

· 专论 ·

聚烯烃共混物注射制品的形态控制与多层次结构^{*}

杨 红 王 勇 那 兵 曹 文 李 江 张 琴 杜荣呢 傅 强^{**}

(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 从注射制品形态控制和结构表征的角度探讨高分子材料加工-形态-性能之间的关系. 研究中采用动态保压成型方法来制备注射样品, 在注射成型过程中引入剪切应力场的作用, 制得的样品表现出明显的多层次结构, 从外向里分别为皮层、剪切层、芯层, 表现出不同的相形态、结晶形貌以及取向行为. 研究发现, 剪切应力对聚烯烃的形态发展和结构变化具有重要影响. 在剪切应力的作用下, 聚烯烃共混物中分散相会发生变形、取向, 从而导致共混物的相转变点发生移动. 结晶形态从球晶转变为 shish-kebab 结构. 聚烯烃共混物在高剪切应力下相容, 低剪切下发生相分离. HDPE/PP 共混物的注射制品中出现附生结晶等现象.

关键词 剪切应力, 聚烯烃, 多层次结构, 形态控制

控制聚合物的形态结构来达到对聚合物性能的控制是高分子研究的重要内容. 通过控制聚乙烯的形态与结构, 既可以得到柔软的普通薄膜材料, 也可以得到高强度高模量材料(如高强度、高模量聚乙烯纤维). 控制共混物的微相分离程度与形态, 加入少量的改性剂能达到几十倍的增强增韧效果. 例如, 通过改变尼龙(或聚烯烃)与乙丙橡胶的相容性, 以及控制橡胶相的浓度, 粒子大小和粒子间距来控制共混物的形态, 可以得到超韧尼龙和超韧聚烯烃^[1,2]. 而控制高密度聚乙烯(HDPE)与聚丙烯(PP)晶片间的相互渗透, 使其相分离尺寸控制在纳米级, 可以得到所谓超级聚烯烃共混物^[3]. 因此, 如何控制高分子共混物的形态结构从而大幅度提高共混物的性能, 得到高强度超韧工程塑料一直是人们追求的目标. 如同定向聚合、可控聚合、分子自组装等技术从分子水平对材料进行结构控制一样, 高分子成型加工就是利用加工中的温度场、剪切场控制高分子及其共混复合材料的凝聚态结构而实现高分子材料的工程化、高性能化和功能化.

最常见的高分子材料加工方法有注射成型、挤出成型、吹塑成型、模压成型. 注射成型是其中最重要, 也是最广泛使用的一种聚合物加工技术. 通过注射成型, 聚合物可以加工成各种各样的制

品. 注射成型的主要特点是时间短(成型一个制品长则几分钟, 短则几秒钟), 而且是非连续周期过程. 注射制品的一个显著特征是形态的各向异性(morphological anisotropy), 即依赖于注射条件, 如注射速率、注射压力、注射温度, 制品中不同位置有不同的形貌. 在垂直于流动方向的切面上, 可分为不同的形态区域, 如表层(或皮层)、次表层、过渡层及芯层^[4~12]. 模腔内温度梯度的存在使高分子材料的结晶结构(结晶度、晶片厚度、球晶尺寸)发生改变^[13~17]. 对于共混复合物的注射成型, 还存在着注射成型时高剪切引起的相容性或相分离. 以聚烯烃通用高分子材料的工程化为目标, 我们开展了聚合物共混复合改性, 成型加工^[18~27]和形态控制^[28~53](包括相形态^[35~46]、取向和结晶^[24~34, 47~52])的研究工作, 通过成型加工中的温度场和剪切场实现对通用高分子材料制品及表面的形态控制. 研究内容包括(1)注射成型通用高分子制品的多层次结构(皮层、剪切层、芯层, 结晶结构、取向结构与微相分离); (2)多相流动与共混复合体系中的微结构形成与结构有序化; (3)多相多组分在剪切条件下的动态混合, 结晶、相变与形态; (4)界面化学和物理结构、界面相容性、尺度效应等对材料表面与微观结构、结晶行为、流变行为和最终性能的影响; (5)通过特殊的成型方法, 获

^{*} 2006-07-19 收稿, 2006-09-03 修稿; 国家自然科学基金(基金号 29704007, 59773025, 29925413, 20274028, 20404008, 50533050, 50373030, 20490220)资助项目; 国家 973 项目(项目号 2003CB615600)和国家教育部重点项目(项目号 104154)资助; ^{**} 通讯联系人,

E-mail: qiangfu@scu.edu.cn

得高性能的聚烯烃工程塑料(动态保压注射成型, 高压注射成型);(6) 注射成型过程的超声波在线检测. 研究的聚合物共混复合体系包括聚甲醛热塑性聚氨酯弹性体/碳酸钙(POM/TPU/CaCO₃)^[18]、聚丙烯/蒙脱土(PP/MMT)^[19-21]、聚丙烯/三元乙丙橡胶(PP/EPDM)^[24,38-39]、聚丙烯/聚乙烯(PP/PS)^[45]、高密度聚乙烯/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(HDPE/EVA)^[27,41,46,50]等,同时还利用自制的国内唯一的动态保压注射成型装置来控制注射制品的形态和结构^[24,27,35-52],即在注射成型过程中引入剪切应力场的作用,使聚合物及其共混物在往复剪切应力作用下逐渐冷却固化成型,通过剪切应力的作用控制基体和分散相在成型过程中的形态发展,相容与相分离、相转变、取向和结晶等凝聚态结构,研究微观形态结构变化对共混物材料宏观力学性能的影响^[24-27,35-52]. 本文主要介绍聚烯烃注射制品的多层次结构及形态控制,包括制品表面形态与结构,制品沿横截面从皮层到芯层的形态结构(结晶、取向),以及在剪切应力作用下聚烯烃注射制品的相反转和附生结晶等有趣现象.

1 聚烯烃注射制品相形态的多层次结构^[24-27,35-46]

动态保压注射装置的示意图如图 1 所示. 由于熔体在注射入模具型腔后,试样的表层首先冷却,形成典型的皮层结构;熔体从外向里逐层冷却,在冷却固化过程中,受到外场作用的形态和结构得以冻结保存下来,形成所谓的剪切层. 在试样的芯部,由于受到的剪切作用很小,而且冷却较慢,形成所谓的芯层. 与普通注射成型形成的典型的皮-芯结构不同,经过动态保压注射成型的样品,具有明显的多层结构,从外向里分别为皮层、

剪切层和芯层.

