

振动注塑对 IPP/HDPE 共混物力学性能和凝聚态结构的影响^{*}刘方辉¹ 钱心远¹ 宋之敏² 朱 计¹ 申开智¹ 张 杰¹

(1. 四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065; 2. 四川大学分析测试中心, 成都 610065)

摘要 研究了振动频率、振动压力对等规聚丙烯/高密度聚乙烯(IPP/HDPE)共混物力学性能和凝聚态结构的影响。结果表明,与未施加振动的静态试样相比,振动试样的力学性能得到提高。随着振动压力的提高,低频率振动试样的力学性能呈明显上升趋势;振动频率对低振动压力试样的力学性能影响较小。在试样的表层及次表层,聚合物晶体沿熔体流动方向均有明显的取向。而对于试样芯层,则只有在成型温度为 190℃、振动频率为 0.23 Hz、振动压力为 90 MPa 的条件下才能观察到明显的晶体取向。

关键词 振动 注射成型 等规聚丙烯 高密度聚乙烯

聚合物通过共混的方法,可以得到新的相形态,并综合各组分的优良性能,从而使聚合物共混体系的性能得到明显的提高。而在成型过程中引入剪切应力场,可以控制聚合物分子链的取向、诱导新的晶体结构的形成^[1-3],从而使聚合物的拉伸强度和冲击强度同时获得显著改善。在振动压力的作用下,聚合物共混体系的力学性能、共混体系中各个组分的取向状况、结晶形态等必将发生变化^[4-7]。因此,有必要研究共混体系在振动压力作用下的形态变化。

笔者运用自制的压力振动注射试验机,以等规聚丙烯/高密度聚乙烯(IPP/HDPE)共混物为研究对象,通过控制成型加工条件改变 IPP/HDPE 共混物的凝聚态结构,重点研究了振动频率、振动压力对 IPP/HDPE 共混物力学性能和凝聚态结构的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

IPP: F401, 甘肃兰港石化有限公司;

HDPE: DGDB2480, 中国石化集团齐鲁石化公司。

1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆挤出机: TSE-40A 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

压力振动注射试验机: 自制^[5];

电子万能试验机: RGT-10 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司;

冲击试验机: UJ-40 型, 河北省承德市材料试验机厂;

扫描电子显微镜(SEM): S-450 型, 日本日立公司;

电镜样品镀膜机: DMX-220A 型, 北京仪器厂。

1.3 试样制备

将 70 份 IPP 和 30 份 HDPE 混合均匀后, 加入双螺杆挤出机中挤出、冷却、切粒制成粒料。将烘干后的粒料用压力振动注射试验机加工成标准试样。IPP/HDPE 共混物的粒料经挤出机均匀塑化后, 共混物熔体被挤入振动注射试验机的振动注塑料缸内。设定不同的振动压力和振动频率, 将在设定温度下保温一段时间后的熔体注射到模具中, 在保压和冷却过程中继续对模具中的塑料熔体施加振动作用。冷却后停止振动, 开模取出试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率 50 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2006 测试, 缺口深度 1 mm;

SEM 测试: 取振动试样的表层、次表层和芯层放入刻蚀液中刻蚀 4 h, 然后取出试样用去离子水冲洗干净。干燥后将试样镀金, 然后在 SEM 下观察共混物微观形态结构并拍照。

2 结果与讨论

2.1 振动压力对拉伸强度的影响

图 1 示出在成型温度为 190℃ 和 4 种不同频率(0.23、0.47、0.70、0.93 Hz)下振动压力对拉伸强度的影响。由图 1 可知, 与未施加振动的静态试样相比, 振动试样的拉伸强度得到提高。当聚合物熔体所受到的振动作用频率比较低时, 随振动压力的提高, 试样的拉伸强度保持了较好的上升趋势。振动频率为 0.47 Hz、振动压力为 90 MPa 的试样拉伸强

