

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.06.009

叠加振动剪切对 PE-LLD 的结晶性能与力学性能影响^{*}

苏良瑶¹, 郑素霞², 许忠斌¹, 彭懋³

(1. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 杭州 310027;

2. 杭州职业技术学院, 杭州 310018; 3. 浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310027)

摘要:提出了一种新的振动剪切形式——叠加振动剪切,并从聚物流动性角度分析了叠加振动剪切与普通振动剪切的区别。通过对比实验发现:相比普通振动剪切加工试样,叠加振动剪切加工的线性低密度聚乙烯(PE-LLD)具有更加完善的结晶过程,结晶度提高至43.5%,同时,拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高了11%和12.6%,这主要是因为叠加振动剪切加工中存在变化的剪切速率迫使PE-LLD分子链不断受到小幅度的挤压-拉伸作用,形成更加完善的晶体结构,从而提高了PE-LLD的结晶度和力学性能。同时也表明叠加振动剪切比普通振动剪切具有更复杂变化的剪切速率,从而PE-LLD表现出更佳的自增强效果。

关键词:聚合物成型;振动剪切;叠加振动剪切;线型低密度聚乙烯;力学性能;结晶性能

中图分类号: TQ320.5+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)06-0039-05

Effect of Superimposed Oscillatory Shear on Crystalline Behavior and Mechanical Properties of PE-LLD

Su Liangyao¹, Zheng Suxia², Xu Zhongbin¹, Peng Mao³

(1. College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Hangzhou Vocational and Technical College, Hangzhou 310018, China; 3. Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A new kind oscillation shear form named superimposed oscillatory shear (SOS) was proposed and the difference between oscillatory shear(OS) and SOS was analyzed. The comparison experiment indicate that compared with the samples under OS, liner low destiny polyethylene (PE-LLD) prepared under SOS exhibits an enhanced crystallization process, the degree of crystallinity is raised to 43.5%, and the tensile strength and Young's modulus are improved by 11% and 12.6%, respectively. This is attributed to the continuous changed shear rate in SOS, which coiled and stretched the PE-LLD molecule chain and formed a more perfect crystal, therefore, the degree of crystallinity and the mechanical properties are improved. Meanwhile, these results suggest that SOS has a more complicate changes in shear rate than normal OS and PE-LLD prepared under SOS shows a better self-enhancement.

Keywords: polymer processing; oscillatory shear; superimposed oscillatory shear; PE-LLD; mechanical property; crystalline behavior

在聚合物加工中,振动剪切可以被引入到多种不同的聚合物成型过程中,如发泡成型^[1-3]、挤出成型^[4,5]、注塑成型^[6-11]等。其中,在注射过程中引入振动剪切的研究引起了广泛的关注。按照振动剪切的形式,可以分为单向往复振动与双向往复振动。Li Youbing等^[6-9]在注射成型过程引入了单向往复振动,并对高密度聚乙烯(PE-HD)、聚丙烯(PP)进行了研究,研究发现在保压过程加入单向往复振动可以明显改善材料的拉伸强度、冲击强度,而且PE-HD和PP经过单向往复振动注塑试样比常规注塑试样得到更高的结晶度。另一方面,在注塑过程中,引入双向往复振动的动态保压技术同样使得聚合物的结晶行为与力学性能发生很大的变化。研究

表明^[10-13],通过该方法成型的聚合物试样的拉伸强度、拉伸弹性模量、冲击强度等都有大幅度提升,而且通过双向往复振动可以显著改善聚合物分子链的取向能力。

然而,目前所研究的振动剪切辅助加工的范围非常有限,单向往复振动能够获得较大的频率,能达到2.5 Hz,但是振幅非常小,有的甚至低至几百微米;

^{*} 国家自然科学基金项目(51373153),浙江省自然科学基金项目(LY13E030002),浙江省重点科技创新团队计划资助项目(2011R50005)

联系人:许忠斌,教授,主要从事塑料微结构制品及其加工设备的

研究
收稿日期:2015-04-06

而双向往复振动基本属于低频振动。笔者在双向往复振动中提出一种新型的振动剪切形式——叠加振动剪切(SOS),并比较了叠加振动剪切与普通振动剪切对线型低密度聚乙烯(PEE-LLD)的结晶性能和力学性能的影响。

