

剪切对玻璃珠填充聚丙烯结晶行为的影响

赵桂艳^{1,2}, 王 颖^{1,2}, 门永峰¹, 姜 伟¹

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 高分子化学与物理国家重点实验室, 长春 130022;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 应用 Linkam CSS450 剪切仪、广角 X 射线衍射仪(WAXD)和小角 X 射线散射仪(SAXS)等研究了剪切对玻璃珠填充聚丙烯结晶行为的影响, 结果表明, 与纯聚丙烯相比, 添加玻璃珠的聚丙烯体系中, 玻璃珠起到成核剂的作用, 不利于 β 晶的生成. 玻璃珠直径较小(4 μm)时, 剪切对聚丙烯 β 晶的生成影响较小; 当玻璃珠直径增加到 35 μm 时, 剪切速率为 20 s^{-1} 左右最有利于 β 晶生成; 剪切速率和玻璃珠直径的增加, 有利于聚丙烯片晶的取向, 而且玻璃珠含量越高, 片晶的取向程度越大.

关键词 聚丙烯; 玻璃珠; 剪切; β 晶型

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)04-0842-05

聚合物材料在挤出、注射、压延及吹塑等加工过程中, 会经历不同程度的剪切场. 在剪切场作用下, 聚合物分子链取向排列, 生成与静态时不同结构形态的晶体, 使聚合物的结晶行为和结晶形态发生改变, 进而影响聚合物材料的最终用途^[1].

聚丙烯是多晶型聚合物, 有 α , β , γ 三种晶型. 与 α 晶相聚丙烯相比, β 晶相聚丙烯具有较低的屈服强度和弹性模量, 但却有较好的室温和低温抗冲强度, 显示出较高的韧性和延展性^[2,3], 使聚丙烯在制造抗冲工程塑料上有一定的应用前景. 无机刚性粒子, 如碳酸钙、玻璃珠和滑石粉等填充粒子常用来增韧聚丙烯, 不但聚合物刚性、耐热性、尺寸稳定性得以提高, 还能降低成本, 并带来可观的经济效益. 填充粒子的加入会影响聚丙烯的结晶温度、晶粒尺寸和晶型进而影响材料的性能.

近年来, 关于无机刚性粒子填充聚丙烯对其 β 晶型的影响已有了很多报道^[4~7], 本实验室对玻璃珠填充聚丙烯的性能进行了系统的研究^[8~12], 但有关在剪切场下体系结晶行为的研究还比较少. 在加工过程中, 体系不可避免地会受到剪切力的作用, 聚丙烯的结晶行为和结晶形态必然也会受到影响. 对于添加玻璃珠的聚丙烯, 其中的 β 晶的结晶行为可能发生变化, 必然对玻璃珠填充聚丙烯的使用带来影响, 因此研究剪切对玻璃珠填充聚丙烯体系中 β 晶的结晶行为以及结晶形态的影响对加工过程中聚合物结构调控及性能优化具有重要意义.

本文采用 Linkam CSS450 剪切仪、广角 X 射线衍射仪(WAXD)及小角 X 射线散射仪(SAXS)等研究了剪切对玻璃珠填充的聚丙烯结晶行为的影响, 通过控制剪切条件来进一步控制聚丙烯的晶体结构.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

等规聚丙烯(*i*PP), 辽阳石油化纤公司产品, 牌号是 5004, 密度是 0.90 g/cm^3 , 熔融指数为 3.3 $\text{g}/10 \text{ min}$ (5 kg 荷载, ASTM D1238 标准测试), 分子量 $M_w = 3.72 \times 10^5$, $M_n = 6.90 \times 10^4$, 多分散系数是 5.4. 玻璃珠, 美国 Potters Industries Inc. 产品.

CSS450 剪切仪(英国 Linkam 公司), 精确控制剪切速率、温度和样品厚度. Rigaku D/max 2000V PC 型 X 射线衍射仪, Cu $K\alpha$ 射线(40 kV, 200 mA), $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 测试的角度范围为 $5^\circ \sim 30^\circ$. Bruker

收稿日期: 2007-09-29.

