

具有负泊松比效应的聚烯烃共混物*

阳 霞 杨鸣波** 李忠明 冯建民

(四川大学高分子材料科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 实验证实用共混法制备的特殊聚烯烃共混物是一种拉伸膨胀材料(Auxetic),测试发现共混物具有明显的负泊松比效应,所获得的最稳定体系可以获得-1.4的泊松比值,比目前文献报道的数据减小了200%。采用SEM观察了共混体物拉伸前后的微观结构,推断负泊松比效应的产生是由于材料内部发生了空化作用的结果,与提出的理论模型基本一致。

关键词 负泊松比效应,聚烯烃共混物,形态结构

具有负泊松比效应的材料在受拉伸作用时垂直于外力的截面上会发生膨胀,而受压缩时该截面则会发生收缩,弯曲时由于材料内部形成中空低气压带能良好地支撑外力作用,并可充分利用材料内部蜂窝状中空结构减小应力集中^[1,2]。由于这些独特的性能,以及理论上它们诱人的应用前景^[3],目前倍受材料工作者的重视,成为材料研究的新兴课题。

科学家尝试用多种方法制备负泊松材料,典型的如Lakes制造的泡沫塑料具有-0.1左右的泊松比,聚四氟乙烯、某些液晶型聚合物也具有较微弱的负泊松比效应。但所有尝试所制得的负泊松比材料都很难实用化,缺陷在于材料强度和硬度太低,若通过增强的方法提高其硬度和强度,其负泊松比效应就会消失,而且这种材料不能很好的利用它的体积形变,即其泊松比还不能达到最小值,在加工上也有相当大的难度,其原材料不具有普适性^[1]。

在研究中,我们发现一些特殊的具有类似结构的聚烯烃共混体系也具有负泊松比效应,本文所采用的共混烯烃体系组成是以柔软的高分子做连续相,软刚性高分子做分散相,采用共混的方法制作负泊松比材料,并对其结构和力学性能进行了研究,获得了小到-9的负泊松比。

1 实验部分

1.1 主要原料

高密度聚乙烯(HDPE),牌号5000S,熔融指数

0.9 g/10 min,大庆石化公司生产;高密度聚乙烯(HDPE),牌号7006A,熔融指数0.9 g/10 min,燕山石化公司生产。低密度聚乙烯(LDPE),牌号18D,熔融指数1.5 g/10 min,大庆石化公司生产。聚丙烯(PP),牌号F401,熔融指数2.4 g/10 min,兰州石化公司出品;聚丙烯(PP),牌号J340,熔融指数1.8 g/10 min,南韩公司出品。

1.2 材料的制备

选择PP:PE质量比为5%、10%、15%、20%,根据共混组分模量差与共混体系泊松比呈反比的关系选择配方在TSSL-25型同向旋转双螺杆挤出机上熔融共混,所得粒料烘干后在PS40E5ASE型精密注射机上注射成型哑铃型拉伸样条。注射温度设定(由料斗至喷嘴)为175℃,190℃,205℃,205℃,注射+保压时间18 s,冷却时间40 s,注射压力712 kPa,保压压力712 kPa。

1.3 泊松比测试及模量测试

使用附有MVAD传感器通道卡的YJY型应变片式变形传感器,自动根据设定周期,通道对数个信号进行同步采集,并存入通道存储单元,由通道卡自带的CPU进行前台处理,或适时存入计算机。测试时,将变形传感器固定于试样宽度厚度方向,整个试样垂直固定于AG-107A型万能电子拉力实验机上,采用5 mm/min的速度进行低速拉伸,所获得的三维形变数据经过处理,获得泊松比随时间的瞬时变化图,并同时获得拉伸力学性能测试结果。通道卡主要技术参数:测量范围为直流输入 $\pm 5 \sim \pm 80$ mV,最大显示分度 ± 30000 字,测

量周期 1 ms ~ 60 s 任选, 测量精度 0.1%.

1.4 SEM 观察

取有明显负泊松比效应的试样, 做试样拉伸前后对比电镜测试. 试样拉伸到出现最大负泊松比效应的应变时, 在液氮中冷却至 -40°C 后脆断, 断面真空镀金后, 在 JSM-5900LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 下观察断截面形成结构. 测试电压为 20 kV, 测试间距为 $1\text{ }\mu\text{m}$.

2 结果与讨论

2.1 纯 PP 的泊松比

为了验证实验仪器的测试准确性和可靠性, 首先采用 YJY 型应变片式传感器对纯 PP 试样做泊松比测试. 图 1 所示为测试结果, 可以看出, PP 泊松比值在 0 ~ 0.45 范围, 平均值为 0.3672 符合国外文献资料所提供的数据 0 ~ 0.4^[4], 且仪器测试精度在 0.1%, 证明仪器可直接用于测试泊松比值.

