

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.10.011

顺序共注射成型工艺参数对 iPP 制品柱晶生成的影响^{*}

陈金涛¹, 马鑫萍¹, 李海梅^{1,2}

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 四川大学高分子材料国家重点实验室, 成都 610065)

摘要: 采用偏光显微镜观察共注射成型制备的等规聚丙烯夹芯制品不同位置处的微观形貌, 特别是不同成型工艺条件下复杂温度场和剪切场形成的柱状晶体结构。研究了芯层注射速度、芯层注射温度和延迟时间对选定位置(迟滞线位置处, 芯层熔体流动前沿处)柱晶生成数量的影响。结果表明, 芯层注射温度为 190℃ 和延迟时间为 5 s 有利于柱晶的生成, 芯层注射速度为 20 mm/s 时, 迟滞线位置处柱晶的数量最多, 而芯层熔体流动前沿位置处柱晶数量最少。

关键词: 等规聚丙烯; 顺序共注射成型; 柱晶; 延迟时间

中图分类号: TQ325.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)10-0047-04

Effects of Processing Parameters on Cylindrite Formation in Isotactic Polypropylene Parts Made by Sequential Co-injection Molding

Chen Jintao¹, Ma Xinping¹, Li Haimei^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Polarized light microscope (PLM) was used to observe the morphology of isotactic polypropylene sandwich parts in different position which were made by sequential co-injection molding, particularly, the cylindritic structures which were caused by the complex temperature field and shear field from different processing parameters. The effects of injection speed of core material, temperature of core material and delay time on cylindritic structures were investigated simultaneously. The results show that core melt temperature 190℃ and delay time 5 s are conducive to form cylindritic structures, when the core injection speed is 20 mm/s, the number of cylindrulites in delay line position is maximum while in the core melt flow front position is minimum.

Keywords: isotactic polypropylene; sequential co-injection molding; cylindrite; delay time

聚丙烯(PP)的多个晶型中,柱晶结构 β 晶是热动力学亚稳晶型,能够显著提高材料的韧性,引起了广泛的研究^[1-3]。共注射成型制件可充分发挥不同材料的优点,应用日益广泛。在夹芯共注射成型制品中,柱晶的产生是因为二次熔体流动产生了一个复杂的热机械场,尤其是强的剪切应力场^[4-5]。剪切诱导结晶是目前高分子材料的研究热点之一^[6-8]。目前的研究成果认为:柱晶的生成首先是剪切诱导形成排核,且排核能够保留,然后折叠链晶片在垂直于排核的方向上生长,是剪切场和温度场共同作用的结果。

目前对于共注射成型的研究,主要集中在成型条件、材料组合对熔体穿透深度、材料分布和力学性能的影响等方面^[3,9-10],而对于共注射成型制品的微观结构研究较少,特别是关于共注射成型结晶条件、柱晶出现的位置等方面的研究更少。笔者用偏光显

微镜(PLM)研究了顺序共注射成型工艺中芯层工艺参数变化对等规PP(iPP)夹芯制品微观形貌的影响,特别是芯层熔体流动前沿、迟滞线处厚度方向的结晶形态,初步量化了柱晶的具体位置,便于进一步量化研究柱晶的形成条件,更好地控制夹芯制品成型过程中的结晶形态与制品性能。

1 实验部分

1.1 原材料

iPP:T30S,熔体流动速率(MFR)为 2.6 g/10 min (190℃, 2.16 kg),重均分子量为 10.6×10^4 ,兰州石化公司。

^{*} 国家自然科学基金项目(10972201, 11372285),工业装备结构分析国家重点实验室项目(GZ1203),聚合物成型加工工程教育部重点实验室项目(2012004)

联系人:李海梅,教授,博士,研究方向为高分子材料成型加工

收稿日期:2014-07-22

1.2 仪器及设备

双螺杆双料斗注塑机:JSW-110H-60H型,有a, b两个独立的且相互夹角为 20° 的注射系统,用于生产夹芯制品,日本日钢注塑机公司;

切片机:RM2235型,德国徕卡公司;

