

聚合物在压力下的流动诱导结晶

雷 军,杨书桂,茹佳峰,李忠明*

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

摘要:流动诱导聚合物结晶研究很少在压力场下开展,其原因是压力下流动诱导聚合物结晶对实验设备要求较高。然而,实际加工中不仅存在流动场,还有压力场。为此,作者课题组利用自制的装置对压力下流动诱导聚合物结晶开展了系统研究,发现其结晶行为与常压的流动诱导结晶有较大差别。等规聚丙烯(iPP)在压力和剪切场下可形成独特取向球形晶体形态。在短时间内(30min),iPP 片晶可快速增厚,形成熔点接近平衡熔点的厚片晶(近 180℃),其原因是在压力和流动场协同作用下,片晶增厚活化能快速减小。同时,从研究结果也获得了添加 β 成核剂的 iPP 体系在压力和流动场下形成 β 晶的窗口条件。对聚乳酸(PLA)的研究也发现了相似的片晶快速增厚规律。另外,在压力和流动场下,可直接从 PLA 熔体中获得可增韧 PLA 的 β 晶。研究成果为实际加工中的聚合物形态结构调控提供了理论和实验依据。

关键词:压力; 流动场; 流动诱导结晶; 形态结构

引言

流动诱导聚合物结晶研究一直受到广泛关注,一方面是因为聚合物在注塑、挤出、吹塑等加工过程中普遍存在着流动场;另一方面是由于聚合物的结晶过程受流动场影响极大,进而影响产品的宏观性能^[1]。例如,流动场可促进成核,加快结晶过程^[2~4];流动场可改变晶体形态,如由球晶转变为柱晶或串晶^[5~7];流动场可以改变晶体结构类型,如诱导等规聚丙烯(iPP)形成 β 晶^[8,9];串晶等取向晶体可显著提高制品的拉伸强度、模量等性能^[1,10]。可见,关于流动诱导聚合物结晶的研究不仅是高分子物理学的基本问题,而且对于指导聚合物实际加工也有重要意义。然而,到目前为止,大量流动诱导聚合物结晶的研究工作都是在常压开展的。其原因是因为常压下的实验研究容易实施,对设备要求不高。同时,少一个影响结晶的参数,结构容易解析。

表 1 聚合物常见加工过程中的压力场和流动场
Table 1 Pressure and flow fields in conventional polymer processing

加工条件	压力场/MPa	流动场/s ⁻¹
挤出	~10	~10 ²
注塑	50~250	10 ² ~10 ⁴

实际上,除了流动场外,聚合物加工过程中还伴随着压力场(见表 1)。静压场也会显著影响聚合物的结晶过程,如压力会减小聚合物熔体的自由体积,增大体系粘度,加大分子链扩散的难度,从而影响其结晶行为^[11];压力下聚合物的平衡熔点升高,过冷度增大,从而影响体系的成核过程^[12,13],熵减小改变结

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.10.001
收稿:2017-06-29;修回:2017-07-15;
基金项目:国家自然科学基金(51573119);
作者简介:雷军(1970—),男,博士,教授,主要从事聚合物形态结构调控、聚合物结晶、聚合物成型机械及模具设计等方面的研究,E-mail:leijun@scu.edu.cn;
* 通讯联系人:李忠明,教授,E-mail:zmli@scu.edu.cn.

晶热力学及相转变;压力诱导产生新的晶相,如聚乙烯的伸直链晶体^[14,15],iPP的 γ 晶等^[16]。因此,常压下流动诱导结晶的研究成果并不能真实反映实际加工过程中的晶体形态和结构变化,对压力场($<250\text{MPa}$)下流动诱导聚合物结晶开展系统研究,无论在理论上还是实际应用中都有极其重要的意义。

然而,目前鲜有压力场下流动诱导聚合物结晶的研究工作被报道,主要原因是压力下施加流动场,对成型设备的密封要求很高,需要设计可靠且易操作的动密封结构;同时,由于阻力和磨损的原因,压力场下也不容易施加剪切。Koyama等^[17]借助改进的膨胀剂在较低的压力场($\leq 20\text{MPa}$)和较弱的流动场($\leq 0.5\text{s}^{-1}$)下研究发现压力下流动场的施加显著加速了iPP结晶过程。Peters等^[18~20]使用自制的膨胀计在中低压($<120\text{MPa}$)下对iPP流动诱导结晶行为进行了研究。他们在先剪切再加压的条件下获得了取向的 γ 晶,即大量 γ 片晶在 α 型串晶骨架上支化生长;在几个有限的流动强度和短时剪切(持续时间仅1s)的条件下,研究了流动诱导iPP结晶行为。但Koyama等^[17]研究工作中的压力较小,且流动场很弱,与实际成型加工过程存在较大差异。Peters等^[18~20]设计的装置实验压力较小,且剪切速率在试样厚度方向并不一致,因此沿试样厚度方向检测的结构信息是不同强度剪切场诱导产生的形态结构的综合结果,相应的研究成果并不能准确反映实际加工过程中的结构演变。为此,作者课题组自主设计、制造了一套压力-剪切仪。此装置采用自密封结构(如图1所示),在保证动密封可靠性的同时,可以在较宽范围内精确控制压力场、流动场和温度场。利用此装置对iPP和聚乳酸(PLA)在压力和流动场下的结晶行为开展了研究,发现聚合物的结晶动力学、晶体形态和结构类型与常压下均有显著差别。

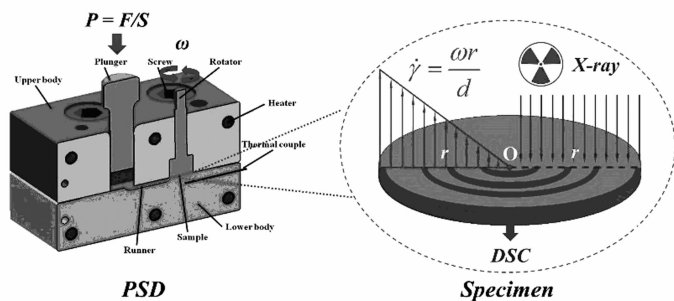


图1 压力剪切装置(PSD)的示意图及工作原理(左);PSD试样中剪切速率分布、X射线检测及DSC取样示意图(右)

Figure 1 Model diagram and working principle of PSD (left); Illustration of a PSD sample with the distribution of shear flow, direction of view for X-ray and microtoming for DSC (right)

