

水辅助注塑 PP/SAN 共混物制品中横晶形成机理的研究*

汪 斌 黄汉雄** 汪志泳

(华南理工大学塑料橡胶装备及智能化研究中心 广州 510640)

摘 要 采用水辅助注塑(WAIM)设备,在不同的注水压力和熔体温度下制备了4种质量比(98/2, 96/4, 94/6 和 92/8)的聚丙烯/丙烯腈-苯乙烯共聚物(PP/SAN)共混物制品.采用偏光显微镜(POM)和扫描电子显微镜(SEM),研究了WAIM PP/SAN共混物制品的结晶形态和相形态.研究发现,高压水的穿透作用所引起的强剪切和快速冷却可诱导SAN在PP基体中原位成纤,并诱导PP在SAN纤维表面形成大量的晶核而最终形成横晶. SAN含量为4 wt%时,所形成横晶的含量随水压的提高而增加,随温度的降低而大幅增加.当SAN含量较低(2 wt%)时,制品中没有横晶形成.

关键词 水辅助注塑, 聚丙烯, 丙烯腈-苯乙烯共聚物, 横晶

水辅助注塑(WAIM)是一种成型中空或部分中空高分子材料制品的新技术^[1~5],其成型原理与气体辅助注塑(GAIM)^[6]的类似.这2种技术分别采用高压水和高压气体(一般为氮气)来推动高分子熔体充满模具型腔.水的热导率和热焓分别是氮气的40和4倍^[2],水的高冷却能力可使WAIM制品的冷却时间降至GAIM的30%~50%,明显缩短成型周期.此外,水还具有廉价、不可压缩和易回收等优点.基于上述优点,WAIM已越来越受到工业界和学术界的重视.

与普通注塑(CIM)相比,WAIM增加了高压水注入熔体并推动熔体充满模腔的阶段.在该阶段,2种完全不同性质的物质(高分子熔体和水)动态地相互作用,因而熔体在WAIM过程中所经历的应力场和温度场要远比CIM过程中的复杂,这导致WAIM制品形态结构的形成和演变要远比CIM的复杂.因此,近3年来对WAIM的研究开始转向WAIM制品的微观结构方面^[7~12].研究结果显示,高压水的穿透作用所引起的强剪切和快速冷却可以分别诱导尼龙6(PA6)分散相在聚丙烯(PP)基体^[7]和聚碳酸酯(PC)分散相在高密度聚乙烯(HDPE)基体^[8]中原位成纤,分别诱导PP和HDPE形成取向结晶^[9, 10],以及诱导HDPE形成环带球晶^[11].因此,在WAIM制品中能形成一些在CIM制品中不能或很难形成的形态和结构.例如,CIM中的剪切作用较弱,冷却较慢,不易

形成取向结晶和横晶;而WAIM中剪切作用较强,冷却较快,这为形成取向结晶和横晶提供了有利条件.而且,有文献^[13]报道,利用复合应力场剪切诱导成型的无规共聚PP自增强管材具有优异的力学性能.因此,探索WAIM中强剪切和快速冷却双重作用下制品形态和结构的形成机理,对实现有目的地控制高分子材料的形态和结构从而提高高分子材料制品的性能有重要意义.

本文借助偏光显微镜(POM)和扫描电子显微镜(SEM),研究WAIM PP/丙烯腈-苯乙烯共聚物(SAN)共混物制品的结晶形态和相形态,报道了WAIM共混物制品中分散相在基体中原位成纤后诱导横晶形成的现象,并初步分析了WAIM横晶的形成机理.

1 实验部分

1.1 实验原料与设备

PP, F401, 熔体流动速率 2.3 g/10min (2.16 kg, 230℃), 中国石油化工股份有限公司广州分公司. SAN, PN117-L200, 熔体流动速率 2.8 g/10min (5 kg, 200℃), 台湾奇美集团.

采用本课题组自主研发的水辅助注塑设备制备样品.该设备主要由注塑机、高压水产生装置、模具、模具温度控制装置和注水喷嘴等组成^[4].

