

注射成型动态剪切力场中的串晶和串晶互锁结构^{*}

王 静 李又兵 申开智

(四川大学高分子科学与工程学院高分子材料国家重点实验室,成都 610065)

摘要 介绍在注射成型动态剪切力场中的串晶和串晶互锁结构的结构特征、性能特点、形成过程,以及相应的成型工艺条件和性能改进。通过自增强注射成型技术获得的串晶和串晶互锁结构能赋予材料优越的力学性能,为通用塑料工程化开辟了一条新途径。

关键词 动态剪切力场 串晶 串晶互锁 注射成型工艺

串晶和串晶互锁结构在高分子材料自增强技术中扮演着重要的角色。大量文献指出,自增强工艺中制品力学性能提高的一个重要原因是材料内部形成了串晶和串晶互锁结构^[1~11]。但有关串晶和串晶互锁结构的专题报道尚不多见,所以笔者尝试对注射成型时动态剪切力场中形成的串晶和串晶互锁结构作一简要介绍。

1 结构描述

串晶是指溶液或熔体在应力作用下产生的如羊肉串状的特殊晶体,它由少量的沿剪切方向取向的伸直链晶体和大量的横向附生的片晶构成。伸直链晶体的直径为10~15 nm,片晶呈圆盘状垂直于伸直链晶轴,其直径小于等于1 μm而厚度约10 nm^[2]。当片晶充分生长,以至于相邻的片晶相互咬合、致密嵌接时,会形成串晶互锁结构。一般说来,串晶互锁结构有三种类型^[12]:一是两相邻片晶相互错过,不改变方向地独立生长;二是两片晶相互碰撞而停止生长;三是两片晶轻微扭转方向以避免碰撞后继续独立生长。串晶和串晶互锁结构的结构示意图^[9]见图1。

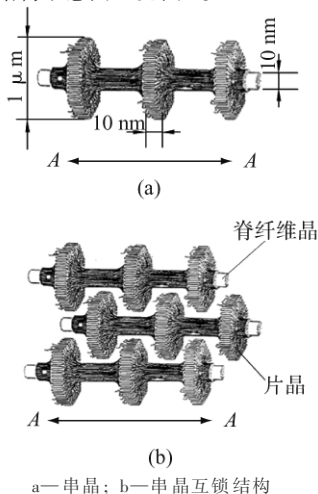


图1 串晶及串晶互锁结构示意图(A为剪切力场方向)

2 性能特征

串晶的晶轴为伸直链大分子的单晶晶须,它们使晶轴方向的刚度和强度接近于分子链的理论力学强度^[2]而成为材料自身的增强相,从而大大提高了材料的力学性能。实验表明,串晶结构使材料沿应力方向的拉伸强度、拉伸弹性模

量^[1~7]、冲击强度^[8]和耐磨性^[9]均有很大程度的提高。例如,采用动态剪切注射成型高密度聚乙烯(HDPE)试样的拉伸弹性模量和拉伸强度分别从常规试样的1 GPa、23 MPa提高到5 GPa、93 MPa^[3];PP的拉伸弹性模量和拉伸强度分别由1.4 GPa、32 MPa提高到3.0 GPa、57.8 MPa^[4]。通过对自增强试样进行结构表征发现,试样力学性能提高的主要原因是塑料熔体在剪切力场下形成了串晶结构^[5,8]。益小苏等^[10,11]研究了注射成型工艺与自增强效果的关系,并对自增强试样的微观结构和断裂机理进行了分析研究,指出串晶结构使断裂活化能改变,从而提高了试样的抗断裂能力。但是由于横向附生结晶的片晶主要是由低分子量链段以折叠链的方式组成,分子间以较弱的范德华力连接,故往往会降低横向串晶的力学性能。因此,由串晶形态构成的试样呈明显的各向异性。例如用方片模具制得的HDPE单向自增强试样的纵向冲击强度为横向冲击强度的2.4~7倍,横向冲击强度比普通HDPE试样的冲击强度下降了一半以上^[6]。

