

溢流槽对 HDPE 微制品结构和力学性能的影响

李乐乐 连萌 刘忠柱 郑国强 刘春太

(郑州大学材料科学与工程学院,材料成型及模具教育部重点实验室,河南 郑州,450001)

摘要:通过在微注塑模具型腔末端增设溢流槽,提高了高密度聚乙烯(HDPE)熔体在充填过程中的剪切速率。利用 Moldflow 软件对熔体在两种不同构造模具中的充填行为进行模拟,验证了增设溢流槽对于提高剪切速率的可行性;采用差示扫描量热仪(DSC)、显微偏振红外和拉伸试验对制品的微观结构和力学性能进行了表征。结果表明:溢流槽有助于提高制品的结晶度和制品剪切层分子链的取向度,从而使其具有更高的拉伸强度。

关键词: 溢流槽 微注塑成型 高密度聚乙烯 力学性能

DOI:10.3969/j.issn.1004-3055.2017.03.002

Effect of Over-flow Cavity on the Structure and Mechanical Properties of High Density Polyethylene Microparts

Li Lele Lian Meng Liu Zhongzhu Zheng Guoqiang Liu Chuntai

(School of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Advanced Material Processing and Mold of Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan, 450001)

Abstract: The shear rate of high density polyethylene (HDPE) melt has been improved in the filling process by introducing an over-flow cavity into the end of the micro-injection mold. Moldflow simulation of the filling process of the melt in the two molds with different structures verifies that the shear rate can be improved by introducing over-flow cavity. The microstructure and mechanical properties of HDPE parts were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), microscopic polarized infrared and tensile test. The results showed that the over-flow cavity contributed to improving the crystallinity and orientation degree of the molecular chain in shear region of the parts, thereby leading to the increase of tensile strength.

Key words: over-flow cavity, microinjection molding, high density polyethylene, mechanical properties

高密度聚乙烯(HDPE)具有良好的力学性能、耐酸碱性、热稳定性以及加工性,因此可以方便地使用注塑、挤出、吹塑、熔融纺丝等加工方法对其进行成型加工来实现其在工农业、医药以及日常生活用品中的应用。

研究表明,高分子材料的宏观性能受其微观形态结构的影响。因此通过控制加工条件对高分子制品微观结构进行调控,从而提高制品性能是一个非常重要的研究课题。通过提高分子链的取向度

来提高制品的力学性能是一种非常有效的途径^[1-2]。对于普通注塑成型制品来说,取向层区域很薄,芯层区域经历了弱的剪切速率和缓慢的降温速率,因此分子链有充足的时间松弛,导致了芯层

收稿日期:2016-12-28;修改稿收到日期:2017-03-07。

作者简介:李乐乐,男,在读硕士研究生,主要从事聚乙烯及其复合材料的成型加工及功能化研究。E-mail:lelelee86@163.com。

分子链具有很低的取向度^[3]。然而,对于微注塑成型,成型过程中熔体经受了较高的剪切速率以及极快的冷却速率^[4],使得微注塑成型制品拥有更高的分子链取向。

下面在传统微注塑模具型腔末端增设溢流槽,重点考察了增设溢流槽对微注塑成型 HDPE 制品微观结构和拉伸性能的影响,探究了微观结构和力学性能之间的关系。

1 试验部分

1.1 原料

HDPE, 2911, 粒料, 重均相对分子质量(M_w)为 1.3×10^5 , 熔体流动速率(MFR) 20 g/10 min (190 °C, 2.16 kg), 抚顺石化股份有限公司。

1.2 样品的制备

采用苏州立注机械有限公司的 LZ-350 型立式高速注塑机制备微制品, 料筒温度 200 °C, 模具温度 60 °C, 注射压力 322 MPa, 保压压力 146 MPa, 保压时间 3 s, 后冷却时间 60 s。制备的微制品尺寸为长 20 mm, 宽 4 mm, 厚度 200 μm , 溢流槽尺寸为 25 mm \times 25 mm \times 2 mm。为了对比溢流槽对微制品性能的影响, 在相同试验条件下制备无溢流槽制品和有溢流槽制品, 分别记作为 Sample-N 和 Sample-O。两种微制品和 Sample-O 的模腔照片如图 1 所示。

