

· 研究简报 ·

自增强高密度聚乙烯的结构与性能*

王惠民 益小苏

(浙江大学材料系, 杭州, 邮政编码: 310027)

关键词 高密度聚乙烯、自增强、串晶、纤维结构、机械性能

高分子材料的自增强与外增强不同,它是充分利用材料本身的潜力,改变其内部的聚态结构,形成内在的增强相,达到增强的目的。由于自增强材料的增强相和基体相具有完全相同的分子结构,因此增强相与基体相之间不存在外增强材料中普遍存在的界面问题,表现出整体结构的优异的比强度和比刚度,而且具有较高的冲击韧性和耐化学稳定性,热膨胀系数小,尺寸稳定性高^[1]。鉴于 HDPE 的晶体结构在聚烯烃塑料中具有最高的理论弹性模量和理论抗拉强度等潜在的力学性能,我们以 HDPE 为基料,对其自增强体系进行了比较系统的研究。文献[1,2]详细分析讨论了加工工艺条件与性能的关系,本文则主要报道自增强 HDPE 的结构与性能。

实验:

(1) 材料与工艺

采用三种牌号的高密度聚乙烯:

DGDB 2480, 齐鲁石化公司生产;

6100M, 扬子石化公司生产;

7000F, 扬子石化公司生产。

它们的主要性能指标见表 1。

表 1 HDPE 的主要性能

牌 号	DGDB 2480	6100M	7000F
密度 (g/cm ³)	0.946	0.954	0.955
熔融指数 (g/10min)	0.36	0.33	0.17
抗拉强度 (MPa)	30	26	23
弹性模量 (GPa)	<1	1	1

自增强试样为哑铃形,试验段尺寸为: 10 × 5 × 4mm。在 Stuebbe SKM 51 型普通注塑机上成型,注射速度为 18cm/s,口模温度为 150℃,注射压力为 172.5MPa。

(2) 测试

抗拉性能采用 Instron-1185 试验机测试,试验温度为 25 ± 0.5℃,相对湿度为 18%,加载速度为 50mm/min,量具精度为 0.01mm。有效试样数不少于 5 根。

断口分析,首先分别在试样上制备平行熔体流向和垂直熔体流向缺口,在液氮中深冷 20 分钟,快速劈裂和冲击,对断层和断面喷金处理后,用 JEOL TSM-T20 扫描电镜观察。

* 1990 年 11 月 19 日收到;国家自然科学基金,浙江省自然科学基金和 863 资助项目。

和拍照。

结果与讨论:

(1) 自增强 HDPE 的主要力学性能

三种不同牌号的 HDPE 自增强后的主要力学性能见表 2。显而易见,与自增强前相比,强度和模量都得以大幅度提高。这可以理解为,在成型过程中由于模具流道的特殊设计,使熔体的流动速度梯度较大,造成分子链的平行取向,有助于伸展链晶体 (ECC-extended-chain crystal) 的生成。在高压的作用下又有助于进一步生长和固定,内部结构的变化导致材料的强度和模量显著提高。

表 2 自增强 HDPE 的主要力学性能*

性 能		牌 号	DGDB 2480	6100M	7000F
抗拉强度	$\bar{X}$ MPa		122	116	107
	S		11	3.1	6.6
	C_e %		8.7	2.7	6.8
弹性模量	$\bar{X}$ GPa		3.6	4.2	4.1
	S		15	9.6	8.7
	C_e %		15	5.4	7.2

* 熔融体流动方向测试。

(2) 自增强 HDPE 的结构形态

HDPE 自增强前其晶体结构为球晶^[3],自增强后的内部的晶体结构发生变化,呈串晶和纤维结构 (Fibrous structure)。

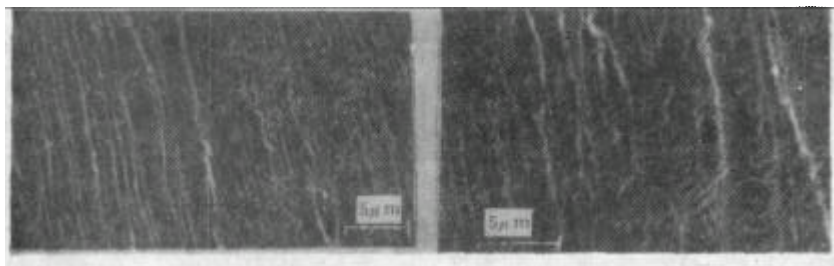


图 1* 自增强 HDPE 的串晶结构 (6100M)

