

## 研究简报

# 二次注射成型聚丙烯中剪切诱导连接界面的形态演变

阎博文, 黄 建, 蒋根杰, 吴 宏\*, 郭少云\*

(高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所, 成都 610065)

**摘要:**研究了剪切作用对二次注射成型聚丙烯连接界面形态演变的影响。利用偏光显微镜研究了连接界面距离浇口不同区域和不同位置的形态差异, 探索了连接界面形态的演变规律, 通过改变注射压力和注射速度对其加以验证, 并通过 DSC 分析证实了形态结构的差异。研究表明: 剪切作用对连接界面形态的影响显著, 在高剪切作用下分子链沿流动方向取向程度高, 不利于其规整排列并沿垂直界面方向生成横晶; 可以通过注射压力和注射速度来控制连接界面的剪切作用, 从而得到具有完善横晶结构的连接界面形态。

**关键词:**二次注射成型; 连接界面; 剪切; 形态演变

注射成型半晶聚合物由于熔体在模腔中的喷泉流动形成了特有的多层次结构和沿流动方向的形态演变<sup>[1,2]</sup>。在普通注射成型基础上发展起来的二次注射成型(over-injection molding (OIM)), 是首先进行普通注射成型一次体, 待冷却到室温后, 将一次体放入另一模腔进行二次注射, 最终冷却定型后得到注射连接体。OIM 已经广泛应用于生活的各个领域, 例如模内装饰注射、多组分注射以及共注射等, 它实现了制品的多性能化、多功能化、具有复合结构并无需在成型后对制品进行二次加工和装配。OIM 过程中由于在连接界面处存在特殊的温度梯度和剪切作用, 会有横晶生成<sup>[3]</sup>, 从而对连接界面的形态结构及其性能产生显著的影响。对于横晶的研究多数利用剪切热台偏光显微镜<sup>[4]</sup>或动态保压<sup>[5]</sup>证实了在低剪切或振荡场范围内增大剪切作用会使界面大量成核而有利于横晶生成。然而目前对于 OIM 剪切作用对其连接界面横晶形态的影响及其界面形态演变的研究尚未见有报道。

本文拟通过研究距离浇口不同区域和不同位置的 OIM 连接界面的形态差异以探索其形态演变规律, 并通过注射压力(IP)和注射速度(IS)控制剪切作用来验证此规律, 最终实现控制连接界面形态结构的目的。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

一、二次注射成型都选用同种均聚丙烯(牌号为 F401), 熔体流动指数(测试标准 GB3682-2000, 试验温度为 230℃, 标称负荷为 2.16kg)为 2.5g/10min, 兰州石化公司生产。

### 1.2 实验设备

采用自主设计的具有特殊旋转机构并配有温度控制系统的注塑成型模具, 在精密注射成型机(K-TEC40, Ferromatik Milacron Co.)上实现了 OIM 过程。

### 1.3 试样制备

首先制备半形一次成型体, 成型条件见表 1。其冷却到室温后放入全形模腔, 分别改变 IP 和 IS 进行二次注射(其它成型条件与一次成型体相同), 最终得到注射连接体。IP 分别为 40MPa 和 80MPa, IS 分别为 40mm/s 和 80mm/s。

**基金项目:**国家自然科学基金项目(50703027), 国家重点基础发展规划项目(2005CB623800);

**作者简介:**阎博文(1983-), 男, 硕士研究生。从事高分子材料加工和复合改性的研究;

\* **通讯作者:** E-mail: wh@scu.edu.cn; Tel: 028-85466077; Fax: 028-85405135.