1.2 样品制备

将PP与干燥后的SAN分别按质量比98:2,

* 2011-11-17 收稿, 2012-02-06 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20874031)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: mmhuang@scut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11364

96:4, 94:6 和 92:8 混合均匀, 采用单螺杆挤出机和静态混合器组成的挤出设备进行共混、挤出和造粒. 上述 4 种质量比的 PP/SAN 共混物粒料经干燥后, 采用上述的 WAIM 设备成型为中空把手 (如图 1 所示). 研究注水压力 (5、10 和 15 MPa) 和熔体温度 (190℃、210℃ 和 230℃) 对制品结晶形态的影响, 注水延迟时间 (3 s) 和熔体注射量 (68.5%) 保持不变, 所采用的模具温度和水温均为室温.

1.3 形态观察

在靠近 WAIM 制品水道末端处截取长约 5 mm 的圆环状样品 (如图 1 所示), 经液氮冷冻后脆断. 将断裂面喷金后采用 SEM (Quanta 200, 荷兰 FEI 公司) 进行相形态观察, 加速电压为 20 kV. 利用超薄切片机在脆断的样品上沿流动方向切取约 10 μm 厚的薄片, 通过 POM (Axioskop 40 POL, 德国 CEISS 公司) 进行结晶形态观察; 将上述薄片置于一定配比的 KMnO_4 、浓 H_2SO_4 和浓 H_3PO_4 混合溶液中刻蚀, 经清洗和干燥后, 进行喷金处理, 然后采用 SEM (Nova NanoSEM 430, 荷兰 FEI 公司) 观察其片晶结构.

2 结果与讨论

2.1 SAN 含量对结晶形态的影响

图 2 显示的是在熔体温度 210℃、注水压力 10 MPa 下制备的 WAIM PP/SAN 共混物制品整

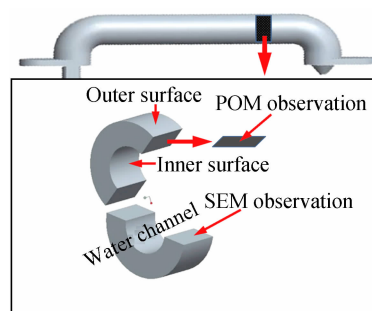


Fig. 1 Schematic of WAIM part and positions for SEM and POM observations

个壁厚方向上的结晶形态. 从图中可见, 除 98/2 PP/SAN 共混物制品外, 在其它共混物制品的靠近水道处都出现了一条明显的亮带, 且其宽度受 SAN 含量的影响. 当 SAN 含量从 4 wt% 提高至 6 wt% 时, 亮带宽度从约 100 μm 大幅增加至约 511 μm ; 进一步提高 SAN 含量至 8 wt%, 亮带宽度减小至约 130 μm .

为更清晰地揭示上述亮带的形态, 通过 POM 对图 2(b)、2(c) 和 2(d) 中靠近水道处的亮带部分区域进行局部放大, 结果如图 3 所示. 发现靠近水道处的亮带由比球晶具有更高亮度的横晶组成^[14~16]. 图 3(a) 和 3(b) 显示的晶体形态分别是由于横晶与基体中的球晶发生碰撞而停止生长和相邻两横晶之间发生碰撞而停止生长所形成的. 由图 3(b) 可知, 在 WAIM 94/6 PP/SAN 共混物制