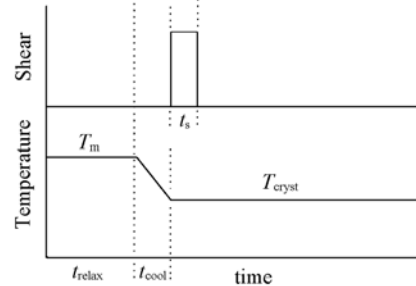
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50573074)和国家自然科学基金委人才培养基金(批准号: 50725312, 50621302)资助.

联系人简介: 姜 伟, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事高分子材料结构与性能方面的研究. E-mail: wjiang@ciac.jl.cn

GmbH(Karlsruhe, 德国), Cu K α 射线(40 kV, 35 mA), $\lambda = 0.154$ nm, 样品到探测器的距离为 647.5 mm., 数据用 Fit2D(Version V12.012; ESRF, 1998) 软件处理.

1.2 剪切样品的制备

按一定的质量比称量 iPP 和玻璃珠, 在 XSS-300 转矩流变仪中熔融共混, 在平板硫化机上模压成 1 mm 厚的片材. 根据玻璃珠的含量和粒子的大小, 样品分别编号为 P6, P14, P30, C6, C14, C30, 数字代表玻璃珠的含量(%), P 和 C 分别代表玻璃珠的平均直径是 4 和 35 μm . 纯的等规聚丙烯编号为 P0. 将模压好的样品放入样品池中, 剪切方法如 Scheme 1 所示: 以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从室温升至 200 $^{\circ}\text{C}$, 停留 5 min 以消除热历史, 然后迅速降温, 当温度降到 134 $^{\circ}\text{C}$ 时开始施加不同速率的瞬时剪切, 剪切时间为 5 s. 待样品在 134 $^{\circ}\text{C}$ 结晶完全后, 进行广角 X 射线衍射和小角 X 射线散射测试.



Scheme 1 Schematic diagram of the temperature and shear conditions as a function of time during steady shear experiments

2 结果与讨论

2.1 剪切对玻璃珠填充聚丙烯的 β 晶含量的影响

为了估算剪切后聚丙烯中 β 晶的含量, 样品的广角 X 射线衍射图利用分峰法处理, 图 1 是 WAXD 的分峰示意图. 样品在 2θ 为 14.1 $^{\circ}$, 16.9 $^{\circ}$, 18.5 $^{\circ}$ 处出现三个强衍射峰, 为典型的单斜晶系 α 晶的主要特征峰, 分别对应(110), (040)和(130)晶面. 在 2θ 为 16.1 $^{\circ}$ 处还出现了典型的六方 β 晶型(300)晶面的衍射峰. 用 Origin 软件进行分峰: 首先去除背底, 然后用 Gaussian 函数来拟合非晶峰和结晶峰. 结晶度的计算方法如下^[13]:

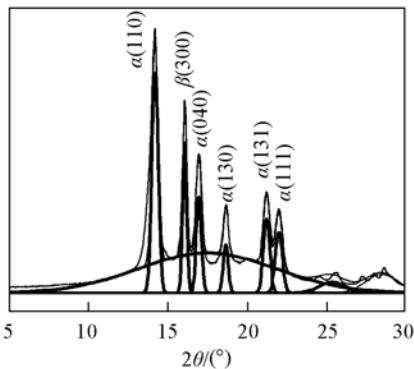


Fig. 1 Peak-fit procedure of an example WAXD intensity profile for calculation of the contributions of amorphous and total crystalline phase

$$X_{\text{total}} = 1 - \frac{A_{\text{amorphous}}}{\sum A_{\text{crystallization}} + A_{\text{amorphous}}} \quad (1)$$

$$X_{\beta} = \frac{A_{\beta(300)}}{A_{\alpha(110)} + A_{\alpha(040)} + A_{\alpha(130)} + A_{\beta(300)}} \times X_{\text{total}} \quad (2)$$

式中, $A_{\beta(300)}$ 是 β 晶(300)衍射峰的面积; $A_{\alpha(110)}$, $A_{\alpha(040)}$ 和 $A_{\alpha(130)}$ 分别是 α 晶(110), (040)和(130)衍射峰的面积; $A_{\text{amorphous}}$ 是非晶峰的面积.

