

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.07.013

成型方法对 PE-UHMW/PE-HD 共混物流变行为和力学性能影响

成惠斌¹, 钱庆荣¹, 黄宝铨¹, 陈庆华², 肖荔人²

(1. 福建师范大学环境科学与工程学院, 福州 350007; 2. 聚合物资源绿色循环利用教育部工程中心, 福州 350007)

摘要: 通过熔融共混法制备超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW)/ 高密度聚乙烯 (PE-HD) 共混物, 经注塑和模压制备晶/晶两相同构聚乙烯合金, 应用差示扫描量热 (DSC) 分析、旋转流变仪、扫描电子显微镜 (SEM) 和电子万能试验机剖析了成型方法对合金的熔融结晶、流变、力学性能与微观结构之间的影响。流变分析表明, 成型方法对共混物的相容性和流变行为有明显的影响, 随着共混物中 PE-UHMW 含量的增加, 模压成型合金出现微相分离且流变行为处于 PE-UHMW 相的高弹橡胶态; 力学分析发现, 模压合金的力学性能远优于注塑合金, 模压合金的拉伸强度可达 46.9 MPa; 采用 SEM 进一步剖析成型方法对合金的微观结构的影响, 发现 PE-UHMW 相以微米级粒子形态分布, PE-HD 相有利于 PE-UHMW 分子链扩散使得两相混溶, 模压合金的力学增强是由于良好的界面结合和微米级高弹性“PE-UHMW 粒子”的应力传递作用。

关键词: 超高分子量聚乙烯 / 高密度聚乙烯; 熔融结晶; 相分离; 流变行为; 力学性能

中图分类号: TQ325.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)07-0068-07

Influence of Forming Methods on Rheological behavior and Mechanical Property of PE-UHMW/PE-HD Blends

Cheng Huibin¹, Qian Qingrong¹, Huang Baoquan¹, Chen Qinghua², Xiao Liren²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China; 2. Engineering Research Center of Polymer Green Recycling of Ministry of Education, Fuzhou 350007, China)

Abstract: PE-UHMW/PE-HD blends were prepared by melt blending method, after the injection and molding the preparation of crystal/crystal two-phases homogeneous polyethylene blend. The influences of the forming methods on the melting and crystallization process, rheological behavior, macroscopic properties and microstructure of the blend were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC), rotating rheometer, scanning electron microscope (SEM) and electronic universal testing machine. The rheological analysis shows that the forming method has obvious influence on the compatibility and rheological behavior of the blends. With the increase of PE-UHMW content in the blend, the injection molding alloy phase separation behavior is not obvious. The microphase separation occurs in the compression molded blends and the rheological behavior presents the “solid-like” high elastic rubber state of PE-UHMW phase. The mechanical analysis shows that the mechanical properties of the compression molding blends are much better than that of the injection molding blends, and the tensile strength is up to 46.9 MPa. SEM was used to further analyze the influence of the forming method on the microstructure of the blends. It is found that the PE-UHMW phase is distributed in the form of micron particles, and the PE-HD phase is conducive to the diffusion of PE-UHMW molecular chain to make the two-phase compatible. The mechanical enhancement of the compression molding blends is due to the good interface bonding and the stress transfer of micron high elastic “PE-UHMW particles”.

Keywords: PE-UHMW/PE-HD; melt and crystallization; phase separation; rheological behavior; mechanical property

超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 是一种半结晶、具有简单规整的长线性结构网络的聚乙烯材料,

通讯作者: 钱庆荣, 博士, 研究员, 主要从事聚合物资源循环与高质化利用、复合材料研究 E-mail: qrqian@fjnu.edu.cn

收稿日期: 2020-04-11

引用格式: 成惠斌, 钱庆荣, 黄宝铨, 等. 成型方法对 PE-UHMW/PE-HD 共混物流变行为和力学性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(7): 68-74.

Cheng Huibin, Qian Qingrong, Huang Baoquan, et al. Influence of forming methods on rheological behavior and mechanical property of PE-UHMW/PE-HD blends[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(7): 68-74.