表 1 一次成型体注射成型条件

Table 1 Injection molding condition of first molding

| Melt temperature /℃ | Mold temperature /℃ | Injection pressure /MPa | Injection speed /mm/s | Injection time /sec | Holding pressure /MPa | Holding time /sec | Cooling time /sec |
|---------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| 210                 | 60                  | 60                      | 40                    | 4                   | 20                    | 10                | 10                |

1.4 测试与表征

1.4.1 偏光显微镜观察 利用超薄切片机对注射连接体沿图 1(A)所示垂直流动方向(ND×TD)切片,切片厚度为 20μm,切片位置分别距离浇口 15mm、75mm 和 135mm 处,在 Leica 12POLS 型偏光显微镜上观察样品连接界面处的微观形态。

1.4.2 示差扫描量热分析(DSC) DSC 分析在 Q20 热分析仪(TA Instruments)上进行。如图 1(B)所示,用超薄切片机将沿连接界面断裂后的一、二次体分别沿流动方向切取界面处的试样 5~10mg,在氮气保护下以 10℃/min 的速度从 25℃升至 210℃,记录一次升温曲线。

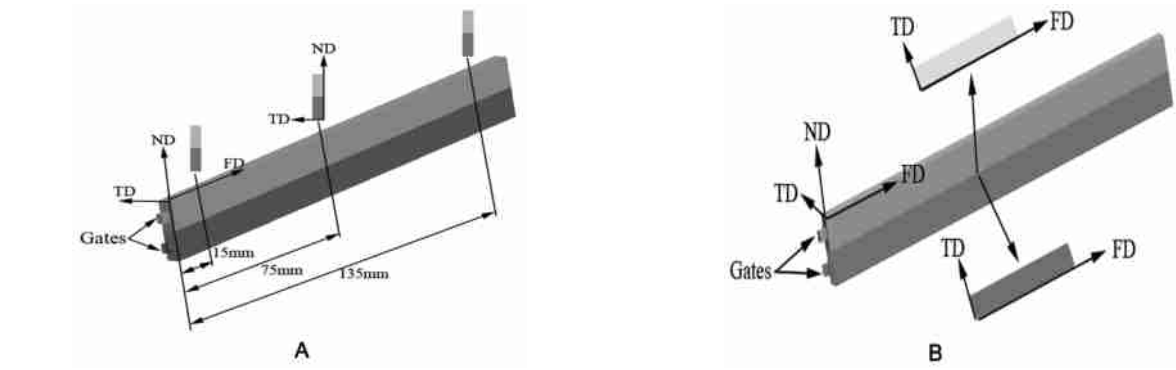


图 1 样品切片方法示意图

Figure 1 Schematic drawing showing the cutting methods to obtain the samples

2 结果与讨论

2.1 OIM连接界面的区域结构性

图 2 是 IP 为 80 MPa、IS 为 40mm/s 时距离浇口为 75mm 位置的偏光显微镜照片。可以看出连接界面的不同区域存在显著的形态差异,定义连接界面始末端的成型区域为 S 区,连接界面中间区域为 I 区。通过放大的两区域照片可见:S 区生成了垂直于连接界面并朝向二次体方向生长的横晶结构,而在 I 区没有横晶的生成。

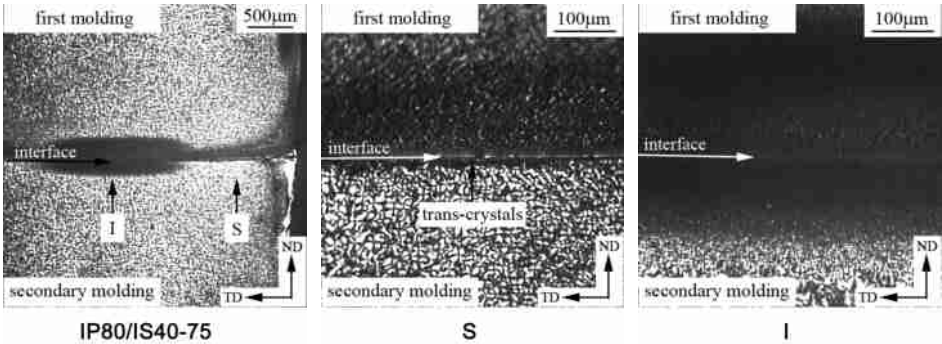


图 2 连接界面不同区域的结晶结构的偏光显微镜照片

Figure 2 Polarized light micrographs of the interface crystal structure of different regions

