

## 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\*

李又兵 廖永衡 高雪芹 袁毅 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** 利用自行研制的低频振动注射实验装置探讨 HDPE 振动注射试样力学性能和微观形态之间的关系。实验中对常规注射和振动注射成型的试样力学性能和微观形态进行了对比实验。SEM 实验结果显示,振动注射制件芯层的形态由常规注射的球晶转变为垂直于振动波传递方向排列的片晶结构,在剪切层中同时存在串晶或柱状堆砌的片晶结构。频率的改变( $0 < f < 2.33$  Hz)使晶粒细化,片晶有一定程度的取向,剪切层中的结晶度由常规注射时的 59.77% 增加到振动注射时的 67.67%,芯层的结晶度更是得到 13.65% 的提高,有利于充分挖掘材料的综合力学性能;振动压力幅度( $0 < P_A < 59.4$  MPa)的增加则能明显地使片晶取向,片晶厚度增加,剪切层和芯层中的结晶度都有 2% 左右的增加,材料的拉伸强度提高,伸长率变小。

**关键词** 低频振动注射, HDPE, 力学性能, 串晶, 柱晶

在注射保压阶段施加动态力场实现熔体振动注射是十分有效的形态控制技术。英国 Brunel 大学的 Bevis 教授<sup>[1-3]</sup>采用剪切控制取向注射成型技术(SCORIM)实现了 HDPE 和 PP 的自增强,在此基础上申开智教授课题组<sup>[4]</sup>设计制造动态保压注射成型装置(OPIM),不但实现 HDPE 和 PP 沿剪切流动方向自增强,而且创造性地实现了在单向应力场中双向性能的自增强<sup>[5,6]</sup>,TEM、DSC、WAXD 的测试结果表明试样内部形成了沿流动方向取向的串晶结构,在双向自增强试样的剪切层观察到交错互锁的串晶形态(Interlocking shish-kebab morphology)<sup>[7,8]</sup>。上述研究的振动频率较低(小于 0.5 Hz),并且成型周期很长,很难在工业上推广应用。Ibar 利用 Reomolding<sup>[9]</sup>对振动注射的理论研究和工业化做了大量的工作,并综述了振动注射的研究进展<sup>[10]</sup>。本文自行设计了振动注射实验装置,该装置接近工业注射机,能够实现低频振动注射( $0 \sim 2.33$  Hz),研究了振动注射成型工艺条件、力学性能和微观形态之间的关系。

### 1 实验部分

#### 1.1 材料及试样制备

1.1.1 原料 高密度聚乙烯 HDPE DGDA6098, MFR = 0.94 g/10 min, 齐鲁石化股份有限公司。

1.1.2 实验设备 塑化设备,单螺杆挤出机 SJ-30X25B(上海挤出机械厂);振动注射实验装置(自行设计研究制造),见图 1(a),在注射成型中,在注射杆上维持基础压力恒定的情况下,叠加周期性的脉动压力;哑铃形试样模具为一模两腔,见图 1(b)。

1.1.3 试样制备工艺 原料在挤出机 8 中进行塑化,并由挤出机输送进入振动注射实验装置的储料筒 4 的型腔中,在预先设定的加工温度下保温一段时间;接着在叠加振动压力的情况下合模注射、保压 40 s,冷却 20 s,取出样条,去除浇注系统;按照规范的测试程序,进行拉伸实验。在实验中我们用  $P_B$  表示基础注射保压压力, $P_A$  表示振动压力幅度。在研究振动频率对制件性能和形态的影响时,采用基础注射保压压力  $P_B$  为 39.5 MPa,压力振动幅度  $P_A$  为 19.8 MPa;研究压力振动幅度因素对性能和形态影响的时候,采用基础注射保压压力  $P_B$  为 39.5 MPa,振动频率  $f$  采用 0.7 Hz。在振动注射的注射保压过程中,储料腔中的熔体压力波动曲线如图 2 所示,可见储料腔中的压力波动是脉冲波形的。