1 晶体形态

1.1 取向晶体

流动场对聚合物结晶影响显著,其诱导的取向晶体结构,如 shish-kebab^[21~23],可以提高制品拉伸强度、模量和刚性、降低渗透性、以及提高热稳定性等^[24~30],且取向晶体结构含量越高,性能提高越显著。但是,在压力下,聚合物的流动诱导结晶行为与常压下有所区别,因为在压力下,聚合物的自由体积减小,分子链扩散和松弛过程变慢,从而影响到聚合物的结晶。通过对iPP开展的实验研究(实验温度为140、155和170℃,对应的压力分别为50、100和150MPa,剪切速率 $0\sim 31.4\text{s}^{-1}$,剪切时间 $6\sim 80\text{s}$),结果表明50MPa下,施加 6.3s^{-1} 剪切流动场即在试样中形成大量取向晶体,如图2所示。

采用压力修正后的流动功公式,成功描述了压力下流动诱导取向晶体的生成,即,无论剪切速率大小以及剪切时间长短,压力下存在一个临界流动功,当流动功大于临界流动功时,取向晶体生成。在50MPa和140℃下取向晶体生成的临界流动功为 $(1.0\pm 0.2)\times 10^6\text{J/m}^3$ 。取向晶体的生成起源于取向排核的生成。一定压力下,成核由热力学功和机械功共同决定。热力学功主要依赖于过冷度,而机械功主要是流动场施加导致的。当流动场作用于聚合物熔体,首先分子链被拉伸取向,熔体熵值降低。当流动

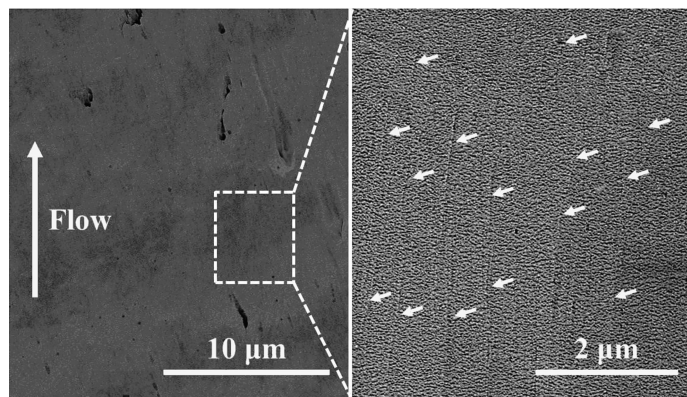


图 2 压力(50MPa)和剪切场(6.3s^{-1} , 20s)制备的试样的 SEM 图

Figure 2 SEM pictures of sample obtained under pressure (50MPa) and shear flow (shear rate 6.3s^{-1} , for 20s)

功大于临界值时,诱导稳定晶核产生,稳定晶核在流动场作用下排列成排核,大量排核聚集进一步形成纤维状晶体结构。

在 100MPa 和 150MPa 下,取向函数同样依赖于压力修正后的流动功。值得注意的是,随着压力的增大,流动诱导取向晶体的临界流动功持续增大。50MPa 下临界流动功为 $(1.0 \pm 0.2) \times 10^6 \text{ J/m}^3$, 压力为 100MPa 时,临界流动功增大至 $(7.4 \pm 1.3) \times 10^6 \text{ J/m}^3$; 压力增加至 150MPa 时,临界流动功进一步增加至 $(14.6 \pm 0.5) \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 。这表明压力下取向晶体生成需要更多的流动功。从分子动力学出发,压力增加会减缓剪切后取向分子链的松弛过程,压力从 50 增加至 150MPa,末端松弛时间 τ_d 从 0.42 增加至 0.96s。因此,从分子链松弛角度来看,压力增加将促进分子链取向,使得临界流动功降低。然而,结果显示,压力增大,取向晶体生成的临界流动功增大。因而,可以得出结论,压力增大使得分子链取向变得更为困难。压力由 50MPa 增至 150MPa 时,试样质量由 $84.1 \pm 1.4\text{mg}$ 增加至 $95.8 \pm 3.4\text{mg}$,可以预测自由体积会降低,分子间相互作用将更强,进而导致聚合物熔体粘度增大。而聚合物熔体粘度增大抑制流动发生,使得分子链取向更加困难。所以,压力增大使得临界流动功增加。另外,压力增大,分子链的扩散将变得更加困难。为形成稳定晶核,将需要更多的能量来补偿压力下分子链扩散能力的降低。

在另一个实验条件下(200MPa, 180°C , $0 \sim 25\text{s}^{-1}$, 剪切持续 75s, 等温结晶 30min), 在 iPP 中形成一种特殊取向结构的晶体^[31], 如图 3 所示。从图中大尺寸范围看, 晶体属于各向同性的球晶。然而从经历最大剪切速率试样 PF-PP9 的放大图可以看到, 在三个不同径向位置处的片晶皆垂直剪切方向取向, 这与传统球晶结构有典型区别。这种在压力和剪切条件下产生的取向球形晶体(不能称为球晶)的形成机理还需要进一步实验研究。

1.2 厚片晶形成

iPP 在 200MPa 和 180°C 结晶获得了熔点近 180°C 的厚片晶^[31], 其 DSC 曲线如图 4 所示。图中, 编号 PF-PP 后面的数字 1、3、5、7 和 9 分别代表圆片试样从中心到边缘位置取的试样, 最大剪切速率 22.5s^{-1} 。对 iPP 而言, DSC 曲线中的双熔融峰很大可能代表了两种不同厚度片晶的熔融过程, 比如串晶。其中, 较低熔点熔融峰随着剪切速率增大, 从 165.7°C 到 169.3°C 单调递增。熔点的升高无疑是由剪切强度增大导致的。值得一提的是, 高熔点熔融峰的熔融温度接近 180°C 。通过压力和流动场共同作用, 在短时间(30min)内获得 iPP 高熔点晶体是以往文献从未报道过的。对于 iPP 高熔点晶体而言, 常压下通常需要在高结晶温度下经过长时间得到。Alamo 等^[32]将 iPP 于 167°C 结晶 32880min 获得了熔点高达 182.8°C 的晶体。Maiti 等^[33]将 iPP 在 166.0°C 等温结晶 6 个月, 获得了熔点达 180.8°C 的晶体。Asakawa 等^[34]将熔融淬冷得到的 iPP 在 166.0°C 结晶 24h, 获得了熔点为 183.7°C 的晶体。我们的实验结果则为高熔点晶体结构的生成提供了更为高效的途径。毫无疑问, 这种高熔点的晶体结构是压力和流动场共同作用下