^{*} 国家自然科学基金项目(50873072、50803038)、国家基础研究专项经费项目(2005CB623800)、国家重点实验室专项经费项目

收稿日期: 2009-06-29

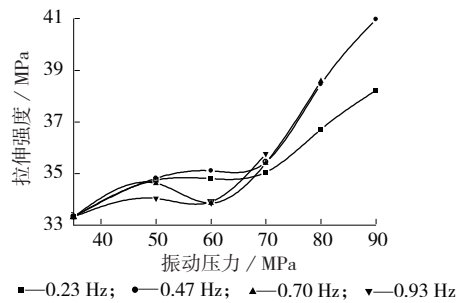


图 1 振动压力对拉伸强度的影响

度由静态试样的 33.34 MPa 提高到 40.97 MPa, 提高了 22.89%。

2.2 振动压力对缺口冲击强度的影响

图 2 示出在成型温度为 190℃ 和 4 种不同频率 (0.23、0.47、0.70、0.93 Hz) 下振动压力对缺口冲击强度的影响。

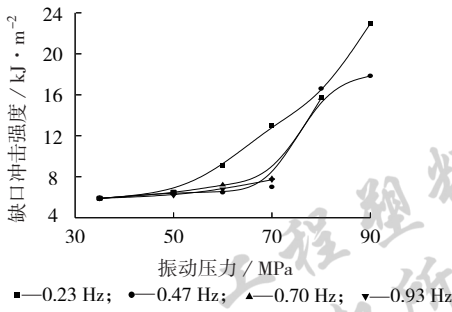


图 2 振动压力对缺口冲击强度的影响

由图 2 可知, 与未施加振动的静态试样相比, 振动试样的缺口冲击强度得到显著提高。随振动压力提高, 总体上缺口冲击强度保持上升趋势, 在低振动频率下缺口冲击强度上升幅度尤其明显。随着振动频率升高, 缺口冲击强度有所降低。其中振动频率为 0.23 Hz、振动压力为 90 MPa 振动试样的缺口冲击强度由静态试样的 5.89 kJ/m² 提高到 22.95 kJ/m², 提高了 289.64%。

2.3 振动频率对拉伸强度的影响

图 3 示出在成型温度为 190℃ 和 4 种不同压力 (50、60、70、80 MPa) 下振动频率对拉伸强度的影响。

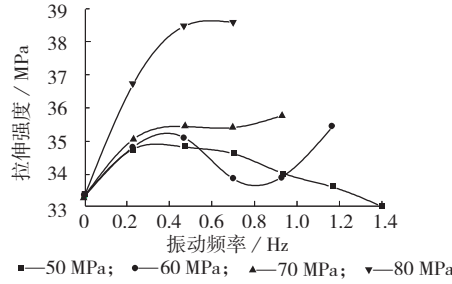


图 3 振动频率对拉伸强度的影响

由图 3 可以看出, 当振动压力比较低时, 随着振动频率的变化, 试样的拉伸强度变化范围很小; 当振动压力比较高时振动试样的拉伸强度有所提高, 并且随着振动频率的提高, 试样的拉伸强度呈上升的趋势。其中振动压力为 80 MPa、振动频率为 0.70 Hz 的振动试样拉伸强度由静态试样的 33.34 MPa 提高到 38.58 MPa, 提高了 15.72%。

2.4 振动频率对缺口冲击强度的影响

图 4 示出在成型温度为 190℃ 和 4 种不同压力 (P = 50、60、70、80 MPa) 下振动频率对缺口冲击强度的影响。

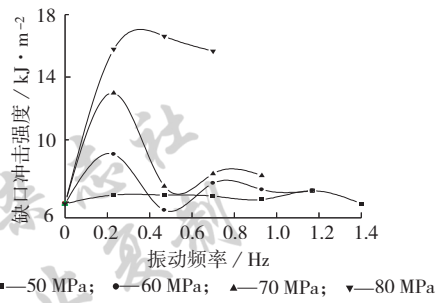


图 4 振动频率对缺口冲击强度的影响

由图 4 可见, 当振动压力比较低的时候, 振动频率对缺口冲击强度没有明显影响; 当振动压力很高的时候, 如 80 MPa 时, 与静态试样相比, 振动试样的缺口冲击强度有较大幅度的提高。其中振动压力为 80 MPa、振动频率为 0.47 Hz 的振动试样缺口冲击强度由静态试样的 5.89 kJ/m² 提高到 16.61 kJ/m², 提高了 182%。