#### 1.2 测试

拉伸性能测试在日本岛津 AG-10TA 万能电

\* 2003-10-08 收稿,2004-02-10 修稿;高校博士学科点专项基金(基金号 2000061021)、国家自然科学基金重点项目(基金号 29934070)、国家重点基础研究专项基金(基金号 G1999064809)资助项目; \*\* 通讯联系人

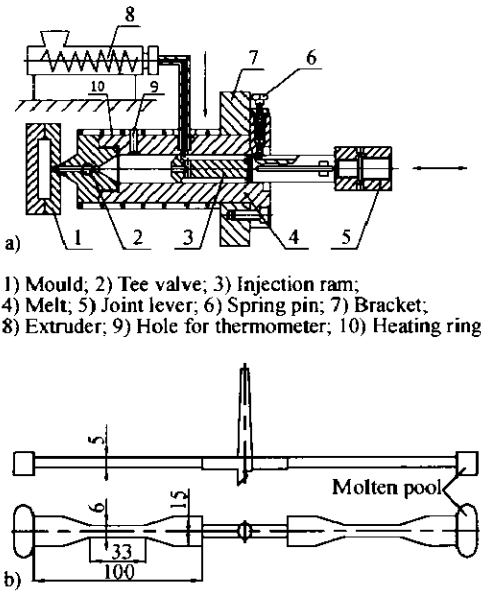


Fig. 1 Schematic drawings of experimental devices

- a) The schematic diagram of vibration injection molding;  
b) The layout of dumbbell specimens in the mold with dimensions (mm)

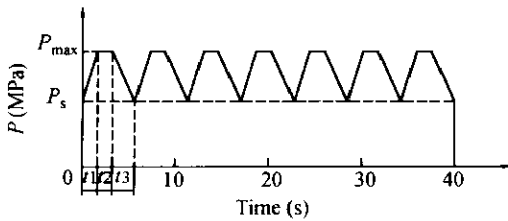


Fig. 2 Schematic drawing of melt pressure in the melt container during injection and packing stages

子拉力试验机上进行,在室温的条件下拉伸速度采用 50 mm/min.

在拉伸试样中间平直段截取一小块样品,分别对其在厚度方向上距表面 0.5 mm 和 2.5 mm 的平面进行磨削、抛光、刻蚀,在北京仪器厂生产的 DMX-220A 型电镜样品镀膜机上镀膜,并在日本日立公司的 S-450 电子扫描电镜上进行形貌的观察.

在试样厚度方向上,距试样表面 2.5 mm 和 0.5 mm 处切取厚度约为 0.3 mm 的薄片,然后切成粉末状,在 NETZSCH DSC 204 每次测试的试样用量是 8 mg,在  $N_2$  的保护下,升温速度采用 10 K/min.在计算结晶度中,100% 结晶样品的熔融热焓取  $293 \text{ J/g}^{[11]}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 力学性能

2.1.1 振动频率对力学性能的影响 图 3 是改变振动频率,研究其变化对制件拉伸强度和断裂伸长率的影响情况,同时也和没有振动(常规注射)成型的制件力学性能进行对比.实验中发现,(1)振动频率对拉伸强度的影响存在一个敏感的区域,一般是  $0 < f < 0.90 \text{ Hz}$ ,在此频率范围内拉伸强度随振动频率升高而升高且存在一个最大值,如  $200^\circ\text{C}$ 、 $220^\circ\text{C}$  和  $240^\circ\text{C}$  敏感频率区间中的拉伸强度峰值分别为  $47.0 \text{ MPa}$  ( $f = 0.7 \text{ Hz}$ )、 $39.3 \text{ MPa}$  ( $f = 0.7 \text{ Hz}$ ) 和  $37.0 \text{ MPa}$  ( $f = 0.47 \text{ Hz}$ ),相应的常规注射试样拉伸强度分别为  $40.3 \text{ MPa}$ 、 $36.7 \text{ MPa}$  和  $34.0 \text{ MPa}$ .在不同的温度下强度增长的百分数分别为 16.6%、7.1% 和 8.8%;频率超过此区间后振动对制件拉伸强度的影响都不大,但都超过了常规注射得到的拉伸强度值.(2)图 3(b) 显示在振动对制件拉伸强度影响敏感区间,振动使制件的断裂伸长率降低,当频率大于这个区间后,断裂伸长率得到了回升,在  $200^\circ\text{C}$  和  $220^\circ\text{C}$ ,  $f = 2.33 \text{ Hz}$  时断裂伸长率超过了常规注射的伸长率,  $240^\circ\text{C}$  相应的断裂伸长率是接近了常规注射的伸长率.从而我们得到一个结论,高的振动频率有利于实现制件的自增强而断裂伸长率改变不大.