对于未填充的纯聚丙烯 P0, 从图 2 可以看出, β 晶含量随剪切速率的增加而增大, 剪切速率达到 10 s^{-1} 后, β 晶含量基本保持不变, 当剪切速率达到

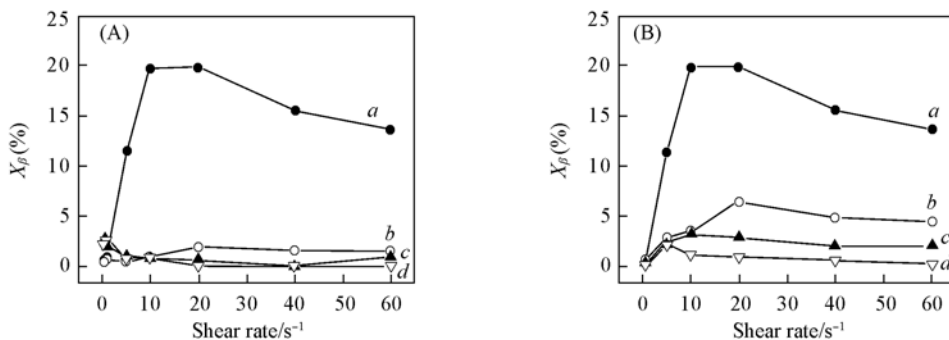


Fig. 2 Variation of X_{β} with shear rate for PP/glass bead(4 μm) blends(A) and PP/glass bead(35 μm) blends(B)

(A) a. P0; b. P6; c. P14; d. P30. (B) a. P0; b. C6; c. C14; d. C30.

40 s⁻¹后, β 晶含量略有下降. 该结果与文献[13]得到的结论一致, 即剪切使分子链发生取向, 生成取向的 α 排核, 这种取向的 α 排核诱导 β 晶的生成. 在低剪切速率条件下, 生成的 α 排核密度低, 并且 α 排核只在表面生成. 当剪切速率达到 40 s⁻¹后, 由于 α 排核互相碰撞, 抑制了 β 晶的生成.

填充玻璃珠后再施加剪切时, 体系中 β 晶含量的变化幅度与纯聚丙烯相比下降很多. 当玻璃珠的平均直径为 4 μm 时[图 2(A)], 玻璃珠含量的增加或剪切速率的提高都不利于 β 晶的生成. 只有当玻璃珠含量较低时, 随着剪切速率的增加 β 晶的含量略微增加. 这说明当填充玻璃珠的平均直径是 4 μm 时, 剪切对 β 晶的生成影响较小. 当玻璃珠的平均直径增加到 35 μm 时, 从图 2(B)中可以看出, β 晶的含量与 4 μm 时相比有所增加. β 晶含量随剪切速率的增大先增加而后降低. 当玻璃珠含量较低, 剪切速率为 20 s⁻¹时, β 晶含量达到最大值. 此外, 玻璃珠含量的增加不利于 β 晶的生成.

为了解释上述实验现象, 我们将纯聚丙烯及其与玻璃珠的共混体在 134 $^{\circ}\text{C}$ 以 20 s⁻¹的剪切速率剪切 5 s, 用偏光显微镜观测, 结果(图 3)表明, 剪切后的纯聚丙烯在 134 $^{\circ}\text{C}$ 结晶 40 s 时仍然没有晶核生成. 添加玻璃珠之后, 结晶 40 s 时出现了很多晶核, 并且玻璃珠含量越高, 晶核越多. 在剪切诱导聚丙烯结晶的过程中, 先形成 α 晶核, 而后形成 β 晶核, 并且剪切可以加速聚合物晶体的成核和生长过程^[14]. 由此可见, 在剪切过程中玻璃珠起到了较强的成核作用并提高了 α 晶体的生长速率, 使 β 晶含量与纯聚丙烯相比降低很多. 当玻璃珠直径较大时, 玻璃珠的有效比表面积降低, 生成的 α 晶核数目相对较少, 使 β 晶含量相对升高.