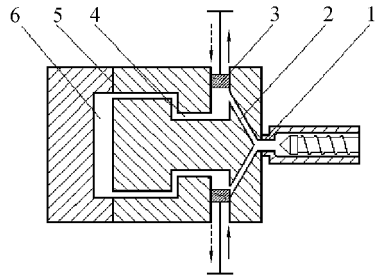


Fig. 1 The schematic representation of dynamic packing injection molding
1) Nozzle; 2) Sprue; 3) Piston; 4) Runner; 5) Connector; 6) Specimen

以聚丙烯/线型低密度聚乙烯(PP/LLDPE) (50/50)为例,对于静态样品,在成型过程中,样品皮层首先冷却,随着热量的释放,芯层逐渐冷却下来. 因此对样品形貌的分析分别从皮层、芯层和两者之间的区域进行. 原子力显微镜(AFM)实验结果如图 2 所示. AFM 实验中所采用的探针为硅,其典型振动频率为 300 kHz,在记录过程中典型扫描速度为 0.3~1 行/秒,最大扫描范围为 16×16 μm. 由于 PP 的模量高于 LLDPE,图中较亮的区域表示 PP 相,较暗的区域表示 LLDPE 相. 从图中可以看到,在静态样品的皮层中,观察到相区尺寸非常细小,可认为共混物处于均相体系. 在芯层中则观察到该样品形成的是双连续相结构的构. 从皮层向芯层过渡,共混物逐渐由均相体系向双连续相结构发展. 注射过程中,皮层首先冷却,能最大限度地反映共混物在熔体中的形态,而芯层冷却较慢,共混物在冷却固化过程中有足够的时间发生相分离. 所观察到的 PP/LLDPE 双连续相结构的发展变化过程可以通过共混物在高剪切相容,然后在冷却过程中发生旋节线相分离来加以解

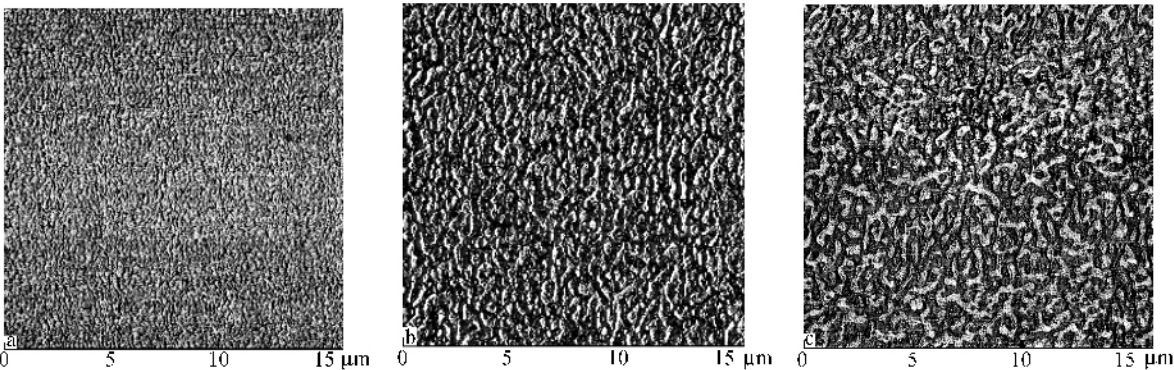


Fig. 2 The AFM photographs of PP/LLDPE blends obtained via the conventional molding ways and high shear condition
a) The skin; b) The middle; c) The core

释,皮层处于旋节线相分离的早期,而芯层则处于旋节线相分离的后期,从皮层向芯层发展,旋节线相分离是逐步进行的,表现为双连续结构的逐步增长过程.对不相容共混物 PP/LLDPE 而言,通过简单的共混方法是无法获得这种结构的.

对于 PP/LLDPE(50/50) 动态样品,可观察到明显的多层复合结构,即皮层、剪切层和芯层.各区域所对应的 AFM 结果如图 3 所示.图中数字代表距样品边缘的距离.结果发现,动态样品的皮层 AFM 形貌与静态样品的皮层无明显区别,这是由于熔体注射入模具型腔后,快速冷却,所施加的剪切应力对其形态结构影响甚微的结果.但在芯层,观察到明显不同于静态样品的形貌,共混物中不再形成双连续相结构,而是形成海岛状结构,PP 以分散相的形式分散到 LLDPE 中,分散相的尺寸为 $2 \sim 3 \mu\text{m}$.在剪切层中,观察到共混物形态由均

相体系向海岛状结构过渡.结果表明,在低剪切作用下,共混物将不再以旋节线相分离的模式发生相分离形成双连续相结构,而是以成核增长机理发生相分离形成海岛结构,即在两组分体积分数相当的情况下,由于 LLDPE 的粘度小于 PP 的粘度,粘度较大的 PP 相形成分散相,而粘度较小的 LLDPE 组分形成连续相基体,因此研究中观察到 PP 相分散到 LLDPE 基体中.同静态样品相比,不但相形态明显不同,而且相分离的程度也有很大差异.例如,对静态样品而言,其芯层的相区尺寸大约为 $0.5 \mu\text{m}$.施加剪切应力场后,其芯层的相区尺寸增大到 $2 \sim 3 \mu\text{m}$.造成该现象的原因在于,施加低剪切应力作用,导致共混物发生相分离,从双连续相结构发展到海岛状结构.剪切过程中,剪切流动释放热量,增加了共混物冷却所需的时间,使共混物相分离更完全.