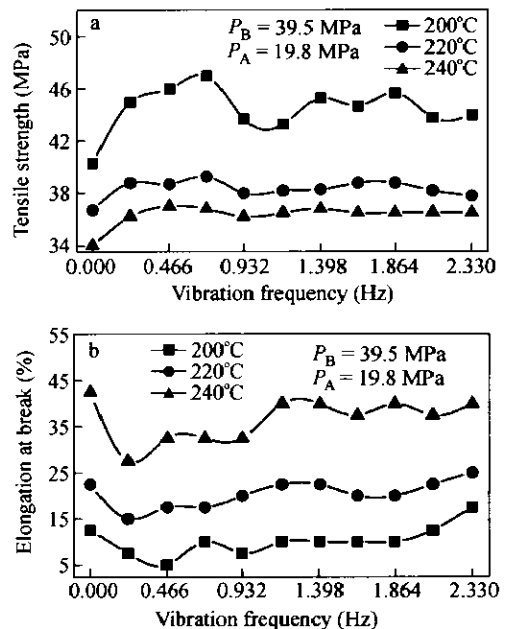


Fig. 3 Effects of vibration frequency on mechanical properties of HDPE injected moldings

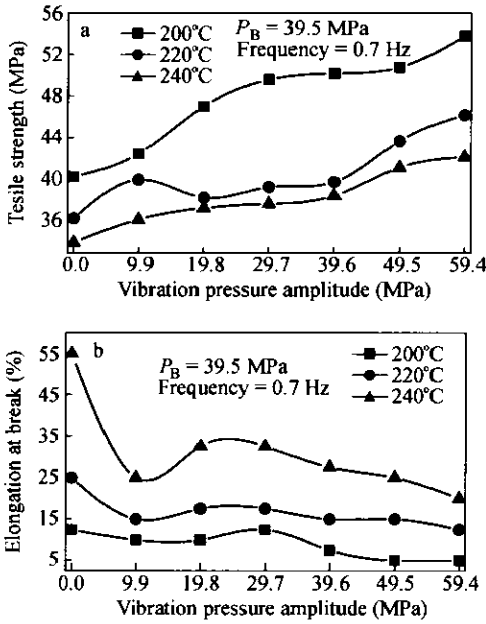


Fig. 4 Effects of vibration pressure amplitude on mechanical properties of HDPE injected moldings

(A) Tensile strength; (B) Elongation at break

2.1.2 振动压力幅度对力学性能的影响 在固定基础振动注射压力 ( $P_B = 39.5$  MPa) 和振动频率 ( $f = 0.7$  Hz) 的情况下, 改变振动压力幅度可以改善拉伸强度, 如图 4 (a) 所示; 同时也对断裂伸长率进行了测试, 结果如图 4 (b). 从上述的两个图中我们知道, 振动强度增加有利于制件的增强, 在  $P_A = 59.4$  MPa 时, 200°C、220°C 和 240°C 试样的拉伸强度 (断裂伸长率) 分别为 53.8 MPa (5%)、46.2 MPa (12.5%) 和 42.2 MPa (20%); 相应的常规注射得到的拉伸强度 (断裂伸长率) 分别为 40.3 MPa (12.5%)、36.3 MPa (25%)、34.0 MPa (55%).