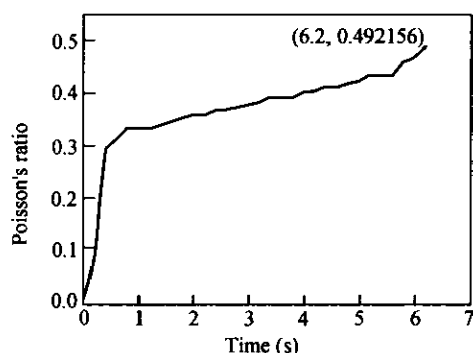


Fig. 1 Poisson's ratio of pure polypropylene

2.2 聚烯烃共混体系的负泊松比效应

聚烯烃共混体系的泊松比测试结果示于图 2、图 3 中. 图 2 所示的共混体系的构成为 HDPE 7006A/PP-H F401, 由图中可以看出, 在拉伸前期, 即拉伸时间为 4.4 s 时, 共混体系的泊松比达到 -8, 已远远超出 -0.1 的局限^[5], 且持续时间长达 25 s. 图 3 是重复实验后所获得的最稳定的共混体系的负泊松比效应变化图, 共混体系的构成是 HDPE 5000s/PP-C J340, 由图中可以看出, 该体系可以获得 -1.4 的负泊松比值, 较 Evans 所获得的结果减小了 200% 以上, 持续时间可以达到 20 s. 由实验结果可以看到, 聚烯烃共混体系在拉伸初期, 出现了较为明显的负泊松比效应. 继续拉伸, 共混体系内部空化结构发生垮塌, 负泊松比效应消失.

通过对 20 组不同共混试样测试结果比较, 发现在 PE/PP 共混体系中, 组分的选择和共混体系的构成对负泊松比效应的产生起到决定性作用, 在所选用的材料中, 当连续相和分散相的模量值相差越大, 材料所获得的泊松比值越小, 负泊松比效应越明显. 由实验结果进一步推断, 分析比较发现, 共混体系的负泊松比效应随分散相含量的增加有减小的趋势. 控制分散相的含量在 10% ~ 20% 的范围时, 共混物受到外力拉伸时, 具有较好的负泊松比效应.

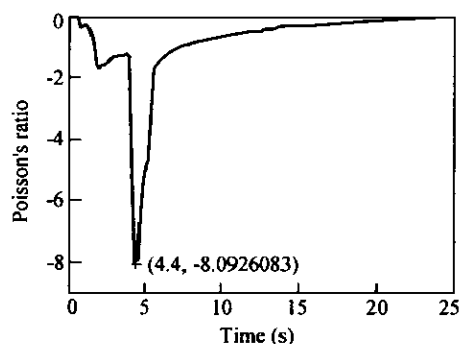


Fig. 2 Poisson's ratio of mixture of 7006A and F401

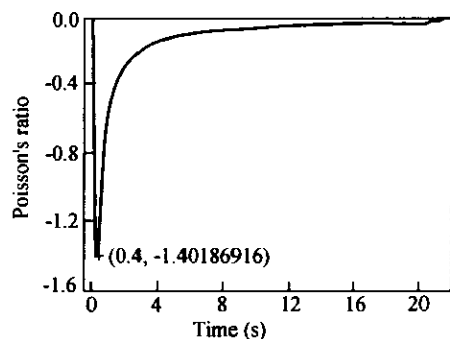


Fig. 3 Poisson's ratio of mixture of 5000s and J340

2.3 具有负泊松比效应的聚烯烃共混体系的力学强度

表 1 是具有负泊松比效应共混体系和 Evans 所获得的负泊松比泡沫塑料的弹性模量的对比图. 由表 1 可以看出, 稳定负泊松比烯烃共混体系的力学强度是泡沫塑料的 10^4 以上, 该体系克服了泡孔结构负泊松比材料的力学性能缺陷, 具有更广泛的工业应用前景.

2.4 负泊松比效应产生机理分析

众所周知, 材料性能的特殊性是由其内部结构的特殊性所决定的, 目前, 关于负泊松比材料的

微观结构有 4 种不同模型:六边型结构,棒状结构,箭头状结构和卵型块状结构^[6].

Table 1 Modulus of the three kinds of polymer materials

Material	Foam plastic	Blend of Fig. 2	Blend of Fig. 3
Modulus(MPa)	0.040	472.10	383.06

根据实验测试结果,我们推测具有负泊松比效应的聚烯烃共混物体系应符合图 4 的空化模型.在拉伸中表现出负泊松比效应是因为共混体系内部发生空化作用的结果.空化理论认为,材料

在受外界拉伸力作用后,原来紧密结合的分散相与连续相之间产生孔隙,空隙随拉伸力作用向四周扩张,产生材料的宏观体积膨胀效应,相间的空隙吸收外来作用力,泊松比测试结果为负.由此推断,要获得足够小的泊松比值,控制共混体系的相容性是一个关键有效的方法.根据实验结果推断,共混体系的相容性越差,体系的泊松比越小,出现负泊松比值的几率就越大.