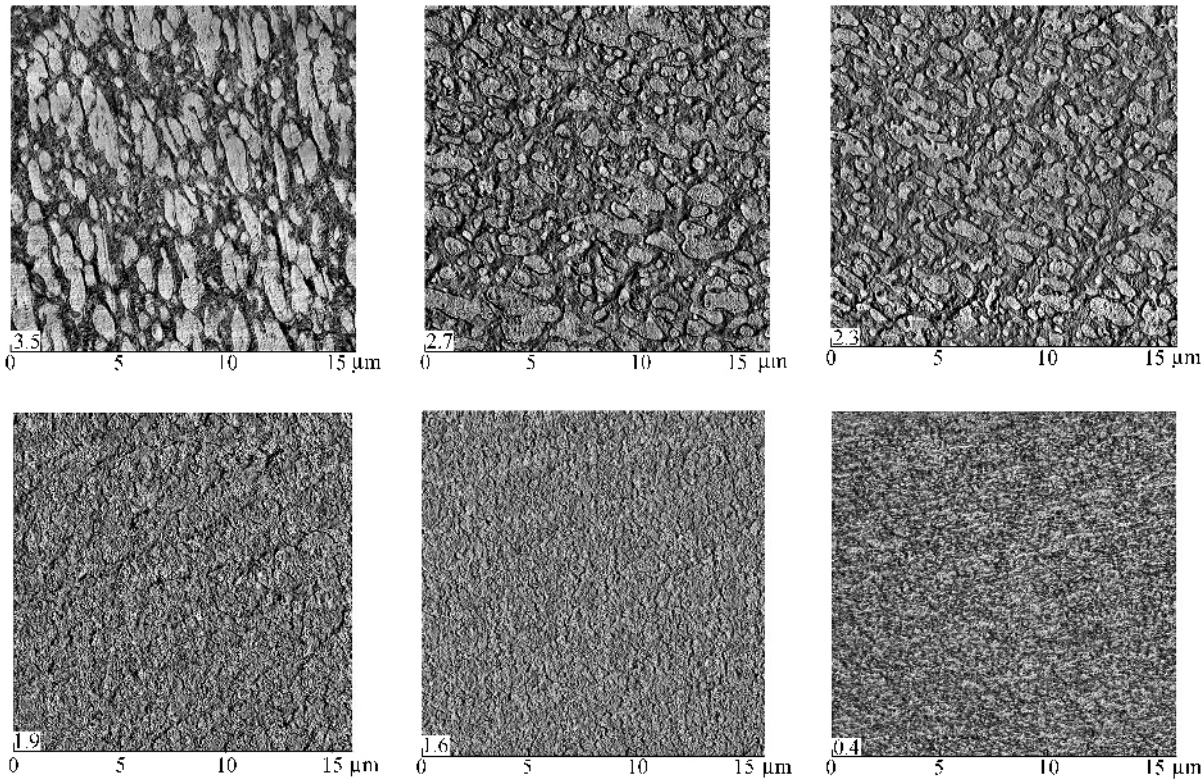


Fig. 3 AFM photographs for PP/LLDPE(50/50) dynamic samples
The number of each picture represents the distance to the edge of sample(mm).

2 聚烯烃注射制品结晶形态的多层次结构^[47~52]

剪切诱导串晶(shish-kebab)结构的生成主要表现为经过高剪切注射成型过程中所形成的有序排列的聚合物分子链,在剪切应力的作用下,

保持沿应力方向的有序性,在过冷的熔体中,这种有序排列的分子链可起到母板的作用,诱导稳定的初级成核粒子的形成.随后,应力作用下使其它分子链以一定的空间受限方式在初级成核粒子上附生长,片晶生长的方向垂直于流动方向而形成有序结构,最终导致聚合物形成高度取向的线

状核诱导片晶附生生长的 shish-kebab 晶体形貌。

图 4、5 分别是刻蚀后 HDPE 静态样品和动态样品沿流动方向的扫描电镜照片。由于无定形组分耐刻蚀能力较差,刻蚀过程中优先被除去,在照片中表现为暗区。图中右上角的数字为离样品边缘的距离。静态样品具有皮层和芯层。因此在图 4 中观察到皮层的片晶垂直于流动方向生长形成宏观取向结构(离样品边缘 50 μm 处),芯层则是形

成无规取向的球晶结构(离样品边缘 400 μm 到中心部位)。对于 HDPE 动态样品,从图 5 中可以看到,在皮层(离样品边缘 50 μm 处),主要形成的是 HDPE 的 shish 结构。在剪切层(离样品边缘 400 μm 到 800 μm 处),观察到了明显的 shish-kebab 晶体结构。而在芯层(离样品边缘 1200 μm 到中心部位),则和静态样品一样,形成的是无规取向的球晶结构。

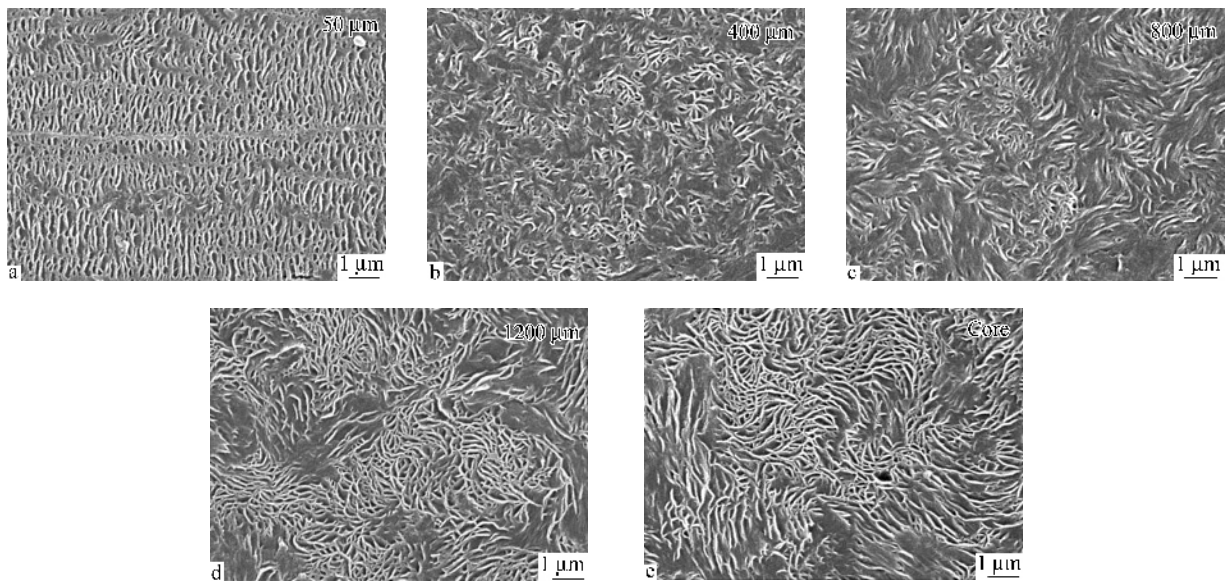


Fig. 4 SEM microphotographs of etched static HDPE sample along the sample thickness
a) At 50 μm ; b) At 400 μm ; c) At 800 μm ; d) At 1200 μm ; e) Core area