其相对分子质量超过 150 万,拥有优异的耐磨性和耐冲击性能^[1]。但是成型加工过程中经常存在熔体破裂缺陷、流动性差和同构聚乙烯两相简单的物理复合过程黏度不匹配等极端流变行为,因此采用传统剪切拖曳式的螺杆挤出和注塑等成型方法极难成型高性能 PE-UHMW 复合材料。目前,极端流变条件下高性能 PE-UHMW 材料的成型方法大多数采用模压成型,还有柱塞成型以及新型拉伸流变挤出成型等,这些成型方法均可以很好地成型高性能 PE-UHMW 材料^[2]。

高密度聚乙烯 (PE-HD) 是一种综合性能优异且应用广泛的高分子材料,与 PE-UHMW 结构相同且熔融和结晶温度也接近,将 PE-UHMW 与 PE-HD 两者共混,虽可解决 PE-UHMW 采用传统热塑性成型加工方法的瓶颈,将 PE-HD 添加 PE-UHMW 基体对改善共混物加工性能的能力相当有限,且两结晶相的同构聚乙烯材料经过简单物理混合,黏度不匹配造成的相容性问题和共混物的复杂动态流变行为一直是人们关注的焦点^[3-5]。

与此同时,一些研究人员也发现聚乙烯共混物的力学性能和流变行为主要依赖于成型方法及设备。而成型方法及设备却直接对高性能聚乙烯共混体系两相界面结合、分布混合效果等起到决定性作用,也间接影响着共混物的微观结构(相形态结构、加工流变和熔融结晶行为等)和宏观性能(力学性能、耐磨性及耐环境应力开裂性等)^[6-9]。前人研究也表明,不同的成型方法确实呈现不同的相形态,相形态反过来又影响着材料的综合性能。如模压成型的合金相形态可能是各向同性的,而对应的注塑合金的相形态可能是各向异性的^[8]。因此,研究聚合物成型的不同加工方法对同构聚乙烯共混体系复杂流变行为的影响,不仅可以反映材料的加工流动性能和微观晶体结构的变化,而且为设计自增强型高性能复合材料提供了新思路,具有重要的指导意义^[10-12]。

鉴于上述研究,笔者通过熔融共混法制备 PE-UHMW/PE-HD 共混物,经注塑和模压两种成型方法制备合金,着重研究了成型方法对合金流变行为和力学性能的影响,同时进一步采用差示扫描量热 (DSC) 和扫描电子显微镜 (SEM) 探讨了成型方法对合金熔融结晶行为及微观结构的影响。旨在为设计自增强高性能聚乙烯管材专用料,应用于无废城市生活垃圾管道输送系统等工作的深入研究提供借

鉴。

1 实验部分

1.1 原材料

PE-UHMW : GUR 5113,美国 Ticona 公司;

PE-HD : HD5401AA,上海赛科石油化工有限责任公司。

1.2 仪器及设备

高速混合机: GHR-5 型,江苏张家港市日新机电有限公司;

同向双螺杆挤出机: MEDI-22 / 40 型,广州市普同实验分析仪器有限公司;

注塑机: MJ55 型,震雄机械(宁波)有限公司;

平板硫化机: ZG-80T 型,东莞正工机电设备有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT4104 型,深圳市新三思材料检验有限公司;

SEM: Regulus 8100 型,日立 HITACHI 公司;

旋转流变仪: DHR-2,美国 TA 公司;

DSC 仪: Q20 型,美国 TA 公司。

1.3 样品制备

熔融混合: 将 PE-HD 和 PE-UHMW 树脂放在 60℃ 鼓风干燥箱中干燥 4 h,之后将干燥好的 PE-HD 和 PE-UHMW 树脂按表 1 质量配比(质量分数)准确称取,置于高速混合机中混合均匀,将混合料在双螺杆挤出机中熔融挤出造粒,料筒温度依次为 160,210,220,230,235,235,230,220,210℃,模头温度为 210℃,螺杆转速为 225 r/min。

表 1 PE-UHMW/PE-HD 共混物的配方 %

试样编号	PE-UHMW	PE-HD
1 [#]	50	50
2 [#]	60	40
3 [#]	70	30
4 [#]	75	25

注塑: 将双螺杆熔融混合切粒所得粒料在普通注塑机中注射成型,注塑机温度依次为 230,235,230℃,模具温度为室温,冷却时间 30 s,成型周期 45 s,注塑所得标准试样。试样编号为 1[#]~4[#] 注塑试样依次命名为 IM-UPE/HPE50, IM-UPE/HPE40, IM-UPE/HPE30, IM-UPE/HPE25。

模压成型: 将双螺杆熔融混合切粒所得粒料预先置于平板硫化机上,上下模板温度为 235,235℃,预热 15 min 熔融,然后在压力为 17 MPa,热压 10 min,随后在同等压力下冷压 20 min 至室温,获得片材。试样编号为 1[#]~4[#] 模压成型试样依次命名

为 CM-UPE/HPE50, CM-UPE/HPE40, CM-UPE/HPE30, CM-UPE/HPE25。

1.4 性能测试与结构表征

流变学分析:使用旋转流变仪来表征分析注塑和模压成型共混物的流变行为。测试温度 200℃, 频率范围 0.01 ~ 628 rad/s, 高频到低频, 应变值为 1%, 在线性黏弹性区域内进行动态频率扫描测试其流变行为。

