfield J A, Yeh F J, Hsiao B S. *Macromolecules*, 2002, 35: 1762 ~ 1769
- 9 Li L B, de Jeu W H. *Macromolecules*, 2003, 36: 4862 ~ 4867
- 10 Somani R H, Yang L, Hsiao B S, Agarwal P K, Fruitwala H A, Tsou A H. *Macromolecules*, 2002, 35: 9096 ~ 9104.
- 11 Masubuchi Y, Watanabe K, Nagatake W, Takimoto J I, Koyama K. *Polymer*, 2001, 42: 5023 ~ 5027
- 12 Bove L, Nobile M R. *Macromol Symp*, 2002, 185: 135 ~ 147
- 13 Haudin J M, Duplay C, Monasse B, Costa J L. *Macromol Symp*, 2002, 185: 119 ~ 133
- 14 Vasanthan N. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90: 772 ~ 775
- 15 Вороховский В А. *Beomol Coeg Kpa Cood*, 1975, 152(1): 35 ~ 37
- 16 Gao Guanghui(高光辉), Li Weihua(李卫华), Yan Deyue(颜德岳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (4): 465 ~ 470
- 17 McKiernan R L, Heintz A M, Hsu S L, Atkins E D T, Penelle J, Gido S P. *Macromolecules* 2002, 35: 6970 ~ 6974

THE EFFECTS OF SHEAR HISTORY ON CRYSTALLIZATION OF POLYAMIDES

XU Jun¹, CHEN Xi¹, QIAN Zhenyu¹, LI Gaoyong¹, GUO Baohua¹, LIU Ping²

(¹ Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(² No.2 Auxiliary Agent Works, Beijing Eastern Petrochemical Co. Ltd., Beijing 100023)

Abstract Crystallization of polyamides shows memory of shear even after undergoing a melting process at high temperatures for a long period to erase their thermal history, which was seldom noticed in the past. Considerable change of crystallization behavior of polyamides took place in the samples pre-sheared in various kinds of processing or measuring equipments, such as MFR instrument, rheometer, mixer and extruder. The peak crystallization temperatures increased by 5 to 18 °C and the half crystallization time decreased to about a half compared to the sample without shear history. What's more, the most obvious change generally occurred at a very low shear level, beyond which the changes levelled off. Polarized light microscopy revealed the decrease of spherulite size. On the contrary, crystallization of the pre-sheared polyolefins and polyesters did not exhibit considerable difference from the unsheared samples. The hydrogen bonding was proposed to account for the memory of shear in polyamides.

Key words Polyamide, Crystallization, Shear