PLM:BX61型,日本Olympus公司。

1.3 实验过程

(1) 共注射成型试样的制备。

采用顺序共注射成型工艺制备的制件形状如图1所示。制件尺寸为 $98\text{ mm} \times 49\text{ mm} \times 4\text{ mm}$,侧浇口尺寸为 $10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 。图1中注射系统a对应一锥形的直主流道,用于形成夹芯制品的壳层,注射系统b对应另一个有 20° 夹角的主流道,用于形成夹芯制品的芯层。注射系统b比注射系统a晚充模的时间称为延迟时间。本实验仅改变成型芯层的注射系统b,即芯层熔体注射速度 V_{core} (10, 20, 30 mm/s)、芯层熔体注射温度 T_{core} (190, 210, 230 $^\circ\text{C}$)和延迟时间 t_d (1, 5 s),成型壳层注射系统a的注射温度设定为 190°C ,注塑压力均为70 MPa,模具温度为 30°C 。为便于区分观测,芯层材料中加入质量分数1%的色母粒(经DSC分析比对,色母粒使iPP的结晶度从62.58%降低到61.72%,对结晶的影响忽略)。

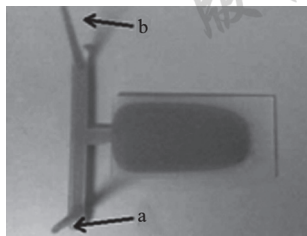
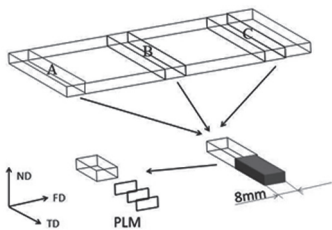


图1 顺序共注射成型制备的iPP制件

(2) PLM观察试样。

试样切片制备方法如图2所示。分别在共注射成型夹芯制品的近浇口附近A、迟滞线(即壳层熔体在延迟时间内所能到达的位置)处B、芯层熔体



FD—流动方向; TD—截面方向; ND—厚度方向

图2 偏光显微镜切片制备方法图

前沿C处,沿熔体流动方向FD取出 $8\text{ mm} \times 49\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的试样块。在试样块中间位置处切开取一半,用切片机沿水平方向切下 $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚的试样,将试样用盖玻片固定在载玻片上,以便使用PLM观察。

2 结果与讨论

2.1 对近浇口位置A处柱晶形貌的影响

在实验选定的工艺参数范围内,通过PLM观察,发现A处皮层为小尺寸球晶,芯层为大尺寸球晶,没有柱晶结构出现。这是由于近浇口位置处,虽然剪切应力较高,能够使分子链延伸形成局部有序结构,但有高温塑料熔体流过,使该处一直保持较高的温度,分子链松弛时间长,使局部有序结构被破坏,不能够形成诱导柱晶生成的排核,所以该位置处无柱晶结构出现。

2.2 对迟滞线位置B处柱晶形貌的影响

(1) 芯层熔体注射速度 V_{core} 。

表1是通过测量得到的不同层熔体注射速度 V_{core} 下,夹芯制品的壳层厚度和柱晶出现的位置,对应的工艺参数为 $t_d=1\text{ s}$, $T_{\text{core}}=190^\circ\text{C}$ 。从表1可知,当 $V_{\text{core}}=10\text{ mm/s}$ 时,只有壳层出现了柱晶;当 $V_{\text{core}}=20\text{ mm/s}$ 时,壳层和芯层都出现了柱晶;而 $V_{\text{core}}=30\text{ mm/s}$ 时则无柱晶结构出现。