在适当的成型工艺条件下,片晶不断长大,使一束平行串晶中的片晶之间相互嵌接,形成一个牢固整体,即串晶互锁结构。由于片晶是由一部分分子链从晶轴侧面发散进周围暂时还呈松弛状态的非晶区域,并以晶轴表面为晶种,附生结晶而成,因此,晶轴与片晶实质上为一整体,具有牢固的界面结合。片晶间的相互咬合使串晶与串晶之间也构成一个整体,单个串晶很难以晶轴为中心被扭旋。片晶之间的非晶区也并非无规则排列,而是处于一定的张力作用之下^[10],其中存在的大量连接分子使非晶区的变形能力被晶界分子及串晶结构强烈地限制住了,因而晶区与非晶区产生自锁,不存在较薄弱的滑移变形面。由于以上的平行串晶结构特点,除使材料沿晶轴方向(应力方向)的拉伸强度和拉伸弹性模量得到较大的提高外,在与晶轴垂直方向的力学性能也得到提高,从而实现了双向自增强。实验表明,双向自增强HDPE试样的纵横向拉伸强度比相同工艺条件成型的静态HDPE试样均提高了44%,硬度提高了1倍左右;双向自增强等规PP试样的纵横向拉伸强度比常规注射试样分别提高

^{*} 教育部博士学科点专项资金资助项目(2000061021)

收稿日期:2003-09-06

了 70% 和 40%^[6]。刻蚀后的 SEM 照片显示出双向自增强试样中有相互咬合的串晶结构, 从而揭示了双向自增强的微观机理——串晶互锁结构^[6,7]。

3 形成过程

实验表明, 在注射成型过程中施加动态剪切力场会使制品在靠近模腔的剪切层^[8]产生大量的串晶或串晶互锁结构。

注射成型初期, 在剪切力作用下, 聚合物分子链段发生预取向, 使其熔点升高, 过冷度增大, 临界晶核的尺寸减小, 在模腔剪切层(因此处过冷度最大)沿剪切力方向会发生瞬间诱导结晶, 形成大量针状晶体^[13], 一部分分子量较高、松弛时间较长的针状晶体比较稳定, 这些晶体首尾相连而形成沿剪切力场方向排列的长脊纤维晶, 即伸直链晶体。随后, 当有相当多的伸直链晶体可提供足够的成核场所时, 由于剪切生热、过冷度减小及剪切的间隙, 使部分低分子量链段因热运动发生松弛而凸起在伸直链晶体侧面, 在负的温度梯度(从模腔中部到模壁温度依次下降)下, 因界面不稳定^[14], 这些凸起的链段附着在伸直链晶体表面以表面能较小的折叠链的形式附生二次结晶。最后在伸直链晶体的整个圆周, 折叠链连成一体成为圆盘状, 从而形成片晶, 这样就形成了完整的串晶。

随着不断的剪切生热, 过冷度减小, 晶核的生成速率减慢, 此时进入晶体的生长阶段, 即伸直链晶体增长、片晶的厚度增大。由于串晶中的伸直链晶体由高分子量组分构成, 链段粘度大, 活动能力差, 增长的过程比较缓慢。低分子量组分的片晶在一定的温度范围和松弛时间内能够快速地增长、增厚。当成型后期, 熔体在剪切力场中被冷却时, 片晶厚度将随结晶温度的降低而减小。于是, 单个片晶呈中心厚、四周薄的圆盘形, 相邻串晶中的片晶极易相互咬合, 形成串晶互锁结构^[6,7]。

上述的串晶互锁的第三种方式说明片晶的生长受其邻近片晶的影响。有 4 种可能性造成片晶改变方向^[12]: ①片晶在生长过程中既有分子链解缠又有其缠结的过程, 如果片晶前端正好是缠结的分子链段, 将阻碍其生长, 这时片晶将改变方向朝阻力最小的路径生长; ②结晶过程中晶相会发生体积减小而“吸入”高分子链, 造成轻度取向, 在两个邻近区间的分子链段都会靠近它们以保持稳定, 这样取向区相互偏斜使片晶随之倾斜; ③片晶前端的亚稳定相的相互作用使结晶继续进行; ④在生长的晶体前端因受不成熟的晶核的积累或杂质的影响阻碍两相邻片晶连接。

4 成型工艺条件

在动态剪切力场中形成串晶和串晶互锁结构的条件是:

(1) 足够的剪切力场和剪切时间以造成大分子的伸展和流动诱导成核;

(2) 必要的松弛时间以利于低分子量链段发生解取向而产生足够的片晶;

(3) 一定的持续增大的过冷度可以加快晶核的产生和晶体的生长, 提高制品的结晶度;

(4) 适度的温度范围可加快结晶进程。

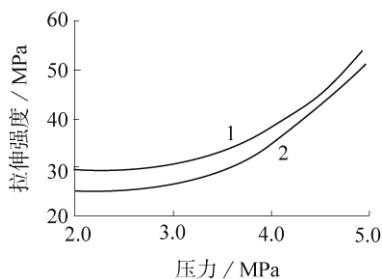
这些条件除采用特殊的剪切成型装置外, 还需通过调节保压压力(可调节剪切速率)、保压周期(可调节松弛时间)、熔料温度和模具温度等工艺参数才能得以实现。在具体的成型过程中, 上述工艺参数都是相互影响的, 应根据不同的材料、制品的不同形状进行恰当选择, 从而制得预先设想的具有串晶和串晶互锁结构的试样。

