

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.11.009

基体树脂对 PE-HD/E-TMB 共混物脆韧转变影响^{*}樊卫华^{1,2}, 赵月², 章蔼静², 刘玉坤², 陈金周², 王经武²

(1. 郑州大学护理学院, 郑州 450052; 2. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要: 用自制增韧母料(E-TMB)分别与2911高密度聚乙烯(PE-HD)(E1), 2200J PE-HD(E2)和5000S PE-HD(E3)热机械共混制得E1/E1-TMB、E2/E1-TMB和E3/E2-TMB共混物, 研究了3类共混物的力学性能和脆韧转变。结果表明, E3/E2-TMB共混物的综合力学性能最好; E1/E1-TMB与E2/E1-TMB共混物发生明显的脆韧转变, E3/E2-TMB共混物不发生脆韧转变, 原因在于3类共混物的基体树脂型号不同。

关键词: 高密度聚乙烯; 增韧母料; 力学性能; 脆韧转变

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)11-0042-04

Influence of Matrix Resin on Brittle-Ductile Transition of PE-HD/E-TMB Blends

Fan Weihua^{1,2}, Zhao Yue², Zhang Aijing², Liu Yukun², Chen Jinzhou², Wang Jingwu²

(1. The Nurseing College of Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 2. College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: E1/E1-TMB, E2/E1-TMB and E3/E2-TMB blends were prepared by thermal mechanical blending self-made toughening master batch E1-TMB with 2911 high density polyethylene(PE-HD)(E1) and E1-TMB with 2200J PE-HD(E2), E2-TMB with 5000S PE-HD(E3) respectively. The mechanical properties and brittle-ductile transition of the three types blends were studied. The results show that the general mechanical properties of E3/E2-TMB blends are best. The brittle-ductile transition of E2/E1-TMB and E1/E1-TMB blends occurred obviously, but E3/E2-TMB blends have no obvious brittle-ductile transition, this is because the types of the matrix resin of the three types blends are different.

Keywords: PE-HD; toughening master batch; the mechanical property; the brittle-ductile transition

聚合物增韧改性一直是聚合物材料研究领域的热点,而脆韧转变的研究对聚合物增韧改性具有重要意义。研究表明,影响聚合物脆韧转变的因素有测试温度、增塑剂浓度、分散相材料、形变速率、基体材料等^[1]。

笔者用弹性体增韧母料E1-TMB与2911高密度聚乙烯(PE-HD)(E1)和2200J PE-HD(E2)热机械共混、用E2-TMB与5000S PE-HD(E3)热机械共混,分别制得E1/E1-TMB、E2/E1-TMB和E3/E2-TMB 3类共混物,研究了3类共混物的力学性能和脆韧转变,讨论了不同基体树脂对聚合物共混体系脆韧转变的影响,结果与Wu氏临界基体层厚度理论相一致^[2]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD: 2911型,简称E1,抚顺乙烯化工公司;
PE-HD: 2200J型,E2,中国石油大庆石化公司;
PE-HD: 5000S型,简称E3,北京燕化石油化工

股份有限公司;

乙丙弹性体M: 吉林石化公司;

丁苯弹性体N: 巴陵石油化工有限公司合成橡胶厂;

过氧化苯甲酰(BPO): 化学纯,上海精细化工科技有限公司;

二甲亚砜(DMSO): 化学纯,天津化学试剂一厂;

架桥剂AA: 自制,含羧酸基团的反应性单体;

二甲苯: 分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;

增韧母料(E-TMB): 白色粒状,自制。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: TE-34型,化工部挤出机械研究所;

^{*} 河南省重点科技攻关项目(112102210508)

联系人: 刘玉坤,副教授,主要从事高分子复合材料研究

收稿日期: 2013-08-19

注塑机: HTF80W2 型, 宁波海天股份有限公司;

电子万能试验机: CMT6104 型, 深圳新三思试验设备有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-22 型, 承德市试验机厂。

1.3 试样制备

(1) E-TMB 的制备。

在装有搅拌器、回流冷凝器、温度计的反应器中, 加入一定量的 PE-HD(E1-TMB 为 2200J 型, E2-TMB 为 5000S 型)、弹性体 M 和弹性体 N, 稀释剂二甲苯 1300 mL, 搅拌加热至温度为 125 ~ 127 °C, 恒温加入适量架桥剂 AA 和阻交联剂 DMSO, 使体系分散均匀; 以 0.4 mL/min 的速度滴加二甲苯溶解的 BPO 溶液, 反应达一定时间, 分离、洗涤、烘干, 即得 E1-TMB 和 E2-TMB。E1-TMB 组成为 PE-HD/(M+N) = 56/44, 其中弹性体的质量比 M/N 为 80/20; E2-TMB 组成为 PE-HD/N = 64/36。