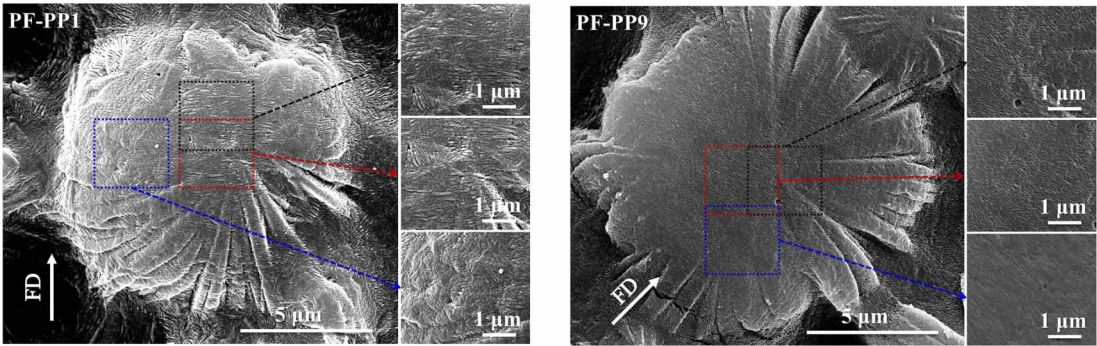


图 3 最小剪切速率试样 PF-PP1 和最大剪切速率试样 PF-PP9 的 SEM 图片^[31]

Figure 3 SEM photographs of PF-PP1 and PF-PP9, which represent samples experiencing the minimum and maximum shear rates, respectively^[31]

诱导生成的,随着剪切速率增大,熔融温度保持不变,而高熔点熔融峰面积增大,暗示着这种晶体结构随着剪切速率增大而增多。

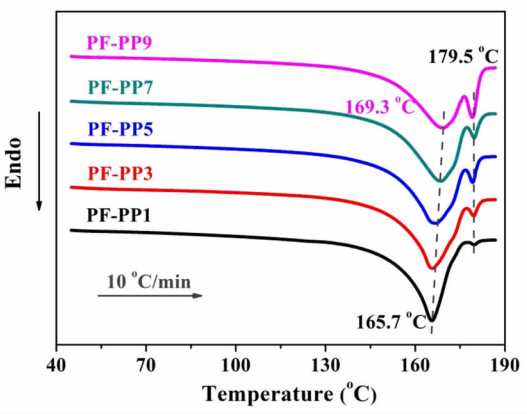


图 4 在 200MPa,180℃ 结晶的试样不同剪切速率(不同径向位置)的 DSC 曲线^[31]

Figure 4 DSC heating curves of iPP samples obtained under 200MPa and 180℃^[31]

对 PLA/PEG 体系,压力和剪切场同样可促进 PLA 片晶增厚^[35]。相同过冷度时,在高压下结晶(100MPa,165℃),PLA 分子链更容易发生滑移,因此高压试样相对低压试样有更厚、更完善的片晶,同时高压试样结晶度更高(见图 5)。剪切速率对 PLA/PEG 试样的晶型没有影响,但施加适当强度剪切流场(0~3.5s⁻¹)可明显提高试样结晶度。此外,过冷度相同时,压力和剪切场对试样结晶有协同促进作用。

2 晶体类型

iPP 常见晶型有 α 、 β 、 γ 及近晶相等^[36]。不同晶型均为 3₁ 螺旋构象分子链组成,但其堆砌方式存在差异。由于分子链堆砌方式的差异,不同晶型往往表现出不同的机械性能。过去许多研究工作关注于 α -iPP 和 β -iPP,但对 γ 晶的研究工作较少。主要原因是 γ 晶只能在一些特殊的条件下得到,例如特殊的分子结构^[37~40]、高压下结晶等^[41, 42]。 γ 晶分子链非平行排列,较 α 晶和 β 晶有更高的模量和拉伸强度^[43, 44]。Lezak 等^[43] 研究发现含有大量 γ 晶的 iPP 试样较只含 α 晶的试样表现出更高的弹性模量和屈服应力。 γ 晶独特的分子结构能有效抑制应力下分子链的滑移,可能的滑移体系(001)[010]横向滑动的临界剪切应力远高于塑性变形机理的应力值。由此,可提出片晶间无定形层剪切变形机理。这种机理已经得到 Polt 等^[44] 的实验结果验证。过去许多研究工作关注于压力和温度场对 γ 晶结晶的影响。事实

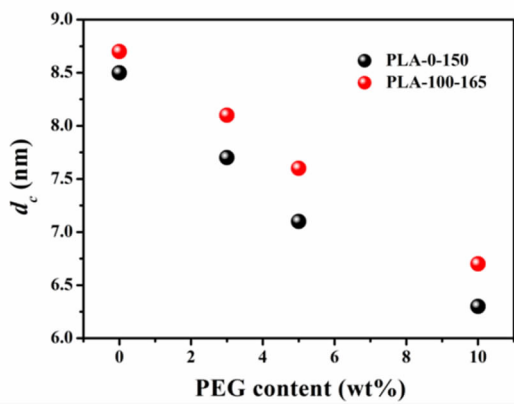


图 5 常压和高压(100MPa)结晶的 PLA/PEG 试样的片晶厚度(d_c)随 PEG 含量变化^[35]

Figure 5 Lamellar thicknesses(d_c)of PLA/PEG samples crystallized under high pressure (100MPa) and normal pressure as a function of PEG content^[35]

上,大多数聚合物成型加工过程往往还存在流动场,流动场对聚合物结晶动力学及结晶结构也有显著影响。因而,研究压力和流动场共同作用下 γ 晶结晶具有重要意义。迄今为止,除了 Peters 课题组,很少有关于压力和流动场共同作用下 γ 晶结晶的研究工作报告。这主要是开展这个领域研究对实验设备要求高,如压力下很难对聚合物熔体施加流动场,更重要的是,需要可靠的动密封来解决漏料问题。Peters 等^[18~20]采用改进后的膨胀计研究了压力和流动场下 iPP 结晶行为,研究发现流动场不仅诱导生成了取向晶体结构,也促进了 γ 晶的生成。尽管 Peters 等已取得了大量研究成果,压力下流动诱导 γ -iPP 结晶仍有许多未解决的问题。基于此,我们利用 PSD 装置对 iPP 在压力和流动场下 γ 晶的结晶行为开展了研究^[45]。