由上述的性能特征可知, 剪切力场下的注射成型加工中, 纵(应力方向)、横(垂直于应力方向)两向拉伸性能差异大的单向自增强试样内部多形成串晶结构, 拉伸性能差异小的双向自增强试样内部多形成串晶互锁结构。

笔者以方片模具为对象, 通过 HDPE 自增强试样纵向、横向拉伸性能的差异所对应的不同晶体的结构来简要介绍工艺参数对串晶和串晶互锁结构的影响。有关聚合物材料参数、模具结构及成型工艺参数见参考文献[15]。

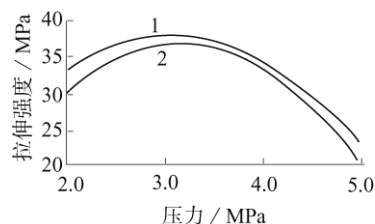
4.1 保压压力对拉伸强度的影响

图 2、图 3 分别示出制品流动方向和垂直方向的拉伸强度-压力关系曲线。由图 2 可以看出, 制品流动方向的拉伸强度对输出压力有明显的依赖性。这是因为随着压力的提高, 制品中的剪切作用增强, 使结晶更易进行, 从而沿应力方向生成了大量的脊纤维晶, 使流动方向上的拉伸强度得到很大的提高。从图 3 可以发现, 随着压力的增加, 制品在垂直流动方向的拉伸强度先上升, 达到某一临界值后再降低。这是由于在压力较低时, 压力的提高会使熔料流动加快, 剪切速度增加。在同样的保压周期下, 熔料停止流动的时间延长, 链段松弛时间加长, 片晶生长更加充分, 从而生成片晶互锁结构, 使横向拉伸力学性能提高; 而压力过高, 剪切速率过大, 生成脊纤维晶晶核的数目过多, 反而抑制片晶的生长, 试



1—保压周期 5 s; 2—保压周期 8 s

图 2 流动方向的拉伸强度 - 压力关系曲线
(料温 140℃, 模温 60℃)



1—保压周期 5 s; 2—保压周期 8 s

图 3 垂直流动方向的拉伸强度 - 压力关系曲线
(料温 140℃, 模温 60℃)

样在流动方向纤化,此时主要生成串晶结构,故横向力学性能反而降低。由此可见,压力提高有利于生成串晶结构,在适当的压力范围内可以生成串晶互锁结构。

4.2 模具温度对拉伸强度的影响

图4和图5分别示出不同模具温度对动态保压试样纵向、横向拉伸强度的影响。图4、图5表明,其影响类似于保压压力。这是由于模具温度较高时,每次的冻结层较薄,从而增加了试样的分子链取向,有利于形成串晶乃至串晶互锁结构。模具温度太高,剪切过于明显同样会造成试样在流动方向的纤化,串晶互锁结构不易形成,使试样纵向、横向的性能差距加大。

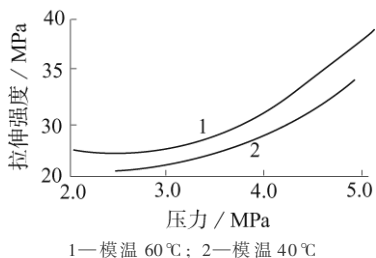


图4 流动方向的拉伸强度-压力关系曲线
(料温 140℃, 保压周期 5 s)

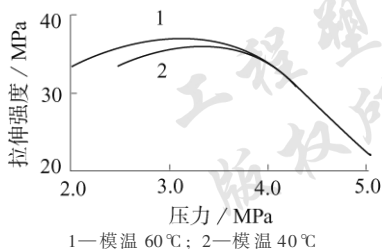


图5 垂直流动方向的拉伸强度-压力关系曲线
(料温 140℃, 保压周期 5 s)

