

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.10.012

# 加工工艺对聚乙烯分子链取向调控及力学性能的影响

何蓉,周金彩,毛文祺

(湖南科技职业学院,长沙 410118)

**摘要:**研究了不同注塑加工条件下聚乙烯样条力学性能和分子链取向的情况,并对其分子链取向和力学性能的关系进行了分析和讨论。结果表明,在较高的料筒温度和剪切速率下,聚乙烯分子链段更容易发生取向;而在较低模具温度和较高的冷却速率下,聚乙烯分子链段不易发生解取向。提高料筒温度、剪切速率和冷却速率,同时降低模具温度,有利于保持聚乙烯样条中分子链段的取向态,从而使得相应聚乙烯样条的力学强度提高。为了研究加工工艺对不同链结构聚乙烯性能的影响,选用线型结构的聚乙烯 5000 s 和自制长链支化聚乙烯进行对比。当料筒温度、剪切速率、模具温度和冷却速率分别为 180℃,300 r/min,50℃,30℃/s 时,聚乙烯 5000 s 样条的拉伸强度为 25.2 MPa,断裂伸长率为 180%;长链支化聚乙烯样条的拉伸强度为 21.3 MPa,断裂伸长率为 589%。

**关键词:**聚乙烯;注塑加工;工艺优化;分子链取向;力学性能

**中图分类号:** TQ325.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)10-0063-05

## Effect of Processing Technology on Molecular Chain Alignment of Polyethylene and Their Mechanical Performance

He Rong, Zhou Jincai, Mao Wenqi

(Hunan Institute of Science and Technology, Changsha 410118, China)

**Abstract :** The mechanical properties and polymeric chain orientation of polyethylene samples under different injection processing conditions were mainly investigated. The influences of polymeric chain orientation on the mechanical properties were analyzed and discussed. The results show that higher temperature and shear rate are in favor of the orientation of the polymeric chains of polyethylene, while lower die temperature and higher cooling rate show suppressed effects on the disorientation. It is beneficial to keep the orientation state of the molecular chain in the polyethylene sample and improve the mechanical strength of the polyethylene sample by increasing the temperature of the barrel, the shear rate and the cooling rate, as well as reducing the temperature of the die. Polyethylene 5000 s and long chain branched polyethylene were used to investigate the effects of the processing parameters on the performances of polyethylene with various micro-structures. When the barrel temperature, shear rate, die temperature and cooling rate are 180℃, 300 r/min, 50℃ and 30℃/s respectively, the tensile strength of the corresponding polyethylene 5000 s is 25.2 MPa, and the elongation at break is 180%, the tensile strength of the corresponding long chain branched polyethylene is 21.3 MPa, and the elongation at break is 589%.

**Keywords :** polyethylene ; injection molding ; processing optimization ; polymeric chain orientation ; mechanical property

在 高 分 子 材 料 中,聚 乙 烯 的 年 产 量 和 年 销 量 最 大,是 国 民 生 活 和 工 业 生 产 中 不 可 或 缺 的 通 用 塑 料。从 聚 乙 烯 的 分 子 链 结 构 来 看,聚 乙 烯 具 有 很 多 品 种,如 线 型 高 密 度 聚 乙 烯、线 型 低 密 度 聚 乙 烯、长 链 支 化 聚 乙 烯、交 联 聚 乙 烯 等。而 具 有 不 同 结 构 的 聚 乙 烯

的 力 学 性 能 和 各 自 的 应 用 领 域 也 各 不 相 同<sup>[1-5]</sup>。例 如,线 型 高 密 度 聚 乙 烯 分 子 链 中 几 乎 不 存 在 支 化 结 构,其 力 学 强 度 较 高,但 断 裂 伸 长 率 相 对 较 低;线 型 低 密 度 聚 乙 烯 分 子 链 中 存 在 少 量 支 链,起 到 自 润 滑 效 果,使 其 力 学 强 度 有 所 降 低,但 断 裂 伸 长 率 有 所 提

**基金项目:** 2017 年度湖南省自然科学基金项目 (2017JJ5030),2016 年度湖南科技职业学院院级课题项目 (KJ16101),2016 年度湖南省职业院校教育教学改革研究项目 (ZJGB2016059)

**通讯作者:** 何蓉,硕士,主要从事有机化学及其产品研究 E-mail : newoo8@163.com

**收稿日期:** 2018-08-08

**引用格式:** 何蓉,周金彩,毛文祺. 加工工艺对聚乙烯分子链取向调控及力学性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(10):63-67.

He Rong, Zhou Jincai, Mao Wenqi. Effect of processing technology on the molecular chain alignment of polyethylene and their mechanical performance[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):63-67.