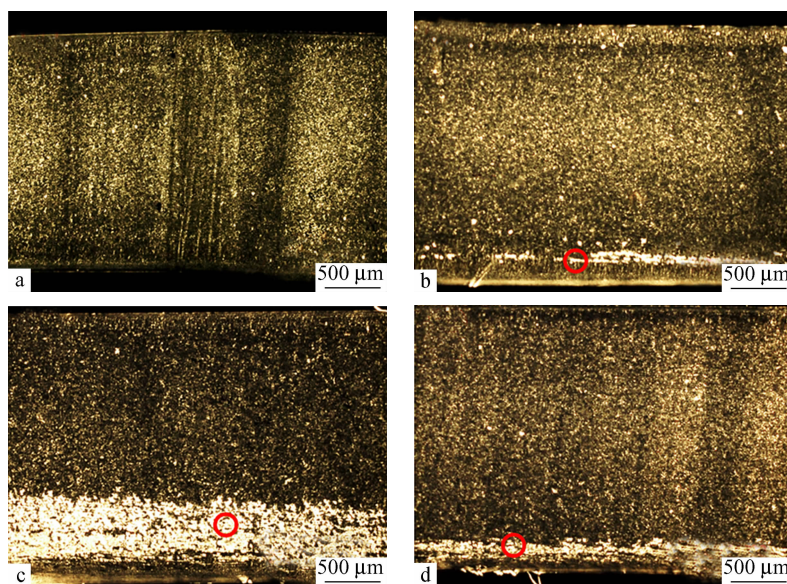


Fig. 2 POM micrographs through the thickness of WAIM parts of PP/SAN blends with various weight ratios: (a) 98/2, (b) 96/4, (c) 94/6 and (d) 92/8

Melt temperature: 210℃; Water pressure: 10 MPa

品的靠近水道处(即图 2(c)中的亮带区)部分区域中的 PP 基体完全形成横晶. 图 4 显示的是非晶区被刻蚀后 WAIM 94/6 PP/SAN 共混物制品靠

近水道处的 SEM 照片,可见在 SAN 纤维周围形成大量垂直于其长度方向生长的片晶,进一步证实横晶的形成.

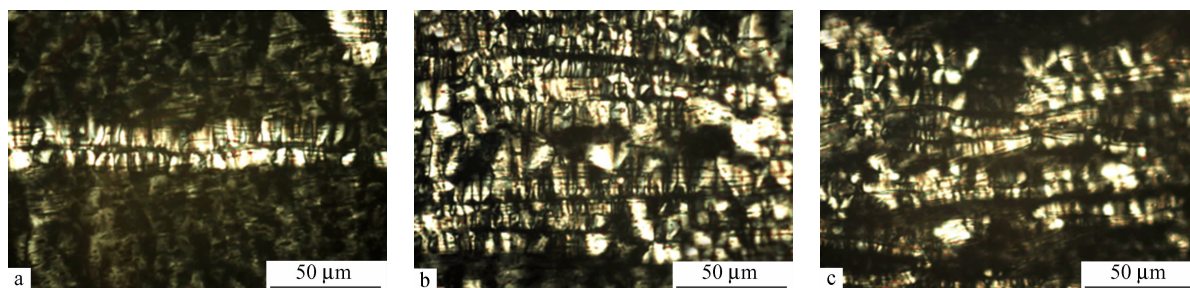


Fig. 3 Magnified POM micrographs of the circle in Fig. 2(b), 2(c) and 2(d): (a) circle in Fig. 2(b), (b) circle in Fig. 2(c) and (c) circle in Fig. 2(d)

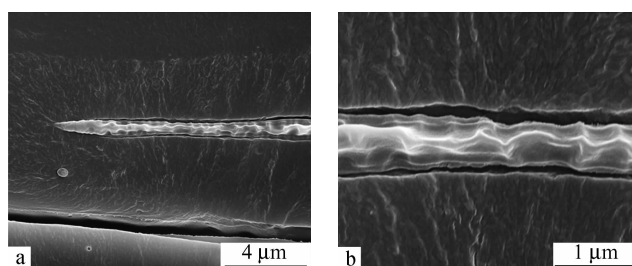


Fig. 4 SEM micrographs of etched slice of 94/6 blend part taken at different magnifications: (a) $\times 20000$ and (b) $\times 80000$

2.2 加工条件对结晶形态的影响

图 5(a)、5(b)和 5(c)分别是不同注水压力下制备的 WAIM 96/4 PP/SAN 共混物制品整个壁厚方向上的结晶形态. 可见,注水压力可明显地影响靠近制品水道处的结晶形态. 当注水压力较低(如 5 MPa)时,靠近水道处只形成少量的横晶.