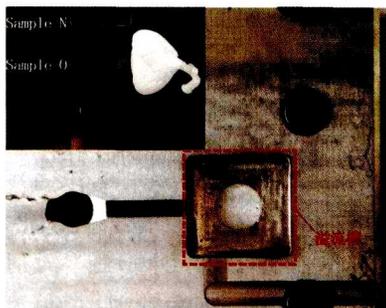


图 1 两种微制品和 Sample-O 模腔的照片

1.3 模流分析

采用商用软件 Autodesk Simulation Moldflow Synergy 2015 为分析软件, 将模型文件导入软件, 采用四面体单元来划分网格, Sample-N 模型网格单元数量为 270 763 个, Sample-O 模型网格单元数量为 243 340 个。依照试验条件设置模拟参数, 考虑惯性和重力因素的影响, 不考虑壁面滑

移的影响。

1.4 测试与表征

采用深圳新三思计量技术有限公司的 UTM2203 型万能材料试验机测试样品的拉伸性能。样品标距 10 mm, 拉伸速率 10 mm/min, 为了排除误差, 每种样品均测试 6 个以上。

采用美国 TA 公司的 Q2000 型差示扫描量热仪(DSC)进行测试分析。将 3~5 mg 的样品置于铝坩埚, 在 N_2 气氛下, 以 10 °C/min 的升温速率从 40 °C 升温至 160 °C, 记录样品的熔融曲线。

首先使用切片器将微制品沿流动方向切片, 厚度约为 10 μm ; 使用日本 Olympus BX61 型偏光显微镜观测微制品的层次结构以及晶体形态。

采用美国 Thermo 公司的 Nicolet Continuum 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)进行显微偏振红外测试, 红外线光斑尺寸约为 10 μm \times 100 μm , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描范围 400~4 000 cm^{-1} , 扫描 64 次。分别测量样品在 45° 和 135° 偏振光下的红外谱图。

2 结果与讨论

2.1 模流分析

图 2 为制品在最大剪切速率出现时模腔内部熔体所受的剪切速率分布情况。

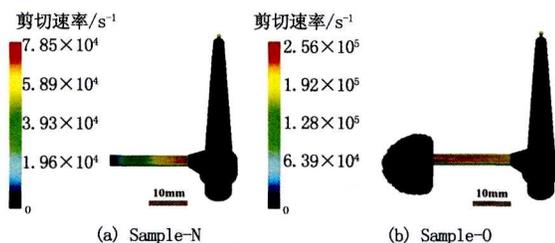


图 2 充填过程中熔体所受的剪切速率模拟结果

从模拟结果可以看出, HDPE 熔体在两种模腔的样品型腔部位均达到了较高的剪切速率, 这是由于熔体极速通过狭缝模腔造成的。对于 Sample-O 模腔, 溢流槽在部分填充的情况下, HDPE 熔体沿流动方向具有极高的剪切速率, 达到 10^5 s^{-1} , 相比 Sample-N 制品达到的最大剪切速率高出了 1 个数量级。对于 Sample-N 模腔, 由于 HDPE 熔体极速充填至模腔的时候, 熔体流动前沿迅速到达模腔尾部, 限制了熔体的高速流动, 因

此熔体受到的剪切速率较低;而熔体在 Sample-O 模腔内部沿流动方向的充填就不受此限制,从而实现了更快速的充填以及更高的剪切速率。

2.2 微制品熔融行为和微观结构分析

图3为 Sample-N 和 Sample-O 微制品的 DSC 熔融曲线,从曲线可以看出,Sample-N 和 Sample-O 的熔融峰分别为 131.0 °C 和 130.9 °C,其位置基本不变。Sample-O 的熔融曲线在 136.2 °C 处呈现出一个明显的肩峰,而 Sample-N 制品的肩峰强度很微弱。根据文献[5]报道可知,HDPE 的熔融曲线在低温区的主峰对应着制品中的片晶熔融,而在高温区 136.2 °C 的肩峰对应的是 HDPE 中具有高度取向的 Shish-Kebab 晶体中 Shish 部分的熔融行为。经计算可得 Sample-O 的结晶度为 65.1%,高于 Sample-N 的结晶度(62.6%),这可能是由于 Sample-O 在成型过程中经历了更强的剪切速率进而形成了更多完善的晶体结构。

