

剪切条件下等规聚丙烯的结晶行为

霍 红, 李宏飞, 蒙延峰, 蒋世春^{*}, 安立佳^{*}

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要:聚丙烯是工业中应用最广泛的聚合物。聚丙烯在静态结晶时生成球晶, 剪切后会生成排核, 最终长成柱晶或纤维晶; 在强剪切条件下会生成串晶。聚丙烯是一种存在多种晶型的聚合物, α 型晶是热动力学最稳定的晶型, 在一般实验条件下很难得到其他晶型; 在剪切条件下聚丙烯会生成 β 晶-热动力学亚稳晶型。剪切会显著影响聚丙烯的结晶动力学: 增加球晶的生长速率, 缩短结晶诱导时间, 增加活化晶核密度。人们提出了许多模型来解释剪切加速结晶动力学的实验现象, 但是都有不足之处。

关键词:等规聚丙烯; 剪切; 结晶形态; 晶型; 结晶动力学

高分子结晶结构和结晶行为在应用上的重要性表现在对高分子材料力学性能的影响上, 进而决定高分子材料的最终用途。由于高分子的结晶结构是动力学控制过程, 所以, 高分子结晶结构对材料的加工处理和热历史(即温度、结晶时间和冷却速率)非常敏感。这样, 研究剪切场下高分子结晶结构和结晶动力学对于理解高分子材料的加工和使用是非常重要的。

聚丙烯是以丙烯为单体聚合而成的聚合物, 是通用塑料中的一个重要品种。聚丙烯树脂具有质量轻、耐热性、耐腐蚀性好及易进行各种成型加工等特点, 广泛应用于工农业生产和生活的各个领域。近年来, 随着汽车、家电和化学建材等重点行业的不断发展, 聚丙烯树脂的市场需求不断变大, 对聚丙烯的高性能化要求越来越高^[1]。

由于聚丙烯在加工生产过程中不可避免地要受到剪切拉伸的影响, 剪切拉伸会改变聚丙烯晶体的微结构, 并最终导致产品结构性能的变化。随着聚丙烯工业化生产的迅速发展, 剪切场对等规聚丙烯结晶性能的影响成为科研人员研究的热点。本文将评述剪切条件下等规聚丙烯结晶的近期研究进展。

1 等规聚丙烯(*i*PP)的结晶形态及剪切对结晶形态的影响

聚合物形态学主要研究高分子固体中的有序性。1957 年以前几乎无人意识到有重要的有序性值得研究, 但自从发现聚合物单晶和推断出折叠分子构象的结论后, 高分子固体的有序性引起了人们广泛的兴趣和重视。等规聚丙烯在不同的结晶条件下会形成形态各异的宏观或微观晶体, 包括球晶、横晶、纤维晶(柱晶)和串晶等。

1.1 球晶

球晶在聚合物晶体中广泛存在, 聚合物熔体静态结晶通常生成直径在 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 范围内的球晶。球晶是一个三维生长、球形对称、包含结晶与非晶部分的聚集体, 其生长过程如图 1 所示。成

基金项目:国家自然科学基金(50303017、50373044、50253002、20074037、50390090、50027001); 重大基础研究前期研究专项(2002CCAD4000); 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064800);

作者简介:霍红, 中国科学院长春应用化学研究所硕士研究生, 研究方向为剪切场下高分子的结晶行为。

^{*} 通讯联系人, 电子邮件: lian@ciac.jl.cn 或 scjiang@ciac.jl.cn

核初始只是多层片晶(a), 逐渐向外张开生长成(b)、(c), 不断分叉, 经捆束形成(d), 最后形成填满空间的球状外形(e)。球晶是等规聚丙烯最常见的结晶形态, 在静态结晶和微弱应力诱导结晶中广泛存在^[2~8]。

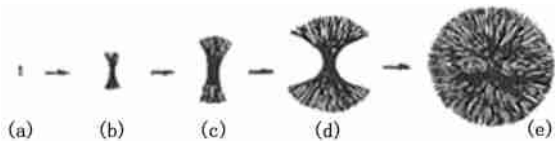


图 1 球晶各生长阶段形象示意图

Figure 1 Schematic diagram for the growth of the spherulite

表 1 iPP 的五类球晶

Table 1 Five types of the spherulites of iPP

球晶种类	晶型	双折射	特性(双折射)	环结构	结晶温度/℃
I	α	0.003 ± 0.001	正	无	<134
II	α	-0.002 ± 0.0005	负	无	>138
混合型	α		混合	无	全部区间
III	β	-0.007 ± 0.001	强负	无	<128
IV	β		负	有	$128\sim132$

