

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*

陈占春 王荣飞 高 磊 邓 聪 高雪琴 申开智

(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)

摘要 将少量高分子量聚乙烯(HMWPE)和动态剪切应力场同时引入到高密度聚乙烯(HDPE)的注射成型过程中,在双重诱导的作用下制备了性能良好的聚合物材料,其拉伸强度和缺口冲击强度都有大幅度提高;同时通过形态表征(差示扫描量热、广角X射线衍射、扫描电子显微镜分析)对增强增韧的机理进行了探讨。

关键词 高分子量聚乙烯 高密度聚乙烯 诱导 自增强 动态保压 力学性能

聚烯烃树脂的自增强在许多研究文章中已有报道^[1-7],但近年来人们已将越来越多的注意力集中到通过混合少量的其它聚合物并在外界力场的作用下改变其结晶形态,从而提高材料的力学性能^[8-11]。本研究的目的是将少量的高分子量聚乙烯(HMWPE)加入到高密度聚乙烯(HDPE)中,通过自制的动态保压装置提供强剪切作用,使HMWPE诱导HDPE结晶,在剪切层形成了高结晶度、晶体尺寸规整性较好的串晶,从而得到缺口冲击强度和拉伸强度分别为76.5 kJ/m²和76.03 MPa(比静态试样分别提高273.2%和169.4%)的高强度高韧性HDPE制品。

1 实验部分

1.1 原材料

HMWPE: DMDY1158, 熔体流动速率(MFR) 2.1 g/10 min(190℃, 21.6 kg), 山东齐鲁石化公司;

HDPE: 5000s, MFR 0.7 g/10 min(190℃, 2.16 kg), 中国石油兰州石油化工公司。

1.2 设备及仪器

同向双螺杆挤出机: TSSJ-25 型, 化工部晨光化工研究院塑料机械研究所;

注塑机: HTF 90W1 型, 宁波海天塑机集团有限公司;

万能拉伸试验机: RGT-X010 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司;

冲击试验机: UJ-40 型, 承德市试验机厂;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC204 型, 德国 Netzsch 公司;

广角X射线衍射(WAXD)仪: X'per Pro MPDX 型, 荷兰 Philips 公司;

扫描电子显微镜(SEM): Model S-450 型, 日本日立公司。

成型模具和型腔见图1和图2。图1中动态保压注射装置为热流道模具,在热流道板上装有两个保压活塞,当注塑动作完成后,在保压状态下活塞在液压油缸的作用下推拉聚合物熔体并对熔体产生动态剪切作用,使之在型腔中实现动态保压。

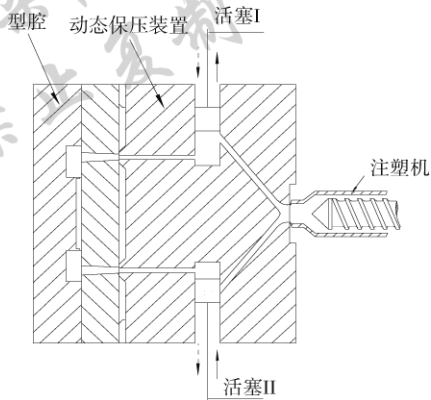


图1 动态保压注射成型装置

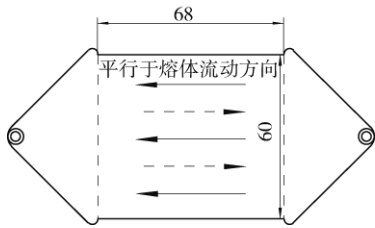
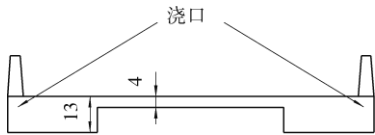


图2 片状形样板的外形尺寸(mm)

1.3 试样制备

将质量分数为4%的HMWPE与96%的HDPE

* 国家自然科学基金面上项目(50473053)、国家自然科学基金重大项目(10590351)