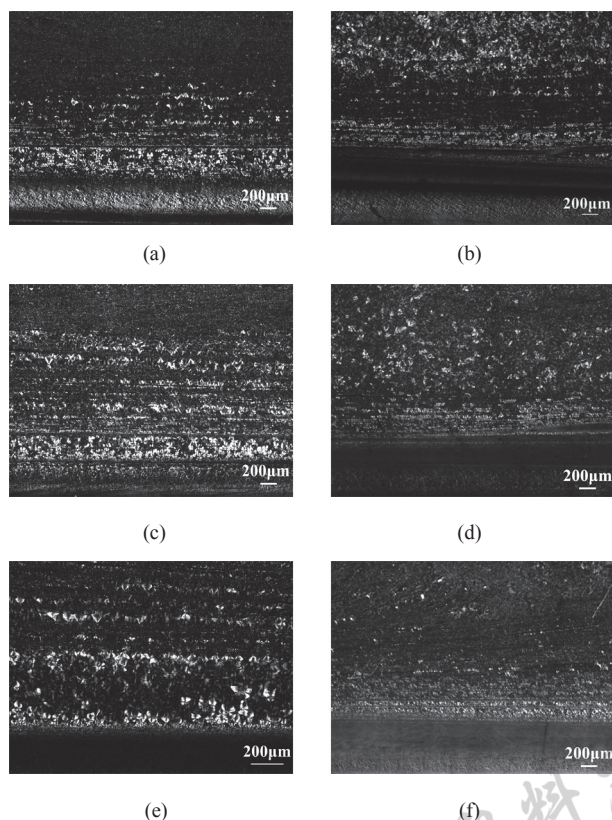
表1 皮层厚度和柱晶出现位置

项目	$V_{\text{core}}/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$		
	10	20	30
皮层厚度/ μm	710	570	620
柱晶出现位置/ μm	662	556, 973	

图3是迟滞线处 $T_{\text{core}}=190^\circ\text{C}$ 时,不同芯层熔体注射速度 V_{core} 和延迟时间 t_d 下的PLM照片。通过比较图3a, 3c和3e可以发现,随注射速度的增加,柱晶生成量先增大后减小(图3e中无柱晶)。在注射速度为 20 mm/s 时,柱晶的数量最多。随着注射速度的增大,芯层熔体对壳层熔体施加的剪切力增大,能够形成较多的局部有序结构,从而生成柱晶的排核,晶片垂直于排核生长形成柱晶。但注射速度过大时,剪切作用过强,产生热量较多,使因剪切增强产生的排核长时间处于较高温度下,分子链松弛较长时间,使柱晶的先导排核发生破坏,进而不能诱导产生柱晶。

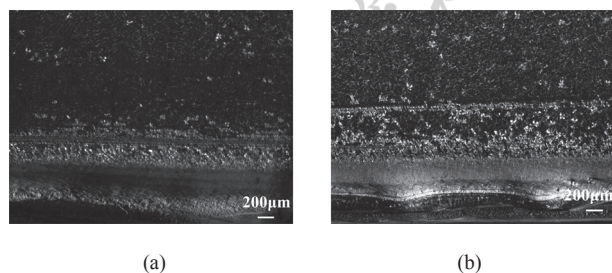
(2) 芯层熔体注射温度 T_{core} 。

图4是 $t_d=5\text{ s}$, $V_{\text{core}}=10\text{ mm/s}$ 时,不同芯层熔体注射温度下的PLM照片。结合图3b可知,不同芯层注射温度下都有柱晶结构生成,且随着芯层熔



a— $t_d=1$ s, $V_{core}=10$ mm/s; b— $t_d=5$ s, $V_{core}=10$ mm/s;
c— $t_d=1$ s, $V_{core}=20$ mm/s; d— $t_d=5$ s, $V_{core}=20$ mm/s;
e— $t_d=1$ s, $V_{core}=30$ mm/s; f— $t_d=5$ s, $V_{core}=30$ mm/s