4.3 保压周期和料温对拉伸强度的影响

图6和图7分别示出保压周期及料温对试样性能的影响。从图6、图7可以看出,料温高的试样沿流动方向的拉伸强度明显高于料温低的试样,这是由于料温高,分子链活动能力强,更易在剪切力作用下取向,生成串晶结构。在横向上,料温高的试样的拉伸性能受保压振动周期的影响非常明显。料温高,分子链热运动大大增强,此时,如果保压周期太短,每次剪切诱导取向的分子还未完全冻结固定就被反方向的推拉所打乱,原来有序排列又变得紊乱,试样内部的取向度和结晶度反而下降,导致试样力学性能的降低;而周期太长,从开始保压到冻结为止的推拉次数少,剪切效果差,且分子链的热运动使取向不易保留;只有恰当的保压周期才能使聚合物在分子链流动理想的情况下,通过剪切,迅速产生取向结晶,并在充足的松弛时间内使片晶充分生长而产生串晶互锁结构,使材料纵横向的性能都得以提高。料温较低时,分子链热运动减小,在一定的范围内较易保留取向,则材料横向性能受保压周期的影响相对较小。

综上所述,注射成型时保压周期较短而模具温度、料温

及保压压力较高时,熔料粘度降低,剪切速率上升,使试样内部沿流动方向的脊纤维晶核增多,长度增加,片晶宽度下降,易于形成串晶结构,实现制品的单向自增强。反之,适当延长保压周期,并适当降低其余参数,有利于片晶结构的完善化,形成串晶互锁结构,实现制品的双向自增强。

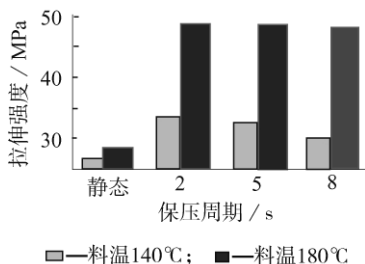


图6 流动方向的拉伸强度-保压周期关系图
(压力 4 MPa, 模温 40℃)

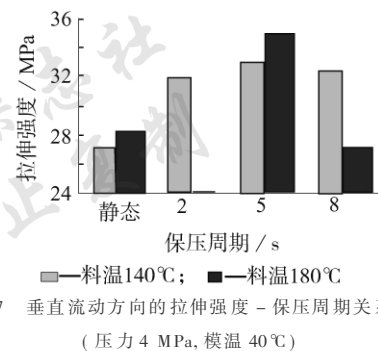


图7 垂直流动方向的拉伸强度-保压周期关系图
(压力 4 MPa, 模温 40℃)

5 性能改进

在动态剪切力场下制得的含串晶和串晶互锁结构的注塑制品,其多项力学性能都比普通注塑制品相应的力学性能大为提高,但是制品脆性增大,横向冲击韧性降低^[6],这一缺点制约了此种注塑制品的推广应用。

针对这一情况,提出一些改进措施,如选择适当的聚合物进行共混,使其在动态剪切力场下注射成型中发生相分离,从而有效吸收冲击能量,达到增韧的目的。共混体系拉伸性能的提高主要取决于试样中的串晶数量和大分子链的定向程度,而冲击性能的提高则主要取决于两组分微观的相分离程度,由此看来,采用适当的聚合物共混并使其在动态剪切力场下注塑可制得高强超韧的聚合物材料。

对采用剪切注射法制得的 HDPE/PP 共混物试样进行了研究,发现通过适当调整二者的比率可使一部分 PP 先期结晶成为晶核,并作为成核剂诱导 HDPE 附生于其上面而形成共晶。没有形成晶核的 PP 在 HDPE 的结晶过程中被排挤出来而出现晶区间的微相分离,正是这一结构使材料的冲击强度得到改善。如 HDPE/PP (80/20) 共混物剪切注射试样的冲击强度为 45.5 kJ/m²,比普通注射成型试样提高了 9.5 倍^[17]。

另外,还可在聚合物基体中加入柔性链聚合物。例如用 LDPE 对 HDPE 进行增韧改性,LDPE 与 HDPE 产生了共晶结构,促进材料内部形成“物理交联网络”。在外力作用下,网

络发生大变形,吸收外界能量,起到增韧作用。LDPE 在增韧 HDPE 的同时,也改善了 HDPE 的流动性,使结晶过程更完善,晶粒更加细化,串晶含量显著增加,使制品在保证冲击韧性的前提下获得不低于 HDPE 自增强的拉伸强度。

将聚合物的增韧与串晶和串晶互锁结构有机地结合,有可能形成最理想的增强增韧材料,这也是聚合物工业发展的方向。

参考文献

1 申开智,等.工程塑料应用,1995,23(1):12
2 Bevis M J, et al. Plast Rubb Proc Appl, 1995, 23(2): 71
3 Guan Qing, et al. J Appl Polym Sci, 1995, 55(13): 1797
4 官青,等.高分子学报,1996(3):378
5 官青.[博士论文].成都科技大学,1994.