1 叠加振动场

叠加振动剪切区别于一般的振动剪切,它是由一个高频低幅的振动与一个低频高幅的振动叠加而成。具体运动轨迹如图1所示。从图1中可以发现,叠加振动剪切具有更复杂的变化情况。其具体的振动参数可表达为 $(f, a+f', a')$,其中 f 与 a 分别为低频高幅振动的频率和振幅,而 f' 和 a' 分别为高频低幅振动的频率和振幅,而且在叠加振动剪切的振动参数之间,满足式(1)的关系:

$$\frac{f'}{f} = \frac{2a}{a'} = n \quad (1)$$

式中, n 是指一个低频高幅振动周期内的高频低幅振动的周期个数。

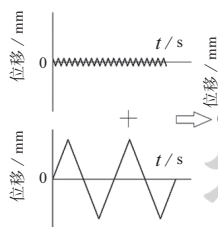
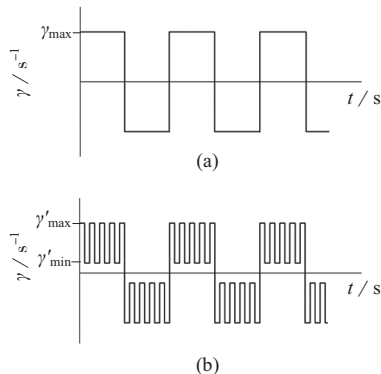


图1 叠加振动剪切的运动形式

由于振动剪切形式的不同,其对熔体所产生的剪切速率也不同。假设忽略振动杆运动的延迟时间,振动杆运动速度恒定并同时假定熔体为不可压缩的粘性流体。图2分别描述了普通振动与叠加振动作用下模具壁面处熔体的剪切速率随时间的变化。



a—普通振动剪切(OS); b—叠加振动剪切(SOS)

图2 两种不同振动形式的剪切速率

根据振动剪切的特点,熔体受到的剪切速率 (γ) 呈周期性变化,而叠加振动场的剪切速率 (γ') 由低

频高幅振动剪切带来的剪切速率 (γ_1) 与高频低幅振动剪切所带来的剪切速率 (γ_2) 叠加而形成,其中, $\gamma'_{\max} = \gamma_1 + \gamma_2$, $\gamma'_{\min} = \gamma_1 - \gamma_2$ 。

根据泊肃叶公式,壁面处熔体受到的最大剪切速率 γ 的表达式见式(2):

$$\gamma = \frac{4Sv}{\pi R^3} \quad (2)$$

式中, R 为水力直径,mm; S 为横截面积, mm^2 ; v 为流速, mm/s 。

将流速 v 用振动频率 F 和振幅 A 表示有:

$$v = 4FA \quad (3)$$

把公式(3)代入公式(2)中可得到壁面处熔体在普通振动剪切作用下的最大剪切速率 $(\gamma_{\max})$ 见式(4),其中正负表示为方向(下同):

$$\gamma_{\max} = \pm \frac{16SFA}{\pi R^3} \quad (4)$$

考虑到叠加振动剪切为两种不同的振动剪切叠加而成,因此壁面处熔体所受到的最大剪切速率 $(\gamma'_{\max})$ 和最小剪切速率 $(\gamma'_{\min})$ 可表示为:

$$\begin{cases} \gamma'_{\max} = \pm \frac{16S(f'a' + fa)}{\pi R^3} \\ \gamma'_{\min} = \pm \frac{16S(f'a' - fa)}{\pi R^3} \end{cases} \quad (5)$$

把公式(1)代入公式(5),可以得到叠加振动剪切作用下,靠近模具壁面处熔体的最大剪切速率 $(\gamma'_{\max})$ 和最小剪切速率 $(\gamma'_{\min})$ 见公式(6):

$$\begin{cases} \gamma'_{\max} = \pm \frac{48Sfa}{\pi R^3} \\ \gamma'_{\min} = \pm \frac{16Sfa}{\pi R^3} \end{cases} \quad (6)$$

2 实验部分

2.1 主要原材料

PE-LLD: NG5056E, 密度为 0.919 g/cm^3 , 熔体流动速率为 1.1 g/(10 min) ($190^\circ\text{C} / 2.16 \text{ kg}$), 美国陶氏化学公司。

2.2 主要设备及仪器

拉伸试验机: REGER-3010型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-7型, 美国Perkin-Elmer公司;

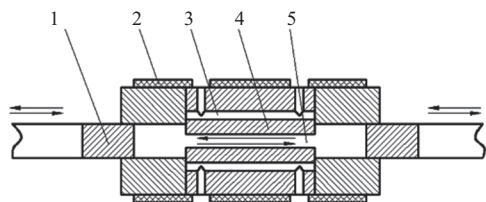
广角X光衍射(WAXD)仪: RIGAKUD/MAX 2550/PC型, 日本理学公司。