拉伸性能按照 GB/T 1040.2-2006 测试, 拉伸速度为 50 mm/min, 每个试样至少测量 5 根, 取平均值。

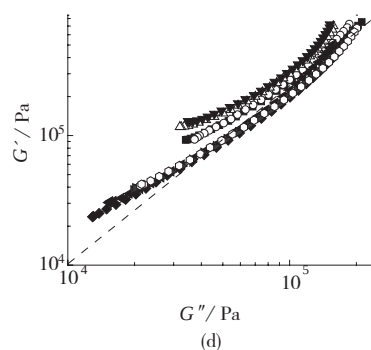
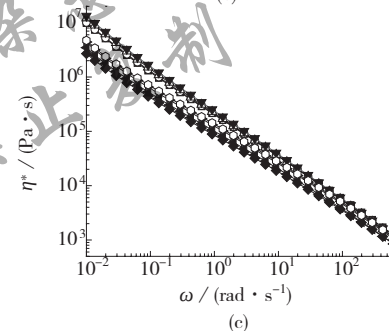
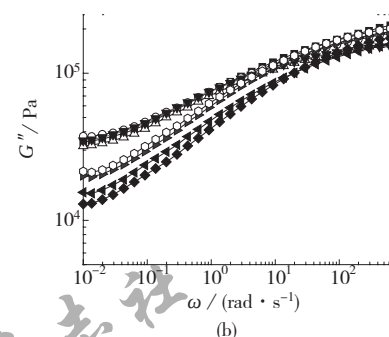
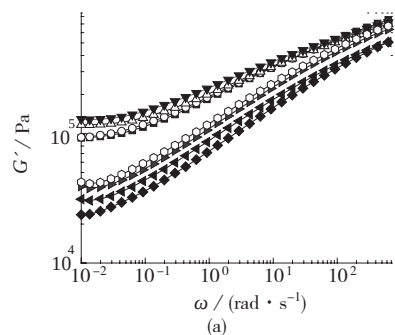
SEM 分析: 选取注塑和模压试样, 经液氮冷冻淬断, 切取断面并喷金 160 s, 在 SEM 上进行断面形貌分析, 电压为 10 kV, 工作距离 8 ~ 10 mm。

DSC 分析: 称取 5 ~ 10 mg 左右的样品置于铝质坩埚中。在氮气气氛保护下, 先以 10℃/min 的速率从 30℃ 加热到 235℃, 平衡 5 min, 以消除热历史; 然后再以 10℃/min 的速率降温到 30℃, 平衡 5 min; 最后再以 10℃/min 的速率加热到 235℃, 记录 DSC 曲线。

2 结果与讨论

2.1 成型方法对共混物流变性能的影响

图 1 为注塑和模压成型的 PE-UHMW/PE-HD 共混体系的储能模量 (G'), 损耗模量 (G'') 和复数黏度 (η^*) 与角频率 (ω) 的关系以及 Han 曲线。储能模量和损耗模量是表征聚合物熔体黏弹特性的重要参数。储能模量代表流体的弹性分量, 是衡量熔体通过熵弹形变储存能量的能力, 且聚合物分子量的高低对熔体弹性的大小具有决定性作用; 损耗模量代表流体的黏性分量, 是反映材料在外加交变载荷作用下能量耗散的状况^[3-4]。由图 1a 可以看出, 模压成型合金的储能模量高出注塑合金半个数量级, 随着高相对分子质量的 PE-UHMW 含量增加, 共混体系储能模量值逐渐增大, 这说明高分子量 PE-UHMW 对共混物的熔体弹性大小具有决定性作用, 而注塑合金储能模量偏低可能是由于所有共混物在高温注塑过程中造成聚合物分子量降解。从图 1b 可以看出, 注塑和模压成型合金的损耗模量变化趋势与储能模量变化趋势一致, 随着 PE-UHMW 含量的增加, 共混体系中长链的分子含量增大, 分子链与链之间的物理缠结作用增大, 熔体流动阻力增大, 因此黏性流动消耗的能量增大。综合对比成型



—■—CM-UPE/HPE 50; —○—CM-UPE/HPE 40; —△—CM-UPE/HPE 30;
—▼—CM-UPE/HPE 25; —◆—IM-UPE/HPE 50; —◀—IM-UPE/HPE 40
—▶—IM-UPE/HPE 30; —◊—IM-UPE/HPE 25
a— G' ; b— G'' ; c— η^* ; d— $G'-G''$ 曲线 (Han 曲线)。