在 100MPa 和 150℃ 制备的试样在不同剪切速率的 2D-WAXD 和 1D-WAXD 如图 6 所示^[45]。由宽角结果得到 γ 晶相对含量及 Hermans 取向函数如图 7 所示。其中, γ 晶的相对含量可以采用 Turner-Jones 等提出的方法计算($f_\gamma = \frac{A_{(117)\gamma}}{A_{(117)\gamma} + A_{(130)\alpha}}$,式中, $A_{(117)\gamma}$ 和 $A_{(130)\alpha}$ 分别为 γ 晶(117)晶面和 α 晶(130)晶面衍射峰面积)^[46]。

当剪切速率低于 0.6 s^{-1} (距离试样中心 0.5mm)时,2D-WAXD 显示出一系列微弱取向的衍射环, $f_H \sim 0.45$ 。此时, α 晶和 γ 晶共存, $f_H \sim 0.52$,压力场对 γ 晶的生成表现强烈促进作用。随着剪切速率增至 11.4 s^{-1} (最边缘的位置,距离中心 9.5mm),窄的衍射弧出现,意味着显著的分子链取向。出乎意料的是,在这个剪切强度下, γ 晶特征峰(117)完全消失,只有 α 晶衍射峰存在。WAXD 结果显示压力诱导 γ -iPP 对剪切流动场强度存在明显的依赖关系,在较低剪切速率下,压力场诱导 γ -iPP 晶生成占据主导地位,然而,即使是在 100MPa 压力下,较强剪切流动场可以完全抑制 γ 晶的生成。虽然有流动场的施加,常压下流动场往往会诱导 β 晶的生成,但这里并没有观察到任何 β 晶的痕迹。可能的原因是,我们的实验条件不在 β 晶结晶窗口(压力 10~50MPa 时,结晶温度为 120~150℃)。进一步研究剪切速率下 γ 晶含量变化,根据变化规律分为三个区域。区域 I, γ 晶相对含量随着剪切速率增大而增加,直到剪切速率增至 3.7 s^{-1} 时, γ 晶相对含量从 49.0 增至 65.6%,剪切流动场对 γ 晶表现出促进作用。当剪切速率从 3.7 增至 9.1 s^{-1} 时,在区域 II, γ 晶相对含量逐渐降低为 0,剪切流动场对 γ 晶表现出抑制作用。而当剪切速率大于 9.1 s^{-1} 时,在区域 III,没有 γ 晶生成。根据剪切速率将这三个区域分别定义为 γ 晶促进区, γ 晶抑制区和 γ 晶消失区。基于以上结果,我们可以知道特定成型加工条件或者合适成型参数下的晶体结构,这些结果有助于我们对 iPP 制品内部结构及制品性能的调控。

除了 γ 晶, β 晶因其优良的韧性也备受关注^[47~49]。添加 β 成核剂是获得高含量 β 晶的有效方法^[50]。

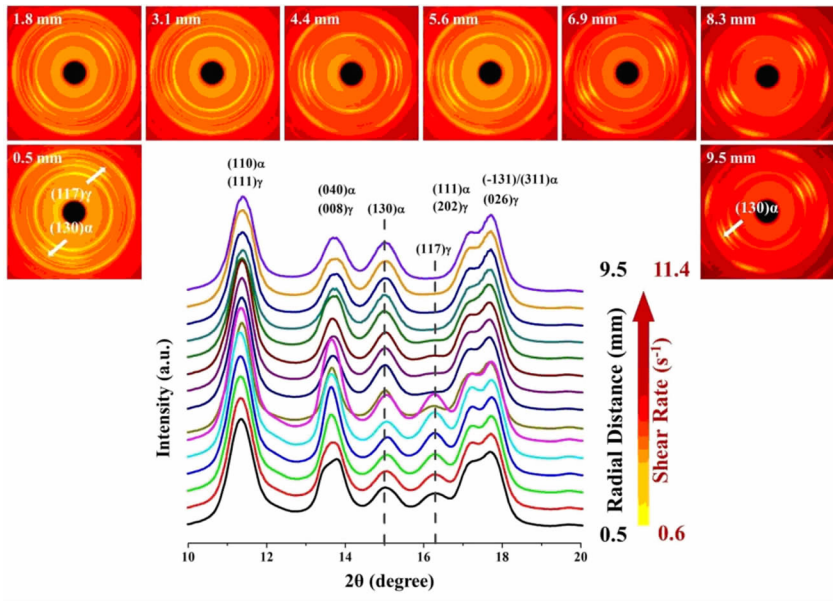


图 6 在 100MPa,150℃ 条件下结晶的 ZN-iPP 试样在不同径向位置(不同剪切速率)的 2D-WAXD 图像和相关的 1D-WAXD 衍射轮廓^[45]

Figure 6 2D-WAXD images and relevant 1D-WAXD diffraction profiles for a Ziegler-Natta iPP sample crystallized at $P=100\text{ MPa}$, $T=150^\circ\text{C}$, obtained from various radial positions (different shear rates)^[45]

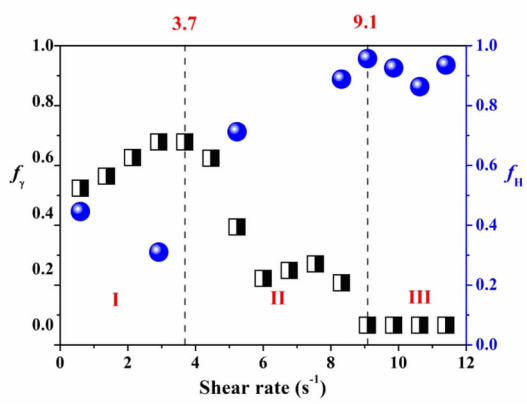


图 7 γ -iPP 比例 f_γ 和 Hermans 取向函数 f_H 相对剪切速率的曲线。虚线指示突变位置^[45]。

Figure 7 Fraction of γ -form (f_γ) and Hermans' orientation parameter (f_H) as a function of shear rate. The dashed lines are a guide to the eye^[45].