高;长链支化聚乙烯的分子链中含有一定比例的支链,且支链长度一般大于聚乙烯的缠结长度,当支链比例到达一定程度以后,其力学强度和断裂伸长率均可达到较高水平。

除了通过改变分子链结构可以实现对聚乙烯力学性能进行调控外,在实际加工过程中还可以对加工工艺进行改变,从而对聚乙烯力学性能进行调控<sup>[6-10]</sup>。例如,改变聚乙烯加工成型中的料筒温度、模具温度、冷却速率、剪切速率等工艺参数,可以对聚乙烯分子链取向和解取向过程进行调控。而分子链发生取向的聚乙烯,其力学性能则会产生较为明显变化<sup>[11-12]</sup>。笔者对聚乙烯 5000 s 和自制长链支化聚乙烯注塑加工过程中的加工参数进行了调整,并研究了不同加工参数下聚乙烯力学性能的变化。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

聚乙烯:5000S,中国石油天然气股份有限公司大庆石化分公司;

长链支化聚乙烯:自制,分子量为 164 000,分子量分布为 2.3;支链含量为 4%,支链分子量为 1 100;

高锰酸钾:分析纯,北京化工厂;

发烟硫酸:98%,北京化工厂;

去离子水:自制。

### 1.2 主要设备及仪器

小型注塑机:BP-8180-A 型,东莞市宝品精密仪器有限公司;

微机控制电子万能拉力试验机:WH-5000N 型,宁波市镇海伟恒检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM):SIGMA 300 型,德国 Zeiss 公司。

### 1.3 试样制备

聚乙烯样条制备:称取 3.0 g 聚乙烯加入到注塑机料筒中,熔融后通过螺杆剪切作用注塑到哑铃型模具中,然后按照预设程序进行降温、脱模。料筒温度为 150~180℃,剪切速率为 200~300 r/min,模具温度为 50~80℃,冷却速率为 15~30℃/s。

### 1.4 性能测试

拉伸性能测试:利用微机控制电子万能拉力试验机,按照 GB/T 1040-2006 标准进行测试。

SEM 观察:室温下将聚乙烯样条浸泡至质量分数为 5% 的高锰酸钾的浓硫酸溶液中,浸泡 5 min 后,用大量去离子水冲洗聚乙烯样条表面,干燥至恒

重备用,用 SEM 对聚乙烯表面进行观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 料筒温度优化

聚乙烯注塑过程中的料筒温度影响着聚乙烯的流动状态,也会影响到聚乙烯分子链的运动状态,因此先对聚乙烯注塑加工的料筒温度进行了优化。将料筒温度控制在 150~180℃内优化,剪切速率、模具温度和冷却速率分别确定为 300 r/min,50℃和 30℃/s。对不同料筒温度下获得聚乙烯样条进行力学性能测试,结果如图 1 所示。

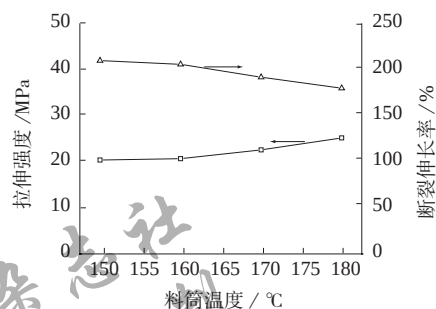
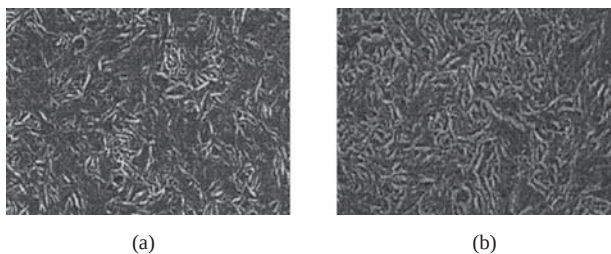


图 1 不同料筒温度下聚乙烯的力学性能

由图 1 可见,料筒温度为 150℃时,相应聚乙烯样条的拉伸强度和断裂伸长率分别为 20.4 MPa 和 210%;而料筒温度为 180℃时,相应样条的拉伸强度和断裂伸长率分别为 25.2 MPa 和 180%。在较高料筒温度下所制备的聚乙烯样条的拉伸强度较高,但断裂伸长率相对较低。这主要是由于在较高的料筒温度下,聚乙烯分子链的运动能力更高,在螺杆的剪切作用下,分子链更容易发生解缠结和取向。较高料筒温度下所获得的聚乙烯样条中聚乙烯分子链取向度更高,因此拉伸强度也更高;而较低料筒温度下所获得聚乙烯样条中聚乙烯分子链缠结点更多,相应的断裂伸长率则更高。