图 1 注塑和模压成型 PE-UHMW/PE-HD 合金的流变行为

方法对共混物熔体损耗模量的影响发现, 模压成型共混物的黏性流动消耗的能量与共混体系组成无明显影响, 但高于相对应组成注塑共混物的黏性流动消耗的能量, 而注塑共混物的黏性流动消耗的能量却随着共混体系中 PE-UHMW 含量的增加而增大, 这说明 PE-UHMW 含量的增加造成了更多长链之

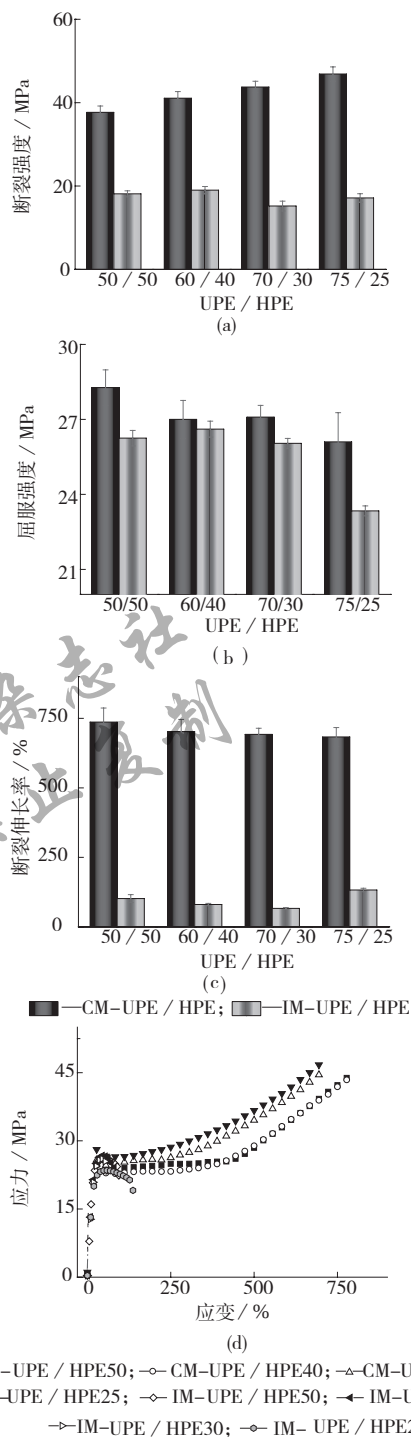
间形成物理缠结,流动阻力增大,分子链松弛需要较长时间,所以黏性消耗的能量明显增大。从图 1c 可见,随角频率的增加,注塑和模压合金的复数黏度逐渐降低,共混体系复数黏度随 PE-UHMW 组分含量变化而变化的趋势与储能模量的表现基本一致,即随着 PE-UHMW 含量的增加复数黏度也逐渐增大。注塑和模压共混物的所有组成在测试频率内均表现为剪切变稀行为,呈现假塑性流体的流动特征。随 PE-UHMW 含量增加,共混体系的剪切变稀程度也明显,这不仅体现了 PE-UHMW 假塑性的贡献,同时也可能体现了 PE-UHMW 对 PE-HD 分子链运动的约束作用^[4]。

Han 曲线是 Han 以单分散和多分散均聚物的分子黏弹性理论为基础,针对均聚物提出的 $G'-G''$ 关系曲线(即 Han 曲线)。图 1d 为注塑和模压成型 PE-UHMW/PE-HD 共混体系的 Han 曲线。通常, Han 曲线与组成的关系可以间接反映共混体系的相形态差异。多相聚合物体系与均相聚合物体系的明显差异在于是否存在组成依赖性。如果 Han 曲线与共混体系的组成不存在依赖性,则认为聚合物熔体是均相的^[4,13]。由图 1d 可知,注塑共混物中的组成与 Han 曲线不存在依赖性,这说明 PE-UHMW/PE-HD 共混物在熔体状态下未发生相分离过程。而模压成型共混物中的组成与 Han 曲线存在一定的依赖性, Han 曲线随着共混体系 PE-UHMW 的含量的组成变化而改变,说明体系在熔融状态下可能发生分相,相行为以 PE-UHMW 相的高弹橡胶态呈现。