收稿日期: 2008-03-15

均匀混合后在同向双螺杆挤出机上挤出造粒, 干燥后在动态保压注射成型装置上注射成型, 将成型的方片形样板通过机械加工制得拉伸和冲击测试用试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试;
缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试;
DSC 分析: 在氮气气氛、升温速率为 10 ℃/min 下分别测定试样中表层、剪切层和芯层的 DSC 曲线;

WAXD 分析: 将冲击试样打磨到距表层 0.8 ~ 1 mm 处抛光, 然后进行测试;

SEM 观察: 将液氮冷冻后的试样在剪切层脆断, 经过刻蚀、漂洗、干燥, 然后观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 双重诱导作用下 HDPE 材料的力学性能

图 3 示出不同的熔体温度、不同的振动压力下试样平行于熔体流动方向的缺口冲击强度和拉伸强度。从图 3 看出, 随着振动压力的增加, 拉伸强度和缺口冲击强度均为先提高后又有所降低。当振动压力为 4.99 MPa 时, 在不同的熔体温度下缺口冲击强度均达最大值, 其中当熔体温度为 180 ℃ 时缺口冲击强度达到 76.5 kJ/m², 比静态试样提高 273.2%;

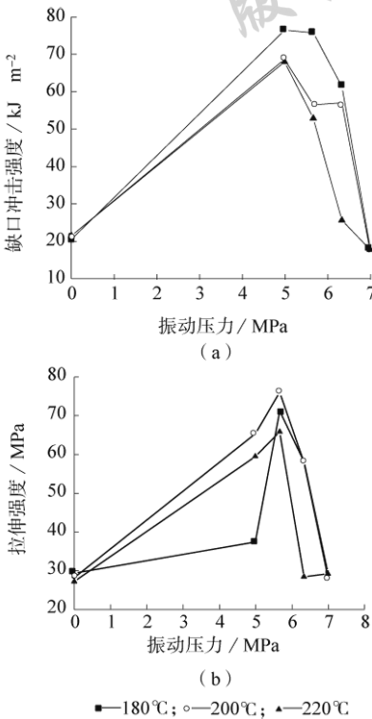


图 3 不同熔体温度平行于熔体流动方向的冲击和拉伸强度

当振动压力为 5.66 MPa 时, 熔体温度为 200 ℃ 的试样具有最高的拉伸强度(为 76.03 MPa), 比静态试样提高了 169.4%。图 3 说明在少量 HMWPE 和动态保压提供的往复剪切应力场的双重诱导作用下可以得到强度和韧性同时都大幅提高的既强又韧的 HDPE 制品, 且对低温熔体的作用更明显。

2.2 DSC 分析

图 4 为熔体温度 200 ℃、振动压力 5.66 MPa 时试样表层、剪切层和芯层的 DSC 曲线。表 1 列出各层的 DSC 分析数据计算结果。从图 4 和表 1 可以看出, 因为剪切层受到最强的剪切力场, 在剪切力场和少量 HMWPE 的双重作用下形成了高结晶度和具有较宽熔融峰的晶型, 同时也有较低的熔点, 这说明形成的片晶较细小且稠密一些; 而在表层的熔体接触低温的型腔壁后快速冷却, 因此生成低熔点晶型, 结晶度较剪切层低 7.19%, 这可能是在较大的过冷度下有些分子来不及结晶便已冻结。从表 1 的数据还可以发现, 表层和剪切层的熔点基本相同, 但熔融峰的宽度不同, 因此可以推断它们的基本晶型应为片晶, 只是表层可能粗大一些; 在芯层的熔体没有受到剪切力场的作用而缓慢冻结, 形成较为粗大的球晶, 故有更高的熔点, 结晶度也较高。

