

中国科学院科学出版基金资助出版

当代杰出青年科学文库

聚烯烃注射成型——形态控制与性能

傅 强 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以聚烯烃及其共混物作为研究对象,全面地讨论了聚烯烃及其共混物在注射成型加工过程中的形态发展和结构变化,形态与性能之间的关系。全书共分6章。第一章介绍了聚烯烃注射成型技术和形态控制技术的研究进展及发展动向,以及在应力场作用下,聚合物共混物的形态、相行为、结晶等基本问题的研究概况。第二章详细讨论了在剪切应力场下,几种聚烯烃共混物性能的改变及其影响因素,并对共混物的形态和取向结构进行了分析。第三章讨论了剪切应力对共混物相容性、相分离、相反转以及微观形态的影响。第四章通过对结晶/非晶体系 HDPE/EVA 共混物力学性能的探讨,阐明了分子取向、相形态与界面作用对力学性能的影响。第五章系统研究了剪切引起的橡胶粒子形变与聚烯烃增韧中的脆-韧-脆转变。第六章通过对具有明确片晶取向的聚烯烃的研究,利用“step cycle”与应力松弛考察形变特征,并结合形变过程中的结构变化阐明形变机理,明确细颈与黏性力的本质,为材料设计与改性提供一定的理论基础。

本书可供从事高分子成型加工和高分子共混复合材料以及相关学科研究的科研工作者参考,也可作为高等院校相关专业研究生、高年级本科生的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

聚烯烃注射成型——形态控制与性能/傅强主编.—北京:科学出版社, 2007

(当代杰出青年科学文库/白春礼主编)

ISBN 978-7-03-018090-2

I. 聚… II. 傅… III. 聚烯烃-注塑 IV. TQ325.166

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 114825 号

责任编辑:杨 震 / 责任校对:纪振红

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007 年 1 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2007 年 1 月第一次印刷 印张:12 1/2

印数:1—2 500 字数:238 000

定价:38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

《当代杰出青年科学文库》编委会

主 编 白春礼

副主编 (按汉语拼音排序)

程津培 李家洋 谢和平 赵沁平 朱道本

编 委 (按汉语拼音排序)

柴玉成 崔一平 傅伯杰 高 抒 龚健雅

郭 雷 郝吉明 何鸣鸿 洪友士 胡海岩

康 乐 李晋闽 罗 毅 南策文 彭练矛

沈 岩 万立骏 王 牧 魏于全 邬江兴

袁亚湘 张 杰 张 荣 张伟平 张先恩

张亚平 张玉奎 郑兰荪

《聚烯烃注射成型——形态控制与性能》编委会

主 编 傅 强

编 委 (按姓氏拼音顺序为序)

曹 文 傅 强 何波兵 李忠明

那 兵 渠 成 王 旻 王 勇

杨 红 张 琴 邹 浩

前 言

高分子成型加工中,温度和力场对高分子的形态发展和形成具有重要影响,通过成型加工方法控制高分子共混复合材料的形态和性能是获得高性能高分子材料的重要手段,如近年来发展的高压成型技术、动态保压技术、电磁振荡技术、利用高剪切下液-液相分离控制高分子共混物的形态、反应性共混加工等技术与方法取得了重要的研究成果。高分子共混复合材料在成型加工中的形态发展与结构变化包括:①熔融塑化与剪切流动引起的相容或相分离;②反应性共混引起的界面作用和就地(原位)增容;③固化成型时,结晶与取向的形成和发展,相结构的演化、转变等。如何通过剪切流动控制相容与微相分离,如何通过分子与界面设计控制成型加工中高分子共混物的界面反应而实现就地增容,获得所需的相结构,以及如何控制冷却固化时共混复合材料的相形态与结晶形态是当前国际上高分子材料成型加工与共混复合材料研究的重点与热点。

本书是基于 2005 年四川省自然科学一等奖“聚烯烃共混物注射成型品的形态控制与多层次结构”研究成果而写成的。意在通过介绍本课题组多年从事聚烯烃注射成型的研究结果和研究心得,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,为通过注射成型提高高分子材料的性能和使用寿命提供新的思路和方法。

本书采用聚烯烃及其共混物作为研究对象,全面讨论了聚烯烃及其共混物在成型加工过程中的形态发展和结构变化、形态与性能之间的关系。全书共分 6 章。第一章比较全面地介绍了聚烯烃注射成型技术和形态控制技术的研究进展及发展动向;以及在应力场作用下,聚合物共混物的形态、相行为、结晶等基本问题的研究概况。第二章介绍了通过在注射成型过程中施加剪切应力场的方法制备几种聚烯烃共混物,详细讨论了共混物性能的改变及其影响因素,并对共混物的形态和取向结构进行了分析。第三章研究了在注射成型过程中施加动态剪切应力场作用,使共混物熔体在剪切应力的作用下逐渐冷却固化成型;详细讨论了剪切应力对共混物相容性、相分离、相反转以及微观形态的影响。第四章讨论了借助动态保压注射成型方法,以结晶/非晶体系 HDPE/EVA 共混物为研究对象,采用 2D SAXS/WAXS 与 DSC 从不同尺度研究相形态、界面作用对 HDPE 组分取向结晶的影响;通过对力学性能的探讨,阐明分子取向、相形态与界面作用对力学性能的影响,力求在结构与性能之间建立一定的联系。第五章系统讨论了剪切引起的橡胶粒子形变与聚烯烃增韧中的脆-韧-脆转变。第六章采用具有明确片晶取向的聚烯烃作为

研究对象,通过反复拉伸(step cycle)与应力松弛考察形变特征,并结合形变过程中的结构变化阐明形变机理,明确细颈与黏性力的本质,力求在微观结构(取向、结晶度)与宏观形变特征之间建立联系,为材料设计与改性提供一定的理论基础。

本书的特点如下:①本书主要内容为作者多年研究工作的心得;②有别于以往从工艺、配方、设备的角度介绍注射成型,本书从形态控制(包括相形态、取向和结晶结构)、结构与性能关系阐述如何利用注射成型的剪切场和温度场来实现注射制品的高性能化;③本书将高分子物理的理论成果(如附生结晶、相反转、取向结晶等)在注射制品中实现,并通过系统的结构表征进行证实,即将高分子物理与成型加工的研究相结合,讨论一些特别形态结构与性能的关系。

希望本书的出版能够对从事高分子成型加工和高分子共混复合材料以及相关学科研究的科学工作者、研究生、高年级本科生有参考价值。

限于作者的水平,错误和疏漏在所难免,敬请读者指正。

最后,我要感谢参加本书写作的各位同仁。感谢张琴副教授、王勇副教授、那兵博士协助我参与了本书部分章节的撰写;感谢李忠明教授参与了本书绪论部分的1.1.2节的编写工作;感谢我的研究生邹浩、何波兵、杨红、渠成、曹文、王旻等,他们结合学位课程的学习,为本书收集和整理了部分资料,同时协助我参与了内容排版和文字表述等方面的修正。

傅强

2006年9月4日于成都

目 录

前言

第一章 绪论	(1)
1.1 聚合物成型过程中的形态控制技术	(1)
1.1.1 剪切控制取向注射成型技术对形态的控制	(2)
1.1.2 挤出拉伸对聚合物的形态控制	(4)
1.1.3 旋转挤出控制形态	(8)
1.1.4 动态冻结对聚合物共混物的形态控制	(8)
1.1.5 反应共混对聚合物共混物形态的控制	(10)
1.1.6 动态硫化对聚合物共混物的形态控制	(11)
1.2 剪切场下聚合物共混物的相行为	(12)
1.2.1 剪切对相容与相分离的影响	(12)
1.2.2 剪切对相转变的影响	(13)
1.2.3 剪切对双连续相结构形成的影响	(15)
1.3 剪切作用下聚合物取向结晶	(17)
1.3.1 应力诱导取向结晶	(17)
1.3.2 基质表面诱导取向结晶	(22)
1.3.3 受限取向结晶	(26)
1.4 结晶聚合物形变机理	(28)
1.4.1 形变特征	(28)
1.4.2 屈服与塑性流动	(29)
1.4.3 应变硬化与网络模量	(33)
1.4.4 形变诱导相转变	(34)
参考文献	(35)
第二章 剪切作用下超级聚烯烃共混物的制备与性能	(43)
2.1 概述	(43)
2.2 剪切应力场下不同聚烯烃共混体系的性能	(44)
2.2.1 动态保压装置	(44)
2.2.2 剪切应力场下聚烯烃共混体系的拉伸性能变化	(45)
2.2.3 剪切应力场下共混体系韧性的改变	(49)
2.3 成型温度对共混物材料力学性能的影响	(50)

2.4	剪切对共混物冲击形貌的影响	(52)
2.5	剪切层与拉伸强度的关系	(55)
2.6	剪切诱导聚合物及其共混物的取向	(57)
2.6.1	剪切诱导 HDPE/LDPE 共混物的取向	(57)
2.6.2	剪切诱导 PP 及其共混物的取向行为	(60)
2.6.3	剪切对 PP/EC 共混物取向和性能的影响	(63)
	参考文献	(65)
第三章	剪切引起的聚烯烃共混物的形态变化(相容、相分离与相反转)	(67)
3.1	概述	(67)
3.2	剪切诱导相容与相分离	(68)
3.2.1	剪切作用下 PP/LLDPE 共混物的形态变化	(68)
3.2.2	剪切作用下 PS/弹性体共混物的形态与性能	(73)
3.3	剪切对相反转的影响及 PP/PS 共混物的形态和性能	(81)
3.3.1	剪切诱导 PP/PS 共混物相反转	(81)
3.3.2	相容剂对剪切作用下共混物形态的影响	(84)
3.3.3	PP/PS 及 PP/PS/SBS 共混物的性能	(87)
	参考文献	(90)
第四章	剪切作用下聚烯烃共混物的取向结晶	(92)
4.1	剪切作用下高密度聚乙烯/乙烯-乙酸乙烯酯共混物(HDPE/EVA) 取向结晶与力学性能	(92)
4.1.1	引言	(92)
4.1.2	晶体形态	(92)
4.1.3	片晶取向与长周期	(93)
4.1.4	晶面(分子链)取向	(100)
4.1.5	熔融行为	(103)
4.1.6	相形态	(104)
4.1.7	力学性能	(108)
4.2	剪切作用下高密度聚乙烯/聚丙烯共混物(HDPE/PP)取向结晶 与力学性能	(110)
4.2.1	引言	(110)
4.2.2	片晶取向	(111)
4.2.3	分子链(晶面)取向	(113)
4.2.4	DSC 结果	(116)
4.2.5	相形态	(119)
4.2.6	附生结晶机理	(121)