图3 不同 V_{core} 和 t_d 下迟滞线位置 B 处的 PLM 照片



a—210°C; b—230°C

图4 不同芯层熔体注射温度下迟滞线位置 B 处 PLM 照片

体注射温度的升高,柱晶生成数量逐渐降低。这是因为芯层熔体温度的升高,会带来更多的热量,使剪切诱导形成的柱晶先导排核在高温下的松弛时间增加,柱晶数量逐渐减少。

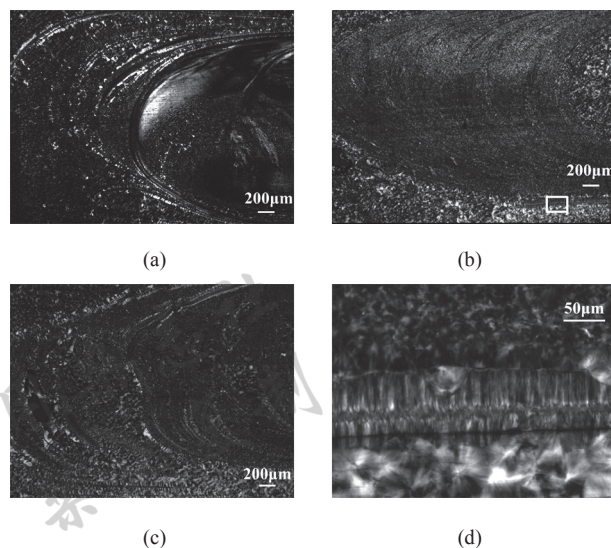
(3) 延迟时间 t_d

从图 3e 和图 3f 可知,延迟时间的增加有助于柱晶结构的形成。这可能是由于壳层材料射入型腔后,温度降低,黏度增加,而其后芯层熔体注入型腔时,芯壳层熔体速度差增大,剪切作用增强,有助于形成柱晶的先导排核。此外,芯壳层熔体的温度梯度因为延迟时间的增加可能较高,有利于柱晶生成。

2.3 对芯层前沿位置 C 处柱晶形貌的影响

(1) 芯层熔体注射速度 V_{core}

图 5 是 $t_d=5$ s, $T_{core}=190^\circ\text{C}$ 时,不同芯层熔体注射速度下流动前沿 C 处的 PLM 照片。从图 5 可知,随芯层熔体注射速度增大,生成的柱晶数量先减小后增加。这是由于壳层对芯层的阻力使芯层流动前沿的形态较为复杂,使得芯层熔体的温度场和剪切场更为复杂,因此该位置处呈现的微观形貌较复杂。

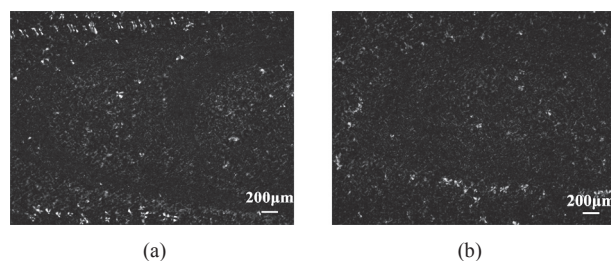


a—10 mm/s; b—20 mm/s; c—30 mm/s; d—b 中矩形处放大图

图5 不同芯层注射速度下熔体流动前沿位置 C 处的 PLM 照片

(2) 芯层熔体注射温度 T_{core}

图 6 是 $t_d=5$ s, $V_{core}=10$ mm/s 时,不同芯层注射温度下的 PLM 照片。结合图 5a 可知,随着芯层注射温度的增加,柱晶结构逐渐消失。在 190°C 时有较多柱晶结构存在; 210°C 时,有类似的柱晶结构出现,其结构中柱状晶体非常稀疏,排列在一条纤维核上,说明有柱晶的排核生成,但是晶体生长不完整; 230°C 时,没有柱晶结构生成。随着芯层熔体温度的增加,芯层熔体带来的热量增加,使因剪切作用形成的先导排核因分子链松弛时间增加而逐渐被破坏,柱晶数量随之减小。



a—210°C; b—230°C

图6 不同芯层熔体注射温度下熔体流动前沿位置 C 处 PLM 照片

(3) 延迟时间 t_d 。

通过大量偏光试样观察,发现在延迟时间为1 s时,芯层熔体流动前沿位置处没有柱晶结构;延迟为5 s时,出现柱晶结构,如图6所示。随着延迟时间的增加,壳层熔体在型腔中停留时间增长,壳层熔体温度下降较多,壳层熔体的黏度增大,芯层熔体前沿的相对推进速度增加,对壳层熔体施加的剪切力增加。同时,由于壳层熔体温度较低,芯层熔体温度梯度增加,有助于柱晶结构的形成。下一步研究可结合数值模拟技术,计算相应位置处的温度、熔体速度。

3 结论

在实验室选定的工艺参数范围内,近浇口附近没有发现柱晶。芯层熔体注射速度的增加,对迟滞线处与芯层熔体前沿处柱晶的影响不同。迟滞线处柱晶生成数量先增多后减少,且注射速度为20 mm/s时,芯壳层均出现柱晶;芯层熔体前沿处柱晶数量则是先减少后增多。随着芯层熔体注射温度(熔体温度)的增加,迟滞线处和芯层熔体前沿处的柱晶的数量均减小。适当增加延迟时间,有助于迟滞线处和芯层熔体前沿处柱晶的生成。