## 2.2 SEM 分析

图 5 是拉伸试样的有效部位 (中段) 的电子扫描微观结构. 图 5(a) 是没有振动 (常规注射) 制得的样品芯层和剪切层的显微结构, 在芯层 (距表面 2.5 mm), 晶片围绕一些晶核向四周生长, 形成较大的球晶结构, 并呈无序的分布; 剪切层 (距表面 0.5 mm) 是一些非常细小的片晶结构, 垂直于流动方向排列. 图 5(b) 是振动频率为 2.33 Hz 的条件下生成的微观结构, 相对于常规注射, 芯层是一些细化了的并有一定排列取向的片晶组成; 剪切层

中生成了串晶结构; 从结构-性能的关系来看, 芯层细化的片晶有利于制件塑性的改善, 可以解释制件在振动频率的影响下断裂伸长率得到了提高的原因, 串晶的生成明显地提高了制件的拉伸强度. 图 5(c) 是改变振动压力幅度 ( $P_A$  为 59.4 MPa) 的工艺条件下得到的结构, 芯层的片晶相对于常规注射, 振动注射细化了晶粒, 相对于高频、低振动压力幅度 (如图 5b 所示) 而言, 低频、高振动压力幅度使芯层片晶增厚, 在剪切层中生成了大量有规则的柱状晶体, 这样的结构有利于拉伸强度的大幅度提高; 片晶长大使得塑性降低, 制件的断裂伸长率没有得到改善, 反而有所下降.

## 2.3 DSC 分析

如图 6(A) 所示, 与常规注射相比, 振动注射制得的试样芯层的熔融峰向高温漂移, 其中低频大压力振幅 ( $f = 0.70$  Hz,  $P_A = 59.4$  MPa) 下注射试样熔融峰温度为 136.00°C, 高频小压力振幅 ( $f = 2.33$  Hz,  $P_A = 19.8$  MPa) 的熔融峰为 133.91°C, 熔融峰向高温漂移说明片晶的厚度有所增厚, 结晶程度更完善. 图 6(B) 是试样剪切层的 DSC 分析结果, 熔融峰不仅向高温发生了漂移, 而且都出现了双峰, 结合 SEM 分析, 可以认为在高频低压力振幅振动注射条件下, 试样的剪切层中生成了串晶结构, 在低频高压振幅注射条件下则生成了柱状堆砌的片晶结构, 结构的规整性更高, 结晶程度更趋完善, 从表 1 (表中的 a、b、c 与图 6 中的 a、b、c 曲线的工艺条件是相同的) 知道振动注射是明显地提高了试样的结晶度, 这与力学性能测试结果是相吻合的. 根据 DSC 测得的熔融热焓可以计算出样品的结晶度, 如表 1 所示.

Table 1 Different crystallinities obtained by different processing variables

Samples	Vibrating frequency (Hz)	Vibration pressure amplitude (MPa)	Crystallinity (%)
CIM-c	-	-	56.40
Core	VIM-a	0.70	58.95
	VIM-b	2.33	64.10
Shear layer	CIM-c	-	59.77
	VIM-a	0.70	61.91
	VIM-b	2.33	67.67