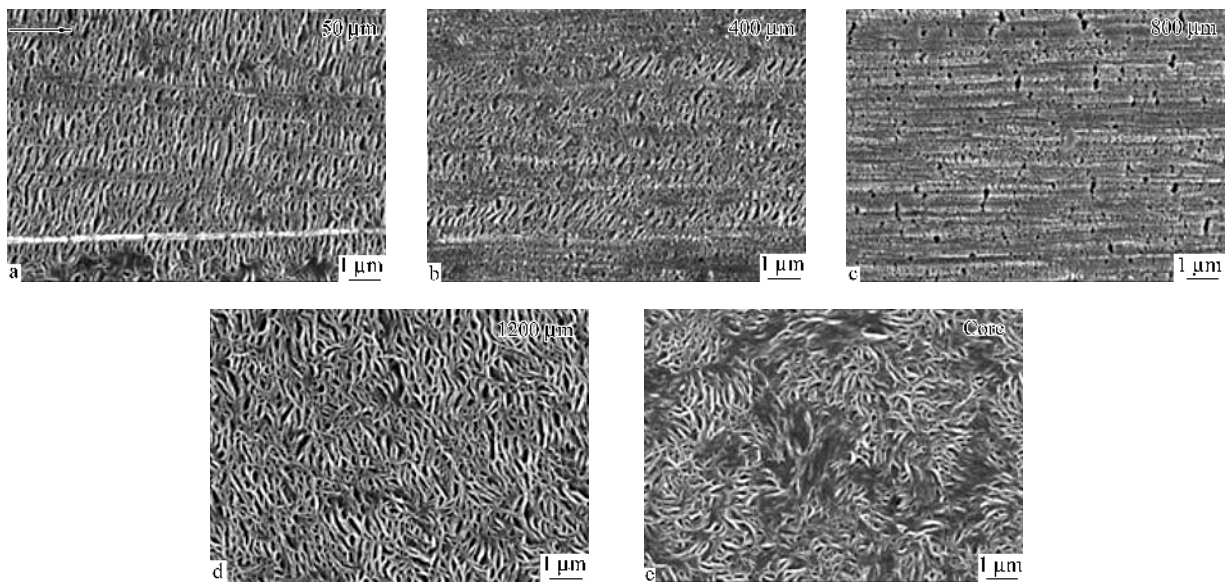


Fig. 5 SEM microphotographs of etched dynamic HDPE sample along the sample thickness
a) At 50 μm ; b) At 400 μm ; c) At 800 μm ; d) At 1200 μm ; e) Core area

Arrow in schematic representing flow direction

3 剪切应力引起聚合物共混物的相反转^[27,41,45,46]

对于不相容共混物,随组成变化的过程中,会有一个明显的相反转现象,即随着共混物中组成的变化,分散相逐渐向连续相过渡,当达到某组成范围时,共混物形成双连续相结构.剪切对共混物相反转的影响以 PP/PS 共混物为例,静态样品的扫描电子显微镜 (SEM) 结果如图 6 所示,图中黑色的孔洞代表被刻蚀掉的 PS 相,灰色的部分代表基体 PP.由于熔体在注射入模具型腔后,皮层快

速冷却,而芯层冷却较慢,有足够的时间发生相分离,分散相粒子变大.当 PS 含量在 0 ~ 50 wt% 变化时,共混物形成的是海岛相结构,PS 以球形粒子形式分散到基体 PP 中,其粒径大小随着 PS 含量的增多而逐渐增大,当 PS 含量从 10 wt% 增加到 50 wt% 时,其粒径从 0.2 ~ 0.4 μm 增加到 1 ~ 1.5 μm ;当 PS 含量达到 70 wt%,PS 的粒径显著增大,向双连续相过渡;当 PS 含量为 80 wt%,已经可以观察到明显的双连续相结构,表明共混物开始发生相反转.

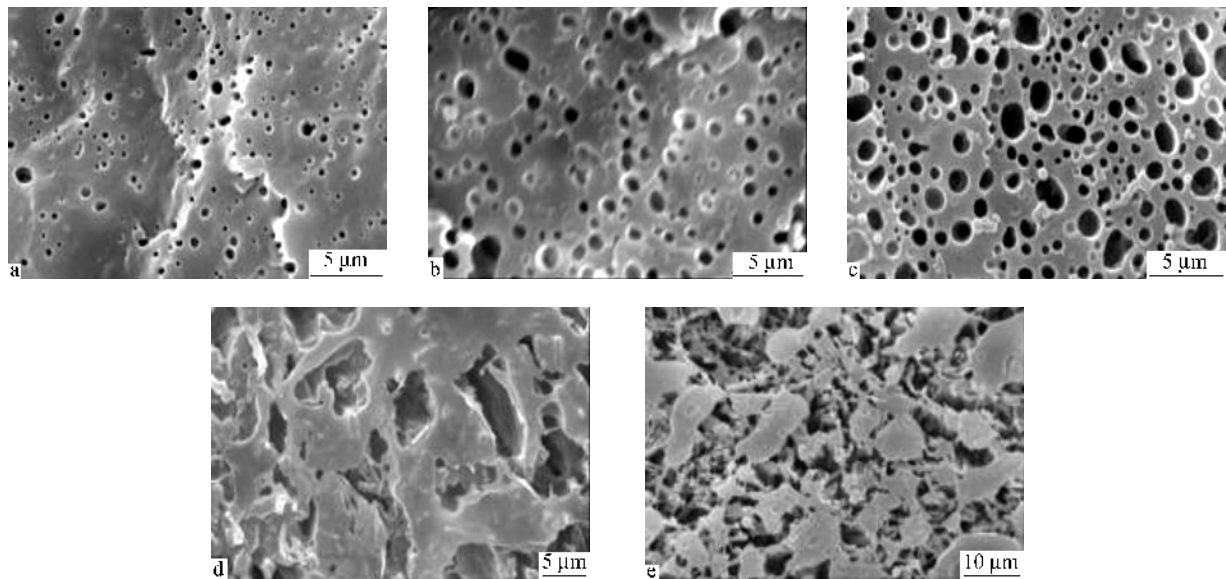


Fig. 6 SEM photographs of PP/PS obtained by static packing injection molding (in the core) PP/PS a) 90/10 ; b) 70/30 ; c) 50/50 ; d) 30/70 ; e) 20/80