随注水压力的提高,横晶的含量有增加的趋势. 当注水压力提高至 15 MPa 时,靠近水道处形成了较多的横晶. 通过局部放大,发现在采用高注水压力(15 MPa)制备的制品中也有相邻两横晶之间发生碰撞而停止生长的情况(见图 5(d)).

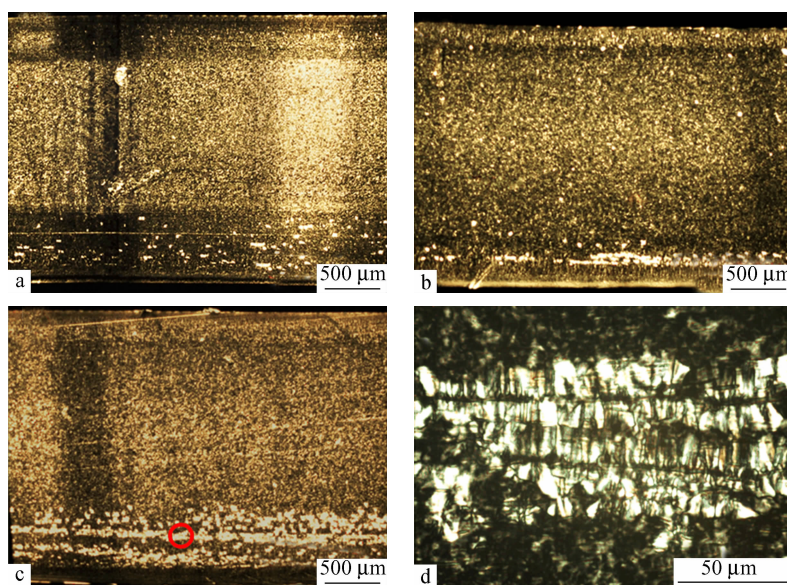


Fig. 5 POM micrographs through the thickness of WAIM 96/4 PP/SAN blend parts molded at three different water pressures: (a) 5 MPa, (b) 10 MPa, (c) 15 MPa and (d) magnified micrograph of the circle in Fig. 5(c)

图 6(a)、6(b) 和 6(c) 分别是在不同熔体温度下制备的 WAIM 96/4 PP/SAN 共混物制品整个壁厚方向上的结晶形态. 可见熔体温度对靠近水道处的结晶形态有极为明显的影响. 熔体温度为 230℃ 时, 制品中没有形成横晶; 将熔体温度降至 210℃, 在靠近水道处开始形成一定量的横晶.

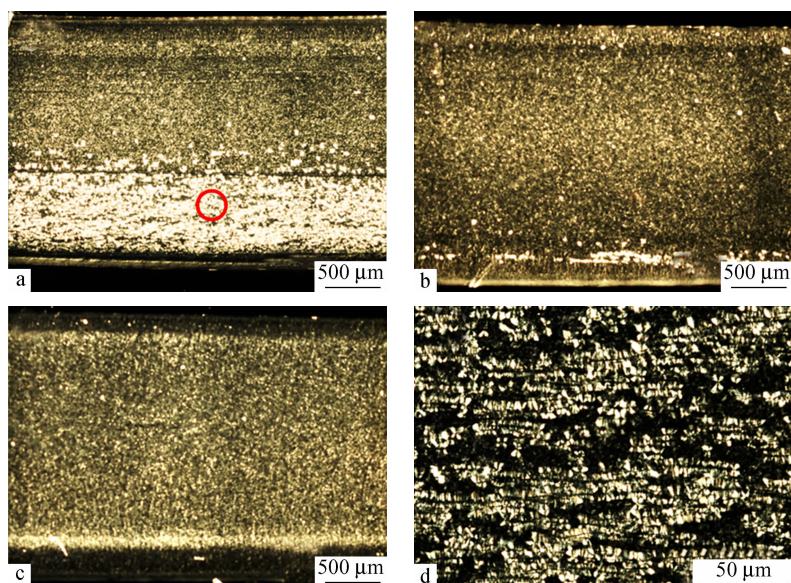


Fig. 6 POM micrographs through the thickness of WAIM 96/4 PP/SAN blend parts molded at three different melt temperatures: (a) 190℃, (b) 210℃, (c) 230℃ and (d) magnified micrographs of the circle in Fig. 6(a)