4.2.7 力学性能	(121)
4.3 高密度聚乙烯/聚丙烯共混物(HDPE/PP)取向结晶模型化研究	(124)
4.3.1 引言	(124)
4.3.2 晶面(分子链)取向	(124)
4.3.3 相形态	(128)
4.3.4 结晶能力	(130)
4.3.5 取向结晶机理与影响因素	(131)
参考文献.....	(134)
第五章 剪切引起的橡胶粒子形变与聚烯烃增韧中的脆-韧-脆转变.....	(137)
5.1 概述	(137)
5.1.1 影响橡胶增韧 PP 的因素	(137)
5.1.2 增韧机理研究进展	(139)
5.2 单方向剪切应力场对 PP/EPDM 共混物性能和形态的影响及橡胶增韧 PP 中的脆-韧-脆转变	(141)
5.2.1 脆-韧-脆转变的发生	(141)
5.2.2 剪切对 PP/EPDM 共混物结晶的影响	(143)
5.2.3 剪切应力对共混物微观形态的影响	(145)
5.3 剪切应力场下不同方向上 PP/EPDM 共混物的性能与形态及冲击韧性对断裂方向的依赖关系	(150)
5.3.1 平板试样	(150)
5.3.2 拉伸性能与应力作用方向的关系	(151)
5.3.3 冲击韧性对断裂方向的依赖	(153)
5.3.4 剪切导致 PP/EPDM 共混物各向异性行为	(154)
5.4 剪切作用下分散相橡胶粒子的形变及韧-脆转变机理.....	(158)
5.4.1 分散相粒子的形变和取向	(158)
5.4.2 剪切作用下 PP/EPDM 共混物的韧-脆转变机理	(159)
5.4.3 冲击韧性对裂纹扩展方向和分散相粒子取向方向的依赖性分析	(161)
5.4.4 剪切应力大小对 PP/EPDM 韧-脆转变的影响	(163)
参考文献.....	(163)
第六章 拉伸作用下取向聚烯烃共混物的结构变化与形变机理.....	(166)
6.1 概述	(166)
6.2 初始结构	(166)
6.2.1 片晶取向	(166)

6.2.2 晶面(分子链)取向	(167)
6.2.3 熔点与结晶度	(168)
6.3 回复应变与残余应变	(169)
6.4 准静态力与黏性力	(170)
6.5 应变速率与参考应力	(172)
6.6 结构演化	(173)
6.7 形变机理与模型	(176)
6.8 黏性力与取向度	(180)
6.9 退火效应	(180)
6.10 取向 PP	(182)
6.10.1 片晶与分子链取向.....	(182)
6.10.2 能弹性.....	(183)
6.10.3 黏性力与参考应力.....	(184)
6.10.4 网络模量.....	(185)
参考文献.....	(186)
英汉缩略语简表.....	(188)

第一章 绪 论

迄今为止,对聚合物共混物的研究已经有 60 余年的时间。通过共混的方法,可以使组成聚合物的优异性能得到互补,从而拓宽了材料的性能和使用领域。近年来,有关聚合物共混改性的理论研究和工业实践更加活跃,仅全世界每年公布的相关专利就多达几千项,研究论文更是层出不穷。早期的聚合物共混改性主要集中在通过机械共混、共溶剂、乳液共混、共聚-共混以及各种互穿网络(IPN)等技术研究共混材料的结构与性能。近年来,通过对聚合物共混物的形态结构加以控制,有意识地引入某些特殊的化学或物理作用,设计制造出具有更为优良或更有特色的聚合物共混物已逐渐成为人们研究的重点。

聚合物共混物的形态结构除了取决于聚合物组分的特性以外,加工条件的改变对共混物的形态也有重要的影响。研究高分子成型加工中的形态控制问题,在成型过程中引入特殊加工方法,通过温度场和剪切场的作用改变聚合物的凝聚态结构,从而改变其性能,这是优化材料性能和用途的经济而实用的方法,也是目前国际上高分子科学研究的热点之一,已成为我国高分子材料科学与工程的一个重要研究课题。

共混物在加工过程中主要受到剪切应力场或拉伸应力场的作用,因此,研究成型加工中的物理问题,归纳起来,主要就是研究聚合物共混物在应力场作用下的形态发展、取向、相行为的演变,以及结晶聚合物体系在应力场作用下的成核、结晶以及晶体的变化等情况。本书主要介绍了聚合物成型过程中的形态控制技术的研究进展,以及在应力场作用下,聚合物共混物的形态、相行为、结晶等基本问题的研究概况。

1.1 聚合物成型过程中的形态控制技术

成型加工条件能影响聚合物的形态,而形态又决定了制品的宏观性能,因此,通过在成型过程中采用特殊加工方法而控制聚合物的形态,影响其最终性能,从而可以拓宽材料的性能和用途。聚合物形态控制技术就是基于这个思路,在理解聚合物形态与性能之间关系的基础上,采用特殊的成型加工方法或加工工艺条件来控制聚合物特别是共混物的形态,以便获得预期的材料性能^[1]。

形态控制技术的方法多种多样,如:剪切控制取向注射成型,试样的挤出拉伸(单轴拉伸和双轴拉伸),旋转挤出控制形态,反应共混,动态交联,动态冻结等。以

下将分别加以讨论。

1.1.1 剪切控制取向注射成型技术对形态的控制

剪切控制取向注射成型技术(shear controlled orientation in injection moulding, SCORIM)最早由英国的 M. J. Bevis 教授等人提出^[2~4],用于研究聚烯烃材料的自增强。其实质是熔体在模具型腔(简称模腔)冷却过程中,受到持续不断的剪切应力的作用,通过这种外加的剪切应力场改变聚合物分子链在制品中的存在状态,从而改变材料的力学性能。其实验装置如图 1-1 所示。

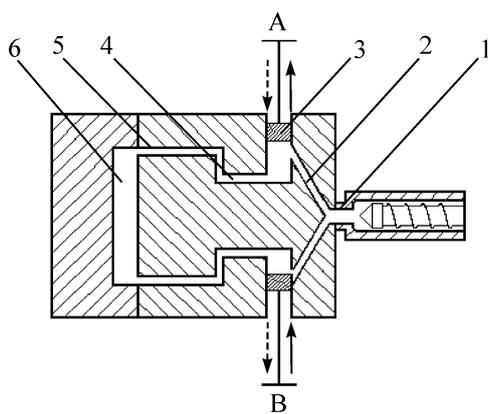


图 1-1 剪切控制取向注射成型技术操作过程的示意图

1—喷嘴;2—浇口;3—活塞;
4—流道;5—连接器;6—模腔

该装置主要由注塑机、双活塞动态保压装置和成型模具等三个基本部分组成。其成型过程为:注塑机将预塑好的聚合物熔料经流道板注入模腔,两个活塞 A 和 B 以相同的频率呈反方向运动,推动熔体在模腔中反复流动,并且不断在模腔内表面冻结,使得可流动的熔体逐渐变少,直到最后整个模腔中的熔体完全冷却固化,形成多层取向试样。通过控制活塞运动的频率、熔体温度等加工参数,可获得在流动方向上性能有较大改善的聚合物制品。该项技术应用于厚壁制件的成型具有突出的优点:解决了厚壁制件在普通注塑成型条件下容易出现制品翘曲变形、内部缩孔以及存在熔接痕的问题,从而避免了材料性能的不连续性等缺点。

G. Kalay 等人采用剪切控制取向注射成型方法研究了聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚丁烯-1(PB-1)等众多聚合物或聚合物共混物在宏观剪切应力场下固化成型的形态和性能,主要结论如下^[5~19]:①经过剪切控制取向注射成型方法得到的材料的力学性能明显改善,主要表现在材料的刚度、模量、拉伸强度和冲击强度等有明显提高;②采用剪切控制取向注射成型技术,可以显著改善材料的取向能力,聚合物分子链主要沿着剪切应力的方向排列(流动方向),而正是由于这种取向程度的增加导致材料性能的明显改善;③结晶聚合物的结晶性能明显增强,材料的结晶度有较大提高。同时,在剪切作用下,材料很少形成完整的球晶结构。在不同的结晶聚合物中都发现有“shish-kebab”结构生成,这明显与采用普通注塑成型方法所得到的晶体结构不同(如图 1-2 和图 1-3 所示)。DSC 熔融曲线上 170°C 附近的肩峰表示 PP 中有 shish 伸直链晶体生成。此外,在研究等规聚丙烯(iPP)在剪切场下的形态和性能时发现,经过剪切控制取向注射成型技术,iPP 试样中发现有大量 γ 晶体生成,而 β 晶体的含量减少,这表明剪切作用能够控制 PP 的结晶形式;④在研究填充共混材料的形态和性能时发现,通过这种宏观的剪切作用,有利