2.3 多通道加工平台

多通道加工平台是一种集振动剪切与模具成型一体的装置,其示意结构见图3。

多通道加工平台的主要功能是将振动场作用

与模具成型结合在一起,可以通过对两端活塞的控制对中心模具内的物料形成一种双向往复振动剪切作用。通过控制振动杆的往复运动,实现对模腔内的熔体进行普通振动剪切加工与叠加振动剪切加工。



1—振动杆;2—加热圈;3—冷却水道;4—模具;5—模腔

图3 多通道加工平台示意图

2.4 试样制作

为了研究叠加振动剪切与普通振动剪切对聚合物的结晶性能与力学性能的影响,设计了三种不同加工条件下获得的试样,分别是不施加振动剪切,普通振动剪切及叠加振动剪切。其中为了具体明确叠加振动剪切与普通振动剪切对聚合物力学性能和结晶性能的影响,设定普通振动剪切的最大剪切速率与叠加振动剪切的最大剪切速率相同。选定普通振动剪切参数为 2.5 Hz/4 mm,而叠加振动剪切为 (0.1 Hz/30 mm+1.5 Hz/4 mm),在设定叠加振动剪切参数时,根据公式(1),优先选定其中的高频低幅振动参数,保证振幅与普通振动剪切参数中的振幅一致;然后根据叠加振动剪切中的最高大切速率与普通振动剪切的最大剪切速率 $\gamma_{\max}$ 相同原则确定低频率大振幅的振动参数,其中,叠加振动剪切的最大剪切速率 $\gamma'_{\max}$ 可由公式(6)计算获得,而普通振动剪切的最大剪切速率 $\gamma_{\max}$ 可由公式(4)计算获得。

试样的制作过程如下:首先,把 PE-LLD 颗粒加入到中心模具腔体,加热至 180℃,并移动活塞使模腔内加压至 0.5 MPa,保持 10 min;然后,启动振动杆按照所设定的参数进行往复振动剪切运动,最后采用相同的冷却速率冷却定型,取出试样。

2.5 性能测试

力学性能测试:试样的力学性能测试在拉伸试验机上进行,根据标准 GB/T 1040-1992 制作试样,设定拉伸速率为 5 mm/min,针对不同的加工参数分别准备 5 组试样,以平均值为最后的实验值。

DSC 分析:试样的结晶行为主要通过 DSC 仪进行测试分析,将 5~8 mg 的试样用铝箔包好,放入设备。设定升温速率为 10℃/min,升温范围为

30~170℃,记录升温过程的吸热曲线。结晶度 (X_c) 的计算公式如下:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (7)$$

其中, ΔH_m 为聚合物的熔融焓, ΔH_0 为聚合物完全结晶的熔融焓,100% 结晶 PE-LLD 的熔融焓为 289 J/g^[14]。

在 WAXD 仪上进行 WAXD 测试,扫描速率为 2°/min,扫描角度 10°~40°,铜靶。根据 WAXD 图谱,结晶度 (I_c) 计算公式如下:

$$I_c = \frac{\sum A_{\text{cryst}}}{\sum A_{\text{cryst}} + \sum A_{\text{amorp}}} \quad (8)$$

其中, A_{cryst} 和 A_{amorp} 分别代表 PE-LLD 晶区部分衍射峰面积和无定形态部分衍射峰面积。

2.6 实验结果与分析

(1) DSC 分析。

图4为 PE-LLD 试样在不同加工条件下得到的 DSC 曲线图,结晶度 (X_c) 计算结果列于表 1。

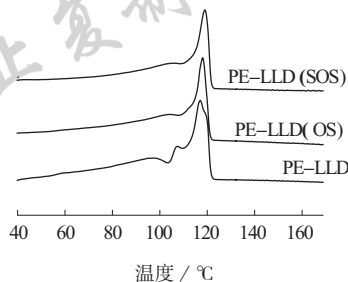


图4 PE-LLD 试样 DSC 曲线图

表1 PE-LLD 试样 DSC 结果

项目	PE-LLD	PE-LLD(OS)	PE-LLD(SOS)
熔融温度/℃	117.7	118.1	119.7
熔融焓/(J·g ⁻¹)	110.4	120.3	125.7
结晶度/%	38.2	41.6	43.5