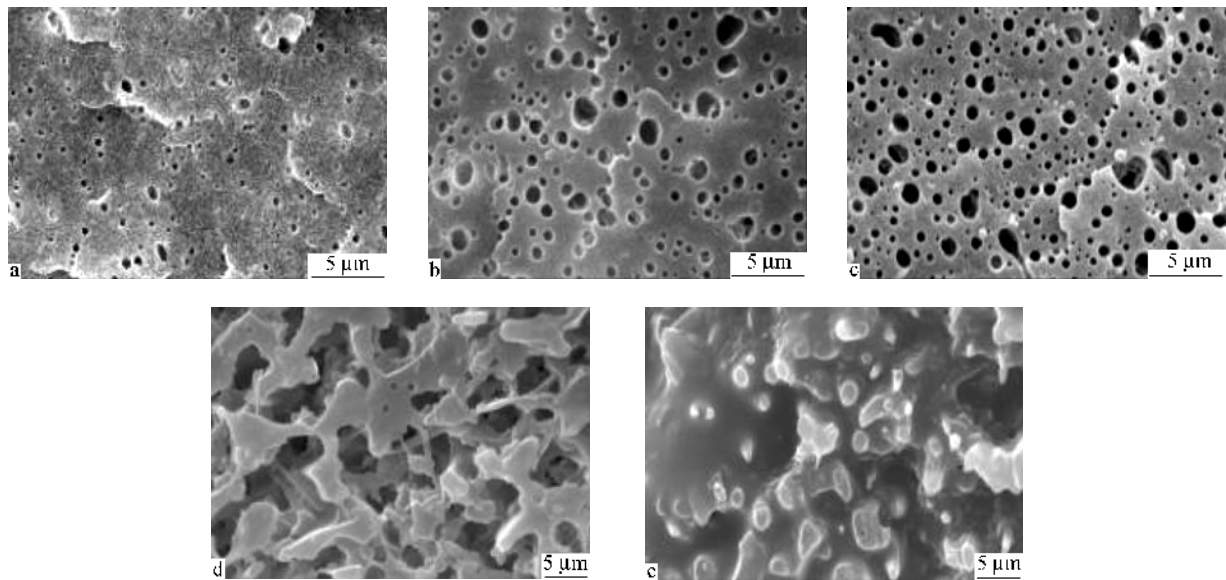


Fig. 7 SEM photograph of PP/PS blends obtained via shear stress field (in the core) PP/PS a) 90/10 ; b) 70/30 ; c) 50/50 ; d) 30/70 ; e) 20/80

对 PP/PS 动态样品而言,由于剪切应力的作用,宏观上样品形成多层复合结构,分别为皮层、剪切层和芯层.因此,为了详细阐述剪切对共混物微观形态的影响,动态样品也以芯层为例加以阐述.芯层的微观形貌如图 7 所示.同静态样品微观形貌相比,当 PS 含量低于 70 wt% 时,动态试样芯层的形貌并无明显的区别. PS 仍以球形粒子的形式分散到 PP 基体中,并且分散相粒径也没有明显的改变.然而,当 PS 含量为 70 wt% 和 80 wt% 时,共混物微观形貌发生显著改变,PS 含量为 70 wt% 就观察到明显的双连续相结构,当 PS 含量为 80 wt% 时,PP 已经以分散相的形式存在,表现为相反转提前.

剪切应力引起 PP/PS 共混物相反转的变化也可以从注射样品的拉伸强度变化反映出来,如图 8 所示.可以发现,在静态样品和动态样品拉伸强度之间存在两个显著的差异,其一,由于剪切应力的作用,导致基体 PP 的取向,使得在整个组成范围内,动态样品具有较高的拉伸性能.其二,静态样品拉伸强度的最小值出现在 PS 含量为 80 wt%,在动态样品中迁移到 PS 含量为 70 wt%,表明剪切作用下共混物的相反转提前.

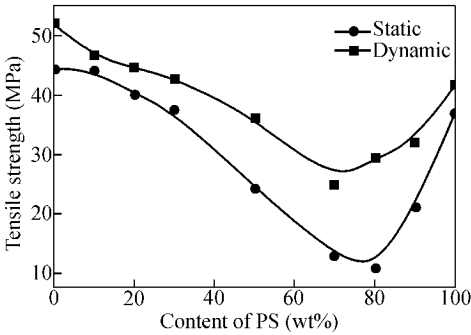


Fig. 8 The tensile strength of PP/PS blend as the function of PS content

4 聚烯烃注射制品中的附生结晶 [47,48]

不同组分间的附生结晶对于提高共混物的界面黏结和力学性能具有重要作用.到目前为止,具有明显附生结晶结构通常只有在以下两个情况下获得.(1)对取向的 PP/PE 共混物进行退火处理或对 PP/PE 的三明治薄膜进行拉伸结晶,(2)在真空下对取向的 PE 膜或 PP 膜喷镀或层积另外一种组分(PP 或 PE).因而在普通注射成型中获得 PP/PE 附生结构具有重要的理论意义和应用价值.为

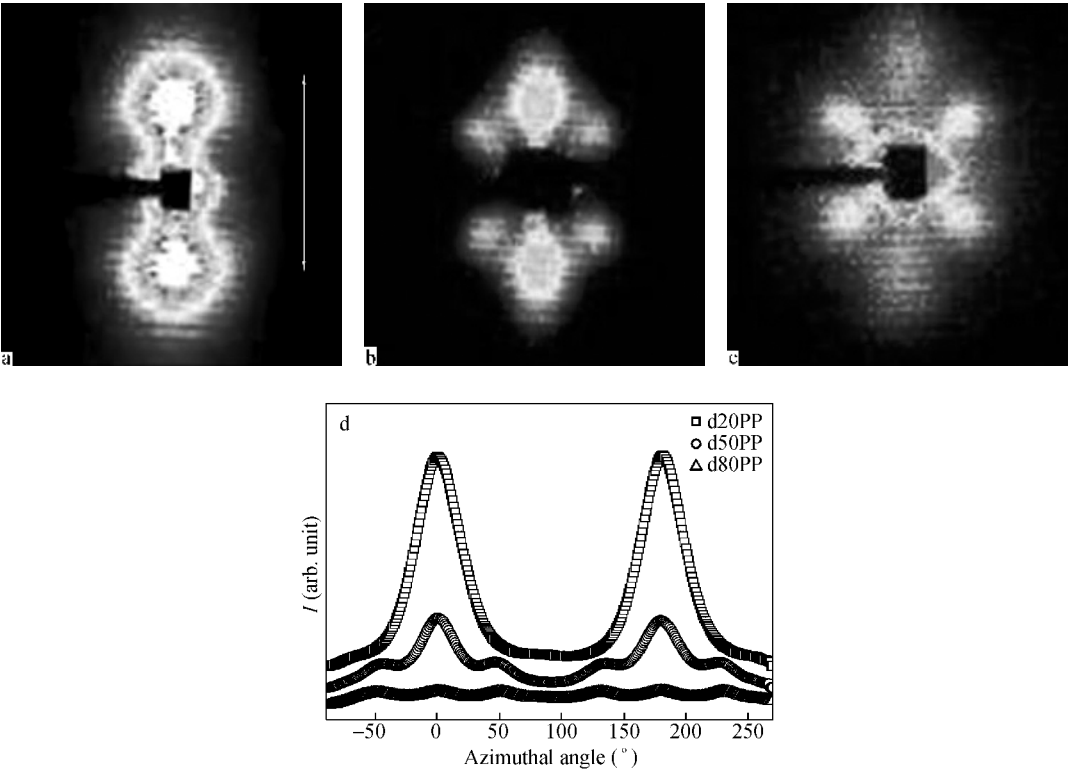


Fig. 9 Scattering patterns of 2D SAXS at 25°C of (a) d20PP, (b) d50PP, (c) d80PP and (d) corresponding azimuthal scans. The arrow is the flow direction.