Padden 和 Keith^[6] 观察聚丙烯薄膜在 110~148℃ 结晶, 按照光学各向异性, 根据球晶双折射的大小及正负号, 把球晶分成 5 类, 如表 1 所示。Padden 和 Keith 又将这五种样品分别加热, 发现他们的熔融行为也各不相同。当温度升高到 157℃ 时, I 类球晶的双折射开始慢慢变弱, 并且从正双折射转变为混合双折射, 当温度达到 162℃ 时, 双折射完全变负, 但是值很小。当温度继续升高到 168℃ 时, 双折射完全消失。II 类球晶的双折射在 160℃ 开始缓慢消失, 当温度达到 168℃ 时双折射完全消失; 但是在升温过程中, 双折射的正负保持不变。混合型球晶在 157~162℃ 之间双折射完全变负。III 类球晶在 141℃ 时双折射就逐渐变弱, 在 145℃ 时负的双折射消失, 而后出现微弱的正双折射, 最终在 158~160℃ 消失。IV 类球晶在 145℃ 时双折射变弱, 149℃ 时消失。超过 149℃ 重结晶, 在 152℃ 时生成二光轴晶体, 但是双折射值很低, 随着温度的升高缓慢增加, 在 162℃ 时达到最大值, 168℃ 时双折射完全消失。

后来人们对球晶的研究证实 Padden 和 Keith 对球晶的分类基本正确, 只是对 β 球晶的结晶温度有一些校正。Varga^[9] 提出了生成 β 晶的上限温度和下限温度, 分别是 140℃ 和 100℃。

1.2 横晶

横晶在形态上和柱晶极为相似, Varga^[2] 最先提出横晶和柱晶的差别。他认为由异相表面引起成核进而生成的聚合物结晶超分子结构称做横晶。无论是否具有成核能力, 纤维在一定结晶温度下都会诱导聚丙烯生成 α 型横晶^[2~4, 10~12]。Thomason^[12] 发现在由纤维和聚丙烯过冷熔体组成的复合材料中, 由于拉动纤维产生剪切应力而诱导生成的横晶与纤维的种类和结晶温度无关, 而复合材料在静态结晶时, 纤维的种类和结晶温度会影响横晶的生成。Thomason 将 iPP 中嵌入纤维组成复合材料, 在静态结晶中, 当复合材料从 200℃ 以 10℃/min 降至 130℃ 等温结晶时, 由碳纤维和 Aramid 纤维与聚丙烯组成的复合材料会生成横晶, 而包含玻璃纤维的复合材料则不会生成横晶, 与纤维的种类有关。这是因为纤维和聚合物熔体的热膨胀系数不同, 在一定温度下会在纤维与聚合物界面

产生应力,不同种类的纤维与聚丙烯界面产生的应力不同,当这个应力达到一定水平就会诱导产生横晶。当复合材料从熔融状态降温时,降温速率越大,纤维与聚合物界面的应力越大,越容易形成横晶。将嵌入 Aramid 纤维的复合材料在 140℃ 时静态等温结晶,没有观察到横晶。而在同样温度下拉动纤维,即使拉动速度很低,也会生成横晶。嵌入玻璃纤维和碳纤维得到相同的结果,表明由于拉动纤维而在纤维与熔体界面产生的剪切应力是生成横晶的主要原因,而纤维的存在不是生成横晶的原因。纤维的位置对横晶的生成也有影响。在纤维两端界面应力最大,在纤维中间应力最低。另外,聚合物的分子量对横晶的生成也有影响,分子量高的聚合物易生成横晶。但是应当指出,迄今为止,尚未发现有 β 型横晶结构的报道,因为这需要有选择性的具有 β 成核活性的异相表面(纤维)的存在。

1.3 柱晶(纤维晶)

在应变或应力作用下,聚合物形成伸直分子链并呈带状取向,这些先取向的条带成为其后结晶的晶核,这种特殊的、线形的晶核称做排核。排核开始结晶生长的温度比均相或异相成核结晶的温度高。排核诱导折叠链晶空间取向生长,生成柱状对称的晶体,称为柱晶。因此柱晶的中心是排核,折叠链纤维垂直于排核形成柱状对称。排核的尺寸大约为 15nm,折叠链纤维的长度可达到微米范围;而串晶延伸链纤维的直径和折叠链片晶的尺寸相同,这是柱晶与串晶的最明显的区别。根据排核密度可以把这种晶体分为三类:高密度排核生成的晶体直径很小,呈纤维状,通常被称为纤维晶;中等密度排核生成的柱状晶体可以用偏光显微镜来观察;低密度排核可以生成孤立的柱状晶体,便于观察。后两类通常称为柱晶。等规聚丙烯在剪切诱导结晶时,通常会生成纤维状晶体^[13~15]。Hsiao 等^[15]在 148℃ 剪切停止后,用偏光显微镜观察等规聚丙烯等温的结晶,发现很快生成纤维状晶体,一段时间后,出现球晶,最后球晶充满整个视野,看不到纤维晶。当结晶完全后加热样品,发现球晶在 164℃ 左右消失,这时纤维晶重新可见,并在 175℃ 左右熔融消失。这说明纤维晶比球晶更稳定,熔点更高。同时发现纤维晶的直径可达 1 μ m,认为纤维晶是由许多串晶聚集而成的。Varga^[10]将聚丙烯样品放在两个玻璃片中间,然后通过滑动上玻璃片来剪切聚丙烯熔体并等温结晶,发现有柱晶生成且剪切强度决定柱晶密度。柱晶的晶体前沿向着两个方向生长,与横晶相同。因为排核开始结晶的温度较高,超过了 β 晶生长的上限温度,因此剪切形成的柱晶只是 α 型晶体。在高过冷度下, α 排核能够诱导生成 β 晶核,这些 β 晶核长成球晶。因为在高过冷温度, β 晶的生长速度大于 α 晶的生长速度,因此大量的 β 球晶链节完全抑制了 α 晶的生长。这种条件下生成的 β 晶体类似柱晶,但是它是由 β 球晶堆积而成的,并且这些球晶的晶核是独立的,并不是排核,所以只能称为柱状晶。Varga^[2]、闫寿科^[11]都观察到了这种形态的晶体。