从图4中可以得到,不施加振动剪切的 PE-LLD 试样在升温过程中,出现两个小的熔融峰,表明在 PE-LLD 试样中存在冷结晶现象,这主要是因为冷却过程中热量向外传递不均匀而导致 PE-LLD 试样结晶不完善。而经过振动剪切作用,不论是普通的振动剪切还是叠加振动剪切,试样的升温曲线都变得较为平缓,冷结晶现象消除,这可能是由于熔体在冷却过程中,受到双向往复振动,热量从熔体中心传递到模具壁面较为均匀,从而获得一个较完善的结晶过程。从熔点分析,不施加振动剪切的 PE-LLD 试样熔点在 117.7℃,而普通振动场和叠加振动场下所获得 PE-LLD 试样的熔点分别为 118.1℃和 119.7℃,这表明了在振动剪切作用

下,冷却所形成的晶体厚度有一定程度的增加。另外,从结晶度计算结果可以得到,普通振动剪切作用下的 PE-LLD 的结晶度为 41.6%,而叠加振动剪切作用下的 PE-LLD 试样的结晶度为 43.5%。其原因是,虽然 PE-LLD 熔体所受到的最大剪切速率是相同的,但是叠加振动剪切中包含了变化的剪切速率,如图 2 所分析,变化的剪切速率迫使 PE-LLD 分子链不断受到小振幅的挤压-拉伸作用,使得在冷却过程中 PE-LLD 分子链排列更为有序,所形成的晶体更加完整。

(2) WAXD 分析。

图 5 描述了 PE-LLD 试样在不同的加工条件下获得的 WAXD 图谱。从图 5 中可以得到,不论是在普通的振动剪切或者是叠加振动剪切的作用下,PE-LLD 的 WAXD 图谱中并未出现新的衍射峰,最大的衍射峰分别出现在衍射角为 21.4° 和 23.7° 处,分别对应 (110) 晶面和 (200) 晶面,这表明了在三种不同的 PE-LLD 试样中并没有产生新的晶型。

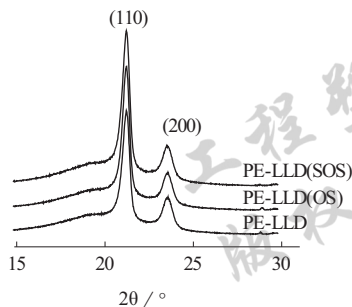


图 5 PE-LLD 的 WAXD 图谱

表 2 为 PE-LLD 试样通过 WAXD 表征所得到的半峰高和结晶度。

表 2 PE-LLD 的半峰高和结晶度结果

项目	PE-LLD	PE-LLD(OS)	PE-LLD(SOS)
半峰高 / (°)	0.535	0.468	0.467
结晶度 / %	52.0	56.9	59.4

从表 2 中不难发现,经过振动剪切作用,PE-LLD 的晶体结构更加完善。同时,PE-LLD 的结晶度有一定的提高,相比较于 PE-LLD,经过普通的振动剪切作用,PE-LLD 试样的结晶度从 52% 到 56.9%,在经过叠加振动剪切之后,PE-LLD 试样的结晶度进一步提高到了 59.4%。这表明通过振动剪切作用可以使得 PE-LLD 的晶体结构更加完善,而且,不同形式的振动剪切对 PE-LLD 的结晶度有不同的提高,其中叠加振动剪切作用下,PE-LLD 试样获得了最大的结晶度。此结果与 DSC 所得到的结果一致。

(3) 力学性能分析。

图 6 为 PE-LLD 试样在不同加工条件下获得的拉伸弹性模量与拉伸强度。在振动剪切作用下,不论是普通高频振动剪切还是叠加振动剪切,PE-LLD 试样的力学性能都有较大的提升。相比较于 PE-LLD,普通振动剪切下获得的 PE-LLD 试样的拉伸弹性模量和拉伸强度分别增加了 22.1% 和 10%,而叠加振动场下获得的 PE-LLD 试样的拉伸弹性模量和拉伸强度分别增加了 37% 和 21.2%。相比普通振动剪切加工的试样,叠加振动剪切加工的试样在拉伸强度和拉伸弹性模量上分别获得了 11% 和 12.6% 的提升,PE-LLD 试样表现出更好的自增强性能。结合 DSC 和 WAXD 结果分析,可以得到,力学性能的提升主要是因为 PE-LLD 的分子链在振动剪切作用下结晶更加完善,以及结晶度的提升。该结果同时表明:虽然在壁面处熔体受到的最大剪切速率是相同的,但是叠加振动剪切比普通振动剪切具有更复杂变化的剪切速率,从而 PE-LLD 表现出最佳的自增强效果。