了简化,HDPE/PP 共混物以 PP 组分含量命名,以 d 代表动态样品.如 HDPE/PP = 80/20 共混物的动态样品被称为 d20PP.图 9 是共混物 d20PP、d50PP、d80PP 在 25℃ 得到的 2D-SAXS 图样及方位角扫描曲线.散射图样中,d20PP 只在流动方向上出现两点散射,表明 HDPE 与 PP 片晶均垂直于流动方向.而对于 d50PP 与 d80PP,除了在流动方向

上出现两点散射,还在偏离流动方向约 $\pm 50^\circ$ 出现四点散射.为了确定 2 维小角 X 射线散射 (2D-SAXS) 图样中散射点的归属,以上样品在 135℃ 重复 2D-SAXS 实验.所得 2D-SAXS 图样及方位角扫描曲线见图 10.经 135℃ 处理后,所有样品只在流动方向上出现两点散射,25℃ 下的 d50PP 与 d80PP 图样偏离流动方向的四点散射则完全消失.

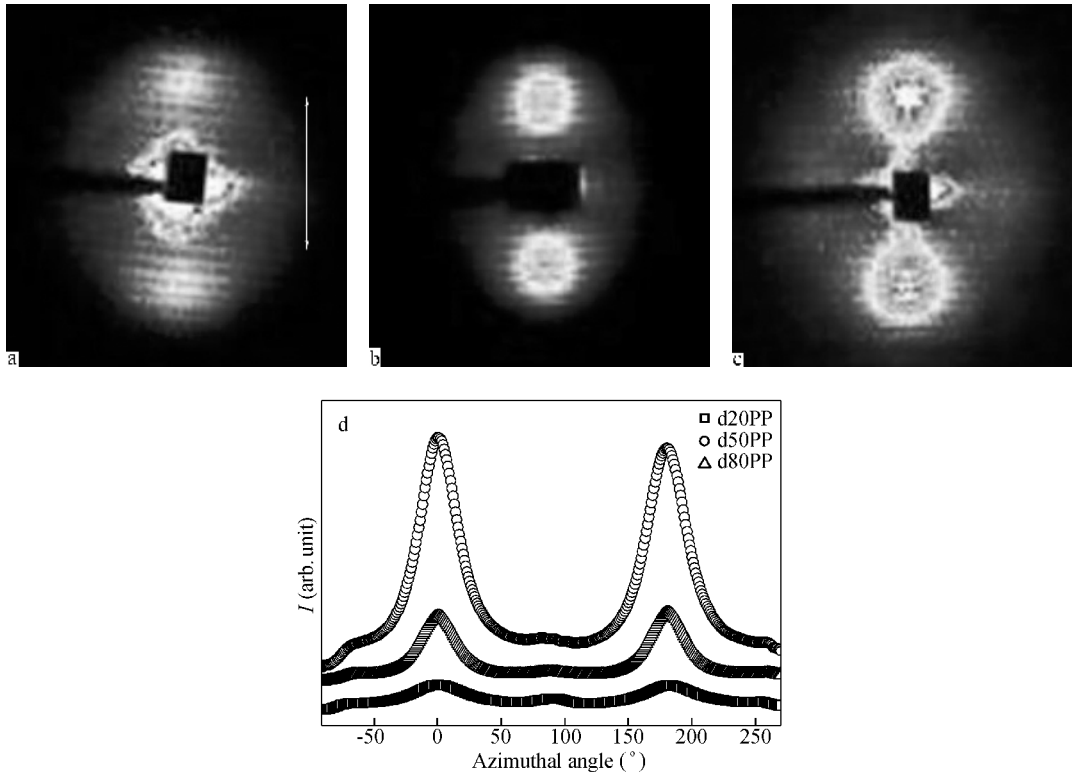


Fig. 10 Scattering patterns of 2D SAXS at 135℃ of (a) d20PP, (b) d50PP, (c) d80PP and (d) corresponding azimuthal scans
The arrow is the flow direction.

考虑到聚乙烯 (约 132℃) 与聚丙烯 (约 165℃) 片晶的熔点,经 135℃ 处理后,聚乙烯的片晶完全熔融消失,因此,经 135℃ 处理后,2D-SAXS 图样中的散射点只来源于聚丙烯片晶.以上结果表明,共混物中聚丙烯与聚乙烯组分片晶取向模式不同.聚丙烯主片晶始终垂直于流动方向,而聚乙烯片晶取向则随组成改变而变化.在 d20PP 中聚乙烯片晶垂直于流动方向,而在 d50PP 与 d80PP 中则偏离流动方向.

图 11 为 d20PP、d50PP 与 d80PP 在 25℃ 下得到的 2 维广角 X 射线散射 (2D-WAXS) 图样及相应聚乙烯与聚丙烯 (110) 晶面方位角扫描曲线.可以看出,共混物中聚乙烯与聚丙烯组分的晶型不随组成的改变而变化,分别为正交晶型与单斜晶型.与组成无关,所有样品中聚丙烯 (hk0) 晶面衍射均

位于赤道上 (垂直于流动方向),说明聚丙烯分子链始终平行于流动方向,与应力诱导取向结晶的结果相一致.另外,聚丙烯 (110) 晶面还在子午线附近出现四点衍射,是由聚丙烯 α 晶体通过同质附生结晶支化造成的.附生生片晶的分子链近似垂直于流动方向,其附生面为 (010).