参考文献

- [1] Varga J. Review supermolecular structure of isotactic polypropylene[J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(10): 2557-2579.
- [2] Varga J, Karger-Kocsis J. Rules of supermolecular structure formation in sheared isotactic polypropylene melts[J]. Journal of Polymer Science, B: Polymer Physics Edition, 1996, 34(4): 657-670.
- [3] Karacs G. Internal structure of co-injection molded PP / PP specimen[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2002, 41(4-6): 1279-1289.
- [4] Wang G L, Zhou Y G, Wang S J, et al. Cylindritic structures of isotactic polypropylene molded by sequential co-injection molding[J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(8): 212.
- [5] Peterlin A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene[J]. Journal of Materials Science, 1971, 6(6): 490-508.
- [6] Somani R H, Haiao B S, Nogales A. Structure development during shear flow-induced crystallization of i-PP: In-situ small-angle X-ray scattering study[J]. Macromolecules, 2000, 33(25): 9385-9394.
- [7] Somani R H, Haiao B S, Nogales A. Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP in situ wide-angle X-ray diffraction study[J]. Macromolecules, 2001, 34(17): 5902-5909.
- [8] Liu Qi, Sun Xiaoli, Li Huihui, et al. Orientation-induced crystallization of isotactic polypropylene[J]. Polymer, 2013, 54(17): 4404-4421.
- [9] Messaoud D A, Sanchagrin B, Derdouri A. Study on mechanical properties and material distribution of sandwich plaques molded by co - injection[J]. Polymer Composites, 2005, 26(3): 265-275.
- [10] Nagaoka T, Ishiaku U, Tomari T, et al. Effect of molding parameters on the properties of PP / PP sandwich injection moldings[J]. Polymer Testing, 2005, 24(8): 1062-1070.

壳聚糖聚酯材料或成为医学界新宠

科学家们最近制造了一种自然蟹壳材料与人造材料混合的物质,可以用于修复断裂的神经。

在服装行业中,将聚酯和棉花之类的柔软自然纤维混合能够使制品在保持良好透气性的同时又不易起皱。而在最近的一项研究中,科学家们则将蟹壳物质和工业聚酯编制在一起制造混合纤维。

据研究的作者,材料科学与工程学方面的专家 Zhang Miqin 介绍,神经导引管的制造有着很严格的要求。它必须具有生物相容性、能在溶液中保持结构稳定,另外需要能有效维持形状同时还要保持柔韧度,满足这些条件的引导管才能被缝合到神经上。

虽然制造神经引导管非常困难,但不意味着不能实现。现代医学使用从动物细胞中提取的结构蛋白质——胶原质来制造细小的管道和通路,用于支撑神经进行修复。不过胶原质较为昂贵,还有可能引起不利的免疫反应和排斥现象。

所以科学家们将目光投向了蟹壳。壳聚糖是一种存在于甲壳类生物壳中的物质,非常容易取得,也很廉价。另外

不像在实验室中制造的胶原质,壳聚糖具有生物相容性,不会触发免疫反应。

在 Zhang Miqin 的研究中,科学家们将壳聚糖与聚己酸内酯进行了融合,后者是一种常用于手术缝合的强健、柔韧并且具有生物相容性的聚酯纤维。两者结合在一起后产生了一种纳米级别的新型材料,它与人体细胞周围那些起着连接作用的天然组织非常相似。

有趣的是,虽然壳聚糖来自一种水生动物体内,但它在水中会吸水膨胀,所以处于潮湿环境中时这种物质会变得脆弱,这一点与胶原质相同。研究详细介绍了将聚酯纤维引入之后壳聚糖是如何克服这个问题的,不过据称这个混合比例非常严格。

在完善了混合过程之后,研究人员将壳聚糖-聚酯纤维和另一种生物材料——聚乳酸-乙醇酸共聚物以及一种商业上常见的胶原质引导管进行了对比,发现壳聚糖-聚酯纤维材料的表现由于其他材料,在目前来看是最稳定的。不过在这种材料正式投产以前依然有许多测试需要进行。

(环聚网)