为了证实以上结论,利用高锰酸钾的浓硫酸溶液对不同聚乙烯样条进行刻蚀,并对刻蚀后的形貌进行了研究。刻蚀后聚乙烯 SEM 图如图 2 所示,图 2 中较亮的区域为丝状规整排列,是刻蚀后留下的结晶区域;图中较暗的部分为无定型区被刻蚀掉后所留下的孔隙。相比之下,在料筒温度为 180℃下获得的聚乙烯(图 2b)经刻蚀后,所保留的结晶区域要明显多于料筒温度为 150℃下获得的聚乙烯(图 2a),说明较高料筒温度下所制备的聚乙烯样条结晶度更高。而两种样条的结晶条件温度、速率基本相同,因此这种结晶度的差异是由于分子链取向所造成的。即在较高料筒温度下,聚乙烯分子链的确更容易发生取向,相应的力学强度也更高。



料筒温度: a—150℃; b—180℃

图2 刻蚀后聚乙烯 SEM 图 ( $\times 10\,000$ )

## 2.2 剪切速率优化

在注塑过程中,螺杆的剪切作用也会影响到聚乙烯分子链的取向。在较为合适的螺杆剪切速率下,聚乙烯分子链的运动能力较强,更易发生分子链取向。而当剪切速率较慢时,聚乙烯分子链不易发生运动;剪切速率较快时,会出现分子链运动的滞后现象;均不利于分子链发生取向。在 200~300 r/min 范围内,改变聚乙烯注塑的剪切速率,而料筒温度、模具温度和冷却速率分别确定为 180℃,50℃和 30℃/s。对不同剪切速率下获得聚乙烯样条进行力学性能测试,实验结果如图 3 所示。

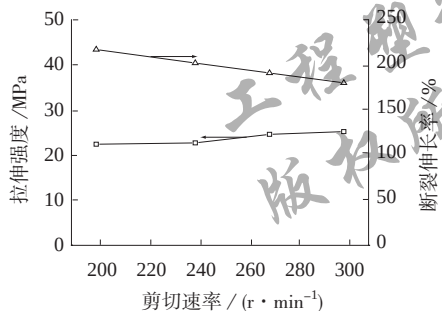


图3 不同剪切速率下聚乙烯的力学性能

由图 3 可知,剪切速率为 200 r/min 时,聚乙烯样条的拉伸强度和断裂伸长率分别为 22.4 MPa 和 217%;而剪切速率为 300 r/min 时,相应样条的拉伸强度和断裂伸长率分别为 25.2 MPa 和 180%。在较高剪切速率下所制备的聚乙烯样条的拉伸强度较高,但断裂伸长率相对较低。这主要是由于在 200~300 r/min 的剪切速率范围内,高剪切速率下聚乙烯分子链的运动能力更高,分子链更容易发生解缠结和取向。而且,在 200~300 r/min 的剪切速率下,聚乙烯分子链的运动未发生明显滞后现象,因此表现出了随剪切速率增高,运动能力增强的现象。以上实验结果说明,在 200~300 r/min 的剪切速率范围内,较高剪切速率下所获得的聚乙烯样条中聚乙烯分子链取向度更高,因此拉伸强度也更高;而较低剪切速率下所获得聚乙烯样条中聚

乙烯分子链缠结点更多,相应的断裂伸长率则更高。

## 2.3 模具温度优化

聚乙烯分子链在螺杆的剪切作用下会发生解缠结和取向,但当注入模具中后,失去螺杆的剪切作用,聚乙烯分子链则会发生解取向,进而重新发生分子链的缠结。而模具温度和冷却模式则对聚乙烯分子链的解取向过程具有较为显著的影响。确定料筒温度、剪切速率和冷却速率分别确定为 180℃、300 r/min 和 30℃/s,在 50~80℃范围内优化了聚乙烯注塑加工过程中的模具温度。对不同模具温度下制备的聚乙烯样条的拉伸性能进行了测试,实验结果如图 4 所示。