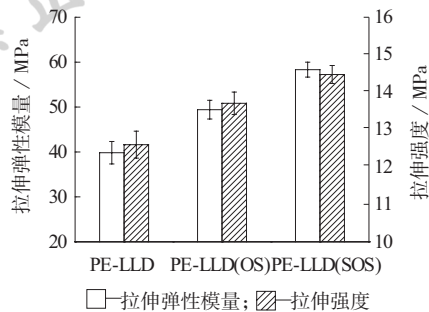


图 6 PE-LLD 的拉伸测试结果

3 结论

在双向往复振动中提出一种新型的振动剪切形式——叠加振动剪切,并从聚合物的流动性角度分析普通振动剪切与叠加振动剪切的却别,同时以 PE-LLD 为对象研究了叠加振动剪切与普通振动剪切对聚合物结晶性能和力学性能的影响。相比普通振动剪切,叠加振动剪切作用下,熔体受到的最大的剪切速率相同时,小范围内有着变化的剪切速率,这种变化的剪切速率不断影响着 PE-LLD 分子链的排布,在结晶时形成更为完善的晶体,从而提高了 PE-LLD 的结晶度和力学性能,使 PE-LLD 表现出更好的自增强性能。

参考文献

- [1] Zhu Wenli, Zhou Nanqiao, Wu Hongwei. Multiplex shear stress-induced nucleation in dynamic microcellular foaming process[J]. Poly-

- mer Engineering & Science, 2006, 46(12):1 728-1 738.
- [2] Zhang Ping, Wang Xiaojun, Yang Yong, et al. Effect of dynamic shear on the microcellular foaming of polypropylene / high density polyethylene blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(2):1 320-1 328.
- [3] Wang Mingyi, Zhou Nanqiao, Jun Hu, et al. Study of the introduction of vibration field and blending modification with polyethylene on microcellular foaming of polycarbonate foam[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2010, 49(15):1 597-1 605.
- [4] Gao Xueqin, Zhang Jie, Chen Changsen, et al. Effect of vibration extrusion on high density polyethylene[J]. Journal of applied polymer science, 2007, 106(1):552-557.
- [5] Gao Xueqin, Deng Cong, Lei Jun, et al. Study on rheology of LLDPE under compound stress field of vibration and shear in extrusion molding[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2009, 48(11):1 180-1 184.
- [6] Li Youbing, Liao Yongheng, Gao Xueqin, et al. Structure and properties of polyethylene prepared via low-frequency vibration-assisted injection molding[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005, 43(1):13-21.
- [7] 李又兵, 廖永衡, 高雪芹, 等. 在低频振动场中注射成型 HDPE 试样的力学性能及其形态控制 [J]. 高分子学报, 2004, 1(6):839-843.
- [8] 李又兵, 柯文体, 申开智. HDPE 振动注射试样拉伸断裂行为研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2):245-248.
- Li Youbing, Ke Wenti, Shen Kaizhi. Tensile failure analysis on HDPE vibration injection moldings[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21(2):245-248.
- [9] 陈占春, 王荣飞, 高磊, 等. HDPE 在少量 HMWPE 和剪切应力双重诱导作用下结构与性能的关系 [J]. 工程塑料应用, 2008, 36(6):26-29.
- Chen Zhanchun, Wang Rongfei, Gao Lei, et al. Morphologies and mechanical properties of HDPE induced by small amount of high molecular weight polyethylene and shear stress[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(6):26-29.
- [10] Ogbonna C I, Kalay G, Allan P S, et al. The self-reinforcement of polyolefins produced by shear controlled orientation in injection molding[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 58(11):2 131-2 135.
- [11] Guan Qing, Shen Kaizhi, Ji Jiliang, et al. Structure and properties of self-reinforced polyethylene prepared by oscillating packing injection molding under low pressure[J]. Journal of applied polymer science, 1995, 55(13):1 797-1 804.
- [12] Zhou Qixiong, Liu Fanghui, Guo Chao, et al. Shish-kebab-like cylindrilite structures resulted from periodical shear-induced crystallization of isotactic polypropylene[J]. Polymer, 2011, 52(13):2 970-2 978.
- [13] Liang Dong, Zhou Lijuan, Zhang qin, et al. Morphology and mechanical properties of poly (ethyleneoctene) copolymers obtained by dynamic packing injection molding[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2012, 30(4):603-612.
- [14] Lavengood R E, Nicolais L, Narkis M. A deformational mechanism in particulate-filled glassy polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1973, 17(4):1 173-1 185.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2014 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 15 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 2004~2014 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 350 元 / 套。

2. 2000~2014 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元 / 盘。本光盘除收录 2000~2014 年 15 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2 900 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>