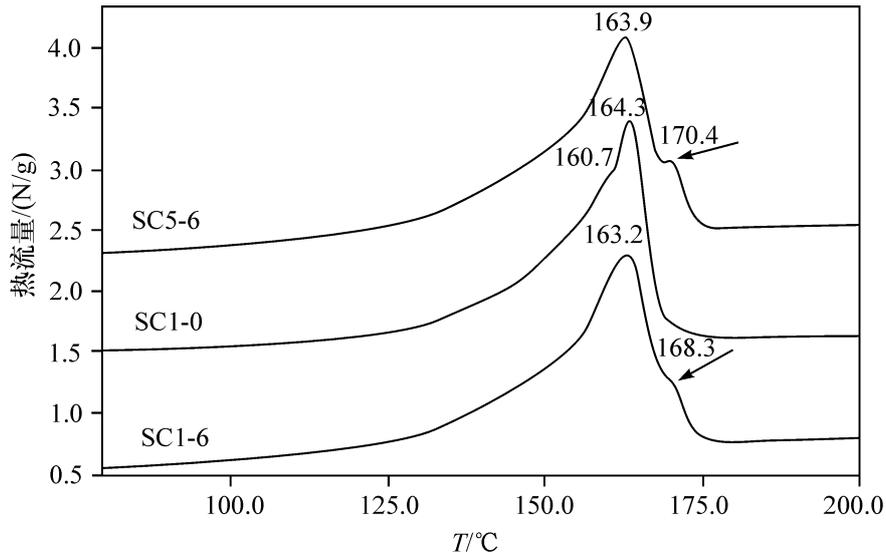


图 1-2 剪切控制取向注射成型技术制备的 PP 样品的 DSC 曲线
箭头所指的峰为 shish-kebab 结构的熔融峰

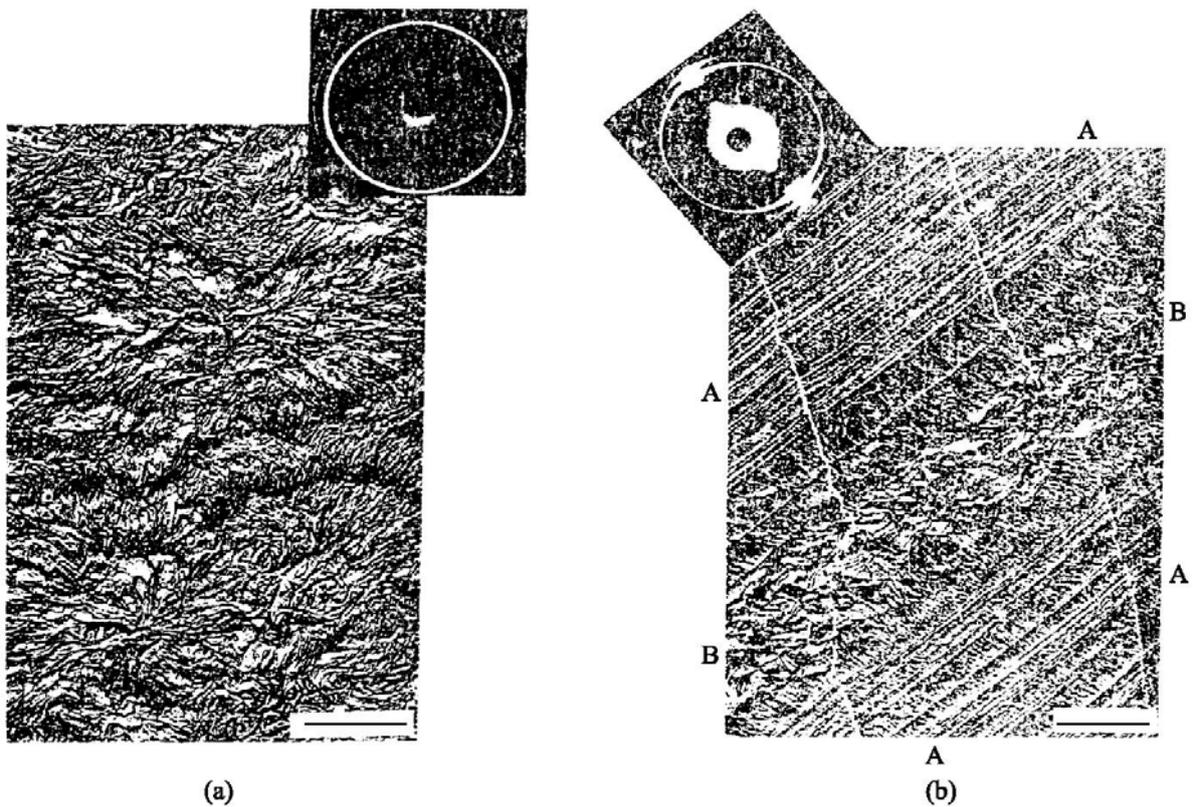


图 1-3 不同成型方法制备的高密度聚乙烯(HDPE)样品表面刻蚀后的透射电子显微镜(TEM)照片
插图为样品产生的 Debye 图案,它代表了不同的取向度
(a) 传统的成型方法;(b) 剪切控制取向注射成型方法

于填料分散相在基体中的分散。在玻纤填充聚合物共混物中,玻纤在剪切作用下主要沿流动方向排列,获得了性能更好的产品。通过剪切控制取向注射成型技术很好地实现了对聚合物形态的控制,剪切作用不仅可以控制基体的形态和取向结构,同时对分散相形态也具有良好的控制作用。

申开智等人^[20~25]在原有的剪切控制取向注射成型技术基础上进一步研究了聚合物在剪切应力场下的形态与性能。将材料性能的提高归因于剪切作用下样品中形成了大量串晶结构。并且发现材料性能的提高与剪切应力的方向有关,沿着流动方向材料的性能明显高于垂直于流动方向材料的性能。此外,还发现动态剪切后试样的不同区域形成不同的结晶结构,如图 1-4 所示。

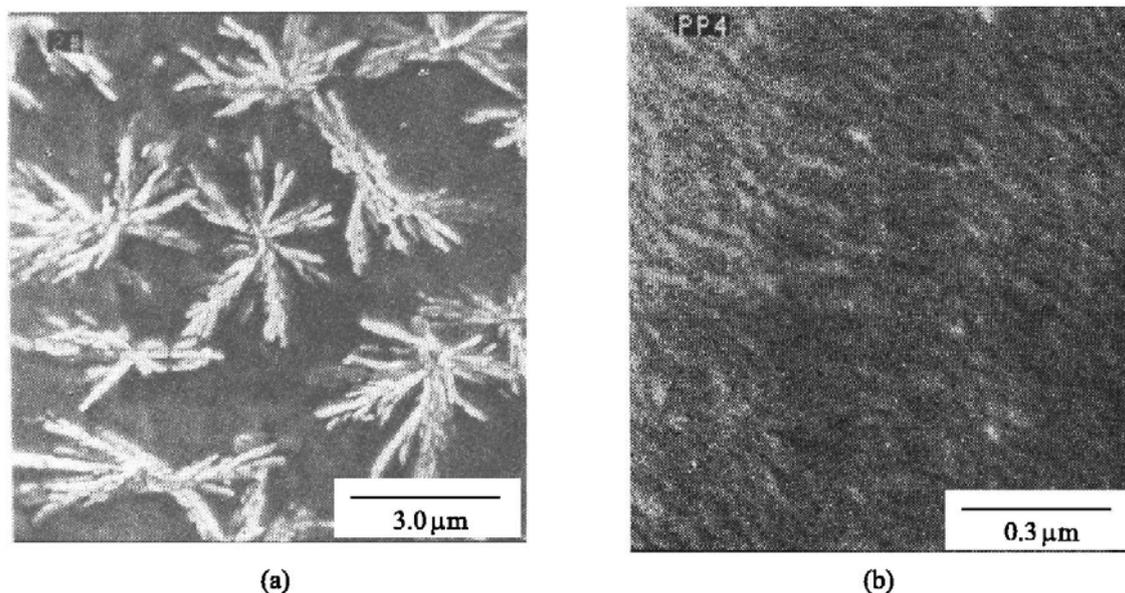


图 1-4 动态剪切后试样的不同区域形成不同的结晶结构

(a) 芯层;(b) 剪切层

1.1.2 挤出拉伸对聚合物的形态控制

对不相容聚合物共混物而言,分散相的形态受组成、两相黏度比、界面张力、剪切力等因素的影响。研究发现,当对处于熔融态的聚合物施加剪切拉伸作用时,分散相会发生变形取向,这种变形取向是与连续相对分散相施加的黏性力和两相间的界面张力有关的^[26]。界面张力的作用使分散相在基体中以球状颗粒存在,而黏性力的作用使分散相沿流动方向发生形变,当黏性力的作用超过界面张力的作用时,分散相就会发生形变。而黏性力依赖于两相黏度比,当黏度比接近于 1 时,分散相以微纤形态分散在基体中^[27]。微纤的存在将显著改善共混体系的力学性能,这种在加工中控制分散相形态,形成微纤的过程称为原位成纤,所形成的材料称为“原位复合材料”^[28]。然而并不是所有的材料在普通加工的条件下都能形成原位复合材料,通过特殊的成型加工方法,控制分散相在基体中的形态成为高分子科学工作者研究的重点。

研究发现,分散相在基体中的形态受两相黏度比和形变参数 K 控制^[29,30],并且存在一个临界的形变参数值 K_{cr} , K/K_{cr} 与分散相形态之间存在如下经验关系^[31~33]:

$K/K_{cr} < 1$	粒子发生形变,但不破裂
$1 < K/K_{cr} < 4$	粒子发生形变且可破裂
$K/K_{cr} > 4$	粒子形变成纤维

挤出热拉伸的作用就是在此基础上,给共混物施加强大的拉伸流场,使分散相发生形变取向。其原理是将共混物经双螺杆熔融挤出,在口模处设置牵引装置,在拉伸过程中将形态冻结。通过改变所施加的拉伸应力的的大小,调整分散相的形变程度,从而实现对分散相形态的控制,通常可得到分散相分别为纤维状或片状分布的共混物^[34~50]。

由于经过熔体热拉伸的共混物很少直接用于成型,还面临后续加工的问题。因此,在热拉伸过程中所形成的微纤可能发生破裂,重新回复到球状颗粒形态。这就要求所选择的共混物必须满足如下要求:分散相具有比基体高的熔点或软化温度,挤出热拉伸在分散相的熔点或软化点以上进行,而后续的成型加工在基体的熔点或软化点以上进行,从而保证在热拉伸过程中形成的分散相微纤在后续加工过程中能够稳定存在,从而起到原位增强的作用^[34]。1987年,Kiss^[45]对热致性液晶聚合物(TLCP)/热塑性聚合物(TP)体系进行研究,首次提出了“原位复合材料(*in-situ composite*)”的概念。TP/TP原位微纤化共混物克服了宏观纤维增强TP的一些缺点(如加工性能差等),同时较TLCP/TP原位复合材料具有价格便宜、制备容易、受后期加工影响较小等优点,且可制备功能性原位微纤化共混物,因此近年来受到重视。

M. R. Kamal^[38~40]采用经过特殊设计的狭缝口模,使分散相在流动面上受到二维拉伸的作用,从而得到具有片状形态分布的分散相。其实验装置如图1-5所示。在挤出过程中,在流动方向上共混物受到如下作用:在A和C区,共混物主要

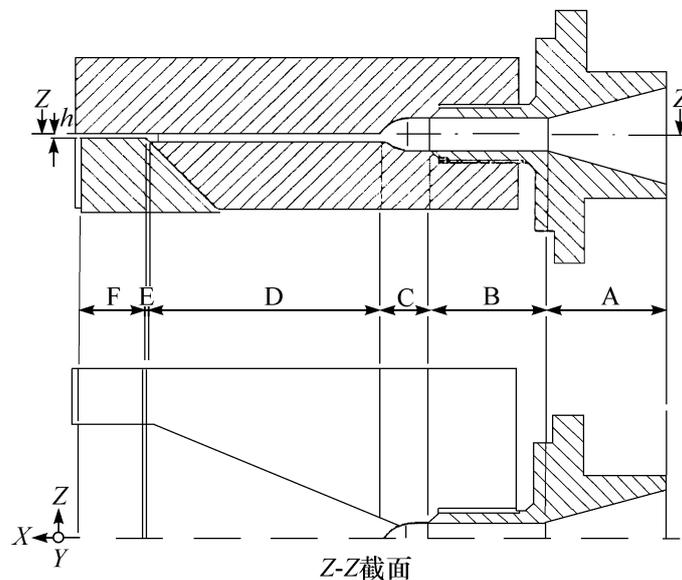


图 1-5 狭缝口模设计示意图

受到会聚拉伸流动的作用,在 D 区,剪切流动占主导作用,同时在 $X-Z$ 面上,共混物又受到横向拉伸流动的作用;在 E 区,熔体又受到会聚拉伸流动,在 F 区受到剪切流动的作用。因此,在 A、C 和 E 区,流动性的分散相粒子沿着流动方向拉伸,而在 D 区,则垂直于流动方向拉伸变形。这种双轴拉伸作用有利于分散相在基体中以片状形态存在。结果表明,通过对分散相形态的控制,PP/EVOH,HDPE/PA-6 共混物的气体阻隔性得到了明显的改善。J. B. Faisant^[36] 等人的研究结果也表明,在熔体挤出后进行拉伸操作,可以得到高度取向的纤维状或片状分散的 EVOH 形态,从而显著改善材料的气体阻隔性。

A. Monticciolo^[34] 等人采用挤出后热拉伸的作用,使分散相聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)在 PE 基体中成纤,改变拉伸比,纤维的长径比可进一步得到控制。经过拉伸作用,材料的强度和模量得到明显改善,如图 1-6 所示。李忠明等在这方面也做了大量的工作,他们通过“熔融挤出-热拉伸-淬冷”方法制备原位微纤化共混物^[46],即将两种聚合物熔融挤出,在未固化前对熔体进行热拉伸,使高熔点组分