## 2.2 OIM 连接界面沿流动方向的形态演变

图 3 是 IP 为 80 MPa、IS 为 40mm/s 时距离浇口分别为 15、75 和 135mm 位置的偏光显微镜照片比较。从上述照片可以观察到沿流动方向(距离浇口不同位置)二次体在连接界面处出现了一定趋势的形态演变。逐渐远离浇口,二次体在连接界面处的 I 区逐渐变小,最终在距离浇口远端(135mm)演变为整个连接界面都是 S 区。实验结果表明此条件下距离浇口越远越有利于横晶的生成,因为逐渐远离浇口剪切作用逐渐减弱,所以在较高剪切的 OIM 过程中剪切强度越低越有利于横晶的生成,这与文献<sup>[4,5]</sup>中低剪切条件下剪切作用有利于横晶生成出现差异。作者认为其主要原因是由于在注射成型过程中较高剪切作用使大分子沿流动方向高度取向,而在连接界面生成横晶则需要克服取向后规整排列结晶,所以大分子沿流动方向的取向程度越低越容易生成横晶,熔体在模腔流动过程中 IP 和 IS 沿流动方向逐渐降低,剪切作用逐渐减弱,大分子链沿流动方向取向程度减小,所以在距离浇口远端更容易规整排列生成横晶。可见,剪切对于 OIM 横晶产生的影响有相互制约的两方面作用:一方面,较低的剪切作用起到应力诱导成核的作用,在界面的大量成核使结晶在空间受限,只能沿垂直界面方向生长,所以在距离浇口远端(135mm)较低的剪切作用有利于横晶的生成;另一方面,在距离浇口近端由于受较高剪切作用会使表层和次表层的分子链沿流动方向发生较高取向,分子链需要克服较高取向才能规整排列结晶,所以在距离浇口近端(15mm)较高剪切作用对横晶生长有阻碍作用。

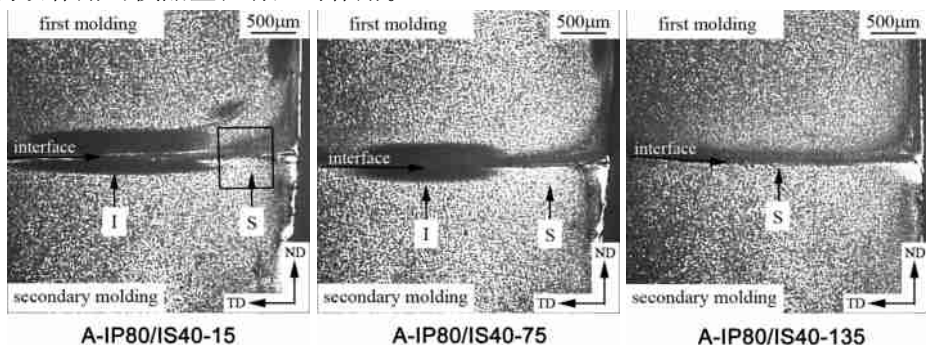


图 3 距离浇口不同距离的连接界面的结晶结构的偏光显微镜照片

Figure 3 Polarized light micrographs of the interface crystal structure of different distance from gate