1.4 串晶

人们研究流动诱导结晶形态时,认为剪切流动不利于串晶成核,这是因为串晶形成的基本要求是分子在伸展状态下被聚集在一起并保持足够长的时间使之成核,剪切流动不能做到这一点,而伸长流动却可以。等规聚丙烯在应变诱导结晶时会生成串晶。模塑和挤压过程会生成最有序的串晶。Kalay 等^[16]观察到聚丙烯注塑模后,会生成串晶形态结构。他们认为这是因为高分子量的分子链松弛时间长,沿着流动方向形成延伸链构形,成为串晶的“串”,剩下的分子链分子量低,松弛时间短,形成折叠链晶,垂直于“串”,从而生成串晶。Hsiao 等^[15]利用小角 XRay 散射(SAXS)的同步辐射来研究等规聚丙烯在结晶前期的结构变化。在 165℃ (超过等规聚丙烯的熔点)停止剪切后,他们从 SAXS 图中观察到先有沿流动方向取向的结构生成,随后,又有垂直于流动方向的取向结构生成,他们认为这是在强剪切条件下,等规聚丙烯生成了串晶形态。

2 iPP 的晶型及剪切对 iPP 晶型的影响

iPP 是一种具有多种晶型的结晶聚合物,其晶型有 α 、 β 、 γ 、 δ 和拟六方晶等。

α 晶型是 iPP 中最常见也是热稳定性最好的晶型。在通常的实验条件和生产加工过程中, iPP 主要生成 α 晶。 α 晶型属单斜晶系,每个晶胞中有 4 个 $3/1$ 螺旋。 α 晶的晶胞参数为 $a=0.665\text{nm}$, $b=2.096\text{nm}$, $c=0.650\text{nm}$ 。Cho 等^[17] 认为 α 晶体具有记忆效应,使得在 iPP 中加入成核剂也难以形成只含 β 晶而不含 α 晶的 iPP。他在 iPP 中加入成核剂 *N,N*-二环己基-2,6-萘二酰胺(NJSTAR)生成 β 型 iPP 后,将样品等温结晶,然后加热到 250°C ,超过 α 型晶体的平衡熔点,使残余的 α 晶核完全熔融,降温冷却后再次升温,从 DSC 图中发现仍然存在 α 型晶的熔融峰。由此证明 α 晶的有规结构具有记忆效应,诱导形成局部 α 型有序结构并最终形成 α 晶核。正因为 α 晶体具有这种记忆效应,所以很难生成只含 β 晶型的 iPP。

β 晶型是 iPP 的热动力学亚稳晶型,属六方晶系。与 α 晶不同,在 β 晶中所有 iPP 螺旋状的大分子链皆以相同的方向参加到晶格中。 β 晶的晶胞参数为 $a=1.91\text{nm}$, $b=1.91\text{nm}$, $c=0.65\text{nm}$ 。 β 晶的熔点在 150°C 左右,比 α 晶低,人们经常利用这个差别来区分 α 晶和 β 晶。Vagar^[9] 提出生成 β 晶的温度范围在 $100\sim 140^\circ\text{C}$ 之间,在这个温度范围之外很难生成 β 型晶。但是,如果聚丙烯熔体受到剪切拉伸的影响,会在较高温度下即超过生成 β 晶的上临界温度时生成 β 型晶体,最终形成含有 α 晶型和 β 晶型的混合晶体。

由于 β 晶的热稳定性较 α 晶差,因此在普通条件下很难获得,需要特殊的实验条件才能得到,如温度梯度法^[18,19]、加入特定的成核剂^[9,17,20~27] 以及剪切诱导法等^[2~5,10,13,14]。加入特定的成核剂是生成 β 晶的最有效的方法之一。目前已知的 β 成核剂主要有两类:一类是少数具有准平面结构的稠环化合物,另一类是元素周期表中少数镧系金属元素的某些盐类及其二元羧酸的复合物。Marco 等^[20] 在等规聚丙烯中加入重量百分比为 0.05% 的 *N,N*-二环己基-2,6-萘二酰胺(NJSTAR),会得到相对比例为 $0.85\sim 0.95$ 的 β 晶。Cho 等^[17] 在 iPP 中加入重量百分比为 0.2% 的 NJSTAR 也制得含量较高的 β 型 iPP。冯嘉春等^[22,26] 首次发现硬脂酸镧与硬脂酸的复合物能诱导 β 晶的形成。他们在 iPP 中加入 2.5% (质量分数)复合物并等温结晶,然后用示差扫描量热法(DSC)和广角 X-Ray 衍射(WAXD)方法分析样品,得到一致结论:加入复合物的等规聚丙烯等温结晶后有 β 晶型生成,相对含量为 30% 左右。史观一等^[21] 研究了 β 成核剂的含量的多少对 β 型聚丙烯含量的影响。他们在聚丙烯中分别加入重量百分比为 0.1% 、 0.3% 和 0.5% 的成核剂,然后将样品等温结晶,发现 DSC 融化曲线上 α 、 β 熔融峰的面积基本上不随成核剂的含量变化而变化,即加入极少量的成核剂就可以生成大量的 β 晶。Varga^[9] 发现加入 β 成核剂后在适当的热条件下可以生成含量较高的 β 型晶体,甚至可以生成纯 β -iPP。如果通过适当的热处理,可以保证生成的 β 型晶体十分稳定,不发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 晶型转变。