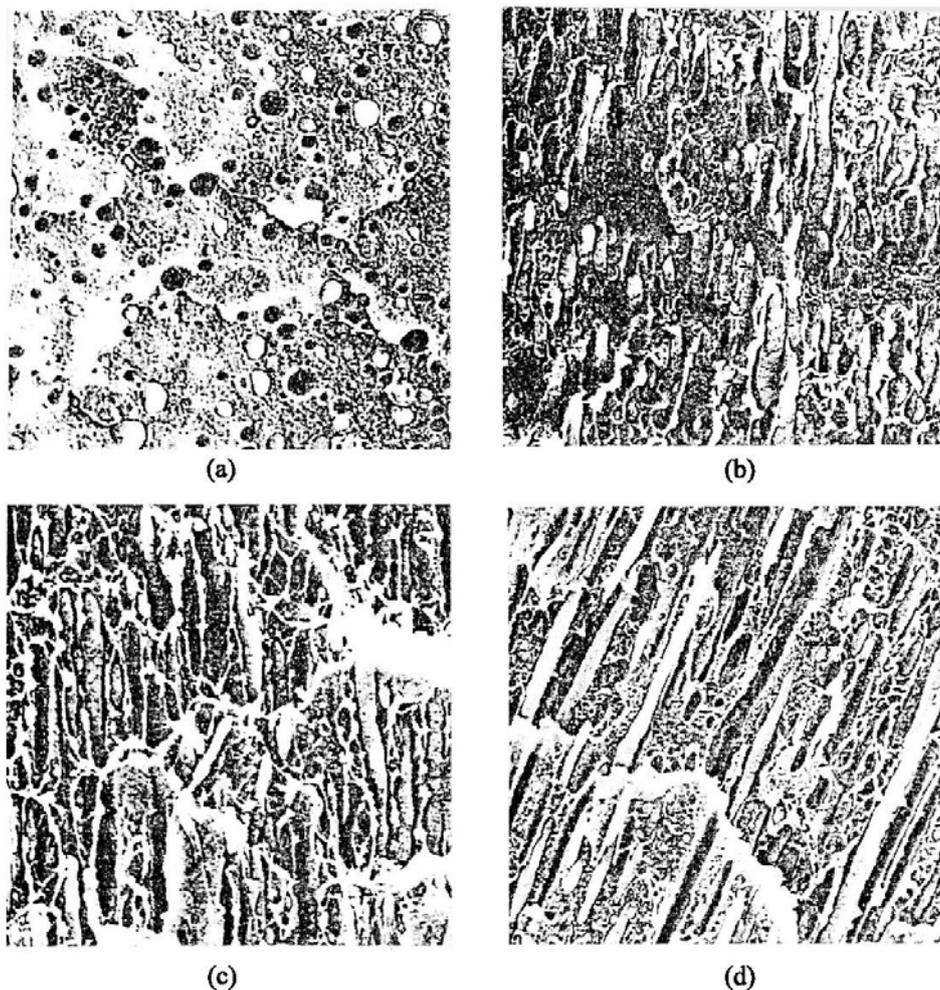


图 1-6 不同长径比 λ 的 PE/PBT 共混物的扫描电子显微镜(SEM)照片

(a) $\lambda=1$; (b) $\lambda=14$; (c) $\lambda=28$; (d) $\lambda=48$

形成纤维,最后淬冷使纤维保持下来,图 1-7 为典型的 PET/iPP 原位微纤化共混物形态^[47]。微纤的形成对材料的流变性、结晶性、力学性能有重要影响,同时又依赖于组分的特性和成型工艺条件,包括分散相与基体的黏度比、共混物的组成、相容性、拉伸比及口模结构、成型温度等。他们发现随着分散相含量的增加,纤维直径变大,分布变宽,但最小直径保持不变^[48];随热拉伸比增加,分散相粒子形态从球形逐渐向椭圆形、棒状转变,最终形成长径比较大的微纤形态,微纤的最大直径和平均直径逐渐减少,但最小直径保持不变^[49]。微纤有良好增强作用,对 PET/PE 原位微纤化共混物,当微纤含量为 25% 时,体系的拉伸模量达到 35.0 MPa,而纯 PE 的拉伸强度仅 19.5 MPa^[46]。共混物组成和拉伸比对微纤化共混物的应力应变行为有重要影响^[49, 50],微纤化共混物经历“脆-韧”转变过程:当分散相含量较低或拉伸比较小时,材料经历屈服、应变软化、细颈和冷拉现象,表现出延性断裂;而当分散相含量增加或拉伸比增大,材料逐渐表现出脆性行为,屈服后即发生断裂。微纤还可作为异相成核剂,诱导 iPP 基体生成横晶结构,同时体系中还有 β -iPP 晶体生成,PET/iPP 原位微纤化共混物晶体形态示意图见图 1-8^[51]。在微纤化共混物中填充炭黑(CB)、碳纳米管等导电粒子,使其选择性地分布于微纤相中,可制得具有三维原位导电微纤网络的复合材料^[52](见图 1-9),大大降低材料的逾渗值,使电性能良好。他们发现具有原位导电微纤网络结构的 CB/PET/PE 复合材料的逾渗值为 3.7%(体积分数),大大低于相应 CB/PET/PE 和 CB/PE 普通共混物,当 CB 含量为 5.0%(体积分数)时,微纤化共混物的体积电阻率为 $3.6 \times 10^5 \Omega \cdot m$,比相应 CB/PET/PE 和 CB/PE 普通共混物低约 10 个数量级,且该材料 PTC 较高,基本无 NTC 效应。

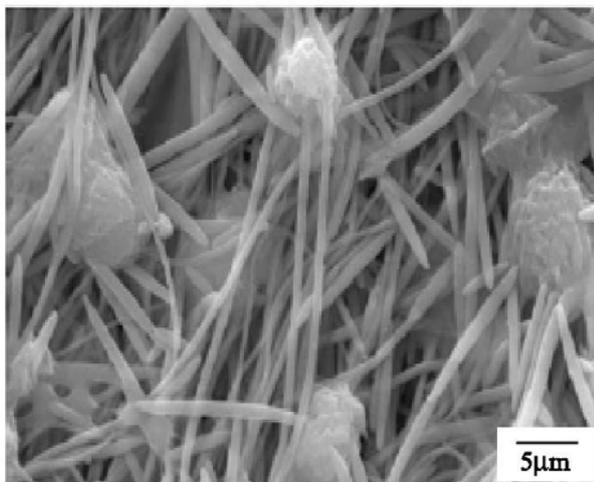


图 1-7 PET/iPP(15/85)原位微纤化共混物的形态(基体已被溶解)

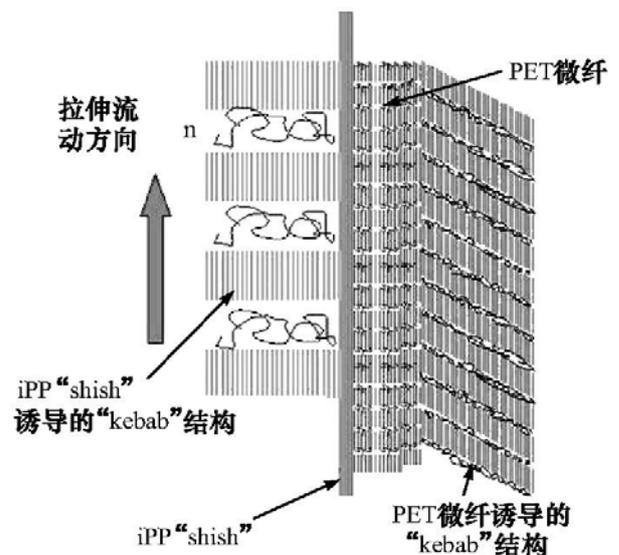


图 1-8 PET/iPP 原位微纤化共混物的晶体形态示意图

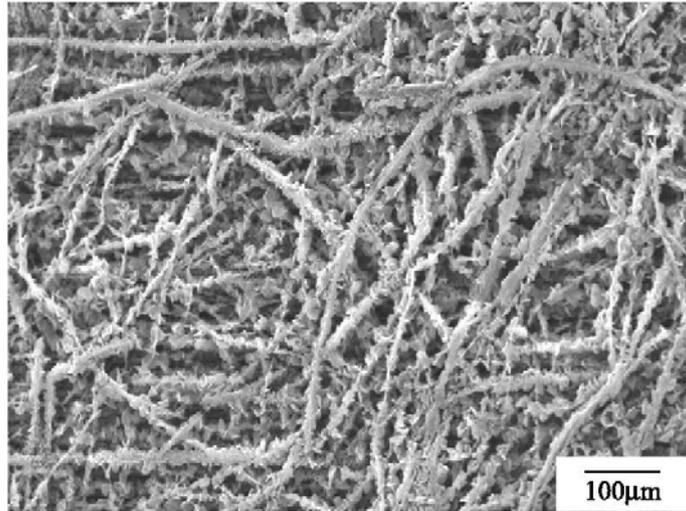


图 1-9 CB/PET/PE 微纤化导电复合材料

1.1.3 旋转挤出控制形态

旋转挤出控制形态是基于在制备管材过程中,除了要求管材具有较好的纵向强度以外,还要求具有较好的横向强度而提出的一种新型的挤出成型方法。从微观结构上讲,就是要使聚合物晶区和非晶区的大分子沿周向择优取向或生成有伸直链结构的晶体。

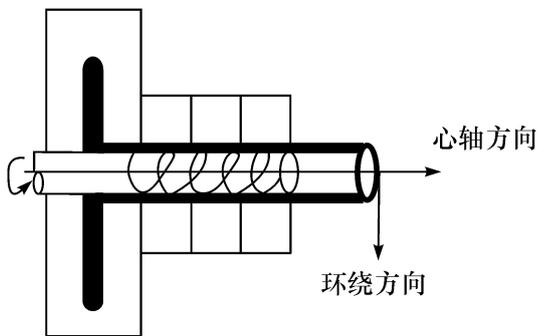


图 1-10 旋转芯棒挤管挤出制得的自增强管的心轴旋转和分子链取向模型

吴世见等人^[53]设计了旋转芯棒挤管装置,如图 1-10 所示,芯棒内部有冷却水通道,口模外有冷却水夹套,使处于拖曳剪切应力场中的大分子沿管材周向取向,在取向的同时诱导结晶,并在机头中冻结,挤出。以 HDPE 为例,研究证明,经过旋转挤出控制方法,聚合物沿管材周向也产生了明显的取向,生成了取向的串晶结构,其材料周向拉伸强度从常规试样的 26 MPa 提高到 100 MPa 以上。

通过聚合物成型过程中引入外场控制形态的方法还有振动注射成型^[54],固态挤出成型^[55],固相冷拉伸^[56],冷辊压^[57],辊压拉伸成型^[58]等,都是利用控制材料在成型过程中的取向和结晶而实现材料性能改善的方法,这里不再一一详述。

1.1.4 动态冻结对聚合物共混物的形态控制

所谓“动态冻结”是指在剪切或拉伸流动场中,将处于黏弹性的基体熔体中的分散相的形态冻结下来的一种新的形态控制方法^[59]。分散相的形成和共混物的形态在加工过程中处于动态过程,这取决于分散相粒子破裂和团聚的平衡。当加工过程中熔体的温度逐渐降低到分散相的结晶温度或固化温度以下,粒子的破裂