## 2.3 不同 IP 和 IS 下连接界面的形态演变

为证实上述观点,作者通过 IP 和 IS 控制剪切作用进一步验证了 OIM 连接界面形态演变规律。图 4(B)是在较低 IP(40MPa)和 IS(40mm/s)时距离浇口不同位置的形态,与图 3 有明显不同的是在较低剪切作用下距离浇口不同位置二次体在连接界面处都是由横晶组成的 S 区。分别比较图 3(A)和图 4(B)以及图 4(B)和(C),发现在 OIM 过程中 IP 对连接界面形态的影响显著,并且 IP 主要影响距离浇口近端形态,IP 增大 I 区增大而 S 区减小;而 IS 对界面形态的影响很小。同时增大 IP 和 IS,如图 4(D)所示,连接界面的 I 区随剪切作用的增强而扩大。距离浇口远端(135mm)对于 IP 和 IS 的改变不敏感,主要因为此区域的剪切作用都相对较弱。以上实验结果充分证明了我们的结论,在 OIM 过程中注射成型引起的剪切作用的强弱直接影响连接界面的形态演变,剪切作用强导致分子链取向程度高而难以沿垂直界面方向生成横晶,较弱的剪切作用对横晶生成有利。以上研究结果表明,可以通过 IP 和 IS 来控制连接界面的剪切作用,较低的 IP 和 IS 有利于得到具有完善横晶结构的连接界面形态。

图 5(E)是不同 IP 和 IS 下距离浇口 15mm 位置靠近连接界面边缘的 S 区的放大照片,照片区域选择图 3 和图 4 中方框处。实验结果更清楚的表明了连接界面 S 区生成了垂直于界面朝向二次体方向生长的横晶,并且随着 IP 和 IS 的增加,二次体的 I 区逐渐扩大。图 4(F1)和(G1)为进一步放大照片,虽然 IP 和 IS 有很大差异,但是通过测量可得其横晶层厚度(沿 ND 方向)分别约为 18.93μm 和 18.22μm,可以认为横晶层厚度受剪切作用影响很小。将(F1)和(G1)旋转 45°得到(F2)和(G2),可以发现横晶区域由暗变亮。