* 图中箭头方向为融体流动方向即拉伸测试方向(下图同)

图 1 是 HDPE 6100M 自增强后,在液氮中冷冻 20 分钟后,脆断断面(沿熔融体流动方向)的扫描电镜照片,可以看出,所形成的串晶晶轴几乎平行轴向排列。同时在晶轴的经向可发现附晶生长的微纤和微纤束。串晶的形成,可以认为是由原纤行式成核,生成单晶晶须作为晶轴,晶轴周围松弛的非晶区域,以晶轴表面为晶种附晶生长为片晶,相互平行串晶中的片晶之间相互嵌接的结果。

图 2 是自增强 HDPE 6100M 深冷后沿熔融体流动方向快速劈裂后的电镜照片。可以看出,试样中的纤维平行于轴向取向有规则地排列。Anton Peterlin^[4]认为纤维的形成过程首先是折迭链晶体和非晶层在流动条件下形成微原纤 (microfibrils),且沿链生长方向变形。然后形成原纤 (fibrils) 并以纤维结构 (Fibrous structure) 固定。

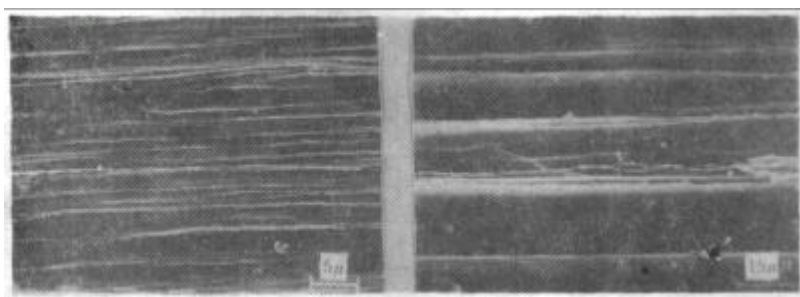


图2 自增强 HDPE 的纤维结构形态 (6100M)

图3是 HDPE 6100M 自增强试样深冷后垂直于熔融体流动方向断面的放大照片。可以看出,这种纤维结构以及基于这种纤维结构的更大尺寸的笋皮状层层包复的粗纤维增强体。晶体以纤维轴为中心层层环绕,而晶体的生长方向与轴向平行。

此外,HDPE 自增强后,其非晶区的有序程度增加^[3],通过计算得到非晶区的弹性模量为 1.49GPa,而未增强 HDPE 非晶区的弹性模量仅为 0.5GPa 左右^[3]。

综上所述,运用新的技术手段控制和改善HDPE的超分子结构,使晶态结构变为串晶和纤维结构,同时也使非晶区的堆集状态有所改观,从而使 HDPE 的力学性能成倍提高。



图3 自增强 HDPE 6100M 的纤维内部结构

参 考 文 献

- [1] 益小苏,现代塑料加工应用,1989,(4),1—7.
- [2] 益小苏,高分子材料科学与工程,1990,6(4),56—60.
- [3] 王惠民,益小苏,浙江大学学报,1991,25(4),465—469.
- [4] Anton Perterlin, The Strength and Stiffness of Polymers, MARCEL. DEKKER, INC, New York, 1983, 97—128.

A STUDY ON THE STRUCTURE AND PROPERTY OF SELF-REINFORCED HDPE

WANG Huimin, YI Xiaosu

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Post code: 310027)

ABSTRACT

The mechanical property and microscopic morphology of self-reinforced HDPE were investigated. The tensile strength and modulus of self-reinforced HDPE, compared with those of normal HDPE, were enhanced appreciably. The morphological structure was changed as a result of self-reinforcement. The shish-kebab and the fibrous structure in self-reinforced HDPE were given credit for its excellent property.

Key words Self-reinforcement of HDPE, Shish-kebab, Fibrous structure, mechanical property