和团聚就可能发生很大的改变,从而可能获得新的分散相的形态。

以 EVA/PBT 和 EVA/PC 共混物为例^[60],如图 1-11 所示:首先,共混物从螺杆入口加入,在螺杆的左端熔融,在熔融共混过程中,分散相粒子尺寸在很短的时间里急剧减小;在 4 和 5 区,熔体的温度高于分散相的熔点或软化温度,而 6~9 区的温度低于分散相的熔点(如 PBT)或软化温度(如 PC)。在双螺杆的 6~9 区,分散相在 EVA 基体中经历动态冻结过程。在熔融加工过程中,分散相在剪切力和拉伸流动作用下经历从液相到固相的转变,因此在 7~9 区就可能对分散相的形态加以冻结。

螺 杆										
	原料	2	3	4	5	6	7	8	9	口模
温 度 /°C	PBT	250	250	230	205	175	150	150	150	150
	PC	230	230	190	150	130	100	100	100	100

图 1-11 动态冻结过程:用于 EVA/PBT 和 EVA/PC 共混物的共混过程中沿着双螺杆的温度设置

图 1-12 是采用普通的熔融共混方法(即熔体的加工温度高于分散相的熔点或软化温度)以及采用动态冻结加工方法得到的 EVA/PBT 的形貌对比图。可以发现,采用传统加工方法,分散相 PBT 主要以球状颗粒存在于基体中,而采用动态冻结方法加工共混物中,分散相 PBT 以一种新的形态分散到基体中,这种形态称之为珊瑚形态(coral morphology),该形态由充满分支的微孔体组成。

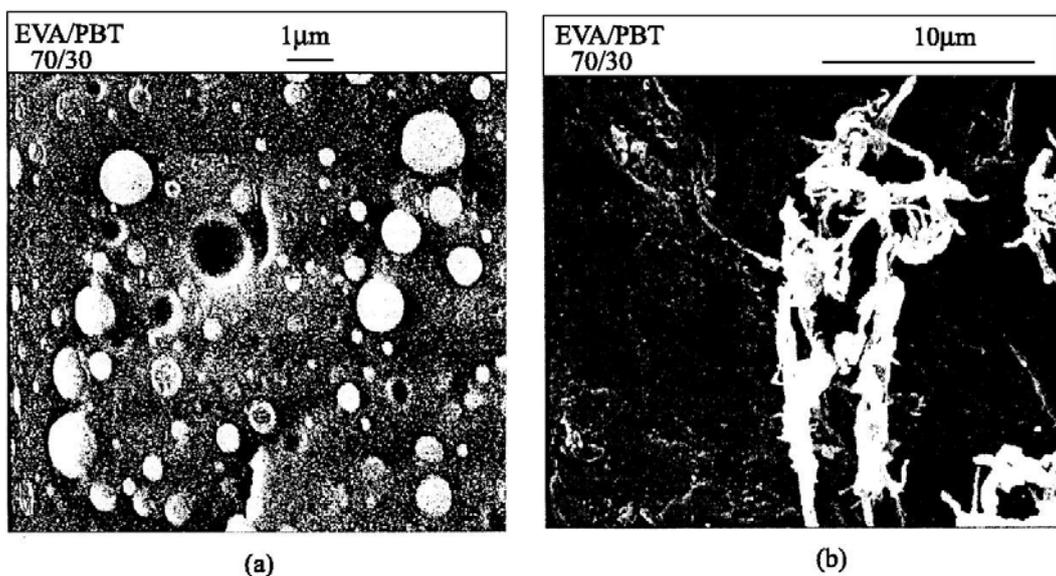


图 1-12 不同加工方法制备的 EVA/PBT 共混物相形态的比较
(a) 传统加工方法;(b) 动态冻结方法

图 1-13 是 EVA/PC 共混物两种加工方法得到的共混物的形貌图,采用传统的加工方法,分散相 PC 以球状颗粒存在于基体中,而采用动态冻结加工方法得到的分散相主要以棒状颗粒存在于基体中。通过动态冻结的方法实现了对聚合物共混物的形态控制。

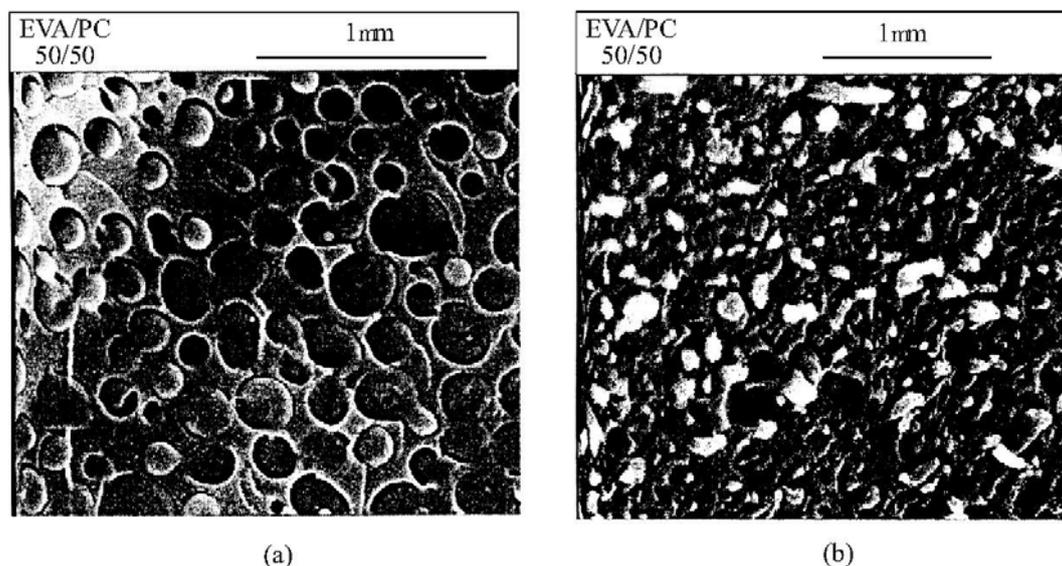


图 1-13 不同加工方法制备的 EVA/PC 共混物相形态的比较

(a) 传统加工方法;(b) 动态冻结加工方法

1.1.5 反应共混对聚合物共混物形态的控制

剪切控制取向注射成型、熔体挤出热拉伸以及动态冻结等聚合物共混物的形态控制是采用物理的方法,根据聚合物在外场作用下,或加工条件如温度改变下,聚合物共混物中各组分的响应程度不同来实现对聚合物共混物的形态控制。此外,在加工过程中,通过某种特定的化学反应也可以实现对共混物的形态控制,如反应增容技术可以实现对分散相形态的控制,而动态硫化的技术可以在共混体系中,形成类似互穿网络的结构,通过交联程度的不同,实现对共混物的形态控制。

反应增容技术是指对热力学不相容的两相聚合物共混体系,组分聚合物分子链中的官能团在相界面间产生化学反应,原位生成含组分聚合物链段的共聚物分子,大幅度降低了体系的界面张力,增加不相容聚合物之间的相容性,共混物的相分离程度从而得到很好的控制。通过能发生化学反应的官能团在大分子链上所处的位置不同,官能团的含量、反应活性等条件的改变,可以控制共混过程中反应所生成的共聚物分子,形成不同的界面层,通过对两相界面层的控制,实现对聚合物共混物的形态控制^[61~76]。

图 1-14^[71]是采用反应共混方法所得到的共混体系的形貌图。通过反应共混的方法,在共混体系中生成了 PSU-PA 嵌段共聚物,在共混过程中起到乳化作用,同时降低了界面张力,阻止分散相粒子的团聚,从而使分散相粒子的形态得到很好

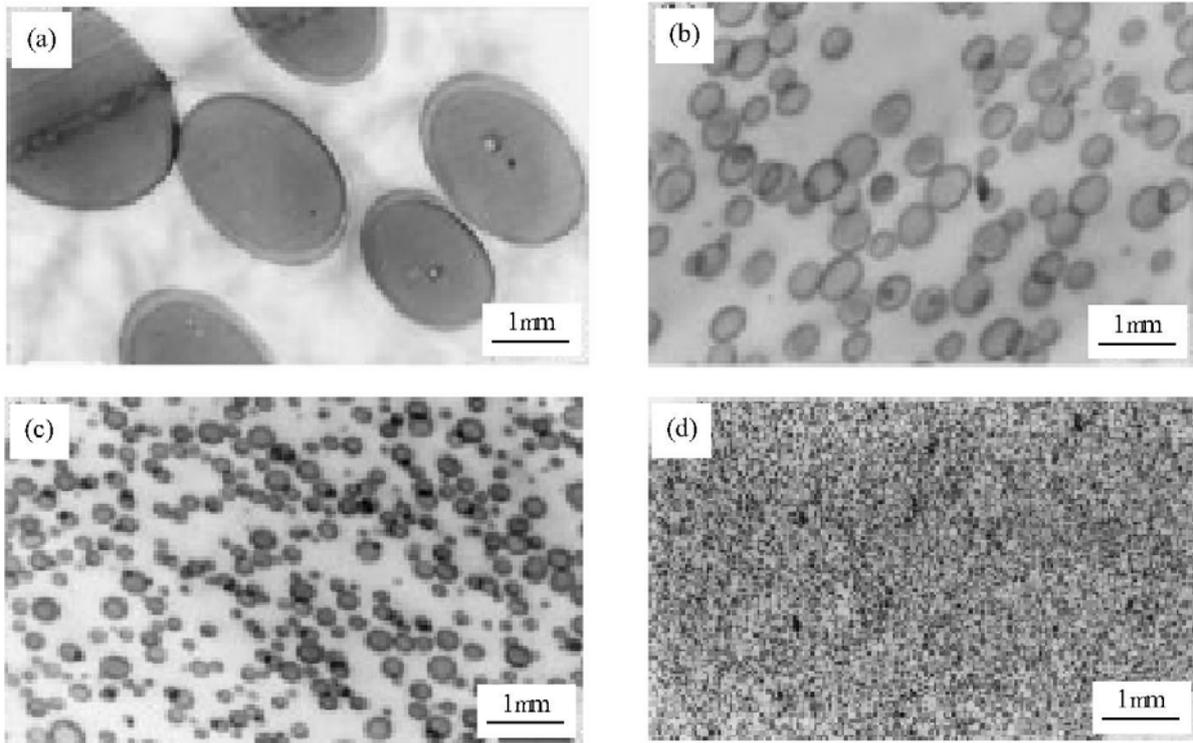


图 1-14 260°C 下熔融共混 8 min(转速为:100rpm)制备的 PSU/PA(20/80)共混物的 TEM 照片
(a) nf-PSU/PA ;(b) PSU-triazine/PA ;(c) PSU-epoxy/PA ;(d) PSU-PhAH/PA

的控制。

反应共混对聚合物形态的控制,取决于所生成的嵌段共聚物在共混体系中的平均含量、嵌段共聚物的平均链长以及具有某一长度的嵌段的含量^[77]。当体系中所生成的共聚物的含量超过其临界胶束浓度时,除了在两相界面处存在外,还会自发形成一相,改变体系的微观相结构,造成材料缺陷的出现^[78]。因此控制反应共混的程度对获得具有理想微观形态从而获得最佳力学性能非常重要。

1.1.6 动态硫化对聚合物共混物的形态控制

动态硫化法,即对分散相粒子的选择性交联,可以阻止分散相粒子的团聚,从而影响共混物形态发展的动力学,控制共混物的微观形态。对极性相近的聚合物共混物而言,在不加相容剂的情况下,通过动态硫化的方法可以获得具有良好微观形态的共混物;对于不相容的共混体系而言,动态硫化的结果通常导致杂乱无章的形貌,因此要获得较好的微观形态结构还需加入额外的相容剂。通过动态硫化的方法,在体系中形成交联结构,控制分散相的形态,可以显著改善共混物的力学性能^[79~83]。