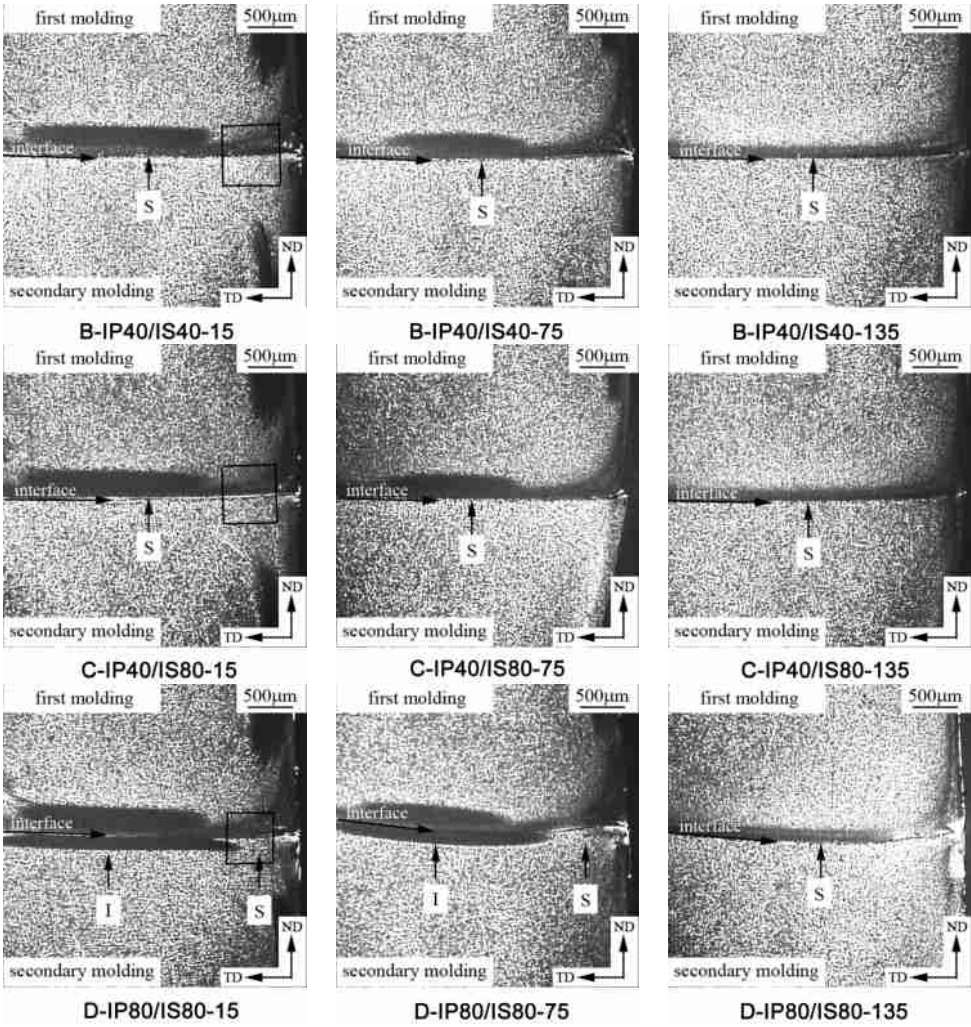


图 4 不同注射压力和注射速度的连接界面的结晶结构的偏光显微镜照片

Figure 4 Polarized light micrographs of the interface crystal structure of different injection pressure and injection speed

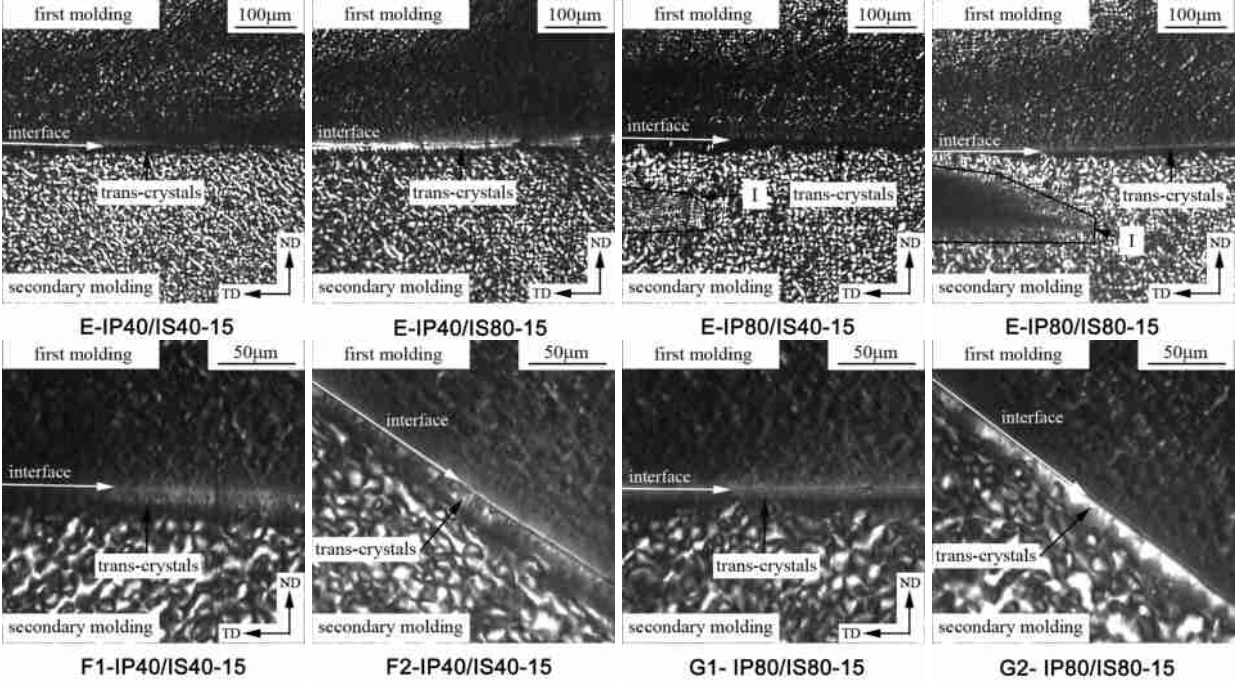


图 5 不同注射压力和注射速度的连接界面的结晶结构的偏光显微镜放大照片

Figure 5 Polarized light enlargement micrographs of different injection pressure and injection speed