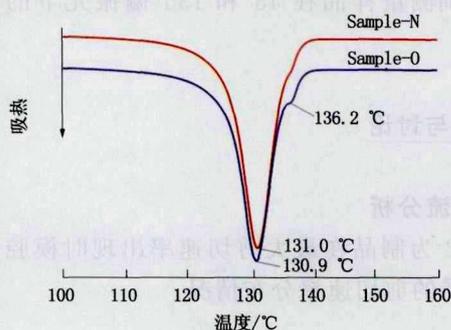


图3 微制品的 DSC 熔融曲线

为了探究增设溢流槽对 Sample-O 层次结构的影响,对样品沿流动方向切片,使用偏光显微镜观察微制品厚度方向的层次结构,如图4所示。

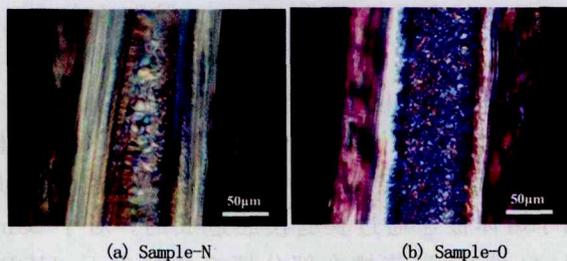


图4 偏光显微镜照片

从偏光照片可以直观地看出,样品在厚度方向均呈现“皮层-剪切层-芯层”的结构,这是因为在微注射成型过程中,样品从皮层到芯层所经受的剪切速率依次降低。在芯层部位,Sample-O 和 Sam-

ple-N 制品均形成了大量的球晶结构;在剪切层部位,Sample-N 制品比 Sample-O 制品拥有更厚的剪切层,但是需要注意的是 Sample-O 制品的剪切层更加明亮,推测此处的分子链取向度更高。

为了探究制品不同区域的分子链取向,选用显微偏振红外对微制品的切片进行逐层扫描,重点考察了制品剪切层和芯层的分子链取向状况。微制品各层平等、垂直流动方向的吸光度如图5所示,730 cm^{-1} 和 720 cm^{-1} 的吸收峰对应于 HDPE 晶区 a 轴和晶区 b 轴的吸收峰,722 cm^{-1} 的吸收峰对应于无定形区的吸收峰。

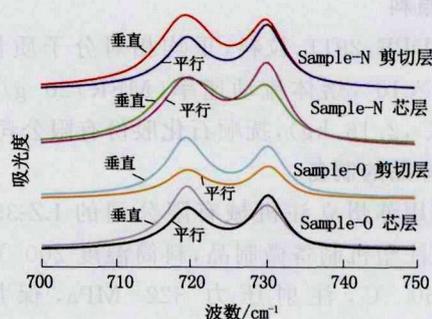


图5 制品显微偏振红外谱分析

由于 720 cm^{-1} 和 722 cm^{-1} 的峰有重叠,仪器无法分辨,因此可以通过 Origin7.0 进行分峰拟合。然后,依据下列公式^[6]分别计算晶区、无定形区的取向因子(f)。

$$D = A_{//} / A_{\perp} \quad (1)$$

$$f_a = (D_{730} - 1) / (D_{730} + 2) \quad (2)$$

$$f_b = (D_{720} - 1) / (D_{720} + 2) \quad (3)$$

$$f_c = -(f_a + f_b) \quad (4)$$

$$f_{am} = (D_{722} - 1) / (D_{722} + 2) \quad (5)$$

其中, $A_{//}$ 和 A_{\perp} 分别表示平行于流动方向和垂直流动方向的吸光度, D 是二向色比,表示两个方向吸光度的比值, D_{730} , D_{720} , D_{722} 分别代表 730, 720, 722 cm^{-1} 处的二向色比, D 值偏离 1 越远表示取向度越高。 f_a , f_b , f_c 和 f_{am} 分别代表 HDPE 分子链在 a 轴、 b 轴、 c 轴和无定形区的取向度。取向因子 f 的绝对值越大,表示分子链取向度越高,正、负只表示取向方向的变化。计算结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出,Sample-O 制品的剪切层,无论是晶区 a 轴、 b 轴、 c 轴还是无定形区分子链的取向度均明显高于 Sample-N 制品,意味着 Sample-O 制品取向层的分子链取向度比 Sample-N 制品