剪切诱导也是生成 β 晶的一种有效方法。Varga^[10] 将聚丙烯样品放在两个玻璃片中间,然后通过滑动上玻璃片来剪切聚丙烯熔体,生成 α 排核。在适当的结晶温度, α 排核会诱导生成 β 晶核,从而生成 β 球晶。

人们在聚合物样品中嵌入纤维,组成聚合物——纤维复合材料;在一定温度下拉动纤维,对纤维附近的聚合物熔体产生剪切影响。Haudin 等^[28] 通过理论模型计算拉动纤维产生的应力,发现与实验测量的应力值相符合,由此证实拉动纤维产生的流动确实是剪切流动。Varga 等^[2~4] 对剪切诱导生成 β 晶展开了详尽的研究,指出了横晶与柱状晶(非柱晶)的差别:横晶是异相成核形成的,而

柱状晶是自成核形成的。Varga 等^[3]在等规聚丙烯中放入玻璃纤维,在结晶温度附近或高于结晶温度拉动纤维对纤维附近的聚丙烯熔体产生剪切,然后在 135℃等温结晶,首先在纤维表面形成 α 晶核,这种取向的 α 晶核有诱导形成 β 晶核的能力;由于在 135℃时 β 晶的生长速度大于 α 晶的生长速度,因此完全抑制了 α 晶核生长成为横晶,最后生成 β 柱状晶。如果只将纤维嵌入聚丙烯中而不拉动纤维,发现纤维对结晶形态没有影响,只生成球晶。因此 β 晶的产生是由于剪切的作用,与玻璃纤维无关。对产生 β 柱状晶的聚丙烯升温至 178℃熔融后降温至 136℃再次等温结晶,纤维表面仍然出现 α 晶核,但这些 α 晶核失去了诱导 β 型晶的能力,再次证明是剪切拉伸分子链诱导 β 型晶的生成。Varga^[4]还在聚丙烯中放入具有 α 成核活性的聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维(PET)、聚丙烯腈纤维(PAN)、聚丙烯腈碳纤维(PCF)和高模量沥青碳纤维(HMCF),拉动产生剪切应力观察 iPP 结晶,得到相似的结论。Wu 等^[5]通过在 iPP 样品中置入一根 Aramid 纤维,然后在不同的温度下人工拉动这根纤维产生剪切,研究了剪切对聚丙烯结晶的影响。首先在 133℃下拉动纤维,然后在 133℃下等温结晶 1h,结果发现在纤维附近沿着纤维生成柱状对称晶体,在离纤维较远的地方有混合性双折射的 α 球晶。将这个等温结晶样品加热至 156℃,沿着纤维只剩下锯齿状的 α 晶,混合性双折射的 α 球晶变成负双折射的 α 球晶,有明显的双十字,由此可以证明最初生成的柱状晶体是 β 型晶。如果升高剪切温度,在 170℃剪切后降温至 133℃等温结晶,发现在纤维附近只生成 α 型横晶,这是因为高温 iPP 粘度降低,拉动纤维产生的剪切应力降低,不足以诱导形成 β 型晶体。

在聚合物熔体中抽动纤维而引起的剪切应力相对微弱,而且只对纤维附近的聚合物熔体产生剪切影响。为了进一步模拟生产加工过程,人们采用剪切热台和流变仪来研究剪切对聚合物结晶行为的影响。

Hsiao 等^[13,14]采用 Lin kam CSS450 剪切热台,通过小角 X-ray 同步辐射,广角 X-ray 同步辐射以及透射电镜等手段,详细研究了剪切对等规聚丙烯晶体结构的影响。Hsiao 等采用的剪切模式是分步剪切,应变为 1430%,剪切速率为 10s^{-1} 、 57s^{-1} 和 102s^{-1} ,对应的剪切时间分别为 1.4s、0.25s 和 0.14s。采用这种剪切模式可以在实验中分别变换应变值和应变速率,因而可以清楚的知道在剪切实验中,到底是应变还是应变速率控制取向结晶的开始,而常速率剪切不能做到这一点。他们利用原位 SAXS^[13]和 WAXD^[14]同步辐射装置研究剪切后等规聚丙烯的晶体结构,结果得到一致的结论:剪切诱导 iPP 分子链节沿着剪切方向取向排布,引发生成取向晶核,进而生成取向晶体。并且这种取向晶体在剪切停止后迅速生成。由 SAXS 和 WAXD 一致证明这种取向晶体是 α 晶。剪切停止后,随着时间的增加, α 晶核诱导生成 β 晶。由于 α 晶核是取向分布的,所以最初诱导生成的 β 晶核也是取向分布的。随后 β 晶在空间自由生长,没有空间有序性,最终生成非取向 β 晶体。