然而,加工中压力和流动场的存在, β 成核剂的添加并不能保证 iPP 制品中高含量 β 晶的生成。为此,我们进一步在 iPP 中加入 β 成核剂,研究压力和流动场共同作用下 β 晶生成窗口^[50]。如图 8 所示,存在获得高含量 β 晶的压力和流动场窗口。较低压力($\sim 5\text{ MPa}$)与流动场同时作用可以获得较高含量 β 晶,此时流动场诱导的 α 晶核与 β 成核剂诱导的 β 晶核存在晶体生长竞争关系;流动场施加使得 β 晶含量随着剪切速率增大略微降低。当压力增大($50\sim 100\text{ MPa}$),高含量 β 晶只有在接近静态的条件下获得,此时,压力和流动场协同抑制 β 晶生成。压力进一步增大至 150 MPa 时, β 晶不能生成,此时,压力诱导 γ 晶生成占主导地位。我们的研究工作获得了 iPP 晶体结构与成型加工参数的关系,可以用于指导实际成型加工过程,以获得高性能的 iPP 制品。

通过对聚乳酸(PLA)的结晶行为进行研究,我们发现 PLA 在压力和流动场共同作用下可以直接从

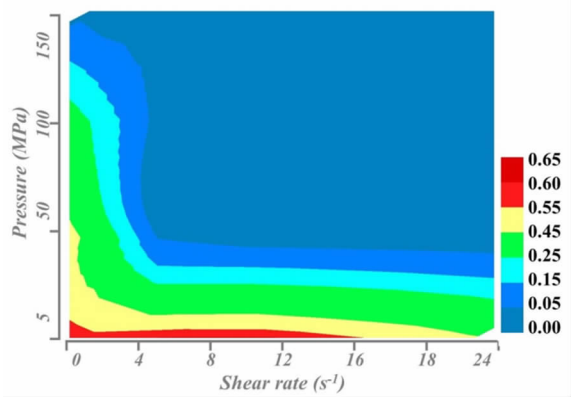


图 8 压力(5,50,100,150MPa)和流动场(0.0~24.0s⁻¹)共同作用下添加 β 成核剂的 iPP 试样 β 晶结晶度图^[51]。

Figure 8 Crystallinities of β -phase of iPP mixed with β -NA crystallized at various shear rates (0.0~24.0s⁻¹) and different pressures (5, 50, 100 and 150MPa). The crystallinities of β -phase are duplicated with color gradation, where the color change from blue to red indicates the increase in crystallinity^[51].

熔体获得能提高 PLA 韧性的 β 晶^[52]。而通常情况下,要在 PLA 中获得 β 晶需要特殊的加工条件,比如 在高温、高拉伸比下,通过拉伸 PLA 熔体或者溶液纺丝纤维^[53~55];另外,在高挤出拉伸比(约 14)、高挤出 温度(170℃)和高挤出压力(约 50MPa)下,通过固态共挤也可得到仅含有 β -PLA 的薄膜^[56]。PLA 在 100MPa、160℃ 结晶的试样在不同剪切速率处的 α 晶含量(f_α)、 β 晶含量(f_β)及总结晶度(f_{total})随剪切 速率变化如图 9 所示。未施加剪切时,试样结晶度很低,约 0.08,说明静态条件下压力场对 PLA 结晶没 有促进作用。当剪切速率从 1.0s⁻¹增加到 19.9s⁻¹, f_β 从 0 增加到 0.3,在剪切速率 13.6s⁻¹处存在突变。 在 13.6s⁻¹前, f_β 从 0 缓慢增加到 0.1;而在 13.6s⁻¹后, f_β 快速增加到 0.3,随后基本保持稳定。与此相 反, f_α 由试样中心处的 0.5 减小到边缘处的 0,在剪切速率 13.6s⁻¹处, f_α 同样存在突变。我们的研究工 作为直接从 PLA 熔体中获得 β 晶从而增韧 PLA 提供了一种可行的方法。

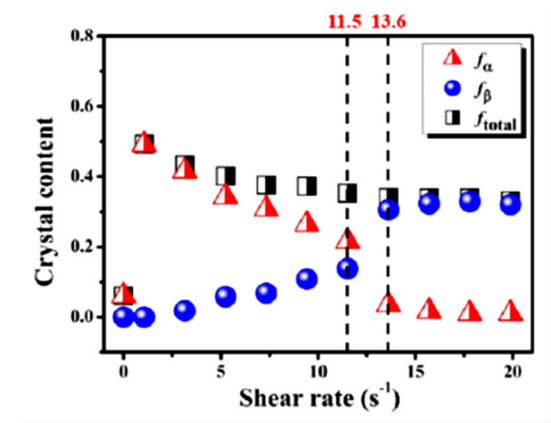


图 9 PLA 在 100MPa、160℃ 结晶的试样在不同剪切速率处的 α 晶含量(f_α)、 β 晶含量(f_β)及 总结晶度(f_{total})随剪切速率变化曲线^[52]。

Figure 9 α -iPP fraction(f_α)、 β -iPP fraction(f_β)and total crystallinity(f_{total})of PLA sample crystallized under 100MPa and 160℃ as a function of shear rate^[52].

3 结晶动力学和热力学

聚合物在压力和剪切条件下能够在短时间内获得厚片晶,既有热力学也有动力学方面的原因。从压

力的角度来看,压力使体系的平衡熔点升高,相当于增大过冷度,进而影响结晶热力学。于此同时,压力使分子链的自由体积减小,减慢分子链的松弛和扩散过程,也影响着结晶动力学。从剪切的角度来看,剪切流动也可以提高体系平衡熔点,影响结晶热力学。同时,剪切还可以使熔体中分子变得有序,加速结晶过程。因此,在压力和剪切条件下,聚合物的结晶过程或者片晶增厚过程都变得更加复杂。

片晶增厚是热力学不可逆过程,一定条件热涨落下,片晶内链段单元分子链获得足够的能量,拥有类似液晶态的活动能力,几个链段协同运动进行构象调整以及分子链方向的运动使得片晶厚度的增大^[56~58]。因而,片晶增厚机理可以用如下方程描述:

$$A' = A_0 \exp \left[\frac{-vHT}{RTT_m^0} \right] \quad (1)$$

其中, A_0 与温度无关, v 是协同运动最小单元数, ΔH 为单位摩尔热焓, R 为气体常数。在压力和剪切下片晶能快速增厚可从其片晶增厚活化能进行解释,压力和流动场共同作用及常压静态条件下,片晶增厚速率都可以用 Arrhenius 理论^[60]拟合($k(T) = k_0 \exp \left[-\frac{\Delta E}{RT} \right]$)。相同过冷度下,压力和流动场共同作用下,片晶增厚较常压静态具有更低的活化能。常压静态下活化能为 463.6 kJ/mol,而压力和流动场共同作用下片晶增厚活化能为 233.6 kJ/mol。这也解释了压力和流动场共同作用下,片晶增厚速率较常压静态条件提高将近 3 个数量级。