2.3 WAIM 共混物制品中横晶的形成机理分析

横晶常见于纤维增强高分子复合材料中, 其形成机理在于纤维表面可同时诱导大量的晶核, 由于空间有限, 片晶只能在垂直于纤维的长度方向生长, 直至与基体中的球晶或相邻的横晶发生碰撞而停止生长. 影响横晶形成的因素较多, 主要有纤维类型^[17]、结晶温度^[18]、应力作用^[19]、冷却速率以及纤维与基体间的界面作用力^[14].

有研究表明, 原位微纤化共混物中的纤维在一定条件下也能诱导横晶的形成^[20]. 因此, 本文观察了 WAIM PP/SAN 共混物制品中 SAN 的相形态, 并研究其对 PP 基体结晶形态的影响. 图 7 所示为靠近 WAIM 制品水道处的相形态. 可见, 在 4 种 SAN 含量制品的靠近水道处都形成了 SAN 纤维, 且 SAN 纤维的数量和长度都随 SAN 的含量而增加; 当含量达到 4 wt% 及以上时, SAN 主要以纤维状分布在 PP 基体中. 因此, 可认为 WAIM PP/SAN 共混物制品中的横晶是 SAN 在 PP 基体中原位成纤后诱导形成的. 然而, 并不能简单地把横晶的形成归因于 SAN 纤维具有较高的成核能力, 因为在制品的芯层 SAN 也主要以纤

有趣的是, 将熔体温度进一步降低至 190℃ 时, 在制品中形成了大量的横晶. 形成横晶的区域 (即图 6(a) 中的亮带区) 宽约 1022 μm, 接近制品壁厚的一半. 通过局部放大 (见图 6(d)), 发现这些横晶排列得很紧密.

维状分布在 PP 基体中 (见图 8), 但该层并没有出现横晶 (见图 2). 这表明 SAN 纤维只有在一定条件下才能诱导横晶的形成. 由图 2、5 和 6 可知, WAIM PP/SAN 共混物制品中的横晶都出现在靠近制品水道处, 该处的熔体在高压水穿透过程中受到强剪切作用, 且被水快速冷却. 所以, 可认为在较强的剪切作用和快速冷却的情况下, SAN 纤维才能诱导横晶的形成. 此外, 有文献^[21]报道, 相容性对共混体系的形态结构具有重要影响. 但本文采用的 SAN 与 PP 的相容性较差, 横晶的形成是否受两者相容性的影响, 有待进一步研究.

Wang 等^[22]认为, 在剪切作用下聚合物分子链段发生取向, 在随后的冷却过程中这些取向的链段在纤维表面形成大量的晶核而引发晶体生长, 由于空间受限, 片晶在垂直于纤维的长度方向生长而形成横晶. 如果这些取向的链段很快发生松弛, 纤维表面则不容易形成大量的晶核而不利于横晶的形成. 图 5 表明了剪切作用对横晶形成的重要作用, 即注水压力越大, 熔体受到的剪切作用越强, 更多的链段发生取向而容易形成横晶. 此外, 靠近水道处熔体冷却较快, 取向的链段不容易