2.2 成型方法对共混物力学性能的影响

图 2 为注塑和模压成型 PE-UHMW/PE-HD 合金的性能和应力-应变曲线。

从图 2a 可看出,模压成型的断裂强度随着 PE-UHMW 含量的增加而逐渐增加,均比注塑的高,且断裂强度要高于注塑合金的 1.5~2 倍。当 PE-UHMW/PE-HD=75/25 时,模压合金的断裂强度可达到 46.9 MPa。这说明模压成型的合金内部结构中 PE-UHMW 与 PE-HD 分子链之间的界面有一定的分子扩散,粘接良好,无明显裂缝缺陷,晶体结构的完善程度高;而对于注塑合金,因注塑模具是常温,其晶体结构受温度差的影响,结构不完善,合金在拉伸过程中出现了分层结构,导致合金的力学性能不佳。



a—断裂强度; b—屈服强度; c—断裂伸长率;

d—应力-应变曲线。

图2 注塑和模压成型 PE-UHMW/PE-HD 合金的性能和拉伸曲线

从图 2b 可看出,当 PE-UHMW/PE-HD 的质量比为 50/50,60/40,70/30 时,两种成型工艺对合金的屈服强度影响不明显。在误差范围内,模压成型合金的屈服强度略高于注塑合金。与纯 PE-UHMW 的屈服强度 22 MPa 相比,两种成型合金的

屈服强度均高于纯 PE-UHMW。而当 PE-UHMW / PE-HD 质量比为 75 / 25 时,模压合金的屈服强度明显大于注塑合金。这说明当 PE-UHMW / PE-HD 合金质量比小于 75 / 25 时, PE-HD 分子链在合金中易形成连续相, PE-UHMW 与 PE-HD 共混过程起内润滑剂的作用,减少了分子链之间的扩散阻力,使得合金中的 PE-UHMW 熔体黏度降低,加工流动性提高,熔体强度提高,熔体缺陷减少,从而使得合金韧性有所改善,成型稳定性提高,进而屈服强度相比纯 PE-UHMW 提高。而当合金质量比大于 75 / 25 时, PE-UHMW 与 PE-HD 共混过程存在较大的黏度差, PE-HD 分子链对 PE-UHMW 分子链的协效扩散能力有限。因此两相混合后再次成型合金会出现熔体缺陷,导致注塑合金屈服强度较低。

从图 2c 可看出,模压成型 PE-UHMW / PE-HD 合金的断裂伸长率在 600%~800% 之间;注塑 PE-UHMW / PE-HD 合金的断裂伸长率在 60%~120% 之间。

从图 2d 可看出,对于模压成型 PE-UHMW / PE-HD 合金的拉伸行为,拉伸过程经历了弹性变形、屈服成颈、发展大变形及应变硬化等阶段^[8]。合金拉伸行为的应变硬化提早出现,之后没有明显屈服点的屈服,相比于合金的屈服强度,合金具有较高的断裂强度。这可进一步说明模压成型合金的内部晶体结构完整,才会出现断裂强度明显大于屈服强度的行为,为韧性拉伸断裂行为。而对于注塑成型 PE-UHMW / PE-HD 合金的拉伸行为,拉伸应力随着应变的增加而减小,从屈服点附近断裂,屈服强度明显高于断裂强度,为脆性断裂行为。

2.3 成型方法对共混物熔融结晶的影响

图 3 为注塑和模压成型合金的 DSC 结晶熔融曲线。由图 3 可以看出,两种成型方法制备的合金,熔融-结晶过程均以单峰呈现。据文献报道^[4,14],由于同构 PE-HD 和 PE-UHMW 本身的熔融和结晶温度非常接近,将两相经简单物理共混后注塑或模压成型,共混物中 PE-HD 与 PE-UHMW 两相之间可能存在共结晶现象。由图 3a 可知,注塑和模压成型共混物中两相均具有良好的相容性,高分子量的 PE-UHMW 在结晶过程中具有明显的成核作用,PE-HD 相有利于 PE-UHMW 分子链扩散使得两相混溶逐渐形成均相结构体系,这与共混物流变学表征的相形态结果一致。PE-UHMW / PE-HD 共混

物的结晶温度 (T_c) 和起始结晶温度 ($T_{c, onset}$),基本上不受成型方法的影响,共混物的 T_c , $T_{c, onset}$, 熔融焓 (ΔH_m) 和结晶度 (X_c) 的变化情况见表 2, 表 2 的所有数据是通过 TA Universal Analysis 2000 分析获得。