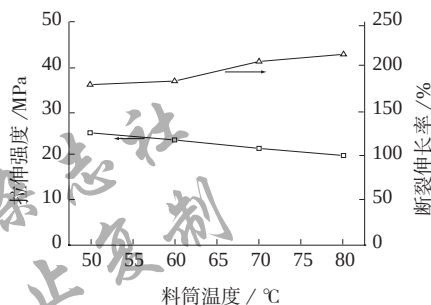


图4 不同模具温度时聚乙烯的力学性能

由图 4 可知,当模具温度在 50~80℃范围内进行变化时,聚乙烯样条的拉伸强度和断裂伸长率发生了不同程度的变化。当模具温度为 50℃时,相应样条的拉伸强度和断裂伸长率分别为 25.2 MPa 和 180%;而当模具温度为 80℃时,相应样条的拉伸强度和断裂伸长率分别为 20.1 MPa 和 214%。在较低模具温度下,聚乙烯分子链的运动能力更弱,因此发生取向后的聚乙烯分子链不易发生解取向;而在较高的模具温度,取向聚乙烯分子链相对较容易发生解取向。因此,在较低模具温度下,所获得的聚乙烯样条的分子链取向度更高,相应拉伸强度更高。

## 2.4 冷却速率优化

除了模具温度外,冷却速率也会影响到聚乙烯分子链的解取向过程。冷却速率越快,聚乙烯分子链来不及运动,则不会发生解取向,或者是解取向程度较低;冷却速率较慢时,聚乙烯分子链则会有足够的时间可以发生解取向。在 15~30℃/s 的范围内对聚乙烯注塑的冷却速率进行了优化,料筒温度、剪切速率和模具温度分别确定为 180℃,300 r/min 和 50℃。对不同冷却速率下获得的聚乙烯样条的拉伸性能进行了测试,测试结果如图 5 所示。由图 5 可知,当冷却速率在 15~30℃/s 范围内进行变化

时,聚乙烯样条的拉伸强度和断裂伸长率发生了不同程度的变化。当冷却速率为  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$  时,样条的拉伸强度和断裂伸长率分别为  $25.2\text{ MPa}$  和  $180\%$ ;而当冷却速率为  $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$  时,样条的拉伸强度和断裂伸长率分别为  $20.2\text{ MPa}$  和  $220\%$ 。在较高冷却速率下,聚乙烯分子链的运动能力更弱,因此发生取向后的聚乙烯分子链不易发生解取向;而在较低冷却速率下,取向的聚乙烯分子链相对较容易发生解取向。因此,在较高冷却速率下,获得的聚乙烯样条的分子链取向度更高,相应拉伸强度更高。

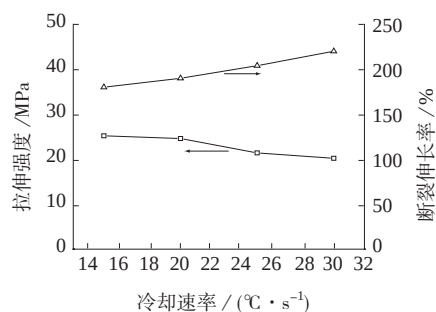


图5 冷却时间对聚乙烯力学性能的影响

## 2.5 工艺参数对长链支化聚乙烯性能的影响

以上基于聚乙烯 5000 s 的研究结果说明,聚乙烯注塑加工的工艺参数会影响到聚乙烯的聚集态结构以及制品的力学性能,而且理论上来讲这一现象也同样适用于具有其他拓扑结构的聚乙烯。为了验证这一猜想,以自制长链支化聚乙烯为对比样进行了相关研究。

首先利用不同加工参数对聚乙烯力学性能的影响进行了对比分析,如图 6 所示,与料筒温度 (A)、模具温度 (C) 和冷却速率 (D) 相比,剪切速率 (B) 对聚乙烯拉伸强度的影响较小。

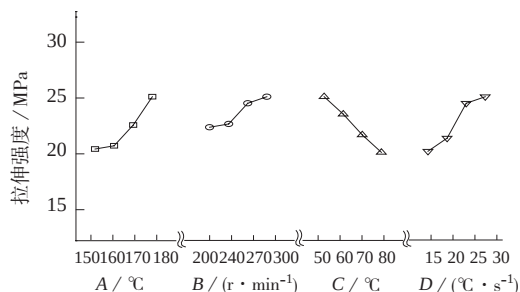


图6 不同加工工艺参数下长链支化聚乙烯的拉伸强度

这可能是由于在  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  下,聚乙烯完全转变为黏流态,分子链运动较为容易,因此即便只在较小剪切速率下,便可实现分子链的取向。另外,料筒温度对聚乙烯拉伸强度影响较为明显,在较低温度下提