Hsiao 等还发现在剪切速率较低时, β 晶的含量随着剪切速率的增加而增加,当剪切速率超过 60s^{-1} 时, β 晶的含量达到恒定值,不再随着剪切速率的增加而变化。这是因为剪切停止后生成的 β 晶是由先生成的取向 α 晶诱导生成的。因此 β 晶的含量与 α 晶的含量多少有关。当剪切速率很低时,剪切诱导生成的取向 α 晶的含量较低,因此诱导生成的 β 晶的含量也较低,随着剪切速率的增加, α 晶的含量增加,所以 β 晶的含量也增加。Hsiao 等认为在每个剪切速率下都存在一个临界取向分子量 M^* ,只有当聚合物分子量超过临界取向分子量 M^* 时,聚合物才能形成取向晶体。所以当剪切速率达到 60s^{-1} 时,分子量分布很宽的等规聚丙烯中最小分子量的分子链都超过了临界取向分子量 M^* ,因此取向晶体含量不再随着剪切速率的增加而增加, β 晶的含量达到恒定值。

作者目前正在作关于剪切对加入一定量 β 成核剂的等规聚丙烯的结晶性能的影响。因为等规聚丙烯在通常实验条件下只能生成 α 型晶体,因此作者加入少量 β 成核剂,使其在静态结晶条件下

能生成 β 型晶体,然后作者利用这种样品来研究不同剪切条件对 β 型晶的形成及含量的影响。

在等规聚丙烯的 α 、 β 、 γ 三种晶型中, γ 晶型是最不常见的。人们最初认为 γ 晶是三斜晶系^[29,30],1989年,Brückner利用X射线粉末衍射方法分析 γ 晶的结构,提出 γ 晶型是正交晶系^[31]。1991年,Meille得到 γ 单晶的电子衍射,证明了正交晶系的正确性^[32]。 γ 晶在一般实验条件下很难得到,低分子量、低等规度的聚丙烯或乙烯丙烯共聚物能生成 γ 晶^[29,30];加工过程中如果聚丙烯发生降解,也会生成大量的 γ 晶^[16];高分子量、高等规度的聚丙烯在高压下会产生 γ 晶^[16,33~35]。另外,Dean^[36]等发现在聚丙烯中加入具有成核能力的沥青碳纤维和Kevlar纤维后,在常压下可以生成 α 型和 γ 型共存的聚丙烯晶体。其中 γ 型晶的生成量与纤维的加入量有关,当加入90%的纤维时,会获得相当数量的 γ 型晶;随着纤维量的减少, γ 型晶的含量大大降低,这说明加入的纤维直接导致 γ 晶成核。 γ 晶晶胞参数为 $a=0.654\text{nm}$, $b=2.140\text{nm}$, $c=0.650\text{nm}$ 。人们发现 γ 晶与 α 晶具有相同的 a^* 和 c 轴,具有相同的 b^* 倒数轴。这意味着等规聚丙烯的 α 晶和 γ 晶在生长模型方面是相似的,所以 γ 晶不能像 β 晶那样通过形态观察与 α 晶区别开来。 γ 晶相对比较稳定,在外力场中不会转化成其他晶型^[16]。

δ 晶型和拟六方晶是等规聚丙烯中不常见的晶型,也不稳定。文献中报道的不多。

3 iPP的结晶动力学及剪切对结晶动力学的影响

3.1 剪切对成核的影响

流动诱导结晶动力学是聚合物物理中的一个热门课题之一。剪切通常被认为是“微弱”的流动,但是人们发现剪切可以加速聚合物的结晶动力学,其中,成核过程是加速结晶动力学的关键。剪切会增加聚合物成核生长速率,缩短聚合物的成核诱导时间,并且大大增加晶核密度。

Tribout等^[37]研究了乙烯丙烯共聚物中丙烯的结晶行为,这种共聚物中丙烯的结晶行为和均聚聚丙烯的结晶行为类似。通过实验观察和数据分析,他们发现剪切在两个方面明显影响聚丙烯的成核行为:活化晶核密度增加;晶核生长速度加快。他们根据实验中拍摄下来的照片,数出上面的晶核数,得到不同剪切速率下活化晶核 N_a 对时间的函数关系图(见图2)。如图示曲线呈“S”形,最终达到渐进值 N_d ——最终的活化晶核数。曲线虽然是“S”形,但是曲线的大部分可以看作是线性的,即:

$$N_a = f(t) \quad (1)$$

这个线性部分的斜率就是聚丙烯的晶核生长速度。

进一步研究剪切速率对晶核密度的影响,发现即使以很低的速率剪切,等温结晶后晶核密度都会比静态结晶的晶核密度大大增加,因此可以证明剪切速率是决定晶核密度和晶体生长速度的主要参数。Tribout提出结晶度 $\alpha=0.005$ 时的时间为诱导时间。在剪切条件下,诱导时间比静态结晶的诱导时间缩短,当剪切速率大于 10s^{-1} 时,诱导时间受剪切的影响更加显著,随着剪切速率的增加