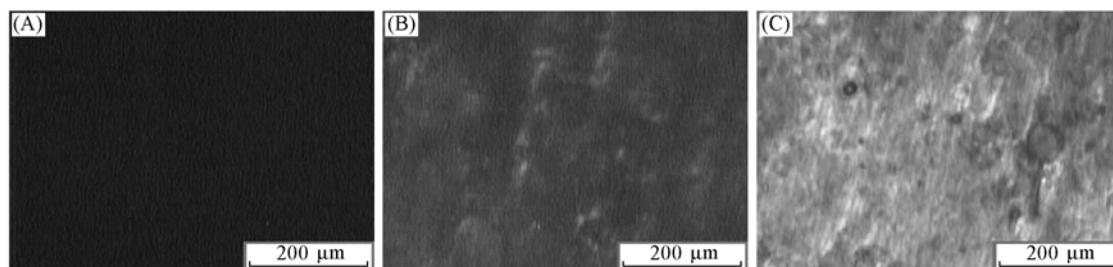


Fig. 3 Polarizing photos of pure PP(A, Sample P0) and PP/glass bead blends crystallized for 40 s at 134 $^{\circ}\text{C}$ after shear treatment(B, Sample P6; C, Sample P14)

2.2 剪切对玻璃珠填充聚丙烯结晶形态的影响

剪切除了改变玻璃珠填充聚丙烯的 β 晶含量外, 还对填充后聚丙烯的结晶形态有很大的影响. 图 4 为纯聚丙烯和填充后的聚丙烯在不同剪切速率下的二维 SAXS 图. 当剪切速率低于 20 s⁻¹时, 聚丙烯的二维 SAXS 图仍然保持圆形对称, 无取向发生. 当剪切速率达到 20 s⁻¹时, 从图 4(A) ~ (D) 可以看出, 随着玻璃珠含量的增加, 图形从圆形对称到不对称(垂直方向是剪切方向). 当玻璃珠含量为 30%, 且粒径较大(35 μm)时, 取向比较明显. 说明当剪切速率为 20 s⁻¹时, 玻璃珠含量的增加或者玻璃珠粒径的增加有利于片晶的取向. 当剪切速率增大到 60 s⁻¹时, 从图 4(E) ~ (H) 可以看出, 纯聚丙

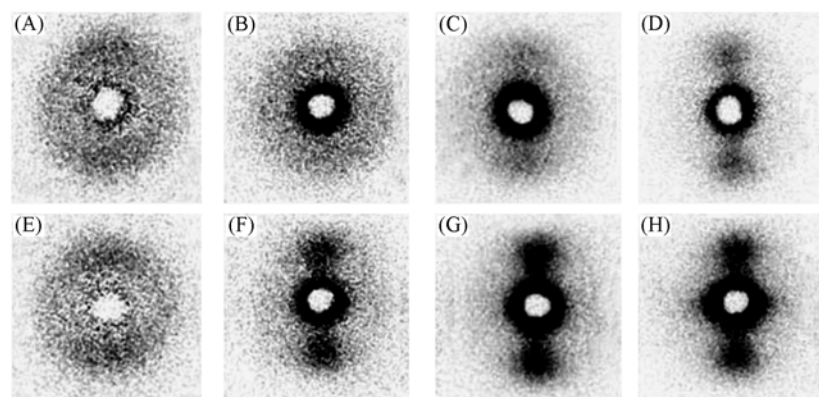


Fig. 4 2D SAXS images for PP/glass bead blends sheared at shear rate 20 s⁻¹(A, B, C, D) and 60 s⁻¹(E, F, G, H)

(A, E) P0; (B, F) P6; (C, G) P30; (D, H) C30.