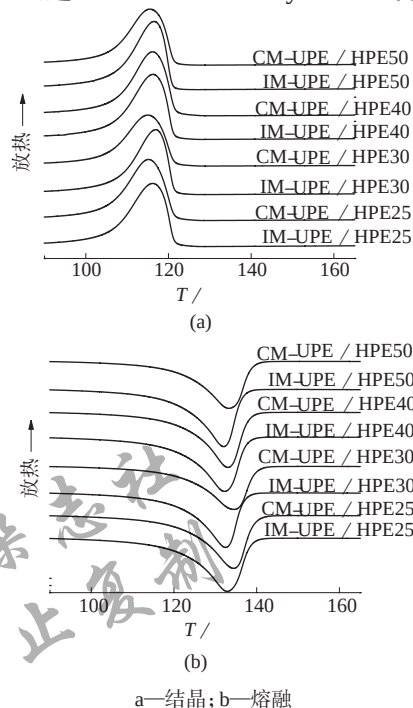


图 3 注塑和模压成型的合金的 DSC 结晶、熔融曲线

表 2 PE-UHMW / PE-HD 共混物的 T_c , $T_{c, onset}$, T_m , ΔH_m , X_c

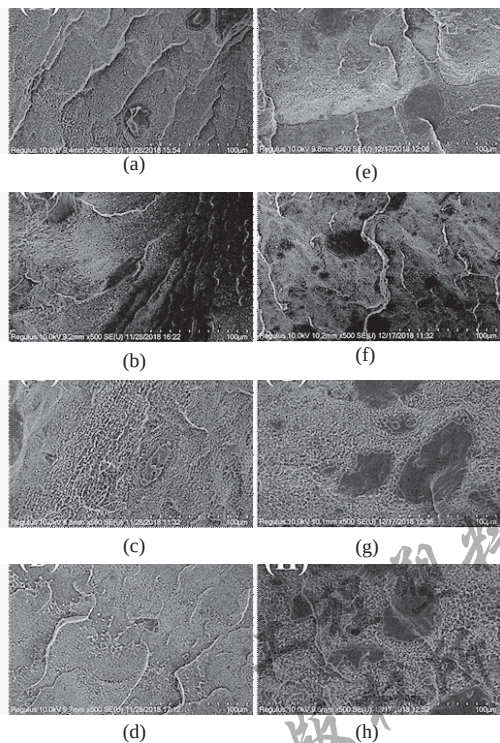
试样编号	成型方式	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_{c, onset} / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
UPE / HPE50	注塑	116.50	120.95	132.02	180.3	61.54
	模压	116.48	121.78	132.86	179.5	61.26
UPE / HPE40	注塑	116.25	121.95	132.94	184.4	62.94
	模压	116.17	121.87	133.08	177.8	60.68
UPE / HPE30	注塑	116.96	121.36	132.48	175.8	60.00
	模压	115.16	121.65	134.54	176.0	60.07
UPE / HPE25	注塑	116.11	121.33	132.81	165.3	56.41
	模压	115.15	121.95	134.51	180.0	61.43

从图 3b 可看出,在不同成型方法下, PE-UHMW / PE-HD 合金的熔融温度 (T_m) 受到了一定影响,注塑成型合金的熔融温度普遍低于模压成型合金。当 PE-UHMW / PE-HD 合金质量比大于 70 / 30 时,模压成型合金的 T_m 高于注塑合金的 T_m ,约 2 $^\circ\text{C}$,见表 2。

不同成型方法下,合金的 T_m 的微弱变化揭示了模压和注塑成型合金的内部晶体结构的差异,随着共混物中 PE-UHMW 的含量增加,高分子量的长链含量增多,链的缠结作用增加,流动阻力变大,熔体黏度逐渐升高,聚合物分子链运动能力受到了限制,因此高分子量长链运动需要更高的温度,高含量 PE-UHMW 共混物的熔点均向高温方向偏移。

2.4 成型方法对共混物形貌结构的影响

图 4 为注塑和模压成型 PE-UHMW/PE-HD 合金的断面形貌的 SEM 照片。由图 4 发现共混物微观结构中 PE-UHMW 相以微米级粒子形态分布,同构 PE-HD 相有利于 PE-UHMW 分子链扩散使得两相混溶变得相界面模糊,相界面结合更加密切。



a—IM-UPE/HPE50; b—IM-UPE/HPE40; c—IM-UPE/HPE30;
d—IM-UPE/HPE25;
e—CM-UPE/HPE50; f—CM-UPE/HPE40; g—CM-UPE/HPE30;
h—CM-UPE/HPE25

图 4 注塑和模压成型 PE-UHMW/PE-HD 合金断面形貌 SEM 照片

从图 4a,4b,4c,4d 可以看到,注塑成型淬断相形貌存在极少量的 PE-UHMW 团聚体颗粒,这是由于经过挤出机的共混物中 PE-UHMW 与 PE-HD 两相只是简单的物理混合,紧接着混合物熔体再次经过注塑机的高温螺杆挤压剪切作用,PE-UHMW 相的熔体进一步得到充分扩散、同时 PE-UHMW 分子链很好地渗透到了 PE-HD 相,超长的 PE-UHMW 分子链扩散运动能力在注塑机螺杆拖曳剪切作用下,PE-UHMW 颗粒变小,同时分子链运动能力得到了改善,少量微小的 PE-UHMW 粒子进一步被容易扩散的 PE-HD 熔体在注塑成型过程中包埋,包埋的 PE-UHMW 粒子在螺杆挤压剪切作用下进一步分散,所以在注塑合金的相形态中看出两相之间存在不明显的两相界面,同构聚乙烯混合程度