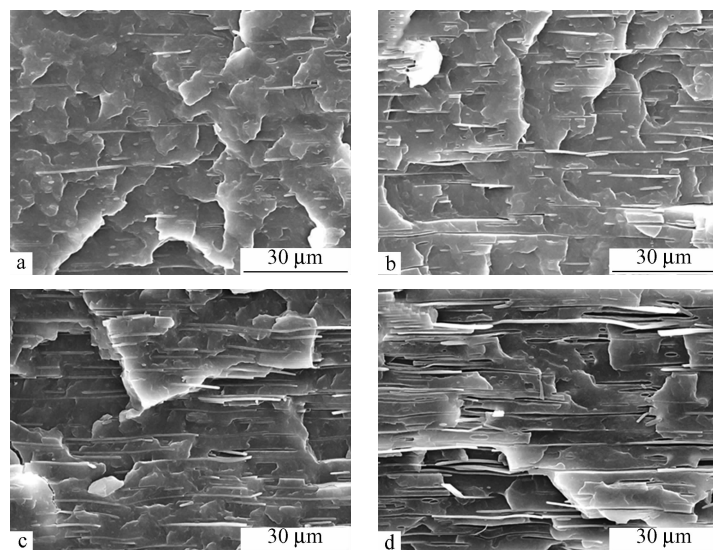


Fig. 7 SEM micrographs near the water channel in WAIM parts of PP/SAN blends with various weight ratios: (a) 98/2, (b) 96/4, (c) 94/6 and (d) 92/8

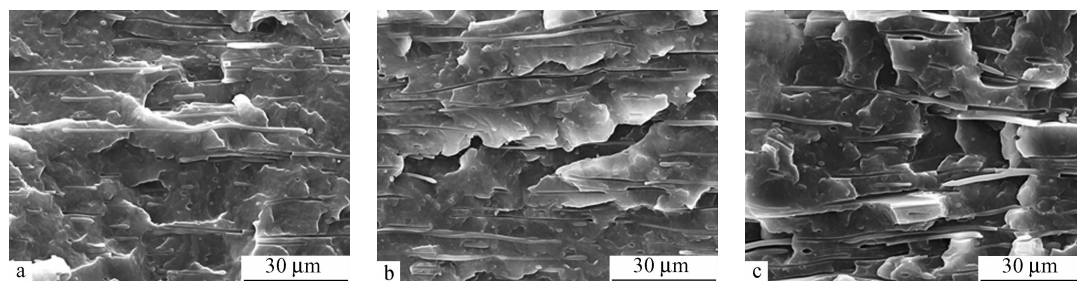


Fig. 8 SEM micrographs in the core region of WAIM parts of PP/SAN blends with various weight ratios: (a) 96/4, (b) 94/6 and (c) 92/8

发生松弛而被保留下来也是利于形成横晶的重要因素. 图 6 表明了松弛时间对形成横晶的重要性, 根据文献^[23]报道, 熔体温度越低, 取向的链段越容易被保留. 这些被保留下来的取向链段在随后的冷却过程中在纤维表面形成大量的晶核而诱导横晶的形成. 因此, WAIM PP/SAN 共混物制品中的横晶形成过程可以分为三步: (1) 在高压水穿透过程中, PP/SAN 共混物熔体受到强剪切作用, SAN 在 PP 基体中原位成纤, 同时 PP 基体的分子链段发生取向; (2) 在高压水的冷却作用下, 取向的 PP 分子链段被保留下来而在 SAN 纤维表面形成大量的晶核引发晶体生长; (3) 由于空间受限, 片晶只能垂直于纤维的长度方向生长, 最终形成横晶.

3 结论

在 WAIM 过程中, 高压水穿透作用所引起的强剪切和快速冷却可诱导 SAN 在 PP 基体中原位成纤, 并同时诱导 PP 在 SAN 纤维表面形成大量的晶核而最终形成横晶. 通过研究工艺参数对 WAIM 96/4 PP/SAN 共混物制品结晶形态的影响, 发现提高注水压力, 熔体受到的剪切作用增强, 所形成横晶的含量有所增加; 降低熔体温度, PP 基体的松弛时间延长, 取向链段被保留而在 SAN 纤维表面形成大量的晶核, 所形成横晶的含量大幅增加. 当 SAN 含量较低 (2 wt%) 时, 制品中没有横晶形成.