6 姜朝东.[博士论文].四川大学,1998.
7 陈利明.[硕士论文].四川大学,1998.
8 Bevis M J, et al. J Polym Sci, 1997,35: 241,265
9 Zhang A Y, et al. J Materials Science, 2002, 37: 3189
10 益小苏.化工进展,1990(5):16
11 王惠民,等.合成树脂及塑料,1995,12(2):39
12 Hobbs J K, et al. Macromolecules, 2001, 34,5 508
13 Wenbing Hu, et al. Macromolecules, 2002(35):7172
14 陈敬中,等.现代晶体化学——理论与方法.北京:高等教育出版社,2001.
15 姜朝东.塑料工业,1998,26(1):81
16 张弓,等.高分子学报,1998(3):355
17 张弓,等.高分子学报,2000(3):306

SHISH-KEBAB AND INTERLOCKING SHISH-KEBAB IN THE DYNAMIC SHEARED FIELD OF THE INJECTION MOLDING

Wang Jing, Li Youbing, Shen Kaizhi

(Polymer Science and Engineering Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT The structural and mechanical properties, forming processes and the relationships between morphologies and processing parameters as well as the methods of enhancing the impact strength of the shish-kebab and interlocking shish-kebab in the dynamic sheared field of the injection molding are introduced. The best mechanical property of the material can be gained through the shish-kebab and interlocking shish-kebab obtained by the self-reinforcing injection molding, opening a new path for the engineering of the general purpose plastics.

KEYWORDS dynamic sheared field, shish kebab, interlocking shish kebab, forming process, molding technology

高性能强力尼龙输送带问世

一种广泛应用于冶金矿山、建材机械设备的高性能强力尼龙输送带日前在河北环球橡胶制品有限公司研制开发成功,并投放市场。新研制的高性能尼龙输送带具有耐磨性能好、拉伸强度高、使用寿命长等特点。该产品充分利用尼龙材料所具有的良好特性,使产品的耐磨程度比普通橡胶输送带提高 30% 以上,提高产品精度 10%,且产品表面质量大为提高。该产品经国家化工建材质检部门检测,各项技术指标均优于橡胶制品,大大降低了生产成本,使其市场价格比普通橡胶织物输送带降低 30%,有着广阔的推广前景。

(双林)

偶联剂市场饱和 功能向复合型发展

与其它用量较大的塑料助剂相比,我国偶联剂工业的发展已基本成熟。20 世纪 60 年代我国开发成功第一个偶联剂产品,到目前已经形成了以硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂为主体,铝酸酯、铝钛复合偶联剂、稀土偶联剂和马来酸酐接枝聚丙烯等为补充的偶联剂行业体系。目前我国偶联剂的总生产能力超过 1 万 t/a,年产量在 8000 t 左右。在偶联剂消费结构中,钛酸酯所占比例最大,约为 50%;其次是硅烷类,占 30% 左右;铝酸酯等产品占 20%。我国偶联剂产地主要集中在山东、江苏等省,企业总数在 20 家左右。由于产销基本饱和,市场竞争异常激烈。

随着塑料工业的发展和对偶联剂性能要求的不断提高,偶联剂的改性功能也由单纯的偶联向复合性能增强方向转

变,开发多功能偶联剂是塑料加工行业对偶联剂的新要求。

(奇)

金陵石化塑料托盘产销两旺

目前,金陵石化塑料厂生产的大中型塑料托盘市场取得了骄人的业绩,塑料托盘的销量达到 4.4 万余只,创下了销量的历史之最。为了加快生产发展,满足市场的需求,他们投资新增了一台 4 万 g 的大型注塑机组,给生产增添了强劲动力。新增的机组一个月就生产了 7500 只塑料托盘。

在组织生产过程中,他们把降低原料消耗当作头等大事来抓。为了使生产消耗进一步降低,他们对生产过程中出现的边角料进行分类、粉碎,回收再利用,既节约了原料又提高了经济效益。

(兴华)

青岛推出大口径排污管生产线

由青岛德意利机械有限公司生产的大口径缠绕排污管道生产线近日试车成功。这是国内目前首条可生产直径达 3 m 的排污管生产线。

这条缠绕管生产线采用进口 PLC 控制系统、高效挤出机、复合式机头、双机联合供料、螺旋转动成型及特种成型工艺,其自动化控制水平、生产能力、单米用料量、整机稳定性、可行性等综合性能指标均达到了国际领先水平,所生产的排污管材具有寿命长、耐腐蚀、利于环保等诸多优点。以前国内所需的大口径管材生产线主要依靠进口,该设备的研制成功为大口径缠绕排污管道生产线的国产化做出了贡献。

(文林)