## 2.4 OIM连接界面的 DSC 分析

图 6 是 IP 和 IS 分别为 40-40 和 80-80 时的 DSC 一次升温熔融曲线,从图中可以反映在加工过程中保留的形态差异。一次体的成型条件相同,所以没有明显差异。而二次体两种样品在形态结构上有显著差异,所以反映在 DSC 一次升温曲线上有明显不同。样品 40-40 在整个界面上都是横晶结构,所以在曲线上 140~160℃ 之间出现了一个横晶的特征肩峰<sup>[6]</sup>,这也充分证明在较低剪切作用下界面生成横晶。而较高剪切作用下的样品 80-80,由于横晶区域很小,所以没有出现肩峰。

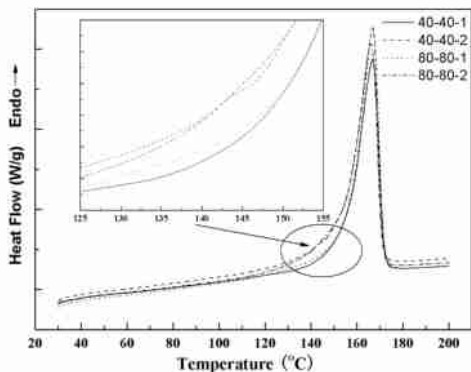


图 6 不同注射压力和注射速度的样品的 DSC 曲线

Figure 6 DSC sans the samples of different injection pressure and injection speed

## 3 结论

在 OIM 过程中,剪切作用的降低有利于在二次体连接界面处生成横晶。IP 对连接界面距离浇口近端形态的影响显著,IP 增大 I 区增大而 S 区减小;而 IS 对界面形态的影响很小;距离浇口远端的界面形态对于 IP 和 IS 的改变不敏感。剪切作用的改变对横晶层厚度影响很小。最终可以通过 IP 和 IS 来控制连接界面的剪切作用,较低的 IP 和 IS 有利于得到具有完善横晶结构的连接界面形态。

## 参考文献:

- [1] Kantz M R, Newman H D, Stigale F H. J Appl Polym Sci, 1972, (16): 1249~1260.
- [2] Tan V, Kamal M R. J Appl Polym Sci, 1978, (22): 2341~2355.
- [3] Qiu J H, Wu H, Guo S Y, et al. Polym Eng Sci, 2007, (47): 2164~2171.
- [4] Varga J, Karger-Kocsis J. J Polym Sci, Polym Phys, 1996, (34): 657~670.
- [5] Zhong G J, Li Z M, Li L B. Polymer, 2008, (49): 4271~4278.
- [6] Zafeiropoulos N E, Baillie C A, Matthews F L. Composites Part A, 2001, (32): 525~543.

# Shear Induced Interfacial Morphology Development of Polypropylene During over-Injection Molding

YAN Bo-wen, HUANG Jian, JIANG Genjie, WU Hong, GUO Shao-yun  
(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute  
of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** The effects of shear on interfacial morphology evolution of over-injection molded polypropylene were investigated in this article. The interfacial morphologies at different distance from the gate under different shear effects, induced by different injection pressure and injection speed, was observed by polarized light microscopy (PLM) and differential scanning calorimetry (DSC). It was found that injection pressure played more predominant role in the interfacial morphology development than injection speed. The PLM results also showed that less trans-crystal was found at the interface due to high injection pressure, indicating that enhanced molecular orientation by increasing injection pressure was unfavorable for the crystallization at the interface during over-injection molding. The interfacial morphology can be controlled by changing injection pressure and injection speed.

**Key words:** Over-Injection molding; Interface; Shear; Morphology development