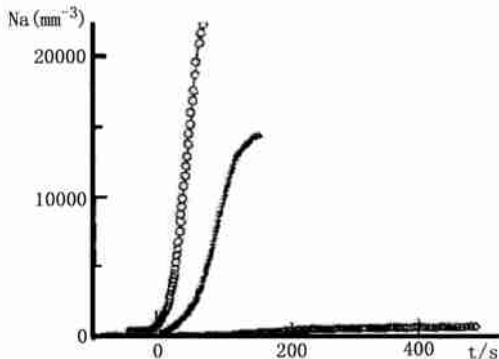


图2 单位体积的活化晶核数

$T_c=138.5^\circ\text{C}$; $\diamond \gamma=0.5\text{ s}^{-1}$; $+ \gamma=1\text{ s}^{-1}$; $\circ \gamma=2\text{ s}^{-1}$

Figure 2 Number of activated nuclei per unit volume as a function of time

而迅速缩短。变化剪切时间同样发现诱导时间随着剪切时间的增长而缩短,当剪切时间大于 30s 时,诱导时间不再随着剪切时间的变化而变化。Tribout 利用 Binsbergen 提出的理论模型分析成核动力学:

$$\text{异向成核速率:} \quad \frac{dN_a}{dt} = N_0 \exp\left[-\frac{\Delta G_i}{kT_c}\right] \exp\left[-\frac{K_i}{T_c \Delta T}\right] \quad (2)$$

$$\text{均相成核速率:} \quad \frac{dN_a}{dt} = N_0 \exp\left[-\frac{\Delta G_i}{kT_c}\right] \exp\left[-\frac{K'_i}{T_c \Delta T^2}\right] \quad (3)$$

式中 K_i 是成核参数,随着剪切速率的增加而减小,这与晶核密度增加,晶核生长速度增快的实验现象一致。

由于成核过程是聚合物整个结晶过程的关键,因此受到人们的广泛关注,关于成核动力学的理论模型也不断发展。在经典热动力学理论中,静态结晶条件下晶相和非晶相之间的自由能差是决定晶核生长速率的主要因素。因此人们认为剪切流动加速晶核生长速率的主要原因是剪切流动导致聚合物熔体自由能的变化。在这个思想的指导下,人们提出了若干经验模型来解释剪切流动加速成核动力学。但是这些模型受一些特定流动条件的限制,并且通常依赖一些可调参数。近年来,微流变理论逐渐得到发展,哑铃模型最初被用于计算由于剪切流动引起的自由能的变化以及晶体生长加速现象。而后,科研人员又提出了一个两相模型:非晶相被看作是哑铃系统,晶相被看作是刚性棒。但是这些理论都有各自的局限性。

Grizzuti 等^[38,39]利用 Doi-Edwards 模型和独立分布方法(DE-IAA)来研究剪切流动诱导结晶动力学。根据 Lauritzen-Hoffman 的等温结晶成核理论:

$$\dot{N} = CkT\Delta G \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \exp\left[-\frac{K_n}{T(\Delta G)^n}\right] \quad (4)$$

可以求得静态结晶条件下的成核速率。Grizzuti 等认为剪切流动会引起高分子片晶前沿与高分子熔体之间自由能差的变化,因此把这个因素考虑进去之后,即在剪切流动条件下,自由能变化 ΔG 为静态时高分子片晶前沿与高分子熔体自由能差 ΔG_q 和剪切流动引起的自由能变化 ΔG_f 之和:

$$\Delta G = \Delta G_q + \Delta G_f \quad (5)$$

将上式带入 Lauritzen-Hoffman 的静态等温结晶成核理论便可以得到剪切流动状态下高分子的结晶成核动力学理论公式。在这方面做得比较成功的是 Grizzuti 等,他们引入德博拉数即高分子形变速率与松弛时间的乘积。然后根据 Doi-Edwards 模型得到:

$$\Delta G_f = 3ckT \int_0^{+\infty} \mu(z) A(Dez) dz \quad (6)$$

式中 c 是缠结密度, $\mu(z)$ 是 DE 记忆函数, A 是应变函数, De 是德博拉数。

经过适当的数学处理得到:

$$\frac{\Delta G_f}{3ckT} = \frac{\pi^4}{600} De^2 \quad \text{低 } De \text{ 值} \quad (7)$$

$$\frac{\Delta G_f}{3ckT} = \ln De - 2.41 \quad \text{高 } De \text{ 值} \quad (8)$$

由此可以看出只要知道熔体的缠结密度 c 和德博拉数 De 的值,就可以求得剪切流动产生的自由能差 ΔG_f ,进而可以得到剪切诱导下的晶核生长速率。其中缠结密度 c 的数学表达式为:

$$c = \frac{\rho N}{M_e} \quad (9)$$

知道熔体密度 ρ 、阿伏加德罗常数 N 和聚合物的缠结分子量 M_e , 不难得到缠结密度 c 。因此求得

剪切流动产生的自由能差 ΔG_i 的关键在德博拉数 De 的值。德博拉数是剪切速率与松弛时间的乘积, 剪切速率是由实验给定, 所以在整个模型中, 只有松弛时间 T_d 一个可调参数。在真实的实验中, 松弛时间很难测得, 在模型中只有调节松弛时间, 才能得到与实验相符合的值。这也是这个模型的不足之处。