基本上达到了完全互熔状态^[6,15]。

从图 4e,4f,4g,4h 可以看出,模压成型 PE-UHMW/PE-HD 合金断面存在明显拔丝现象。合金内部结构相比于注塑合金的内部微观结构,可清楚看到合金内部结构中 PE-HD 分子链对熔融状态的 PE-UHMW 粒子有一定的扩散效果,但只有压力支配下的模压成型合金内部结构中 PE-HD 分子链对熔融状态的 PE-UHMW 粒子扩散作用有限,PE-UHMW 分子链过长经螺杆挤出易发生缠结,黏度高,分子链运动困难,大量缠结的 PE-UHMW 团聚体没有被容易扩散的 PE-HD 熔体完全包埋直接分散于基体中,呈现 PE-UHMW 富集区的现象。同时 PE-UHMW 粒子与基体间存在明显的界面,呈现两相结构。这表明熔融混合过程中在 PE-UHMW 基体中引入 PE-HD, PE-UHMW 分子链扩散能力确实获得了大幅的提高,且两相之间可充分地相互扩散。但由于 PE-UHMW 和 PE-HD 两相的熔体黏度存在差异,分子链扩散能力的不同,缠结的 PE-UHMW 熔融塑化过程中熔体存在着明显的形状“记忆”效应,且高分子量的 PE-UHMW 粒子极易先成核结晶,而熔体扩散好的同构 PE-HD 只能包埋难以扩散的 PE-UHMW,加之高弹性颗粒之间的相互摩擦作用,熔融挤出混合时挤出机螺杆对颗粒剪切作用很弱,导致在静态压力支配下模压成型合金微观结构中存在较多的 UHMWPE 富集区^[6,16]。因此,模压成型合金力学性能的增强主要归因于共混物微观结构中富集区“PE-UHMW 粒子”可以很好地实现应力传递和自润滑作用,以至于材料受到拉伸应力、摩擦力作用下进行外力传递和耗散,进而提高材料的韧性和耐磨性^[16-17]。以上的两种成型方法所得合金的微观结构表征结果与旋转流变仪测试流变行为和相结构互相吻合。

3 结论

通过考察 PE-UHMW/PE-HD 共混物在注塑和模压成型下的动态流变行为和力学性能,可以得到以下结论:

(1) 动态流变学测试结果表明,注塑共混物中的组成比与 Han 曲线不存在依赖性,PE-UHMW/PE-HD 共混物在熔体状态下未发生相分离过程。而模压成型共混物中的组成比与 Han 曲线存在一定的依赖性, Han 曲线随着共混体系 PE-UHMW 的含量的组成变化而改变,共混体系在熔体状态下发生了轻微分相过程,且随着高相对分子量的 PE-

UHMW 增加,共混物的相行为以 PE-UHMW 相的高弹橡胶态呈现。

(2) 力学性能测试结果表明,模压成型合金的断裂强度、屈服强度及断裂伸长率远高于注塑合金。当 PE-UHMW/PE-HD 的质量比为 75/25 时,模压成型合金的拉伸强度可达 46.9 MPa,且模压成型所有组成的力学性能可与纯 PE-UHMW 材料的力学性能比拟,可应用于高性能聚乙烯管道专用料。

(3) 采用 SEM 进一步验证注塑和模压合金微观结构与性能的影响,揭示模压合金的微观结构中 PE-HD 相虽有利于 PE-UHMW 分子链扩散使得两相混溶,而超长的 PE-UHMW 分子链加工易受到螺杆拖曳挤压剪切作用力发生缠结,熔体扩散能力受到限制,随着 PE-UHMW 相含量增大,共混物的黏弹性改变,压力场支配下模压不能使共混物中未熔 PE-UHMW 充分扩散、渗透,因此模压合金的相形貌会呈现微相分离的富集区 PE-UHMW 粒子,而合金力学性能的增强主要归因于富集区“PE-UHMW 粒子”的应力传递作用。这一相形貌的表征结果,与模压合金的流变行为造成的相形态相吻合。