与 2D-SAXS 的结果相一致,共混物中聚乙烯分子链取向与组成密切相关.对于 d20PP,聚乙烯 (110) 与 (200) 晶面的衍射均位于赤道上,说明聚乙烯分子链沿流动方向平行排列取向.而在 d80PP 共混物中,聚乙烯 (110) 晶面在赤道上不出现衍射,反而在偏离流动方向约 $\pm 50^\circ$ 出现四点衍射.同时, (200) 晶面的衍射却出现在赤道上.在分子水平上,这种特殊的衍射图样是由聚乙烯片晶在基质聚丙烯片晶上附生长所致.聚乙烯片

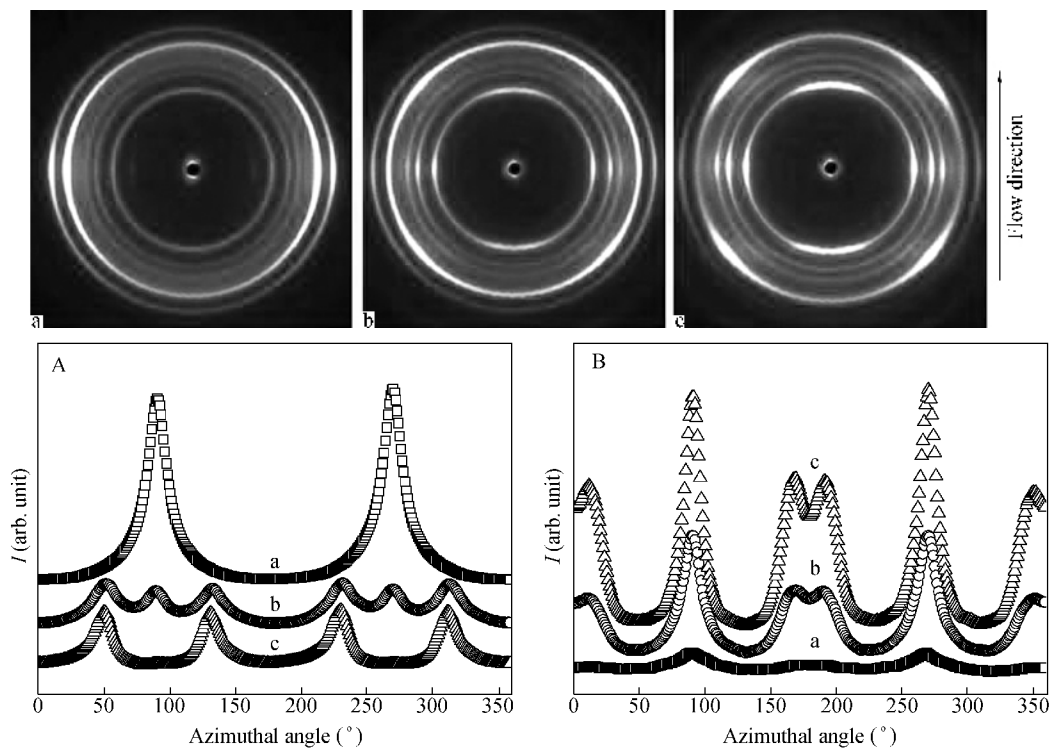


Fig. 11 2D WAXS patterns, obtained at 25°C, of (a) d50PP, (c) d80PP and corresponding azimuthal scans of (110) plane for both (A) HDPE and (B) PP

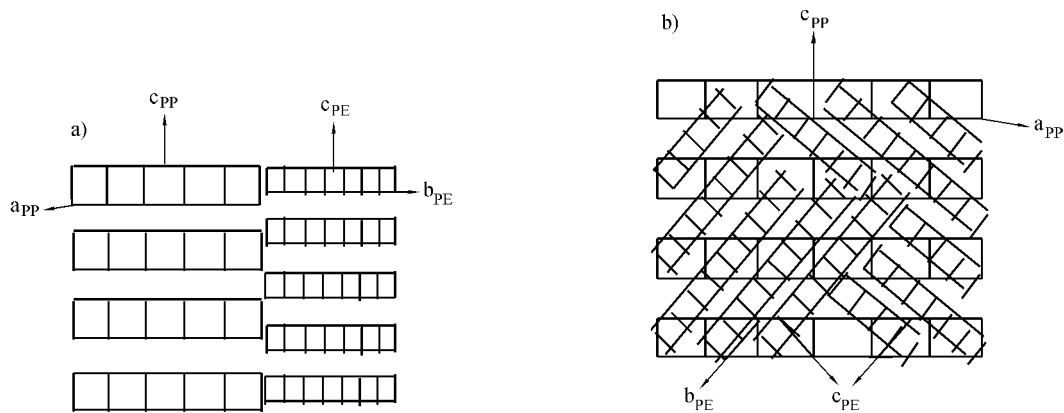


Fig. 12 Schematic diagram of orientation relation of lamellae and molecular chains between HDPE and PP
a) Lamellae of both HDPE and PP are oriented perpendicular to shear direction ; b) Lamellae of PP are oriented perpendicular to shear direction while that of HDPE are about $\pm 40^\circ$ apart from shear direction (vertical) ; Note that the long spacing and lamellar thickness are arbitrary.

晶在聚丙烯片晶上附生长机理为由于晶格匹配,聚乙烯分子链正好与聚丙烯(010)晶面上甲基所形成的间隙相吻合.附生长接触面为 HDPE (100)/PP(010).考虑到聚丙烯分子链平行于流动方向,附生长的聚乙烯分子链与流动方向正好成约 $\pm 50^\circ$,与 2D-SAXS/WAXS 的结果相一致.聚乙烯片晶在聚丙烯片晶附生长示意图见图 12.

对于 d50PP, 聚乙烯 (110) 晶面的衍射图样为 d20PP 与 d80PP 的混合,即出现在赤道上的衍射对应于聚乙烯应力诱导取向结晶,其分子链平行于流动方向,而偏离流动方向的四点衍射则来源于聚乙烯分子链在聚丙烯片晶上附生长形成的片晶.