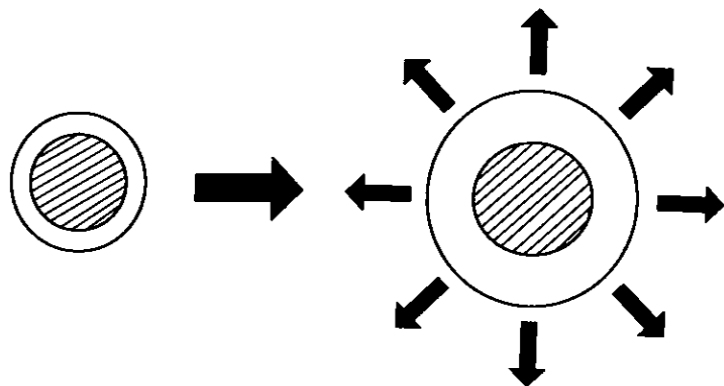


Fig. 4 Cavitations model of materials with negative poisson's ratio

2.5 SEM 观察结果

为验证以上理论模型,选取具有稳定负泊松比效应的聚烯烃共混物做测试,其组成为 HDPE 5000s/PP-C J340.图 5 为拉伸前后试样断面的 SEM

照片,其中(a)是试样拉伸前的显微结构图,(b)是试样在拉伸后,产生最大负泊松比效应时共混物断面的电镜观察结果.

由图中可以看出,未拉伸共混体系中分散相颗粒呈现无规分布状,与连续相之间接触紧密,图 5(b)表明,材料受应力作用后分散相颗粒与连续相之间出现孔隙,且孔隙随外界拉伸力作用扩张,连续相带动分散相向外膨胀,共混体系发生空化作用,这是负泊松比效应产生的主要原因,初步估计是由于共混体系在受到拉伸力作用后材料内部发生了空化作用的结果.实验结果与理论模型相吻合.

在聚烯烃共混体系研究中,发现某些特定的共混物具有负泊松比效应,通过分析,认为聚烯烃共混物泊松比效应的产生是由于材料在外力作用时内部发生了空化作用的结果,可以通过控制共混物两相间的界面相容性获得具有较好负泊松比性能的材料.

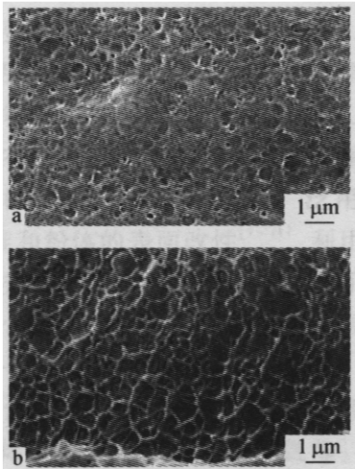


Fig. 5 SEM photographs of fracture surface of the blends (a) un-stretched and (b) stretched

REFERENCES

- 1 Burke M. *New Scientist*, 1997, 36 ~ 39
- 2 Lakes R. *Science*, 1987, 235: 1038 ~ 1040
- 3 Choi J B, Lakes R S. *International Journal of Fracture*, 1996, 80: 73 ~ 83
- 4 Lakes R S. *Journal of Mechanical Design*, 1993, (115): 696 ~ 700
- 5 Lakes R. *Advanced Materials*, 1993, 5: 293 ~ 296
- 6 Evans K V, Caddock B D. *Appl Phys*, 1989, 22: 1883 ~ 1887

THE NEGATIVE POISSON'S RATIO EFFECT OF POLYOLEFIN BLENDS

YANG Xia, YANG Mingbo, LI Zhongmin, FENG Jianmin

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

Abstract In recent years, materials with negative poisson's ratio properties have attracted great interest from both scientific and industry fields, since they exhibit special properties: such as dramatic increases in the cross section when a force is applied in the vertical direction and contraction when compacted. In this paper, polyolefin blends with negative poisson's ratios were prepared successfully. The value of the negative poisson's ratio of the polyolefin blends was investigated by using a YJY stress flake deformation transducer. A maximum value of -9 was observed for the poisson's ratio of the blends, and the stable value for samples may reach -1.4 . The morphology of the blends was also studied. The results showed that the convocation phenomenon occurred between the two components when the samples were stretched. It also showed that it is possible to get materials with negative poisson's ratio by decreasing the compatibility of the two components in the blends.

Key words Negative poisson's ratio, Polyolefin blends, Morphology