烯取向仍然很微弱,当玻璃珠的含量仅为6%时,聚丙烯分子链就能发生明显取向,并且随着玻璃珠含量的增加取向增强.这可能是因为随着玻璃珠含量的增加,体系的粘度增大,剪切后体系所需要的松弛时间增长,因此玻璃珠含量的增加有利于聚丙烯片晶发生取向.当玻璃珠直径增大时,取向更加明显.这可能是因为玻璃珠直径的增加,使得玻璃珠和聚丙烯的两相界面变得更加平滑,玻璃珠对聚丙烯片晶运动的阻碍力减弱.因此玻璃珠直径增加,更有利于聚丙烯片晶的取向.

从图4可以看出,施加一定的剪切条件后,玻璃珠填充的聚丙烯分子链取向排列,取向程度随剪切速率及玻璃珠平均直径的变化而不同.取向度的计算使用 Hermans 等^[15]提出的取向因子法来描述片晶法向方向相对于参考方向的取向情况,取向因子 $f = (\langle 3\cos^2\varphi \rangle - 1)/2$, $\langle \cos^2\varphi \rangle$ 为取向参数, φ 为剪切方向(参考方向)与片晶法向方向的夹角,称为方位角. f 值的大小代表了择优取向单元与外力方向间的平行程度.取向参数

$$\langle \cos^2\varphi \rangle = \left[\int_0^\pi I(\varphi) \sin\varphi \cos^2\varphi d\varphi \right] / \left[\int_0^\pi I(\varphi) \sin\varphi d\varphi \right]$$

式中, $I(\varphi)$ 是片晶随 φ 变化的散射强度.

对于未填充玻璃珠的纯聚丙烯,随着剪切速率的增加,取向因子明显增加[图5(A)],说明在剪切力的作用下,聚丙烯片晶的取向度增大.当在聚丙烯中加入平均直径为4 μm 的玻璃珠后,取向因子同样是随着剪切速率的增加而增大,而且同未加玻璃珠的聚丙烯相比较,取向因子的数值在高剪切速率下增加的幅度更大.说明在高剪切速率下,玻璃珠的加入有利于片晶取向.但是随着玻璃珠含量的增加,取向因子变化的幅度不大,说明在较小玻璃珠尺寸(4 μm)时,玻璃珠的含量对片晶的取向影响不大.

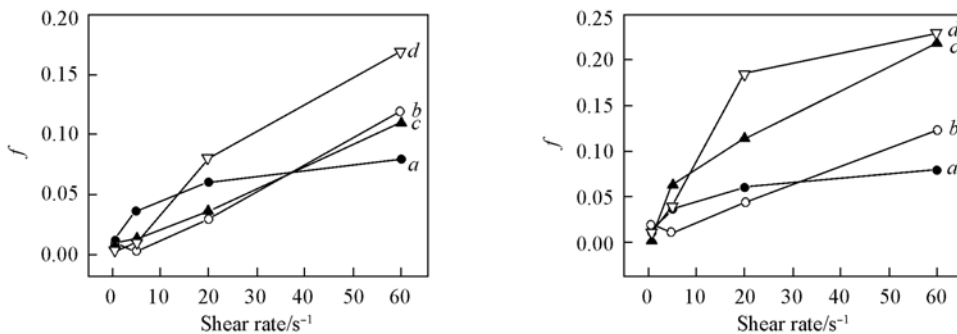


Fig. 5 Variation of orientation factor with shear rate for PP/glass bead (4 μm) blends(A) and PP/glass bead (35 μm) blends(B)

(A) a. P0; b. P6; c. P14; d. P30. (B) a. C0; b. C6; c. C14; d. C30.

当玻璃珠平均直径为35 μm 时,如图5(B)所示,在3种添加含量下,取向因子都是随着剪切速率的增加而增大,并且同纯聚丙烯相比,在低剪切速率下,取向因子变化很小;而在高剪切速率下,取向因子的增加幅度都非常大.这同玻璃珠平均直径是4 μm 时取向因子变化的规律相同.但是在高剪切速率下,随着玻璃珠含量的增加,取向因子增大.说明玻璃珠的平均直径的增加,使得玻璃珠含量对片晶的取向度有影响,含量增加,有利于片晶在剪切力方向上发生取向.