动态硫化的方法通常用于含橡胶和结晶性热塑性聚合物的共混体系。当体系中橡胶的含量更大时,在加工过程中,橡胶和热塑性聚合物的黏度差别不大的情况下,普通物理共混只是将热塑性聚合物分散到橡胶基体中。如图 1-15 所示^[78]：

当采用动态硫化的方法时,橡胶的黏度降低,共混体系的相行为发生改变。橡胶相较高的交联度能够抑制分散相细小粒子的产生。

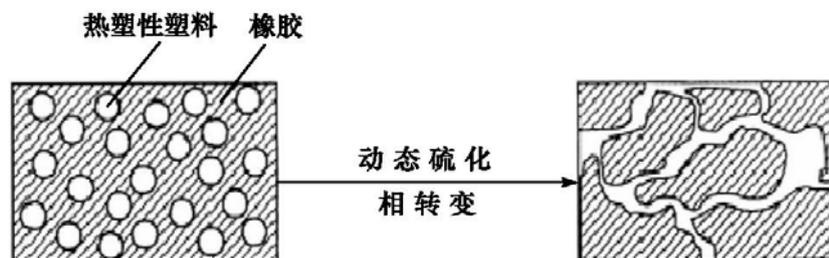


图 1-15 热塑性塑料/橡胶共混物动态硫化前和硫化后的相形态

影响共混体系形态的因素除了橡胶相的选择性交联程度以外,动态硫化过程中的剪切速率亦会影响共混形态。通常,剪切速率增大将导致分散相粒子尺寸减小,橡胶相交联程度增加,其结果导致材料拉伸强度和断裂伸长的增加。

1.2 剪切场下聚合物共混物的相行为

大量的实验和研究证明,绝大多数聚合物共混物是不相容或部分相容的,存在着相界面和相结构形态不同所产生的结构缺陷问题。聚合物的相行为除受聚合物本身性质的决定以外(如:两种聚合物的黏度比,共混物中所占体积分数,聚合物的相对分子质量大小等),还受到外界因素的影响。最常见的是聚合物在加工过程中,面临着温度场和剪切场的作用,相应地发生相行为的改变。而材料最终的相形态影响材料的性能和用途,因此研究剪切作用对聚合物共混物的相行为的影响,对于进一步控制聚合物的形态结构、拓宽材料的性能和用途有重要的意义。

1.2.1 剪切对相容与相分离的影响

同小分子混合物在剪切作用下有利于混合的情况不同,对聚合物共混物而言,不同的共混物体系在剪切作用下表现出不同的相行为。如剪切诱导相容以及剪切作用下发生相分离,这种现象通常可解释成在应力作用下相边界的滑移^[84~102]。

对于具有部分相容性的聚合物共混物而言,剪切的作用主要是使临界共溶温度发生改变。C. Rangel-Nafaile 发现剪切作用使高临界共溶温度(UCST)改变的幅度多达 28°C ,甚至在剪切速率低至 10s^{-1} 时,就能造成 UCST 的显著改变^[103]。大量的研究结果进一步表明,剪切作用可以显著影响聚合物共混物的相容性,甚至当剪切速率小于 1s^{-1} 仍可以使共混体系的相行为发生改变。

特别的,当共混物中任一组分在剪切作用下发生形变(如拉伸或取向)时,形变有利于提高两相的特殊相互作用,从而有利于焓的增加,其结果是改变两相的相容性;但同时,形变使得体系的混合熵减小,不利于相容性的提高,因此,剪切作用改

变相行为可视为焓和混合熵对吉布斯混合自由能贡献的竞争。Katsaros 认为^[87], 在低温下, 混合熵对两相行为的贡献起着主要作用, 而在高温下以焓的贡献为主。进一步的研究表明^[98], 剪切力作用下聚合物共混物的相行为还与所受到的剪切力的方向以及剪切速率有关; 对于具有低临界共溶温度(LCST)的共混物, 在平行于流动方向上, 随着剪切速率的增加, 临界共溶温度有明显的增加, 而垂直于流动方向上则未观察到同样的现象。对于具有 UCST 的共混物, 在平行于流动方向和垂直于流动方向上均观察到剪切诱导混合的发生。Hindawi^[95] 的研究也表明剪切速率对相行为具有重要的影响: 在较低的剪切速率下, 剪切导致相分离的发生; 当剪切速率超过某一临界值时, 可观察到剪切导致相容的发生。

1.2.2 剪切对相转变的影响

两相共混物的相转变是影响聚合物使用过程中局部形态的关键因素。当两种聚合物在混合过程中, 随着其中一相含量的增加, 另一相含量的减少, 体系会发生相反转, 原来为基体的组分将逐渐变成分散相, 而原来为分散相的组分将转变成连续相。由于相反转的发生, 由此也带来材料性能的显著改变。因此, 研究聚合物共混物的相转变行为尤其重要, 这方面的报道也日渐增多。

在聚合物共混物加工中, 通常面临的情况是一种聚合物软化或熔化的速度比另一种聚合物要快得多, 特别是当含量较小的分散相具有较基体更低的软化温度或熔点时, 分散相首先熔化形成连续相, 含量较大的组分以粒子的形式分散在其中, 随着含量较大的组分开始熔化, 共混物发生相反转, 原来以粒子存在的组分形成连续相基体, 而原来以连续相形式存在的组分则转化成以分散相的形式存在^[104, 105]。Shih^[106] 系统地研究了聚合物共混物在加工过程中所发生的相反转现象; 随后, 加工参数对聚合物共混物相反转的影响逐渐成为人们研究的热点^[107~113]。

相转变的预测一直以来都是研究的重点之一。Paul 和 Barlow^[114], Jordhamo^[115] 以及 Miles^[116] 等人提出如下经验关系式, 用来预测牛顿流体共混物相转变的发生:

$$\alpha = \frac{\phi_A \eta_B(\gamma, T)}{\phi_B \eta_A(\gamma, T)} \quad (1-1)$$

式中, ϕ_i 为组分 i 的体积分数; η_i 为组分 i 在给定的剪切速率和温度下的黏度。该方程表明两组分的黏度和含量配比决定了相转变的发生。当 $\alpha > 1$ 时, B 相形成分散相; 当 $\alpha < 1$ 时, A 相形成分散相; 当 $\alpha \approx 1$ 时, 无论是静止状态或剪切条件下, 都会发生相转变。该方程用来预测相转变点, 在共混物的黏度接近一致以及在较低的剪切速率下是有效的, 但不能用来定量地描述具有黏弹性质的聚合物熔体的相转变点。

由前所述, 聚合物共混物的形态受加工条件、组成、两相黏弹性以及界面张力

等诸多因素的影响。式(1-1)表明相转变不仅受热力学因素的影响(如:体积分数和温度),而且受流体力学效应的影响(如:施加剪切应力场)。当两相黏度差别较大时,式(1-1)在预测相转变点时具有较大的误差。

Avgeropoulos^[117]和Ho^[118]等人采用扭矩来代替黏度比,从而将所有在混合过程中施加到聚合物上的剪切应力和拉伸应力纳入考虑,发现在聚合物体积分数和扭矩比之间存在某种关系,假设扭矩比与黏度比相对应,可以通过对黏度比加以修正得到,则相转变点符合如下关系:

$$\frac{\phi_A}{\phi_B} = 1.22 \left[\frac{\eta_A(\gamma)}{\eta_B(\gamma)} \right]^{0.29} \quad (1-2)$$

式(1-2)的结果与实验数据呈平方关系,但不能给出与式(1-1)同样的结果。

Metelkin^[119]根据Tomotika非稳性的概念^[120],认为在相转变点,组分A的纤维被基体组分B所包裹,其破裂时间应该等同于组分B的纤维的破裂时间,此时存在如下关系:

$$\frac{\phi_A}{\phi_B} = \frac{\eta_A}{\eta_B} F \left[\frac{\eta_A}{\eta_B} \right] \quad (1-3)$$

式中, $F(\eta_A/\eta_B) = 1 + 2.25 \lg(\eta_A/\eta_B) + 1.81 [\lg(\eta_A/\eta_B)]^2$ 。

Utracki^[121]提出如下模型用于预测共混物的相转变:

$$\frac{\eta_A}{\eta_B} = \left[\frac{\phi_m - \phi_A}{\phi_m - \phi_B} \right]^{[\eta] \phi_m} \quad (1-4)$$

式中, ϕ_m 为最大填充体积分数; $[\eta]$ 为固有黏度。对聚合物而言, ϕ_m 可由 $1 - \phi_c$ 来代替, ϕ_c 为临界渗透体积分数^[122~124]。对于球形粒子而言,其 ϕ_c 的理论值为 0.156 ^[121,125]。聚合物共混物的固有黏度可由如下关系求得:

$$[\eta] = \frac{2.5 \Lambda + 1}{\Lambda + 1} \quad (1-5)$$

$$\Lambda = (\eta_i + \eta) / \eta$$

其中, $[\eta]$ 为共混物熔体的固有黏度; η 为连续相的黏度; η_i 为分散相的黏度; η 为界面黏度。当 $\eta_i \rightarrow 0$ 时, $\Lambda = \lambda$ 。

Jeon^[126]采用该方程成功地研究了不相容共混体系 LPB/HPI 在剪切作用下的相转变行为,其实验观察与理论预测结果非常吻合,如图 1-16 所示:在低剪切速率下 (0.005 s^{-1}), 共混体系为各向同性态;随着剪切速率的增加,共混体系中形成线状微区;当剪切速率高达 100 s^{-1} 时,二维小角光散射(SALS)图案结果表明共混体系中存在共存结构,这是由于在剪切作用下,基体组分 HPI 转变成分散相的结果,即共混体系在剪切作用下发生了相转变。Lazo^[127,128]研究表明,在等温稳定剪切流动情况下,除了熔体组分是决定相反转的重要因素之外,影响分散相片层中空洞成核速率的分散相厚度也是影响相反转的重要因素之一。在未施加剪切应力

的情况下,由于分散相片层太厚而不能允许大的空洞成核速率的存在,因而不能观察到相反转的发生。然而,并不是所有的共混体系在剪切作用下都能够发生相反转的过程,Hong^[102]在研究 SAN/PMMA 以及 SAN/PCL 等具有双连续结构的共混物相行为时发现,相区结构从双连续相转变成人字形结构,最终形变成纤维结构。实验还发现,这种相行为的改变与所施加的应变有关,在较低的剪切应变条件下,主要形成人字形结构;当应变增加时,双连续相转变成其中一相为纤维相的结构。在整个实验过程中,均没有观察到剪切诱导相转变的发生。