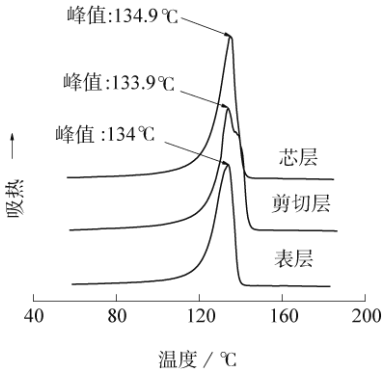


图 4 试样的表层、剪切层和芯层的 DSC 曲线

表 1 试样的表层、剪切层和芯层的 DSC 分析数据计算结果

项 目	芯层	剪切层	表层
熔点 / ℃	134.9	133.9	134
熔程 / ℃	7.7	12.1	9.9
热焓 / J · g ⁻¹	98.73	176.5	159.6
结晶度 / %	63.84	63.94	56.75

2.3 WAXD 分析

HDPE 具有简单的结晶结构, 主要由 (110) 、 (200) 和 (020) 3 个晶面组成, 用 WAXD 来进行衍射数据分析时, 主要观察上述 3 个晶面的衍射强度的变化, 并根据 Scherrer 公式进行计算^[12 - 13]。图 5 是熔体温度 200 ℃、振动压力 5.66 MPa 时动态试样和

静态试样剪切层的 WAXD 图谱。从图 5 可以看出, 动态试样在剪切层的 (110)、(200) 和 (020) 晶面衍射强度明显高于静态试样, 这说明经过动态保压连续往复剪切应力场后剪切层的片晶确实已经取向, 这与 DSC 的结果是吻合的。

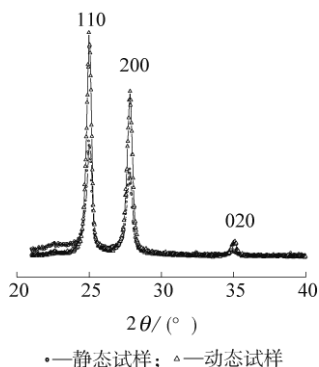


图 5 静态试样和动态试样剪切层的 WAXD 图谱

通过以上分析可知, 在少量 HMWPE 的诱导下, 连续往复的剪切应力使得 HMWPE 的长链分子较 HDPE 分子更容易取向而不易解取向, 故易于冻结核形成伸直链晶体, 成为串晶的晶轴, HDPE 分子得以在此晶轴上形成更多的取向片晶^[14], 所以 HMWPE 在诱导 HDPE 结晶、促使晶型和晶体尺寸的一致性上起了关键的作用。

2.4 SEM 分析

图 6 是在熔体温度 200℃、振动压力 5.66 MPa 时 HMWPE 诱导 HDPE 材料动态试样芯层、剪切层和表层的 SEM 照片。从图 6a 可以看出, 试样的芯层中晶型为球晶, 晶体粗大, 无明显的取向, 因此有较高的熔点。这是由于在芯层的熔体不会受到动态保压时剪切应力的作用, 晶体有充分的时间来生长

成为粗大的球晶。而在试样表层有大量较为规整排列的片晶, 这是由于试样在注塑过程中熔体接触到较冷的模具表面, 在较大过冷度和熔体流动应力场作用下形成的, 如图 6c 所示。在试样剪切层中晶型为串晶, 且其片晶较表层更为细小和密实一些, 因此有较低的熔点和较高的结晶度, 这与 DSC 和 WAXD 的分析结果是相吻合的, 见图 6b。正是由于在 HMWPE 和振动剪切应力场双重诱导作用下, HDPE 在剪切层才形成大量的如图 6b 所示的晶型, 使得试样的缺口冲击强度和拉伸强度得到了极大的提高, 从而可得到高强度、高韧性的 HDPE 自增强制品。