高剪切速率,聚乙烯的拉伸强度依然较低,这也说明了温度是影响聚乙烯分子链取向的重要因素。另外,模具温度和冷却速率对聚乙烯拉伸强度的影响均较为显著,这说明有效防止聚乙烯分子链发生解取向,是保持其取向度和较高拉伸强度的因素。正交实验结果见表 1。

表 1 正交试验结果

| 试验号 | 料筒温度 /<br>$^{\circ}\text{C}$ | 剪切速率 /<br>$(\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$ | 模具温度 /<br>$^{\circ}\text{C}$ | 冷却速率 /<br>$(^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1})$ | 拉伸强度 /<br>$\text{MPa}$ |
|-----|------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------|
| 1   | 150                          | 300                                          | 50                           | 30                                                 | 20.4                   |
| 2   | 160                          | 300                                          | 50                           | 30                                                 | 20.7                   |
| 3   | 170                          | 300                                          | 50                           | 30                                                 | 22.6                   |
| 4   | 180                          | 300                                          | 50                           | 30                                                 | 25.2                   |
| 5   | 180                          | 200                                          | 50                           | 30                                                 | 22.4                   |
| 6   | 180                          | 240                                          | 50                           | 30                                                 | 22.7                   |
| 7   | 180                          | 270                                          | 50                           | 30                                                 | 24.6                   |
| 8   | 180                          | 300                                          | 50                           | 30                                                 | 25.2                   |
| 9   | 180                          | 300                                          | 50                           | 30                                                 | 25.2                   |
| 10  | 180                          | 300                                          | 60                           | 30                                                 | 23.6                   |
| 11  | 180                          | 300                                          | 70                           | 30                                                 | 21.7                   |
| 12  | 180                          | 300                                          | 80                           | 30                                                 | 20.1                   |
| 13  | 180                          | 300                                          | 50                           | 15                                                 | 20.2                   |
| 14  | 180                          | 300                                          | 50                           | 20                                                 | 21.4                   |
| 15  | 180                          | 300                                          | 50                           | 25                                                 | 24.6                   |
| 16  | 180                          | 300                                          | 50                           | 30                                                 | 25.2                   |

通过对加工参数正交试验分析后,选定了两组工艺参数对长链支化聚乙烯的力学性能进行了研究。工艺一为:料筒温度  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,剪切速率  $300\text{ r}/\text{min}$ ,模具温度  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,冷却速率  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ;工艺二为:料筒温度  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,剪切速率  $300\text{ r}/\text{min}$ ,模具温度  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,冷却速率  $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。与聚乙烯 5000 s 相比,长链支化聚乙烯中具有较长的支链,链缠结更为严重。如图 7 所示,在工艺一下对长链支化聚乙烯进行注塑加工,其拉伸强度仅为  $14.6\text{ MPa}$ ,断裂伸长率为  $612\%$ ;而在工艺二下进行加工,聚乙烯的拉伸强度可提高至  $21.3\text{ MPa}$ ,断裂伸长率仍可保持在  $589\%$ 。一方面,同聚乙烯 5000 s 一样,较高的料筒温度下,长链支化聚乙烯的分子链也更容易发生取向;且在成型后,较低的模具温度和较快的降温速率下,聚乙烯分子链不易发生解取向。因此,工艺二下加工制备的聚乙烯样条的拉伸强度更高。另一方面,与聚乙烯 5000 s 不同的是,长链支化聚乙烯具有较长支链,不仅可以发生折叠排入晶区,而且还可以互相缠结,缠结点和支化点均可起到物理交联点的作用,使得其韧性得以提高。因此,在工艺二下进行加工,所得聚乙烯制品的断裂伸长率依然较高。