2.5 IPP/HDPE 共混物的 SEM 分析

图 5 和图 6 分别为静态试样和振动试样 (成型温度为 190℃、振动频率为 0.23 Hz、振动压力为 90

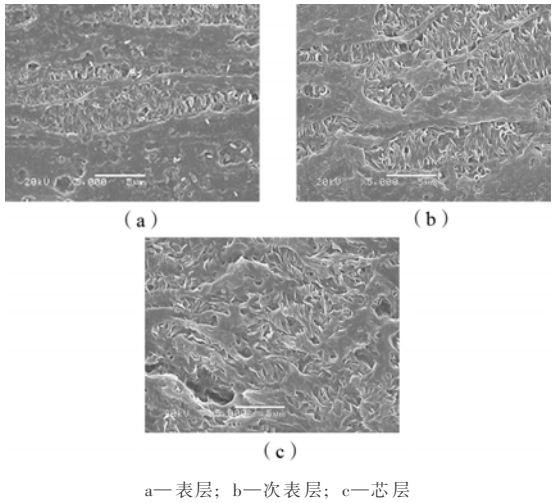
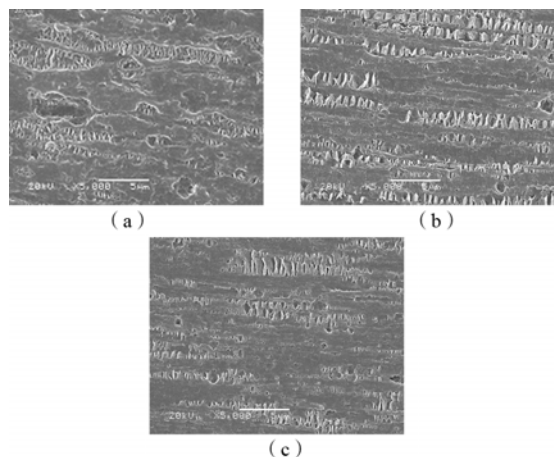


图 5 静态试样的 SEM 照片 (成型温度为 190℃)



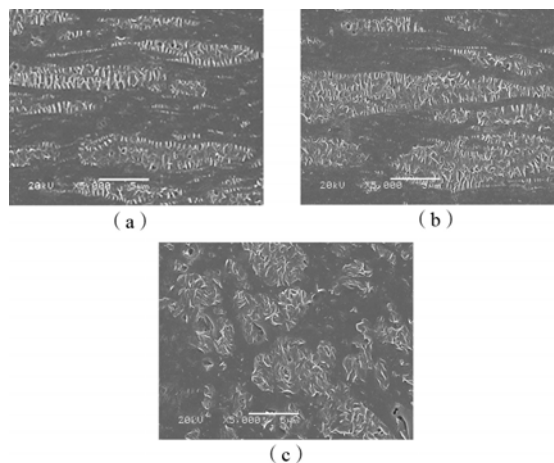
a—表层; b—次表层; c—芯层

图6 振动试样的 SEM 照片(成型温度为 190℃, 振动频率为 0.23 Hz, 振动压力为 90 MPa)

MPa) 的 SEM 照片。

从图 5 可以看出, 静态试样表层晶体沿熔体流动方向有一定的取向, 但取向程度并不高。试样芯层则没有晶体取向现象。从图 6 可以看出, 成型温度为 190℃、振动频率为 0.23 Hz、振动压力为 90 MPa 试样的表层、次表层及芯层中都有聚合物晶体的取向。特别是在试样的次表层和芯层中, 聚合物晶体沿熔体流动方向的取向非常明显, 聚合物晶体排列的也非常规整。这可能是其力学性能表现较好的原因。

图 7 示出成型温度为 230℃、振动频率为 0.23 Hz、振动压力为 90 MPa 下试样的 SEM 照片。



a—表层; b—次表层; c—芯层

图7 振动试样的 SEM 照片(成型温度为 230℃, 振动频率为 0.23 Hz、振动压力为 90 MPa)

从图 7 可以看出, 振动试样的表层及次表层中, 聚合物晶体沿流动方向被拉长, 有明显的取向, 而在芯层则没有晶体取向, 为球晶结构。

比较图 5 ~图 7 可知, 无论是静态试样还是振动试样, 在试样的表层及次表层都有晶体的取向, 而振动试样的次表层晶体取向更为明显。而在试样的芯层, 则只在成型温度为 190℃、振动频率为 0.23 Hz、振动压力为 90 MPa 的试样中才观察到了明显的晶体取向。