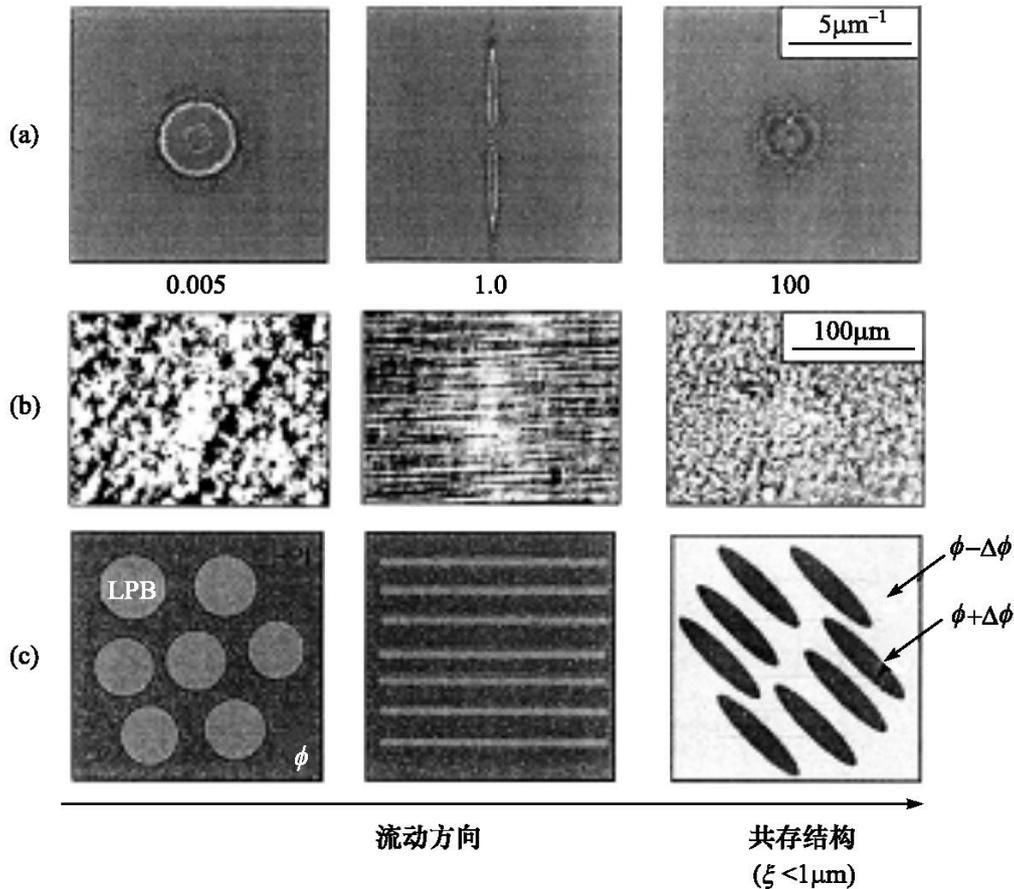


图 1-16

(a) 二维小角光散射图案;(b) 相差光学显微照片;
(c) 130°C 不同剪切速率下制得的 LPB/HPI 共混物的相区形态照片
流动方向为从左向右,旋涡方向为从上向下

1.2.3 剪切对双连续相结构形成的影响

聚合物共混物双连续相的形成取决于共混体系中组分所占的体积分数以及相分离动力学。在完全不相容或部分相容的聚合物共混物中,随着组成的变化可以发生相反转,即一相从分散相变为连续相,或从连续相变为分散相,在相反转的过程中形成双连续结构;聚合物共混物在从熔体冷却过程中,如果发生旋节线分离,那么由于旋节线分离的自发性,共混体系分相速度快,沉淀相间相互连接,相区非常均匀地形成相互交错的旋节分离结构,即形成彼此连接的双连续结构。

对于不相容的共混物,双连续相的形成可以根据相反转的预测来判断,到目前

为止在共混物的体积分数与黏度比的基础上^[114~119],提出了很多可以描述双连续相形成的关系式。但这些关系式都没有考虑分散相的形态,而分散相的形态与共混物的加工过程有关,因此双连续相的形成除了与共混物两组分有关外,还与加工条件有关。例如:在低的体积分数的情况下,当共混物中含量较少的组分发生形变或拉伸时,体系仍然可以形成双连续结构。即双连续相形态的形成强烈依赖于加工条件以及共混物组分的加工性能。根据剪切作用下粒子形变的影响因素,存在如下关系式^[129]:

$$C_a = \frac{\eta_m \gamma B}{2\sigma} \quad (1-6)$$

式中, σ 为界面张力; η_m 为含量多的组分的黏度; γ 为剪切速率; C_a 为局部毛细管数,变形粒子的长径比 L/B 取决于 C_a 。

以含量少的组分为例,其球形粒子直径为 $2R_0$,在给定的流动场下,粒子形变成柱状,其长径比 L/B 发生改变。柱状形态结构的直径 B 是形变的函数,满足:

$$\frac{B}{2R_0} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/3} \left(\frac{L}{B}\right)^{-1/3} \quad (1-7)$$

此时有

$$C_a = \frac{\left(\frac{2}{3}\right)^{1/3} \eta_m \gamma R_0 \left(\frac{L}{B}\right)^{-1/3}}{\sigma} \quad (1-8)$$

在 C_a 较高的情况下,剪切应力超过界面张力占主导作用,粒子形变拉伸;随着 L/B 的增加, C_a 逐渐减小;当达到临界值 $C_{a,crit}$ 时,界面张力不足以稳定形变的粒子,从而发生破裂。混合过程通常分为如下两种情况^[130]:

(1) 当 $C_a \gg C_{a,crit}$ 时,球形粒子形变成较长的细小纤维,纤维表面的扰动不能使其破裂,此时剪切应力远高于局部的界面张力,拉伸形变后的粒子处于稳定状态,此时可以在整个组成范围内获得稳定的双连续相结构。

(2) 当 $C_a \approx C_{a,crit}$ 时,界面张力的作用凸显,纤维表面的扰动增加导致纤维进一步破裂成细小的分散粒子,在流动过程中,这种长的纤维是不稳定的,双连续相只存在于较高的体积分数的情况下。

Willemsse^[129]根据最大堆积密度、Cross^[131]的经验公式以及形变粒子的密堆积,提出在剪切作用下,能够形成双连续结构的分散相体积分数下限的关系式:

$$\frac{1}{\phi_{c,c}} = 1.38 + 0.0213 \left[\frac{\eta_m \gamma R}{\sigma} \right]^{4.2} \quad (1-9)$$

式中, $\phi_{c,c}$ 为在一定剪切作用下能产生双连续结构的分散相体积分数。研究发现,当基体的黏度保持不变而分散相的黏度改变时, $\phi_{c,c}$ 与两相黏度比没有关系,仅与共混体系所受的剪切作用、界面张力以及分散相粒径有关。

1.3 剪切作用下聚合物取向结晶

在外场或基质的作用下,片晶择优生长形成取向结构。聚合物取向结晶主要包括应力诱导结晶、基质表面诱导结晶与受限条件下的取向结晶。

1.3.1 应力诱导取向结晶

高分子材料成型加工方法,如挤出、注射、吹塑等,在将高分子熔体转变为最终制品的过程中不可避免地会引入应力,包括剪切和拉伸作用。在应力作用下,片晶择优取向生长形成串晶结构(shish-kebab)。目前,应力诱导取向结晶研究主要集中在以下两个方面:①从物理学的角度研究应力诱导取向结晶机理与影响因素,为控制和提高分子取向提供理论基础^[132~143];②采用改进的高分子材料成型加工方法,如静压力挤出^[144,145]、高压注射^[146]、注射剪切控制取向^[147~151]、动态保压注射成型^[152~156]等,制备具有高度取向结构的高分子材料,研究结构与性能之间的内在联系,为高性能材料的制备提供实验方法。由于高性能与独特的结构是密不可分的,本节主要阐述应力诱导取向结晶机理与影响因素。

与小分子晶体不同,对于可结晶的高分子来说,由于动力学的原因,只能形成部分结晶结构,即折叠链片晶与片晶间的无定形组分交替排列形成超分子结构。在静态条件下,高分子结晶通常形成球晶结构,与结晶过程中形成的内应力有关。目前占主导地位的结晶理论是成核生长机理,即高分子首先克服一定的位垒形成稳定的晶核,然后以晶核为 y 中心径向生长形成具有折叠链的晶体。该过程主要用于描述高分子结晶的初期阶段,应用十分广泛的模型是 Avrami 方程^[157~159]。

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1-10)$$

式中, $X(t)$ 为 t 时刻的结晶度; k 为动力学常数; n 为 Avrami 指数。

另外,对于晶体生长的速率, Hoffman 给出了定量描述^[160]:

$$G = G_0 \exp\left[-\frac{G_1}{RT}\right] \exp\left[-\frac{G^*}{RT}\right] \quad (1-11)$$

式中, $\exp[-G^*/(RT)]$ 是成核项,决定二次核的形成; $G_0 \exp[-G_1/(RT)]$ 是迁移项,与动力学过程相关。

随着人们对高分子结晶过程认识的深入,对于结晶的初期阶段, Strobl 提出了结晶是一个多步过程,即首先在分子熔体中形成一定有序结构的晶块(block),然后再由这些晶块熔合形成长程有序的片晶结构^[161~165]。另外,基于大尺度范围内浓度的涨落和构象有序先于晶体结构的形成, Olmsted 认为结晶是一个旋节分离(spinodal decomposition)的过程,其浓度涨落符合经典的 Cahn-Hilliard (CH) 理论,即高分子熔体首先进行液-液相分离形成局部有序和无序的区域。有序的区域

域发展形成结晶部分,而无序的区域则形成无定形部分^[166~168]。该理论的提出主要来源于玻璃态结晶与应力诱导结晶过程。

与静态条件下的结晶行为相比,应力不但可以改变晶体形貌(形成串晶而不是球晶),影响结晶动力学(加速结晶过程),还可以改变结晶机理。应力诱导高分子结晶可追溯到20世纪50年代。Keller首先从高分子过冷溶液通过搅拌得到串晶,继而在聚乙烯熔体中也得到了同样的结构^[169~171]。研究表明,在应力作用下,一部分分子链伸展取向形成稳定 shish 结构,从而诱导无规的分子链(低相对分子质量)在其上附生横向生长形成片晶(kebab)。shish-kebab 结构的形成机理见图 1-17。

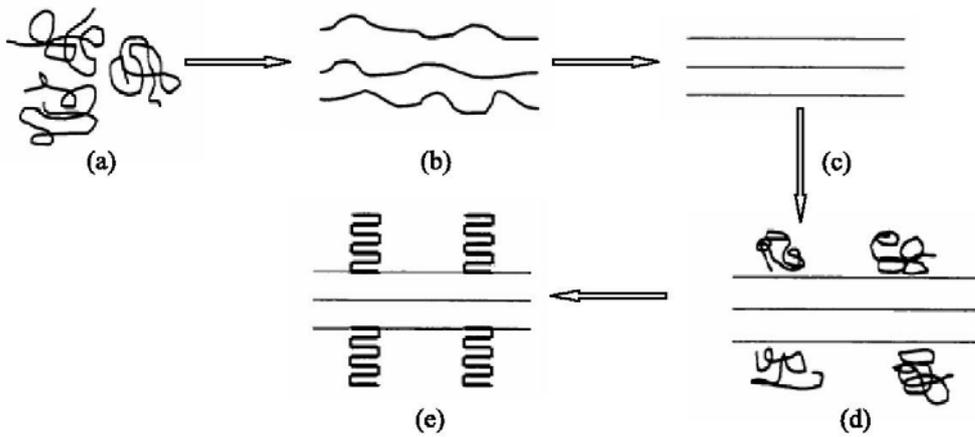


图 1-17 shish-kebab 结构的形成机理

- (a) 自由分子链团受到应力作用;
- (b) $M > M^*$ 的分子链沿着取向方向部分取向;
- (c) 分子链完全取向形成 shish 结构;
- (d) $M < M^*$ 的分子链自由链团;
- (e) 自由分子链团在 shish 结构上附生生长形成折叠链状的 kebab 结构。取向方向为水平方向