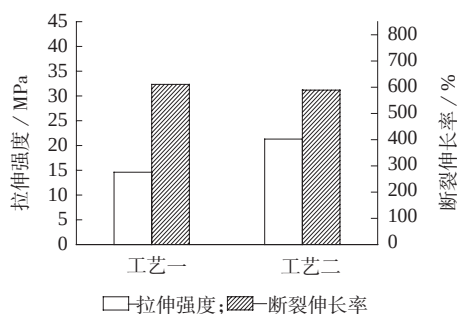


图7 不同加工工艺下长链支化聚乙烯的拉伸性能

### 3 结论

对高密度聚乙烯 5000 s 和自制的长链支化聚乙烯的注塑加工过程进行了研究。通过优化其料筒温度、剪切速率、模具温度和冷却速率四个加工参数,对相应聚乙烯样条的力学性能进行了测试。研究表明,在较高的料筒温度、剪切速率和冷却速率以及较低的模具温度下,所制备的聚乙烯样条的拉伸强度更高;反之,相应聚乙烯样条的断裂伸长率更高。这是由于较高的料筒温度和剪切速率有利于聚乙烯链段发生取向,而较高的冷却速率和较低的模具温度不利于聚乙烯链段发生解取向所造成的。当料筒温度、剪切速率、模具温度和冷却速率分别为 180 ℃, 300 r/min, 50 ℃ 和 30 ℃/s 时,聚乙烯 5000 s 样条的拉伸强度为 25.2 MPa, 断裂伸长率为 180%;长链支化聚乙烯样条的拉伸强度为 21.3 MPa, 断裂伸长率为 589%。

#### 参考文献

- [1] 杨乐,魏江涛,罗筑,等. 高密度聚乙烯的熔融支化及其对性能的影响[J]. 高分子学报,2017(8):1339-1349.  
Yang Le, Wei Jiangtao, Luo Zhu, et al. Melt branching of high density polyethylene and influences on its performances[J]. Acta Polymerica Sinica, 2017(8):1339-1349.
- [2] 王立娟,门亚男,何书艳,等. 耐热高密度聚乙烯管材树脂结构与性能研究[J]. 现代塑料加工应用,2016,28(3):44-47.  
Wang Lijuan, Men Yanan, He Shuyan, et al. Structure and properties of high density polyethylene of raised temperature resistance for pipe[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2016,28(3):44-47.
- [3] 代军,晏华,郭骏骏,等. 结晶度对高密度聚乙烯热氧老化特性的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2016,32(9):65-71.  
Dai Jun, Yan Hua, Guo Junjun, et al. Degradation properties of high density polyethylene by thermo-oxidation aging as a function of crystallinity[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(9):65-71.

- [4] 国海峰,李艳,姜进宪. 茂金属线性低密度聚乙烯结构分析[J]. 塑料,2016,45(2):81-83.  
Guo Haifeng, Li Yan, Jiang Jinxian. Analysis structure of metallocene linear low density polyethylene[J]. Plastics, 2016, 45(2):81-83.
- [5] Stadler F J, Yong S C, Han J H, et al. Deriving comprehensive structural information on long-chain branched polyethylenes from analysis of thermo-rheological complexity[J]. Polymer, 2016, 104:179-192.
- [6] 傅海涛,王清文,王海刚. 循环挤出加工对木粉/高密度聚乙烯复合材料性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2017, 33(5):102-108.  
Fu Haitao, Wang Qingwen, Wang Haigang. Influence of reprocess on the wood fibre reinforced polyethylene composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(5):102-108.
- [7] 杜森,刘志刚,杨红梅,等. 加工工艺对炭黑填充聚合物双基体复合材料导电性能的影响[J]. 高分子学报,2016(8):1085-1090.  
Du Miao, Liu Zhigang, Yang Hongmei, et al. Effect of processing technology on the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(8):1085-1090.
- [8] 任月庆,董侠,陈学连,等. 滚塑成型工艺对交联高密度聚乙烯低温冲击性能的影响[J]. 塑料工业,2017,45(9):38-41.  
Ren Yueqing, Dong Xia, Chen Xuelian, et al. Effects of rotational molding process parameters on low temperature impact performance of crosslinked HDPE[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(9):38-41.
- [9] 周立伟. 聚乙烯薄壁注塑成型的加工工艺与探索[J]. 工业, 2016(1):297-298.  
Zhou Liwei. Exploration of the processing technology of polyethylene thin wall injection molding[J]. Industry, 2016 (1):297-298.
- [10] Fabiula D B D S, Scuracchio C H, Hu G, et al. Effects of processing parameters on the properties of microwave - devulcanized ground tire rubber / polyethylene dynamically revulcanized blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(23):43503.
- [11] 华正坤,聂敏. 退火对聚乙烯管耐慢速开裂性能的研究[J]. 塑料工业, 2017, 45(6):137-140.  
Hua Zhengkun, Nie Min. The influence of the annealing on the slow crack growth properties in polyethylene pipe[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(6):137-140.
- [12] 陶园园. 拉伸取向对聚乙烯及其共混物力学和老化性能的影响研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2009.  
Tao Yuanyuan. Effect of tensile orientation on mechanical and aging properties of polyethylene and its blends [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2009.