参考文献

- [1] 杨萌,赵宁,徐坚.超高分子量聚乙烯功能复合材料及其应用[J].高分子通报,2018(8):25-32.
Yang Meng, Zhao Ning, Xu Jian. Ultra-high molecular weight polyethylene-based functional composites and applications[J]. Polymer Bulletin, 2018(8):25-32.
- [2] 王仕仙,张仲.成型方法对 PE-UHMW 摩擦磨损性能的影响[J].工程塑料应用,2016,44(2):73-77.
Wang Shixian, Zhang Zhong. Effects of forming methods on friction and wear performances of PE-UHMW[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2):73-77.
- [3] 李艳梅,白露,王宇,等. PE-HD/PE-UHMW 共混物的动态流变性能[J].高分子材料科学与工程,2011,27(1):100-103.
Li Yanmei, Bai Lu, Wang Yu, et al. Dynamic rheological behavior of PE-HD/PE-UHMW blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(1):100-103.
- [4] 邹华维,陈洋,梁梅.聚乙烯/超高分子量聚乙烯共混体系相行为的动态流变学研究[J].高分子通报,2014(2):130-136.
Zou Huawei, Chen Yang, Liang Mei. Dynamic rheological study on the phase behavior of polyethylene/ultra high molecular weight polyethylene blends[J]. Polymer Bulletin, 2014(2):130-136.
- [5] 樊春华,冯建明,谢邦互,等.聚乙烯高温熔体对超高分子量聚乙烯粒子的扩散及混溶效果[J].高分子材料科学与工程,2015,31(6):107-111.
Fan Chunhua, Feng Jianming, Xie Banghu, et al. Diffusion and mixing effect of PE-UHMW particles promoted by high temperature polyethylene melt[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(6):107-111.
- [6] Boscoletto A B, Franco R, Scapin M, et al. An investigation on rheological and impact behaviour of High density and Ultra-high molecular weight polyethylene mixtures[J]. European Polymer Journal, 1997, 33(1):97-105.
- [7] Lim K L K, Ishak Z A M, Ishaku U S, et al. High density polyethylene / ultra-high molecular weight polyethylene blend I. The processing, thermal, and mechanical properties. Journal of applied polymer science, 2005, 97(1):413-425.
- [8] Xie M, Chen J, Li H. Morphology and mechanical properties of injection-molded ultrahigh molecular weight polyethylene / polypropylene blends and comparison with compression molding[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(2):890-895.
- [9] Jaggi H S, Satapathy B K, Ray A R. Viscoelastic properties correlations to morphological and mechanical response of PE-HD / PE-UHMW blends[J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21(8). DOI:10.1007/s10965-014-0482-8.
- [10] 赵志鸿,张廷友,吕召胜,等.超高分子量聚乙烯加工改性研究进展[J].工程塑料应用,2012,40(1):99-102.
Zhao Zhihong, Zhang Tingyou, Lyu Zhaosheng, et al. Processing modification research development of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Engineering plastics applications, 2012, 40(1):99-102.
- [11] 赵兵,亢健,曹亚,等.聚乙烯共混体系中的共结晶行为及对性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2013,129(3):115-119.
Zhao Bing, Kang Jian, Cao Ya, et al. Effects of cocrystallization behavior on properties of polyethylene blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 129(3):115-119.
- [12] 赵佳,薛平,王苏炜.模压成型工艺对 PE-UHMW 结晶度和耐磨性能的影响[J].工程塑料应用,2014(12):47-51.
Zhao Jia, Xue Ping, Wang Suwei. Effects of different compression-molding parameters on crystallinity and wear resistance of PE-UHMW [J]. Engineering Plastics Application, 2014 (12):47-51.
- [13] Chang D H, Kon K J. On the use of time-temperature superposition in multicomponent / multiphase polymer systems[J]. Polymer, 1993, 34(12):2533-2539.
- [14] Zuo Jiandong, Liu Shumei, Zhao Jianqing. Cocrystallization behavior of PE-HD / PE-UHMW blends prepared by two-step processing way[J]. Polymers & Polymer Composites, 2015, 23(1):59-64.
- [15] Yang Huaqin, Hui Lei, Zhang Jingjing, et al. Effect of entangled state of nascent PE-UHMW on structural and mechanical properties of PE-HD / PE-UHMW blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(16). DOI:10.1002/app.44728.
- [16] Alessandra de A, Lucasa José D, Ambrósio H O, et al. Abrasive wear of PE-HD / PE-UHMW blends[J]. Wear, 2011(270):576-583.
- [17] Lin Wangyang, Yang Zhitao, Qu Jinping. Short-time fabrication of well-mixed high-density polyethylene / ultra-high molecular weight polyethylene blends under elongational flow: Morphology, mechanical properties and mechanism[J]. Polymer International, 2019, 68(5):904-914.