更高,形成了取向度更高的晶体结构。这与 DSC 熔融曲线中 Sample-O 制品在高温区出现明显肩峰的结果相对应。对于芯层的分子链取向, Sample-O 制品和 Sample-N 制品相差不大。

表 1 HDPE 分子链的取向度

样品	a 轴	b 轴	c 轴	无定形区
Sample-N 剪切层	-0.01	-0.08	0.09	-0.11
Sample-N 芯层	0.18	0.04	-0.21	0.02
Sample-O 剪切层	-0.13	-0.23	0.37	-0.17
Sample-O 芯层	0.10	-0.14	0.03	-0.04

2.3 力学性能

HDPE 样品应力-应变曲线如图 6 所示。

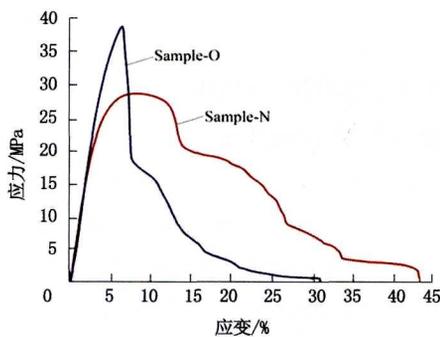


图 6 Sample-N 和 Sample-O 制品的应力应变曲线

从图 6 可以看出, Sample-O 微制品表现为明显的脆性断裂,而 Sample-N 微制品表现为韧性断裂。Sample-O 微制品的拉伸强度相比 Sample-N 有大幅提高。Sample-O 的拉伸强度为 39.2 MPa, 相比 Sample-N 的拉伸强度 29.6 MPa 提高了 32.4%, 断裂伸长率从 43.2% 降低至 31.0%。结合微观结构分析可知, Sample-O 制品拉伸强度提高主要归因于其结晶度和剪切层分子链取向度的增加, 这些变化也使得 Sample-O 制品刚性增大, 断裂伸长率降低, 表现为脆性断裂。

3 结论

a) 通过增设溢流槽,可以显著提高 HDPE 熔体充填过程中所受的剪切速率,有助于使制品形成更高取向度的晶体结构,提高制品的结晶度。

b) 溢流槽的引入,明显提高了制品的拉伸强度,这主要归因于结晶度、剪切层分子链取向度的增加。由于强度较低是制约 HDPE 制品广泛应用的主要原因之一,因此通过增设溢流槽来提高 HDPE 制品的拉伸强度具有一定的理论意义和应用价值。

参 考 文 献

- [1] WANG K, CHEN F, ZHANG Q, et al. Shish-kebab of polyolefin by "melt manipulation" strategy in injection-molding: A convenience pathway from fundament to application [J]. *Polymer*, 2008, 49(22): 4745-4755.
- [2] QIAN X, LIU H, LIU F, et al. The morphology and property of HDPE in the presence of oscillation pressure and poly(ethylene terephthalate) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(2): 682-690.
- [3] SCHRANWEN B, BREEMEN L, SPOELSTRA A, et al. Deformation and failure of flow-oriented semicrystalline polymers [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(23): 8618-8633.
- [4] PAN Y, SHI S, XU W, et al. Wide distribution of shish-kebab structure and tensile property of micro-injection-molded isotactic polypropylene microparts: a comparative study with injection-molded macroparts [J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(3): 1041-1048.
- [5] YANG J, WANG C, WANG K, et al. Direct Formation of Nanohybrid Shish-Kebab in the Injection Molded Bar of Polyethylene/Multiwalled Carbon Nanotubes Composite [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(18): 7016-7023.
- [6] ZHANG X, AJJI A, JEAN-MARIE V. Processing-structure-properties relationship of multilayer films: 1. Structure characterization [J]. *Polymer*, 2001, 42(19): 8179-8195.

广 告 信 息

封 2 中国石化扬子石化南京研究院塑料专用料
新品(彩色)

封 3 《现代塑料加工应用》宣传页(彩色)

广 01 山西省化工研究所(有限公司)塑料助
剂(黑白)

广 02 征稿简则(黑白)