4 结晶机理

4.1 片晶增厚机理

从传统结晶理论来说,结晶起源于成核,只有当晶核尺寸大于临界值时,才能进一步结晶成为晶体^[61]。从成核出发,根据经典成核理论计算临界晶核尺寸,可以更好理解压力和流动场共同作用下高厚度片晶形成机理。经典成核理论临界晶核尺寸与热力学条件相关,计算公式如下:

$$l^* = \frac{4\sigma_c T_m}{H(T_m - T_c)} \quad (2)$$

其中, l^* 为临界晶核尺寸, ΔH 为晶体熔融焓, σ_c 为晶体表面自由能, $(T_m - T_c)$ 为过冷度, T_m 为平衡熔点, T_c 为结晶温度。

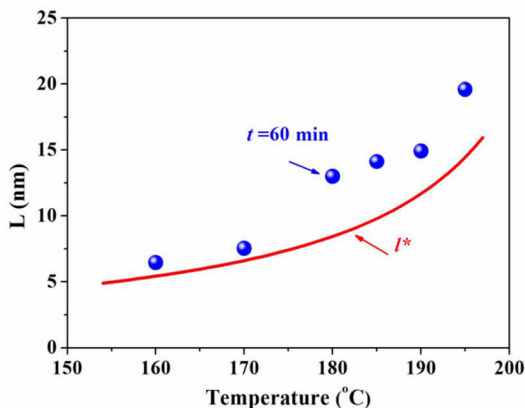


图 10 iPP 在压力(100MPa)和剪切(30s^{-1})条件下在不同结晶温度(160,170,180,185,190 和 195℃)结晶 60min 形成的片晶厚度。其中红线是根据热力学分析计算出的临界晶核厚度尺寸。

Figure 10 Lamellar thicknesses of iPP samples crystallized at different temperatures (160, 170, 180, 185, 190 and 195℃) under the coexistence of pressure (100MPa) and flow (30s^{-1}) with a crystallization time 60min. The critical nucleus thicknesses (red line) were calculated by thermodynamic analysis.

根据公式计算出的临界晶核厚度尺寸如图 10 所示。相同压力和流动场条件下,随着结晶温度的升高,过冷度的减小,临界晶核尺寸增大。在 100MPa 压力和 30s^{-1} 流动场共同作用下,片晶厚度与临界晶核尺寸变化规律类似,意味着最初形成的晶核影响着最终的片晶厚度。但值得注意的是,随着结晶温度的升高,片晶厚度将偏离热力学上的晶体尺寸,这暗示着压力和流动场共同作用下,在较高温度等温结晶过程中,存在着片晶增厚。而在较低温度下,由于分子链运动能力的限制,在等温过程中,片晶增厚并不明显,片晶厚度基本与理论计算值一致。因此,可以得出结论,除了热力学上临界晶核尺寸的影响,压力和流动场下较高结晶温度下存在着明显的片晶增厚,以至于最终形成高厚度片晶结构。

在压力和流动场共同作用下,iPP 在短时间内可以获得高厚度片晶,一方面,源自于较高的初始晶核尺寸;另一方面,高厚度片晶形成源自于片晶增厚。

4.2 取向球晶形成机理

结晶开始于晶核的形成,在常压静态条件下,成核过程主要受温度控制。流动场施加,额外的机械功作用诱导分子链取向,形成取向晶核。在压力场下,剪切流动并不容易使分子链取向, 22.5s^{-1} 的剪切强度通常只能诱导局部取向结构生成,而这种局部的取向结构在压力场作用下,拥有更长的寿命。与传统结晶过程一样,“取向”球晶的形成过程也由两个阶段构成。首先,取向的链段由于浓度波动等原因形成取向晶核;然后,取向的分子链或链段在取向晶核表面生长形成片晶,其生长过程与传统的球晶径向生长完全不同。由于高压的原因,取向的链或链段不易松弛,故可长时间保持其取向构象状态。在晶体生长过程中,取向的链或链段不断地在已经生成的“取向”球晶表面附生生长,从而生成取向球形晶体。

在常压下静态下,各向同性的熔体倾向于形成 α 晶,最终晶体呈现为各向同性的球晶结构(见图 11 中 a、a1 和 a2)。高压的施加,自由体积减小,体系倾向于生成 γ 晶,由于成核密度的增大,球晶尺寸降低(见图 11 中 b、b1 和 b2)。压力和流动共同作用时,缠结分子链网络会发生变形响应流动场的作用,当分子链间流体动力摩擦大于卷曲分子链的熵弹性,取向分子链会生成取向 α 晶,取向 α 晶沿垂直到流动场方向排列,随着结晶的进行,未取向的分子链子晶在母晶上支化生长,形成取向球状晶体结构(见图 11 中 c、c1 和 c2)。由于分子链取向以及紧密排列的母晶结构抑制 γ 晶的生长,压力和剪切共同作用下 γ 晶含量很低。

5 结论

通过对聚合物(iPP 和 PLA)在压力和流动场下的结晶行为及最终晶体形态结构研究,得到如下结论:

(1)压力下流动功决定晶态分子链取向,当流动功大于临界流动功时,流动场诱导取向晶体生成。压力增大,一方面,分子链松弛减缓有助于分子链取向,另一方面,体系粘度增大,不利于分子链取向。因此,从节约能源的角度,要获得高度取向的制品,可在较低压力下施加流动场获得取向分子链,然后施加压力场诱导取向晶体生成;

(2)压力下 iPP 晶体结构依赖于流动场强度,其中 γ 晶随着流动场强度增大,先增加后减小,最后 γ 晶完全被抑制。压力场在热力学上有助于 γ 晶结晶,较低流动场强度下,分子链取向程度较弱,但成核速率大大加快,且流动场诱导的 α 晶核也可以诱导 γ 晶支化生长,因而,低流动场强度下,流动场促进了 γ 晶的结晶, γ 晶含量升高;随着流动强度进一步增大,分子链取向程度增加,取向分子链不利于排入 γ 晶,从而抑制了 γ 晶的生长, γ 晶含量降低;

(3)压力和流动场共同作用下诱导了 iPP 独特的球形晶体,球晶内部片晶垂直到流动场方向取向堆砌,其厚度较大(将近 18nm),具有高熔点(180°C),在垂直到流动场方向上支化生长的子晶,厚度较低,熔融温度低于母晶,从而在 DSC 上表现为双熔融峰熔融行为;