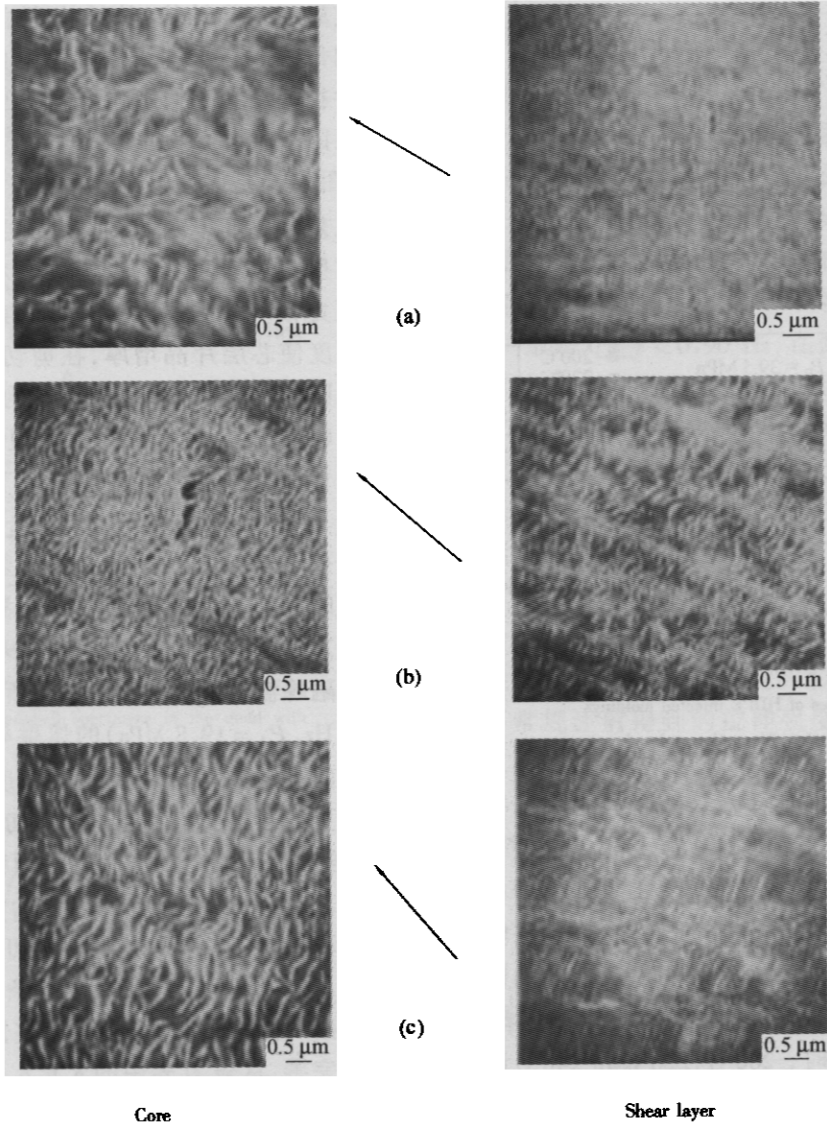


Fig. 5 SEM micrograph of etched HDPE injection-molded specimen produced at 200°C  
 a) Non-vibration; b)  $P_B = 39.5$  MPa,  $P_A = 19.8$  MPa, frequency = 2.33 Hz; c)  $P_B = 39.5$  MPa,  $P_A = 59.4$  MPa, frequency = 0.7 Hz. Arrows show the direction of melt flow.

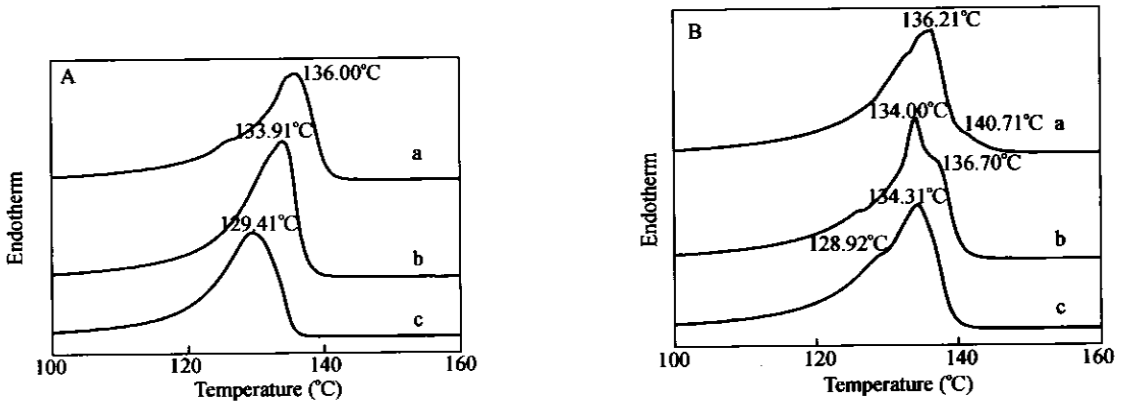


Fig. 6 DSC curves of samples prepared by CIM (c), VIM (b) of which the vibration frequency is 2.33 Hz and the vibration pressure amplitude is 19.8 MPa, and VIM (a) processed on the following conditions:  $f = 0.70$  Hz,  $P_A = 59.4$  MPa  
 The distances of slices from the surface for DSC investigation are 2.5 mm (A) and 0.5 mm (B).