聚合物熔体在模具型腔中流动的过程中, 速度梯度的存在使试样表层及次表层聚合物熔体受到强烈的剪切作用, 而振动更是加剧了这一剪切作用, 导致分子链在这两层中沿流动方向取向尤为明显, IPP/HDPE 共混物中表现为片晶沿振动方向取向。同时又由于试样表层及次表层先冷却, 所以取向能得到保持。

芯层的聚合物熔体流动过程中也会发生分子链的取向, 但由于正常情况下芯层剪切速率很低, 大分子链所受到的剪切作用非常弱, 所以取向不如表层和次表层明显, 同时由于冷却缓慢, 使分子链有足够的时间发生解取向, 故试样的芯层多为球晶结构。本实验中, 在熔体温度为 190℃、振动频率为 0.23 Hz、振动压力为 90 MPa 的条件下, 试样芯层出现明显的晶体取向现象, 笔者认为可能主要由以下原因引起的: 一是由于高的振动压力使聚合物大分子链所受到的剪切作用非常强烈, 使大分子高度取向; 二是由于熔体在模具型腔中因振动往复流动, 同时试样由外向内逐层冷却, 使得大分子链的取向得以保留; 三是由于成型温度比较低, 试样冷却时间比较短, 大分子链没有足够的时间来解取向。因为在同样的振动条件下, 熔体温度为 230℃ 的试样中没有明显地观察到芯层晶体的取向。

3 结论

(1) 随振动压力的提高, 试样的拉伸强度和缺口冲击强度得到明显提高, 总体上均保持上升趋势。振动频率为 0.47 Hz、振动压力为 90 MPa 的试样拉伸强度由静态试样的 33.34 MPa 提高到 40.97 MPa, 提高了 22.89%。振动频率为 0.23 Hz、振动压力为 90 MPa 的振动试样缺口冲击强度由静态试样的 5.89 kJ/m² 提高到 22.95 kJ/m², 提高了 289.64%。

(2) 当振动压力比较低时, 振动频率的变化对试样的力学性能影响不大。但在高的振动压力下, 随着振动频率的提高, 试样的拉伸性能和缺口冲击强度明显得到提高。振动压力为 80 MPa、振动频率为 0.70 Hz 的振动试样拉伸强度由静态试样的 33.34 MPa 提高到 38.58 MPa, 提高了 15.72%。振

动压力为 80 MPa、振动频率为 0.47 Hz 的试样的缺口冲击强度由静态试样的 5.89 kJ/m² 提高到 16.61 kJ/m², 提高了 182.00%。

(3) 通过 SEM 测试发现, 在静态试样和振动试样的表层及次表层, 聚合物晶体沿熔体流动方向发生取向, 但静态试样的取向不如振动试样的取向明显。而对于试样芯层, 则只有在熔体温度为 190℃、振动频率为 0.23 Hz、振动压力为 90 MPa 条件下的振动试样中才观察到了明显的晶体取向。

参考文献

[1] Kalay Gurhan, Bevis M J. Processing and physical property relationship in injection molded isotactic polypropylene[J]. Polym Sci (Part B): Polym Phys, 1997, 35(2): 241-265.

[2] 官青, 申开智. 常压动态保压注射自增强高密度聚乙烯的结构与性能[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(7): 1129-1133.

[3] Ibar J P. Control of polymer properties by melt vibration technology[J]. Polym Eng Sci, 1998, 38(1): 1-20.

[4] Pogodina N V, Lavrenko V P, Srinivas S, et al. Rheology and structure of isotactic polypropylene near the gel point quiescent and shear-induced crystallization[J]. Polymer, 2001, 42: 9031-9034.

[5] 张杰, 申开智, 李又兵, 等. 低频振动场对 HDPE 力学性能影响的研究[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(11): 50-52.

[6] 任超, 高雪芹, 申开智, 等. HDPE/LDPE 共混体系在低频振动场中注塑制品结构与性能的研究[J]. 塑料, 2008, 37(1): 47-50.

[7] 张杰, 申开智, 严正, 等. 振动技术在注射成型中的应用[J]. 现代塑料加工应用, 2002, 13(4): 24-27.