3 结 论

WAXD和SAXS测试结果表明,与纯聚丙烯相比,添加玻璃珠的聚丙烯体系中,玻璃珠具有较强的成核作用,不利于 β 晶的生成.玻璃珠直径较小时,剪切对 β 晶的生成影响很小,增大剪切速率和提高玻璃珠含量均不利于 β 晶的生成.玻璃珠直径较大时, β 晶含量随剪切速率的增大先增加后略微降低.此外,随着剪切速率的增加聚丙烯片晶取向度增强,取向因子增大,玻璃珠含量的增加或者玻璃珠直径的增大有利于聚丙烯片晶发生取向.

致谢:对德国电子同步辐射中心在小角X射线散射测试中给予的帮助,表示感谢.

参 考 文 献

- [1] Kumaraswamy G. J. *Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.* [J], 2005, **45**(4): 375—397
- [2] Tjong S. C., Shen J. S., Li R. K. Y. *Polym. Eng. Sci.* [J], 1996, **36**(1): 100—105
- [3] Tjong S. C., Shen J. S., Li R. K. Y. *Polymer*[J], 1996, **37**(12): 2309—2316
- [4] Labour T., Gauthier C., Seguela R., *et al.* *Polymer*[J], 2001, **42**(16): 7127—7135
- [5] Varga J., Toth F. S. *Angew Makromol. Chem.* [J], 1991, **188**(1): 11—25
- [6] McGenity P. M., Hooper J. J., Paynter C. D., *et al.* *Polymer*[J], 1992, **33**(24): 5215—5224
- [7] Tjong S. C., Li R. K. Y., Cheung T. *Polym. Eng. Sci.* [J], 1997, **37**(1): 166—172
- [8] Yuan Q., Jiang W., An L. J., *et al.* *Polym. Adv. Tech.* [J], 2004, **15**(7): 409—413
- [9] Yuan Q., Jiang W., An L. J., *et al.* *Colloid. Polym. Sci.* [J], 2004, **282**(11): 1236—1241
- [10] Yuan Q., Jiang W., An L. J., *et al.* *J. Appl. Polym. Sci.* [J], 2005, **96**(5): 1729—1733
- [11] Yuan Q., Jiang W., An L. J., *et al.* *Mater. Sci. Eng. A*[J], 2006, **415**(1/2): 297—303
- [12] Yuan Q., Jiang W., An L. J., *et al.* *J. Appl. Polym. Sci.* [J], 2006, **102**(3): 2026—2033
- [13] Huo H., Jiang S. C., An L. J., *et al.* *Macromolecules*[J], 2004, **37**(7): 2478—2483
- [14] Somani R. H., Hsiao B. J., Nogales A., *et al.* *Macromolecules*[J], 2001, **34**(17): 5902—5909
- [15] Hermans J. J., Hermans P. H., Vermeas D., *et al.* *Rec. Trav. Chim.* [J], 1946, **65**(7/8): 427—447

Effect of Shear on the Crystallization Behavior of Glass Bead Filled Polypropylene

ZHAO Gui-Yan^{1,2}, WANG Ying^{1,2}, MEN Yong-Feng¹, JIANG Wei^{1*}

- (1. *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;*
2. *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)

Abstract Linkam CSS450 optical shearing stage, wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and small-angle X-ray scattering (SAXS) were used to investigate the effect of shear on crystal structure and crystallization morphology of the glass bead filled polypropylene (PP). The results indicate that the glass bead worked as nucleating agent for the glass bead filled PP, compared with pure PP it restrained the formation of β -crystal after shear treatment. When the mean size of glass bead is smaller (4 μm) shear rate had less effect on the formation of β -crystal of PP obviously. However, when the mean size of glass bead is larger (35 μm), it was found that 20 s^{-1} is an optimal shear rate for the formation of β -crystal. Both shear and glass bead addition could induce the orientation of the lamella of the glass bead filled PP. The higher the shear rate and the bigger the glass bead, the higher the orientation of the lamella was.

Keywords Polypropylene; Glass bead; Shear; β -Crystal

(Ed.: W, Z)