综上所述,低频振动注射有利于制件力学性能的改善,使常规注射球晶结构向片晶转变,控制不同的振动注射工艺条件,可以获取串晶或柱状堆砌的片晶结构,达到控制形态优化物理机械性能的目的.频率的增加有利于芯层片晶的细化并

获得一定的取向,并有利于剪切层中串晶的生成、结晶度提高;振动压力幅度的增加使芯层片晶取向明显、结晶度有明显地提高,剪切层中生成柱状堆砌的片晶,使得拉伸强度得到提高,伸长率变小.

## REFERENCES

- 1 Kalay G, Bevis M J. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1997, 35(2): 241 ~ 264
- 2 Kalay G, Allan P S, Bevis M J. *J Plast Rubb Comp Proc Appl*, 1995, 23(2): 71 ~ 85
- 3 Kalay G, Bevis M. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1997, 35(2): 265 ~ 291
- 4 Guan Qing(官青). Study of Oscillating Packing Injection Molding(动态保压注射成型技术研究), Ph D Dissertation, Chengdu University of Science and Technology(成都科技大学博士学位论文), 1994
- 5 Guan Q, Shen K, Ji J, Zhu J. *J Appl Polym Sci*, 1995, 55(13): 1797 ~ 1804
- 6 Guan Q, Zhu X, Chiu D, Shen K, Lai F S, McCarthy S P. *J Appl Polym Sci*, 1996, 62(5): 755 ~ 762
- 7 Chen Limin, Shen Kaizhi. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78(11): 1906 ~ 1910
- 8 Chen Limin, Shen Kaizhi. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78(11): 1911 ~ 1917
- 9 Ibar J P. Rheomolding a new process to mold polymeric materials. Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings. Brookfield: Soc of Plastics Engineers, 1994. pt 3, 3034 ~ 3036
- 10 Ibar J P. *Polymer Engineering and Science*, 1998, 38(1): 1 ~ 20
- 11 Wunderlich B. *Thermal Analysis*. New York: Academic Press, 1990. 418

## MECHANICAL PROPERTY AND MORPHOLOGY CONTROL OF INJECTION-MOLDED HDPE IN LOW FREQUENCY VIBRATION FIELD

LI Youbing, LIAO Yongheng, GAO Xueqin, YUAN Yi, SHEN Kaizhi

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

**Abstract** The self-made low frequency vibration injection-molding device was adopted to explore relationship between mechanical property and morphology for HDPE injected moldings, and the mechanical properties are bettered and the morphology can be controlled in the low frequency vibration force field. In the research the morphology and mechanical properties produced by conventional injection molding(CIM) were used to compare with which obtained via vibration injection molding(VIM). As for the vibration injection molding is concerned, the main vibration processing variables are vibration frequency and vibration pressure amplitude and the effect of tensile strength and morphology influenced by different vibration processing conditions. SE micrographs show the transformation of crystal from spherulite to lamellar is noticed, and the shish-kebab structure and cylindrite structure were obtained in the shear layer via different vibration injection molding conditions. The changes of frequency ( $0 < f < 2.33$  Hz) are beneficial to refine, orientate crystals and enhance the crystallinity in the shear layer from 59.77% to 64.10% produced by conventional injection molding and vibration injection molding, respectively, with shish-kebab structure in the shear layer. As a result the over-all mechanical properties are as a function of vibration frequency in vibration injection molding. The increase of vibration pressure amplitude ( $0 < P_A < 59.4$  MPa) is favor in promotion of tensile strength of vibration injection molded specimens because of the obviously preferred orientation of crystals with about 2% increase of crystallinity in both core and shear layers, and the cylindrite crystal structure occurs in the shear layer of vibration injection moldings. On the other hand, the elongation at break becomes small because of growing of the lamella scale in the core of vibration injection-molded specimens.

**Key words** Low frequency, Vibration injection molding, HDPE, Mechanical property, Shish-kebab structure, Cylindrite