(4)压力和流动场协同促进片晶增厚。对 iPP,其片晶增厚活化能为 174.3kJ/mol ,不到相同过冷度

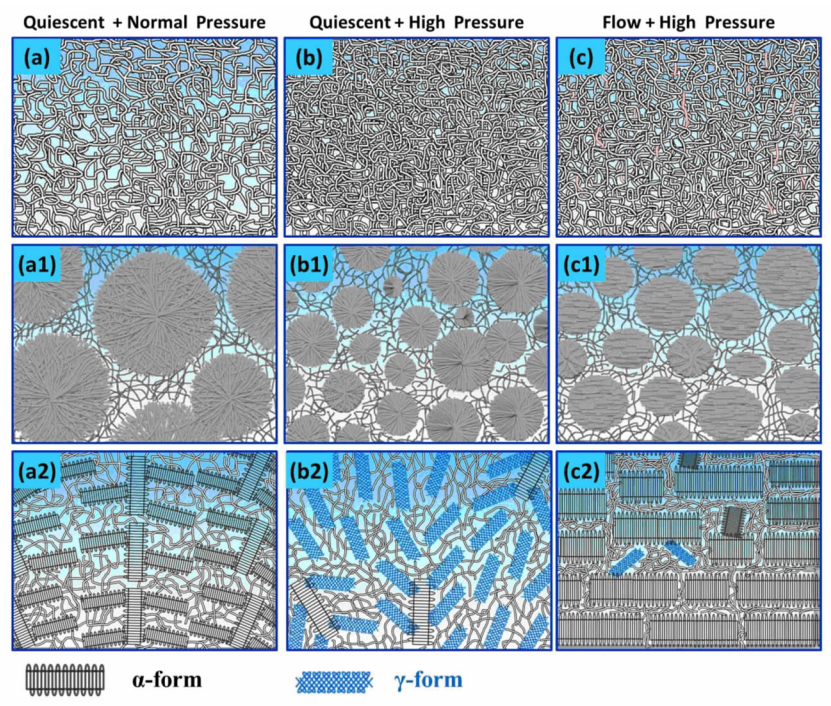


图 11 iPP 在不同结晶条件下的结构演变。

(a)、(a1)、(a2)分别是在静态大气压条件下形成的熔体、各向同性球晶和球晶中的片晶；(b)、(b1)、(b2)分别是在静态和高压下形成的熔体、各向同性球晶和球晶中的片晶；(c)、(c1)、(c2)分别是在高压剪切条件下形成的熔体、取向的球形晶体和球晶中的取向片晶。剪切流动场方向是水平方向^[31]。

Figure 11 Illustration of structural evolution during iPP crystallization under different conditions; (a), (a1) and (a2) are melt, isotropic spherulites, and lamellae in spherulites, respectively, generated under quiescence and atmospheric pressure; (b), (b1) and (b2) are melt, isotropic spherulites, and lamellae in spherulites, respectively, generated under quiescence and high pressure; (c), (c1) and (c2) are melt, oriented sphere-shaped crystals, and oriented lamellae in spherulites, respectively, generated under shear flow and high pressure. The flow direction is vertical^[31].

常压静态条件的 40%，因而，压力和流动场共同作用下片晶增厚速率较相同过冷度常压静态条件快 3 个数量级；

(5)在压力和流动场下，可直接从 PLA 熔体中获得 β 晶，为增韧 PLA 提供了一种方法。

致谢 感谢国家自然科学基金(51573119,51533004)，高分子材料工程国家重点实验室项目((sklpme2015-1-01, sklpme2016-2-02)对此项目的资助。感谢上海同步辐射光源对此项目的支持。

参考文献：

[1] Bashir Z, Odell JA, Keller A. J Mater Sci, 1986, 21, 3993~3992.
[2] Koscher E, Fulchiron R. Polymer, 2002, 43, 6931~6942.
[3] Göschel U, Swartjes F, Peters G, et al. Polymer, 2000, 41, 1541~1550.
[4] Kumaraswamy G, Verma RK, Kornfield JA, Yeh F, Hsiao BS. Macromolecules, 2004, 37, 9005~9017.
[5] Pennings A, Kiel A. Colloid Polym Sci, 1965, 205, 160~162.
[6] Fukushima H, Ogino Y, Matsuba G, Nishida K, Kanaya T. Polymer, 2005, 46, 1878~1885.
[7] Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, Kasahara T, Yamaguchi N, Karino T, Shibayama M, Kornfield JA. Science, 2007, 316, 1014~1017.
[8] Moitzi J, Skalicky P. Polymer, 1993, 34, 3168~3172.