REFERENCES

1 Wu S. J. Appl Polym Sci, 1988, 35(2) 549 ~ 561

2 Wang C. L., Wang S. J., Qi Z. N. J Polym Sci Polym Phys, 1996, 34(1) 193 ~ 199

3 Inoue T. Polymer, 1995, 36(1) 87 ~ 91

4 Guericca-Echevarria G., Eguiazabal J. I., Nazabl J. J. Appl Polym Sci, 1999, 72(9) 1113 ~ 1124

5 Bureau M. N., Eikadi H., Denault J., Dickson J. I. Polym Eng Sci, 1997, 37(2) 377 ~ 390

6 McLaughlin K. W. Polym Eng Sci, 1989, 29(22) 1560 ~ 1568

7 Pal S. K., Kale D. D. J Polym Res, 2000, 7(2) 107 ~ 113

8 D'Orazio L., Cecchin G. Polymer, 2001, 42(6) 2675 ~ 2684

9 Zhang X. M., Verilhac J. M., Ajji A. Polymer, 2001, 42(19) 8179 ~ 8195

10 Ajji A., Zhang X. M. J Plastic Film & Sheeting, 2002, 18(2) 105 ~ 116

11 Zhang X. M., Ajji A. J Appl Polym Sci, 2003, 89(2) 487 ~ 496

12 Ajji A., Zhang X. M. Macromol Symp, 2002, 185 3 ~ 14

13 Choi D., White J. L. Polym Eng Sci, 2002, 42(8) 1642 ~ 1656

14 Fujiyama M., Wakino T. J Appl Polym Sci, 1991, 43(1) 97 ~ 128

15 Fujiyama M. J Appl Polym Sci, 1997, 63(8) 1015 ~ 1027

16 Yang S. C., Fujiyama M. Thin Solid Films, 1999, 341 59 ~ 62

17 Fujiyama M., Masada I., Mitani K. J Appl Polym Sci, 2000, 78(10) 1751 ~ 1762

18 Gao X. L., Qu C., Zhang Q., Du R. N., Fu Q. Chinese J Polym Sci, 2005, 23(5) 531 ~ 537

19 Zhang Q., Fu Q. Chinese J Polym Sci, 2003, 21(3) 359 ~ 367

20 Zhang Q., Guo X., Wang K., Fu Q. Chinese J Polym Sci, 2004, 22(2) 175 ~ 182

21 Yu M., Zhang Q., Fu Q. Chinese J Polym Sci, 2004, 22(1) 43 ~ 47

22 Peng Y., Fu Q., Wang Y. L. Chinese J Polym Sci, 2005, 23(4) 411 ~ 416

23 Peng Y., Fu Q. Chinese J Polym Sci, 2004, 22(5) 431 ~ 438

24 Zhang G., Fu Q. J Appl Polym Sci, 2002, 86 58 ~ 63

25 Wang Y., Na B., Fu Q. Chinese J Polym Sci, 2003, 21(5) 505 ~ 514

26 Wang Y., Zou H., Fu Q. J Appl Polym Sci, 2002, 85 236 ~ 243

27 Na B., Zhang Q., Fu Q. Polymer, 2002, 43 7367 ~ 7376

28 Fu Q., Strobl G. Chinese J Polym Sci, 2002, 20(2) 143 ~ 154

29 Liu Jieping(刘结平), Zhang Fajun(张发军), Fu Qiang(傅强), He Tianbai(何天白). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (2) 228 ~ 231

30 Fu Qiang(傅强), Du Rongni(杜荣妮), Chiu Fangchou(邱方遯), He Tianbai(何天白). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2000, (2) 142 ~ 146

31 Fu Q., Du R. N., Chiu F. C. Chinese J Polym Sci, 2000, 18(1) 45 ~ 49

32 Peng Y., Fu Q., Chiu F. C. Polym Int, 2003, 52 164 ~ 171

33 Chiu F. C., Fu Q., Peng Y., Shih H. H. J Polym Sci Part B, 2002, 40 325 ~ 337

34 Fu Q., Peng Y., Zhang Q., Eric T., Hsieh E. T., Tso C. C. Polym J, 2000, 32(1) 33 ~ 36

35 Wang Y., Na B., Fu Q. Chinese J Polym Sci, 2003, 21(5) 505 ~ 514

36 Zhang Gong(张弓), Fu Qiang(傅强), Shen Kaizhi(申开智), Jiang Long(蒋龙). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (3) 306 ~ 310

37 Wang Y., Na B., Fu Q. Chinese J Polym Sci, 2005, 23(1) 103 ~ 111

38 Fu Q., Wang Y., Li Q. J., Zhang G. Macromol Mater Eng, 2002, 287(6) 391 ~ 394

39 Wang Y., Fu Q. J. Polym Sci Part B, 2002, 40 2086 ~ 2097

40 Wang Y., Zhang Q., Na B., Fu Q. Polymer, 2003, 44 4261 ~ 4271

41 Na B., Wang Y., Fu Q. J Polym Sci Part B, 2004, 42 1831 ~ 1840

42 Li J., Zhang Q., Fu Q. Chinese J Polym Sci, 2006, 24(4) 379 ~ 387

43 Wang Y., Zou H., Fu Q. Macromol Rapid Commun, 2002, 23(13) 749 ~ 752

44 Na B., Wang K., Zhang Q., Fu Q. Polymer, 2005, 46 3190 ~ 3198

45 Wang Y., Xiao Y., Zhang Q., Fu Q. Polymer, 2003, 44 1469 ~ 1480

46 Na B., Zhang Q., Wang Y., Fu Q. Polymer, 2003, 44 5737 ~ 5747

47 Na B., Wang K., Fu Q. Polymer, 2005, 46 5258 ~ 5267

48 Na B., Zhang Q., Wang K., Fu Q. Polymer, 2005, 46 819 ~ 825

49 Wang Y., Na B., Zhang Q., Fu Q. J Mater Sci, 2005, 40(24) 6409 ~ 6415

- 50 Na B,Zhang Q,Wang Y,Fu Q. Polym Int,2004,53 1078 ~ 1086
51 Wang Y,Na B,Fu Q. Polymer,2004,45 207 ~ 215
52 Na B,Wang Y,Zhang Q,Fu Q. Polymer,2004,45 6245 ~ 6260
53 Na B,Zhang Q,Fu Q,Strobl G. Macromolecules,2006,39 2584 ~ 2591

SPATIAL HIERARCHY AND INTERFACIAL STRUCTURE IN INJECTION-MOLDED BARS OF POLYOLEFIN BLENDS

YANG Hong, WANG Yong, NA Bing, CAO Wen, LI Jiang, ZHANG Qin, DU Rongni, FU Qiang

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

Abstract Some important results about the injection molding of polyolefin blends were reported in this article. Due to the shear stress and thermal gradients, usually, injection molded parts contain a hierarchy of macromolecular arrangements and a skin-core structure. In this work, the phase morphology and interfacial structure of injection molded bars of polyolefin blends have been investigated in detail from the skin to the core, layer by layer. For preparation of injection-molded bars with high-level orientation dynamic packing injection molding technology was applied to exert oscillatory shear on the molten composite through two pistons that moved reversibly with the same frequency during the solidification stage. It was found that, under the effect of shear stress, (1) the dispersed phase of polymer blends was deformed and oriented, resulting in a change of the phase inversion as well as the mechanical properties of polymer blends; (2) shish-kebab structure instead of spherulite structure was formed; (3) the blends became homogeneous at higher shear stress, while phase separation was induced at lower shear stress; (4) epitaxial growth occurred in injection molded bar of HDPE/*i*PP blends. Our goal was to study the relationship between processing, morphology and mechanical properties of polymer materials in terms of the morphology controlling and structure characterization of injection-molding samples, and to provide a new way of improving the mechanical properties and service life of polymer materials through injection molding technology.

Key words Shear stress, Polyolefin, Hierarchy structure, Morphology