3 结论

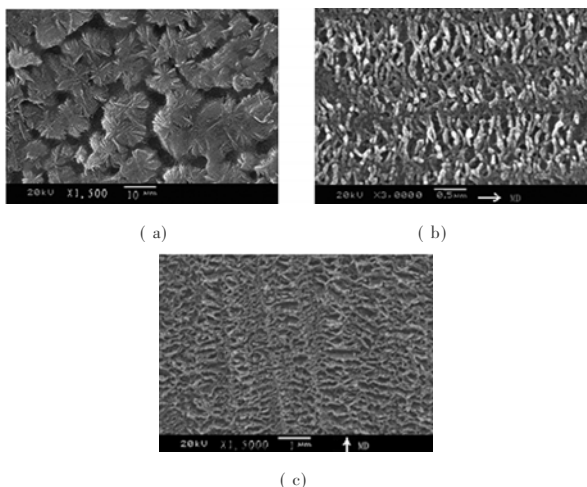
将少量 HMWPE 添加到普通分子量 HDPE 中, 并在注射成型过程中施加一定的剪切力场, 在应力场的作用下, 对 HDPE 熔体产生周期性的剪切作用, 使型腔中正在冷却的 HDPE 分子取向, 并在冷却过程中一层层地被固定下来^[15], 能够生成高度取向和高度结晶的 HDPE, 通过对该 HDPE 的力学性能、DSC、WAXD 和 SEM 分析可以得出:

(1) 在少量 HMWPE 诱导和振动剪切力场的作用下, HDPE 动态试样的缺口冲击强度和拉伸强度分别较静态试样提高了 273.2% 和 169.4%, 而较高的熔体温度将降低双重诱导的作用。

(2) 少量的 HMWPE 在熔体中由于受到强烈的剪切应力, 长链分子更易于取向, 在试样的剪切层形成规整排列的晶轴而诱导 HDPE 结晶, 形成了高结晶度、晶体尺寸规整性较好的串晶, 从而可得到高强度、高韧性的制品。

参考文献

- [1] Kubat J, Manson J A, Rigdahl M. Influence of mold design on the mechanical properties of high-pressure injection-molded polyethylene [J]. *Polym Eng Sci*, 1983, 23: 877 - 882.
- [2] Bayer R K, Zachmann H G, Balta Calleja F J, et al. Properties of elongational flow injection-molded polyethylene. Part I: Influence of mold geometry [J]. *Polym Eng Sci*, 1989, 29: 186 - 192.
- [3] 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: 1797 - 1804.
- [4] Guan Qing, Zhu Xiaoguang, Shen Kaizhi, et al. Self-reinforcement of polypropylene by oscillating packing injection molding under low pressure [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 62: 755 - 762.
- [5] 张弓, 蒋龙, 申开智, 等. 低密度聚乙烯在振动填充注射过程中的自增强 [J]. *高分子学报*, 1998(5): 591 - 594.
- [6] Kalay G, Kalay C R. Interlocking shish-kebab morphology in polybutene-



a—芯层; b—剪切层; c—表层

图 6 双重诱导作用下 HDPE 试样的表层、剪切层和芯层的 SEM 照片

[1] J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2002, 40: 1828 – 1 834.

[7] Kalay G, Bevis M J. Processing and physical property relationships in injection-molded isotactic polypropylene: Morphology and crystallinity[J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1997, 35: 265 – 291.

[8] Wang Yong, Zou Hao, Fu Qiang, et al. Super polyolefin blends achieved via dynamic packing injection molding[J]. J Appl Polym Sci, 2002, 85: 236 – 243.

[9] Wang Yong, Fu Qiang, Li Qijun, et al. Ductile-brittle-transition phenomenon in polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber blends obtained by dynamic packing injection molding[J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2002, 40: 2086 – 2097.

[10] Na Bing, Zhang Qin, Fu Qiang, et al. Super polyolefin blends achieved via dynamic packing injection molding[J]. Polymer, 2002, 43: 7367 – 7 376.

[11] Wang Yong, Na Bing, Fu Qiang, et al. Shear induced shish kebabs structure in PP and its blends with LLDPE[J]. Polymer, 2004, 45: 207 – 215.

[12] 殷敬华, 莫志深. 现代高分子物理(下册)[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

[13] 李又兵. 低频振动注射对聚合物流变行为及试样结构与性能的研究[D]. 成都: 四川大学, 2005.

[14] 雷军. 聚烯烃在强剪切应力和少量高分子量聚烯烃诱导下的结构与性能[D]. 成都: 四川大学, 2006.

[15] 陈占春, 李志平, 那顺, 等. 振动注射成型 ABS 试样力学性能研究[J]. 塑料工业, 2005(5): 106 – 108.