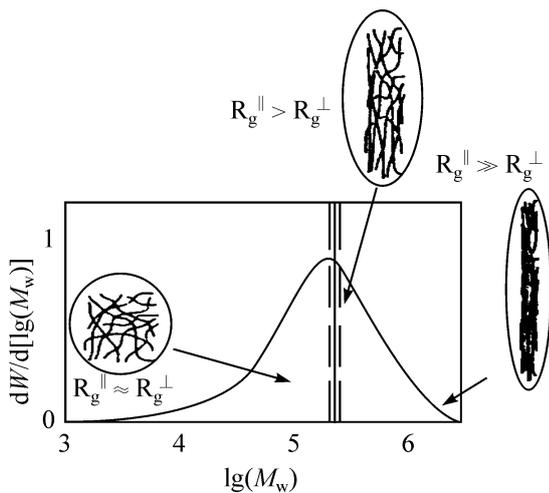


图 1-18 相对分子质量大小对分子取向的影响作用示意图

以回转半径来计算,只有高于临界相对分子质量的分子才能在应力作用下获得较大的长径比。应力方向为垂直方向

串晶的形成与相对分子质量和应变速率有关。形成串晶存在一临界相对分子质量 M^* ,即在应力作用下,只有相对分子质量超过 M^* 的分子链才可能形成 shish 结构^[172~175]。临界相对分子质量的存在与分子链在应力作用下的松弛时间 τ 有关, $\tau \propto M^{3.4}$,见图 1-18。

同样,应变速率通过影响松弛速率也会影响串晶的形成。实验结果已知, $\epsilon \propto M^{-\alpha}$,其中, ϵ 为应变速率; α 为系数(正值)^[176]。增加应变速率,可以使形成 shish 结构的临界相对分子质量向低相对分子质量方向移动。

分子链在应力作用下的伸展取向可以采用线团-伸展转变 (coil-stretch transi-

tion)进行描述^[177]。根据 de Gennes 理论,线团-伸展转变与临界应变速率有关。增加相对分子质量或应变速率可以增加形变分子与周围分子之间的摩擦力。低于临界应变速率,无规线团的构象改变很小不足以形成取向结构;而只有高于临界应变速率,才可能得到具有伸直链的 shish 结构,从而形成串晶。

另外,实验与计算机模拟结果表明,在聚合物熔体或溶液中引入应力可以加速结晶过程。应力诱导结晶源自于应力改变了高分子的构象,无规线团在应力作用下伸展取向有序,从而减少了熔体与晶核之间的能垒(主要是构象熵的贡献),有利于结晶过程^[133~137]。同时,研究还表明应力的主要作用在于增加了晶核的数量与生成速率,而对晶体的生长几乎无贡献。因此,近年来,研究主要集中在 shish 结构的本质以及对结晶机理的影响。

关于 shish 结构的本质,Keller 认为是伸直链结构(聚乙烯)。而近年来同步辐射的研究结果表明,shish 结构只是一个介于熔体与晶体之间的中间相,由晶区与非晶区交替组成,具有一定的长周期^[137,142,178,179]。shish 结构由无数个在应力作用下沿流动方向平行排列的前驱体(precursor)所构成。同时,有研究结果表明 shish 具有近晶型(smectic)结构。shish 结构具有较高热稳定性,可以在高于名义熔点的温度下稳定存在^[178~180],见图 1-19。

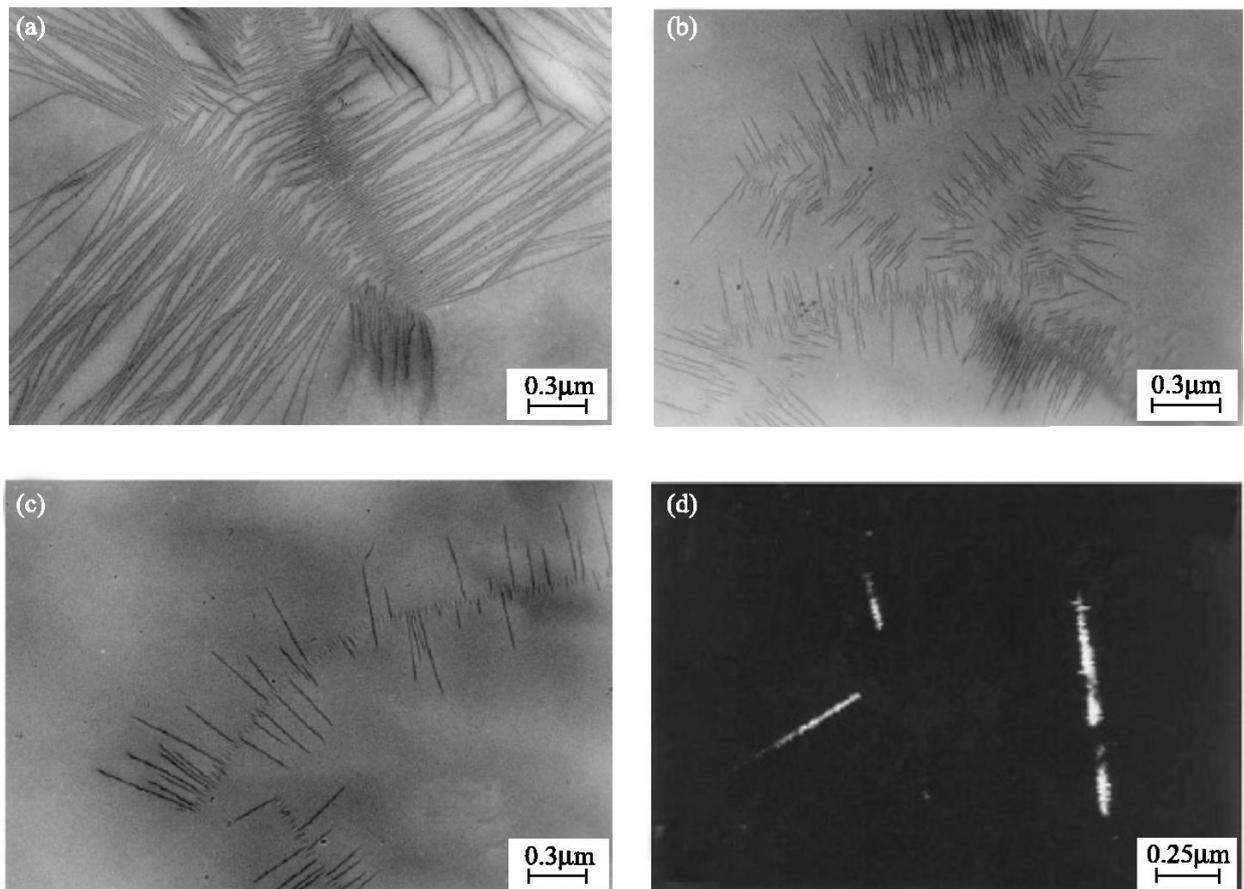


图 1-19 热处理下的 iPP 的 shish-kebab 结构的发展过程

(a) 室温;(b) 215°C;(c) 218°C;(d) 220°C(DF)

iPP 的 shish 结构可以在 260°C 甚至更高的温度下具有热稳定性

另外,应力作用下形成的前驱体可以通过转化直接形成晶体,而不是作为晶核诱导晶体生长^[181~189]。在此不作详细的叙述。

shish 结构沿流动方向平行排列,具有高度各向异性。由于结构的限制,附生生长的片晶只能垂直于流动方向生长形成取向结构。片晶取向与相邻 shish 结构的限制作用有关^[190]。shish 结构数量较少会导致片晶扭曲,降低片晶与分子链取向,见图 1-20。

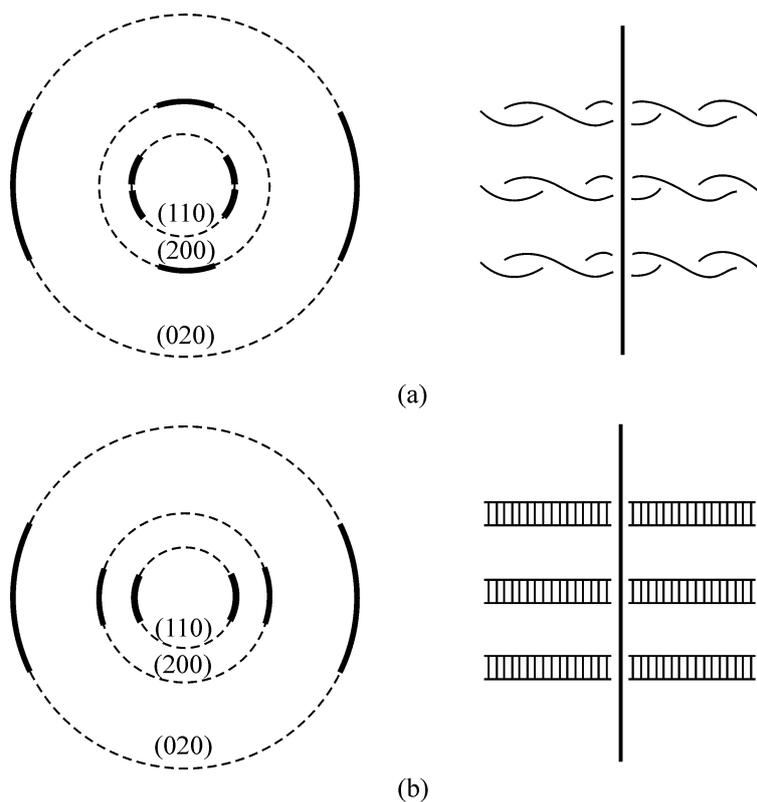


图 1-20 由于相邻 shish 结构的限制作用导致的片晶和分子取向的示意图(右)以及相应的 2D WAXS 图案(左)

(a) 相邻 shish 结构数量较少导致的片晶扭曲;(b) 受限较大以至片晶不扭曲。取向方向为垂直方向

应力对结晶的影响主要体现在应力促使分子链沿流动方向平行排列形成 shish 结构,并且 shish 结构的数量对片晶取向有着至关重要的作用。因此,研究与控制 shish 结构的形成对改善高分子材料的性能有着十分重要的意义。

从前面的讨论可知,提高相对分子质量或增加应变速率有利于 shish 结构的形成。但是,从加工的角度来说,提高相对分子质量意味着降低可加工性,而增加应变速率则会提高对加工设备的要求。考虑到 shish 结构的形成依赖于相对分子质量,而片晶生长却与相对分子质量无关。因此,将部分高相对分子质量级分与低相对分子质量级分共混同样也可以提高分子链(片晶)的取向度。另外,实验结果还表明,对于超过临界相对分子质量的分子形成 shish 结构存在临界交叠浓度,与 Keller 的结果相一致^[169,191]。