EFFECTS OF VIBRATION INJECTION ON MECHANICAL PROPERTIES AND MORPHOLOGY STRUCTURE OF IPP/HDPE COMPOSITES

Liu Fanghui¹, Qian Xinyuan¹, Song Zhimin², Zhu Ji¹, Shen Kaizhi¹, Zhang Jie¹

(1. College of Polymer Science & Engineering, State Key Lab of Polymer Material Engineering of China, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Analytical Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT Effects of vibration frequency and vibration pressure on the mechanical properties and morphology structure of IPP/HDPE blends were studied. The results showed that the mechanical properties of vibration samples were much higher than those of static samples. With increasing of vibration pressure, the mechanical properties of low-frequency vibration samples rose obviously. The effect of vibration frequency on mechanical properties was relatively less. The polymer crystals in surface and subsurface of sample oriented obviously along the flowing direction while for the core of samples, the polymer crystals oriented under certain conditions ($T = 190^\circ\text{C}$, $f = 0.23\text{ Hz}$, $P = 90\text{ MPa}$).

KEYWORDS vibration, injection molding, isotactic polypropylene, high density polyethylene

欢迎订阅《塑料工业》杂志

《塑料工业》创刊于 1970 年, 是国内外公开发行的专业技术期刊; 全国中文核心期刊; 美国化学文摘(CA)收录核心期刊; 中国科学引文数据库来源期刊。中国工程塑料工业协会会刊。

曾荣获第三届国家期刊奖提名奖, 第六届全国石油和化工行业优秀期刊一等奖, 四川期刊·期刊奖。

《塑料工业》以促进塑料工业的发展、提供最前沿的相关技术与最新信息、准确报道国内外塑料工业的发展趋势为办刊宗旨, 全面、快速、翔实地报道有关塑料原料、塑料改性、相关助剂、成型加工、合成工艺、新技术、新产品的生产及应用等领域的技术动态及发展方向, 每年提供一篇有关国外塑料工业发展的最新动态的文章。

《塑料工业》每期刊载数十页印刷精美、信息丰富的彩色、双色广告, 为各企业和科研院所进一步实现科技成果产业化架起了一座桥梁。

《塑料工业》为月刊, 每月 20 日出版。国内出版统一刊号 CN 51-1270/TQ, 国外刊号 ISSN 1005-5770, 国内邮发代号 62-71, 全国各地邮局均可订阅, 也可直接汇款到本刊编辑部订阅, 2010 年定价 13 元/本, 全年定价 156 元。

地址: 四川省成都市人民南路四段 30 号 邮编: 610041

电话: 028-85558516, 85570801 传真: 028-85562962

网址: www.iplast.cn E-mail: office@iplast.cn

日本修订关于化学物质控制法的内阁法令

2009 年 7 月 30 日, 日本经济产业省、厚生劳动省、环境省发布 G/TBT/N/JPN/307 号通报, 修订关于化学物质控制法的内阁法令。拟批准日期 2009 年 10 月; 拟生效日期 2010 年 04 月; 提意见截止日期 2009 年 09 月 25 日。

根据化学物质控制法(以下称为“法案”)第 6 条和第 11 条, 下列化学物质的生产或进口须经授权: (1) 全氟辛烷磺酸(PFOS)及其盐类; (2) 全氟辛烷磺酰氟(PFOSF); (3) 五氯苯; (4) α -六氯环己烷; (5) β -六氯环己烷; (6) 林丹(丙体六氯环己烷); (7) 十氯酮; (8) 六溴联苯; (9) 四溴联苯醚; (10) 五溴联苯醚; (11) 六溴联苯醚; (12) 七溴联苯醚。

根据法案第 13 条, 下列产品如果使用了 I 类化学物质 PFOS 及其盐类、四溴联苯醚或五溴联苯醚则禁止进口: (1) 航空液压液; (2) 纱线处理剂; (3) 复合金属及半导体腐蚀剂(除高频复合半导体以外); (4) 金属电镀; (5) 半导体防反射涂层; (6) 工业用复合磨料; (7) 灭火器灭火泡沫; (8) 杀虫剂和蚂蚁诱饵; (9) 印刷纸; (10) 涂料; (11) 粘合剂。 (焯)