MORPHOLOGIES AND MECHANICAL PROPERTIES OF HDPE INDUCED BY SMALL AMOUNT OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE AND SHEAR STRESS

Chen Zhanchun, Wang Rongfei, Gao Lei, Deng Cong, Gao Xueqin, Shen Kaizhi

(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT Small amount of high molecular weight polyethylene (HMWPE) and dynamic shear stress were introduced in the injection molding of high density polyethylene(HDPE). The results showed that the tensile strength and impact strength of HDPE were highly improved. The mechanism of reinforcing and toughening was studied by DSC, WAXD and SEM characterizations.

KEYWORDS high molecular weight polyethylene, high density polyethylene, inducing, self-reinforcement, dynamic packing, mechanical property

锥形同向双螺杆造粒机问世

舟山市通发塑料机械有限公司自主研发制造的“锥形同向双螺杆造粒机”近日作为 2008 年国家重点新产品正式投入市场。舟山市通发塑料机械有限公司推出高节能、高塑化、高产量的造粒机,是目前国内外理想的造粒设备,受到专家的好评和广大客户的青睐。

(慧聪网)

桃城化工“圣星”塑料助剂走俏市场

河北衡水桃城化工助剂有限责任公司研制开发的低铅含量 PVC 热稳定剂等 4 个“圣星”牌塑料助剂新品种投放市场后,成为抢手货。目前,这些塑料助剂产品不仅畅销国内市场,还出口德国、日本、美国,其中活性三盐产品全部出口。

该公司先后解决了铅含量、活性物质配比等十几项技术难题,研发出低铅含量 PVC 热稳定剂。同时,他们还投资 100 多万元对原有生产装置进行技术改造,生产出新型活性三盐基硫酸铅产品。该产品具有优良的耐热性和电绝缘性,特别是采用独特的生产工艺后,产品的稳定性比同类产品提高 20% 以上,产品含铅量仅为 50%,比国内同类产品低 40% 以上。在此基础上,该公司又围绕提高 PVC 热稳定剂在制品中的抗老化、抗紫外线及润滑性能,相继开发出二盐基硬脂酸铅等新产品。

(中阻网)

速度最高能耗最低的双股共挤挤出

德国特罗斯多夫的 Profine 公司以 6 m/min 高速进行门窗主型材的双股共挤挤出。由一台 Argos135 和两台 Ko-

nos72 组成的高性能挤出系统,保证产量高达 1 200 kg/h,并实现了高产量下的最低能耗。

这条最近安装的生产线,完全突破以往门窗主型材 4.5 m/min 的挤出速度,连续生产速度提高 30% 以上。这一新的行业速度主要得益于 Profine 公司开发的模具,能最佳的处理挤出机带来的高输出量。作为共挤的两台 Konos72 锥双挤出机,其极其紧凑的设计,使得在最小空间内摆放所有挤出机成为可能,这也促使挤出机与模具之间的熔体流道可以非常短。操作简易的三台挤出机触摸屏控制系统,可以集成到一个框架内,并安装在主要的操作工位上。

高效的挤出可以给生产商带来实实在在的利益,挤出机专家将这一基本原则作为设备技术改进和完善的首要考虑。作为标准配置并无额外费用,该挤出机比以往的挤出设备可以降低高达 25% 的能耗。能源优化组合的双螺杆 Konos 锥双和 Argos 平双挤出机,都配置了免维护的高效交流电机。这类电机的优点在于高效率和在非满负载下的最佳性能。螺筒的绝缘方案最大程度地降低热辐射损失,这也能提高能效。优化挤出机能量输入的新型热塑性螺杆,在更低扭矩就能获得相同的挤出力。取消了螺杆芯部温度外部温控系统,由能更好分配塑化单元能量输入的内冷系统所取代,更小的风冷就能完全实现节能要求。采用了内冷系统, Konos 系列挤出机是第一个完全取消螺杆芯部温度外部温控系统的锥双挤出机。这样,辛辛那提公司又一次设立了行业新基准。

(慧聪)