- [9] Somani RH, Hsiao BS, Nogales A, Fruitwala H, Srinivas S, Tsou AH. *Macromolecules*, 2001, 34, 5902~5909.
- [10] Pornnimit B, Ehrenstein GW. *Adv Polym Tech*, 1991, 11, 91~98.
- [11] Moonan WK, Tschoegl NW. *Macromolecules*, 1983, 16, 55~59.
- [12] Leute U, Dollbopf W, Liska E. *Colloid Polym Sci*, 1978, 256, 914~922.
- [13] Angellos C, Fulchiron R, Douillard A, Chabert B, Fillit R, Vautrin A, David L. *Macromolecules*, 2000, 33, 4138~4145.
- [14] Bassett D, Block S, Piermarini G. *J Appl Phys*, 1974, 45, 4146~4150.
- [15] Bassett D, Turner B. *Nature (London) Phy Sci*, 1972, 240, 146.
- [16] Campbell RA, Phillips PJ, Lin J. *Polymer*, 1993, 34, 4809~4816.
- [17] Watanabe K, Suzuki T, Masubuchi Y, Taniguchi T, Takimoto J, Koyama K. *Polymer*, 2003, 44, 5843~5849.
- [18] van Erp TB, Balzano L, Peters GW. *ACS Macro Lett*, 2012, 1, 618~622.
- [19] van Erp TB, Balzano L, Spoelstra AB, Govaert LE, Peters GWM. *Polymer*, 2012, 53, 5896~5908.
- [20] van Drongelen M, van Erp T, Peters GWM. *Polymer*, 2012, 53, 4758~4769.
- [21] Zhou D, Yang S G, Lei J, Hsiao BS, Li Z M. *Macromolecules*, 2015, 48, 6652~6661.
- [22] Ma Z, Balzano L, van Erp T, Portale G, Peters GWM. *Macromolecules*, 2013, 46, 9249~9258.
- [23] Balzano L, Ma Z, Cavallo D, van Erp TB, Fernandez-Ballester L, Peters GWM. *Macromolecules*, 2016, 49, 3799~3809.
- [24] Housmans J-W, Gahleitner M, Peters GWM, Meijer HEH. *Polymer*, 2009, 50, 2304~2319.
- [25] Zhou S Y, Huang H D, Ji X, Yan D X, Zhong G J, Hsiao BS, Li Z M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8, 8096~8109.
- [26] Mi D, Xia C, Jin M, Wang F, Shen K, Zhang J. *Macromolecules*, 2016, 49, 4571~4578.
- [27] Zhang Z C, Sang Z H, Huang Y F, Ru J F, Zhong G J, Ji X, Wang R, Li Z M. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5, 1692~1703.
- [28] Holland C, Vollrath F, Ryan AJ, Mykhaylyk OO. *Adv Mater*, 2012, 24, 105~109.
- [29] Chen Y H, Zhong G J, Wang Y, Li Z M, Li L. *Macromolecules*, 2009, 42, 4343~4348.
- [30] Wang K, Chen F, Zhang Q, Fu Q. *Polymer*, 2008, 49, 4745~4755.
- [31] Yang SG, Zhang Z, Zhou D, Wang Y, Lei J, Li L, Li ZM. *Macromolecules*, 2015, 48, 5834~5844.
- [32] Alamo RG, Brown GM, Mandelkern L, Lehtinen A, Paukkeri R, *Polymer*, 1999, 40, 3933~5944.
- [33] Maiti P, Hikosaka M, Yamada K, Toda A, Gu F. *Macromolecules*, 2000, 33, 9069~9075.
- [34] Asakawa H, Nishida K, Kanaya T, Tosaka M. *Polym J*, 2013, 45, 287~292.
- [35] Ru JF, Yang SG, Lei J, Li ZM. *J Phys Chem B*, 2017, 121, 5842~5852.
- [36] Lotz B, Wittmann J, Lovinger A. *Polymer*, 1996, 37, 4979~4992.
- [37] Addink Miss E, Beintema J. *Polymer*, 1961, 2, 185~193.
- [38] Morrow D, Newman, B. *J Appl Phys*, 1968, 39, 4944~4950.
- [39] Alamo RG, Kim MH, Galante MJ, Isasi JR, Mandelkern L. *Macromolecules*, 1999, 32, 4050~4064.
- [40] De Rosa C, Auriemma F, Circelli T, Waymouth RM. *Macromolecules*, 2002, 35, 3622~3629.
- [41] Mezghani K, Phillips PJ. *Polymer*, 1997, 38, 5725~5733.
- [42] Mezghani K, Phillips PJ. *Polymer*, 1998, 39, 3735~3744.
- [43] Lezak E, Bartzak Z, Galeski A. *Macromolecules*, 2006, 39, 4811~4819.
- [44] Polt G, Spieckermann F, Wilhelm H, Kerber M, Schaffler E, Bernstorff S, Zehetbauer M. *Mech Mater*, 2013, 67, 126~132.
- [45] Yang SG, Zhang Z, Zhou D, Zhang LQ, Wang Y, Lei J, Li L, Li Z-M. *Polym Chem*, 2015, 6, 4588~4596.
- [46] Turner-Jones A T, Aizlewood J M, Beckett D R. *Makromol Chem*, 1964, 75, 134~158.
- [47] Yang S, Yu H, Lei F, Li J, Guo S, Wu H, Shen J, Xiong Y, Chen R. *Macromolecules*, 2015, 48, 3965~3973.
- [48] Papageorgiou DG, Chrissafis K, Bikiaris DN. *Polym Rev*, 2015, 55, 596~629.
- [49] Motsoeneng TS, van Reenen AJ, Luyt AS. *Polym Int*, 2015, 64, 222~228.
- [50] Kang J, Chen Z, Yang F, Chen J, Cao Y, Weng G, Xiang M. *Colloid Polym Sci*, 2015, 293, 2061~2073.
- [51] Yang SG, Chen YH, Deng BW, Lei J, Li L, Li ZM. *Macromolecules*, 2017, 50, 4807~4816.
- [52] Ru JF, Yang SG, Zhou D, Yin HM, Lei J, Li ZM. *Macromolecules*, 2016, 49, 3826~3837.
- [53] Hoogsteen W, Postema AR, Pennings AJ, Ten Brinke G, Zugenmaier P. *Macromolecules*, 1990, 23, 634~642.
- [54] Eling B, Gogolewski S, Pennings AJ. *Polymer*, 1982, 23, 1587~1593.
- [55] Leenslag JW, Pennings AJ. *Polymer*, 1987, 28, 1695~1702.
- [56] Sawai D, Takahashi K, Sasashige A, Kanamoto T. *Macromolecules*, 2003, 36, 3601~3605.
- [57] Sanchez IC, Colson JP, Eby RK. *J Appl Phys*, 1973, 44, 4332~4339.
- [58] Sanchez IC, Peterlin A, Eby RK, McCracki Fl. *J Appl Phys*, 1974, 45, 4216~4219.

- [59] Cheng SZD, Chen JH, Barley JS, Zhang AQ, Habenschuss A, Zschack PR. *Macromolecules*, 1992, 25, 1453~1460.
- [60] Strobl G. *The Physics of Polymers*. Springer: Berlin, 1997; Vol. 2nd ed.
- [61] Wunderlich B. *Macromolecular Physics*. Academic Press: New York, 1976; Vol. 2.

Flow-induced Crystallization of Polymers under Pressure

LEI Jun, YANG Shu-gui, RU Jia-feng, LI Zhong-ming*

(*College of Polymer Science and Engineering, Polymer Material and Engineering National Key Laboratory, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

Abstract: Flow-induced polymer crystallization was seldom carried out under pressure because there is higher requirements for the experimental device than under pressure. However, not only flow field, but pressure is involved in real processing. So, authors' group performed studies on flow-induced crystallization of polymer under pressure using homemade device and found the flow-induced crystallization behaviors of polymers under pressure are notably different from those under normal pressure. For isotactic polypropylene (iPP), unique oriented sphere-shaped crystals could be formed under pressure and flow. In a short time (30min), the lamellae of iPP could quickly thicken and generated thick lamellae with a high melting temperature close to the equilibrium melting point (ca. 180°C). The reason is that the activity energy for lamellar thickening remarkably decreased under pressure and shear. Meanwhile, we also obtained the window to generate a large amount of β -iPP for the system of iPP mixed with β nucleating agent. For polylactic (PLA), the similar lamellae thickening phenomenon was also observed under flow and pressure. In addition, we obtained β -PLA directly from PLA melt under pressure and flow. These research results provide theoretic and experimental data for tailoring the morphology and structure of polymers in practical processing.

Key words: Pressure; Flow field; Flow-induced crystallization; Morphology and structure