3.2 剪切对晶体生长的影响

人们很难直接观察到晶核的生长过程, 通常看到的只是晶体生长过程。同成核过程类似, 剪切对晶体生长也有很大的影响。

Tribout 等^[37]研究了剪切对乙丙共聚物中丙烯晶体生长的影响。他们发现在结晶温度范围内, 应用剪切后, 晶体生长速率均大于在相同温度下静态结晶的生长速率。为了避免松弛的影响, 作者研究了剪切过程中球晶的生长速率, 发现这种条件下球晶的生长速率比剪切停止后球晶的生长速率大。为了进一步研究球晶生长速率, 作者应用 Lauritzen-Hoffman 提出的高分子结晶理论模型来分析:

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{kT_c}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T_c \Delta T}\right) \quad (10)$$

$$K_g = \frac{Yb_0 \sigma \sigma_e T_m^0}{k \Delta h} \quad (11)$$

式中 G_0 是指前因子, b_0 是临界晶核厚度, σ_e 是侧表面自由能和折叠表面自由能的乘积, T_m^0 是物质的平衡熔点, Δh 是每摩尔物质的熔化热, 在结晶 I 区和 III 区 $Y=4$, II 区 $Y=2$ 。通过分析发现剪切条件下得到的 K_g 值与静态条件下的 K_g 值相同, 由此认为剪切后晶体生长机制不变。由于 K_g 值保持不变, 那么剪切加速球晶生长有两种可能: 一是由于剪切而改变 G_0 的值, T_m^0 保持不变; 二是由于剪切而改变 T_m^0 的值, G_0 保持不变。在实验中, Tribout 还使用 Avrami-Evans 理论模型来分析总的结晶动力学, 得到的结果和实验结果一致。

Koscher^[40]等在结晶温度下对聚丙烯进行剪切, 发现同静态结晶相比, 聚丙烯的结晶加速, 诱导时间变短。同时, 从偏光显微镜中可以看到活化晶核大量增加; 如果加长剪切时间, 会观察到排核出现, 排核出现之前先形成线状前体。但是, 由于实验中剪切时间较短, 因此观察到球晶生长速率并没有因为剪切而增加, 与静态结晶速率差别不大。Koscher 等将 Eder 提出的剪切速率和活化晶核数的函数关系式加以修改和简化, 并将剪切对活化晶核数的影响并入到 Avrami 理论中, 使 Avrami 理论适用于剪切条件。Eder 模型可以预测剪切产生的线状前体的厚度, 而修改后的模型不能预测聚合物能否取向或生成排核, 但是可以计算相对结晶度, 半结晶期, 并可以预测剪切加速结晶动力学。

Hsiao 等^[13,14]利用同步 X-ray 辐射来研究剪切对聚丙烯晶体结构及结晶动力学的影响。在小角同步辐射实验中^[13], 作者提出了晶体半晶期的概念, 也就是样品的相对结晶度为 0.5 时所对应的时间。作者发现应用剪切后, 取向晶体和非取向晶体的结晶动力学都加速两倍。取向晶体的结晶动力学加速是因为剪切诱导生成取向 α 晶核, 但是作者没有对非取向晶体结晶动力学加速给出合理解释。在大角同步辐射实验中^[14], 作者同样提出 β 晶半晶期的概念, 发现应用剪切后, β 晶半晶期的变化趋势与非取向晶体半晶期的变化趋势一致。因此, 作者认为小角同步辐射实验中的非取向晶体就是大角同步辐射实验中的 β 晶。在大角同步辐射实验中, 作者发现 β 晶最初是取向晶体, 而后随着时间的发展, β 晶变成非取向晶体。这是由于剪切停止后, 最先生成取向的 α 纤维状晶核, 这些取向 α 晶核诱导生成 β 晶核, 因此最初的 β 晶是取向晶体。随后 β 晶在空间自由生长, 没

有空间有序性,最终形成非取向晶体。

4 结束语

到目前为止,人们已经对等规聚丙烯的结晶进行了较为广泛的研究,但是大部分工作是对静态结晶的研究,人们对剪切影响聚丙烯结晶的研究还很少,而且使用的剪切方法和实际工业生产还有一定的差别,有关进一步模拟工业生产条件的剪切场下聚丙烯的结晶行为还值得深入研究。

参考文献:

- [1] 洪定一主编,《聚丙烯—原理、工艺与技术》,中国石化出版社,2002年9月,第七章。
- [2] Varga J, Karger-Kocsis J. *J Mater Sci Lett*, 1994, 13, 1069.
- [3] Varga J, Karger-Kocsis J. *Polym Bull*, 1993, 30, 105.
- [4] Varga J, Karger-Kocsis J. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1996, 34, 657.
- [5] Wu C, Chen M, Karger-Kocsis J. *Polymer*, 1999, 40, 4195.
- [6] Padden F J, Keith H D. *J Appl Phys*, 1959, 30, 1479.
- [7] Norton D R, Keller A. *Polymer*, 1986, 26, 704.
- [8] Jay F, Haudin J M, Monasse B. *J Mater Sci*, 1999, 34, 2089.
- [9] Vagar J. *J Thermal Anal*, 1989, 35, 1891.
- [10] Varga J. *Angew Makromo Chem*, 1983, 112, 191.
- [11] Li H, Jiang S, Wang J, Yan S. *Macromolecules*, 2003, 36, 2802.
- [12] Thomason J L, Vanrooyen A A. *J Mater Sci*, 1992, 27, 897.
- [13] Somani R H, Hsiao B S, Nogales A, et al. *Macromolecules*, 2000, 33, 9385.
- [14] Somani R H, Hsiao B S, Nogales A, et al. *Macromolecules*, 2001, 34, 5902.
- [15] Somani R H, Yang L, Sics I, et al. *Macromol Symp*, 2002, 185, 105.
- [16] Kalay G, Bevis M J. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1997, 35, 265.
- [17] Cho K, Saheb D N, Yang H C, et al. *polymer*, 2003, 44, 4053.
- [18] Fujiwara Y. *Colloid Polym Sci*, 1975, 253, 273.
- [19] Lovinger A J, Chua J O, Gryte C C. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1977, 15, 641.
- [20] Marco C, Gómez M A, Ellis G, Arribas J M. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86, 531.
- [21] 史观一, 张景云. *科学通报*, 1980, 12, 731.
- [22] 冯嘉春, 陈鸣才, 黄志铿. *高等学校化学学报*, 2001, 22, 154.
- [23] Takahashi T, SEN 'I GAKKAISHI, 2002, 58, 357.
- [24] Chen H B, Karger-Kocsis J, Wu J S, Varga J. *Polymer*, 2002, 43, 6505.
- [25] Cho K, Saheb D N, Choi J, Yang H. *Polymer*, 2002, 43, 1407.
- [26] Feng J C, Chen M C. *Polym Int*, 2003, 52, 42.
- [27] Zhou G E, He Z Q, Yu J M, et al. *Makromol Chem*, 1986, 187, 633.
- [28] Haudin J M, Duplay C, Mounasse B, Costa J L. *Macromol Symp*, 2002, 185, 119.
- [29] Jones A T, Aizlewood J M, Beckett D R. *Makromol Chem*, 1964, 75, 134.
- [30] Morrow D R, Newman B A. *J Appl Phys*, 1968, 39, 4944.
- [31] Brückner S, Meille S V. *Nature*, 1989, 340, 455.
- [32] Meille S V, Brückner S, Porzio W. *Macromolecules*, 1990, 23, 4114.
- [33] Angeloz C, Fulchiron R, Douillard A, et al. *Macromolecules*, 2000, 33, 4138.
- [34] Assouline E, Fulchiron R, Gerard J F, et al. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1999, 37, 2534.
- [35] Assouline E, Wachtel E, Grigull S, et al. *Macromolecules*, 2002, 35, 403.

(下转 83 页)

Advances in Amphiphilic Polymers Containing Cholesterol/Bile Acids

XU Qing-guo, YUAN Xu-bo, CHANG Jin^{*}

(*Institute of Nanobiotechnology, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

Abstract: Cholesterol and bile acids extensively exist in nature, and they are biocompatible. Polymers are hydrophobized with cholesterol and bile acids to get amphiphilic polymers, which have potentials to self-assemble into polymeric micelles. The objective of this review is to summarize the recent advances in unveiling self-assembly behavior of the amphiphilic polymers containing cholesterol or bile acids and their applications in drug delivery systems.

Key words: Cholesterol; Bile acids; Amphiphilic polymer; Polymeric micelles; Drug delivery systems

(上接 66 页)

[36] Dean D M, Register R A. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1998, 36, 2821.

[37] Tribout C, Monasse B, Haudin J M. *Colloid Polym Sci*, 1996, 274, 197.

[38] Coppola S, Grizzuti N, Maffettone P L. *Macromolecules*, 2001, 34, 5030.

[39] Marrucci G, Grizzuti N. *J Rheo*, 1983, 27(5), 433.

[40] Koscher E, Fulchiron R. *Polymer*, 2002, 43, 6931.

Crystallization Behavior of Isotactic Polypropylene Under Shearing

HUO Hong, LI Hong-fei, MENG Yan-feng, JIANG Shi-chun^{*}, AN Li-jia^{*}

(*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*)

Abstract: Isotactic polypropylene (*i*-PP) is a polymorphic material with several known crystal modifications, such as monoclinic (α), hexagonal (β) and triclinic (γ). Of these polymorphs, the α form is the thermodynamically stable crystalline modification and is predominant under common processing conditions. But *i*-PP may form the β -phase under shear conditions. By tensile and shear loads, polymeric molecules are stretched and oriented into rows in the molten state, the row nucleus transform into cylindrites or fibril crystallites. The effect of shear on crystallization kinetics is characterized in the following aspects: shear accelerates the crystalline growth rate, decreases the induction time and increases the activated nuclei density. The effect of flow on the kinetics can be understood by considering that the increase of the degree of order due to flow results in an effective change of the melt energy. On the basis of this concept, several empirical approaches have been proposed, but these models have some limits.

Key words: *i*-PP; Shear; Crystallization morphology; Crystalline modification; Crystallization kinetics.