REFERENCES

- 1 Michaeli W, Brunswick A, Gruber M. *Kunststoffe Plast Europe*, 1999, 89(4): 20 ~ 21
- 2 Michaeli W, Brunswick A, Kujat C. *Kunststoffe Plast Europe*, 2000, 90(8): 25 ~ 28
- 3 Knights M. *Plast Technol*, 2002, 48(4): 42 ~ 47; 62 ~ 63
- 4 Huang H X, Deng Z W. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108(1): 228 ~ 235
- 5 Liu S J. *Int Polym Proc*, 2009, 24(4): 315 ~ 325
- 6 Yang Bin(杨斌), Yang Wei(杨伟), Yang Mingbo(杨鸣波), Huang Li(黄莉), Zheng Guoqiang(郑国强), Li Qian(李倩), Shen Changyu(申长雨). *Chin Polym Bull(高分子通报)*, 2008, (11): 1 ~ 11
- 7 Huang H X, Zhou R H. *Polym Test*, 2010, 29(2): 235 ~ 244
- 8 Lin K Y, Liu S J. *Macromol Mater Eng*, 2010, 295(4): 342 ~ 350
- 9 Wang B, Huang H X, Lu H Y. *J Macromol Sci: Part B*, 2011, 50(8): 1615 ~ 1624
- 10 Liu X H, Zheng G Q, Dai K, Jia Z H, Li S W, Liu C T, Chen J B, Shen C Y, Li Q. *J Mater Sci*, 2011, 46(24): 7830 ~ 7838
- 11 Wang B, Huang H X. *Polym Eng Sci*, 2012, 52(1): 117 ~ 124
- 12 Huang H X, Wang B, Zhou W W. *Compos Part B*, 2012, 43(3): 972 ~ 977
- 13 Yuan Yi(袁毅), Zhang Xianming(张贤明), Cui Shuang(崔爽), Shen Kaizhi(申开智). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 2012, (2): 194 ~ 198
- 14 Thomason J L, van Rooyen A A. *J Mater Sci*, 1992, 27(1): 897 ~ 907
- 15 Wang C, Liu F H, Huang W H. *Polymer*, 2011, 52(5): 1326 ~ 1336
- 16 Fakirov S, Kamo H, Evstatiev M, Friedrich K. *J Macromol Sci: Part B*, 2004, 43(4): 775 ~ 789
- 17 Wang C, Liu C R. *Polymer*, 1999, 40(2): 289 ~ 298
- 18 Thomason J L, Van Rooyen A A. *J Mater Sci*, 1992, 27(4): 889 ~ 896
- 19 Azzurri F, Alfonso G C. *Macromolecules*, 2008, 41(4): 1377 ~ 1383
- 20 Li Z M, Li L B, Shen K Z, Yang W, Huang R, Yang M B. *Macromol Rapid Comm*, 2004, 25(4): 553 ~ 558
- 21 Gao J, Fu X T, Ding M M, Fu Q. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(4): 647 ~ 656
- 22 Wang C, Liu C R. *Polymer*, 1998, 36(8): 1361 ~ 1370
- 23 Su R, Wang K, Zhang Q, Chen F, Fu Q. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(2): 249 ~ 255

FORMATION MECHANISM OF TRANSCRYSTALS IN PP/SAN BLENDS PREPARED VIA WATER-ASSISTED INJECTION MOLDING

Bin Wang, Han-xiong Huang, Zhi-yong Wang

(Center for Polymer Processing Equipment and Intellectualization, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Polypropylene/acrylonitrile-styrene copolymer (PP/SAN, 98/2, 96/4, 94/6 and 92/8) blend parts were molded *via* water-assisted injection molding (WAIM) at different water pressures and melt temperatures. The crystal and phase morphologies of the WAIM PP/SAN blend parts were studied by means of polarized optical microscopy (POM) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the high shear stress and cooling rate occurring during the high-pressure water penetration in the WAIM process could cause the *in situ* fibrillation of the SAN droplet, followed by the formation of transcrystalline structures at the interface of PP matrix and SAN fiber. For the WAIM 96/4 PP/SAN blend part, increasing the water pressure and lowering the melt temperature were found to be favorable for the formation of transcrystalline structures through increasing the shear stress and relaxation time of PP matrix, respectively. Moreover, it was found that no transcrystalline structures could form at a low SAN content, *e. g.*, 2 wt%.

Keywords Water-assisted injection molding, Polypropylene, Acrylonitrile-styrene copolymer, Transcrystallization