(2) 共混物制备。

按一定配比, 将 E-TMB 分别与 E1, E2 和 E3 混合, 在双螺杆挤出机上挤出造粒, 制备出不同类型的共混物 E1/E1-TMB, E2/E1-TMB 和 E3/E2-TMB, 烘干注塑试样。工艺条件: 从加料段到机头口模温度依次为 130, 135, 155, 165, 185, 180 °C; 主螺杆转速为 90 r/min。试样种类: E1/E1-TMB 共混物 8 个, 弹性体的质量分数分别为 6%, 8%, 10%, 12%, 14%, 16%, 18%, 20%; E2/E1-TMB 共混物 6 个, 弹性体的质量分数分别为 3%, 6%, 8%, 10%, 12%, 14%; E3/E2-TMB 共混物 5 个, 弹性体的质量分数分别为 3%, 6%, 8%, 10%, 12%。

1.4 性能测试

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-1980 测试, 测试温度为 17 °C;

拉伸屈服应力按照 GB/T 1042-1992 测试, 拉伸速度为 100 mm/min, 测试温度为 18.5 °C;

弯曲弹性模量按 GB/T 9341-2000 测试, 速度为 2 mm/min, 测试温度为 18.5 °C;

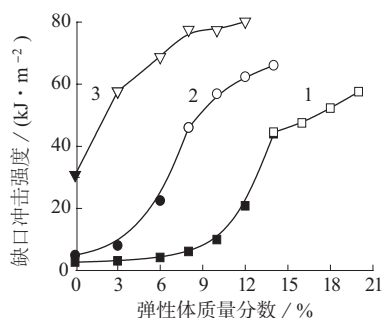
室温下对 E1, E2, E3, E1/E1-TMB(8%)、E2/E1-TMB(8%)、E3/E2-TMB(8%) 6 个冲击断面试样观察断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 3 类共混物的缺口冲击强度对比

图 1 为 PE-HD/E-TMB 共混物悬臂梁缺口冲击

强度与弹性体含量的关系。图中空心表示试样未完全冲断, 所得到的悬臂梁缺口冲击强度并不是真实值, 只能代表韧性的好坏。



1—E1/E1-TMB; 2—E2/E1-TMB; 3—E3/E2-TMB

实心表示已经断裂; 空心表示没有完全冲断

图 1 PE-HD/E-TMB 的悬臂梁缺口冲击强度与弹性体含量的关系

由图 1 可看出, 弹性体含量相同时, 3 体系的悬臂梁缺口冲击强度大小顺序为 E3/E2-TMB > E2/E1-TMB > E1/E1-TMB, 即 E3/E2-TMB 共混物的韧性最好。还可以看出, 3 条曲线表示的共混物的脆韧转变现象有明显的不同。当弹性体质量分数小于 10% 时, E1/E1-TMB 共混物的悬臂梁缺口冲击强度缓慢增大; 弹性体质量分数在 10%~14% 区间内, 悬臂梁缺口冲击强度迅速增大, 当弹性体质量分数从 10% 增至 14% 时, 悬臂梁缺口冲击强度从原料 E1 的 3.61 倍增至 16.0 倍, 大幅度提高; 当弹性体质量分数大于 14% 时, 悬臂梁缺口冲击强度增加幅度又有所减小, 当弹性体质量分数为 15% 时, 悬臂梁缺口冲击强度为原料 E1 的 17.0 倍, 和弹性体质量分数为 14% 时悬臂梁缺口冲击强度的增加倍数差仅为 1.0。可见, 弹性体质量分数为 10%~14% 是 E1/E1-TMB 共混物的脆韧转变区。

另外, 当弹性体质量分数小于 3% 时, E2/E1-TMB 共混物的悬臂梁缺口冲击强度增加趋势比较缓慢; 弹性体质量分数为 3%~10% 时悬臂梁缺口冲击强度增势突变; 弹性体质量分数大于 10% 时, 悬臂梁缺口冲击强度增幅又有所减缓。表明弹性体质量分数为 3%~10% 是 E2/E1-TMB 共混物的脆韧转变区。

E3/E2-TMB 共混物的悬臂梁缺口冲击强度随体系中弹性体质量分数的增加没有明显的突变, 均表现为韧性, 即没有脆韧转变现象。

对于所研究的 3 个系列 PE-HD/E-TMB 共混物, E1/E1-TMB 和 E2/E1-TMB 系列均有明显的脆韧转变现象, 而且后者比前者呈现脆韧转变的弹性

体含量较少,即 E2/E1-TMB 比 E1/E1-TMB 较早发生脆韧转变。而 E3/E2-TMB 系列不存在脆韧转变,均表现为韧性。对于前两个系列共混物,所用 E1-TMB 的原料、配方、制备工艺条件,化学结构、形态结构及性质均相同;成型试样的工艺条件、冲击强度的测试条件也相同,所以,造成它们脆韧转变行为差别的原因在于被增韧的 3 种基体树脂 PE-HD 结构和性质不同。

根据 Wu 提出的临界粒间距 (ID_c) 普适判据,当增韧聚合物中分散相粒间距 (ID) $> ID_c$ 时,增韧体系呈脆性断裂。当 $ID < ID_c$ 时,增韧体系呈韧性断裂。可见,增韧聚合物中增韧剂和增韧剂分散程度相同时,发生脆韧转变时增韧剂的含量取决于 ID_c 的大小,而 ID_c 与基体树脂的本征参数无扰链分子特征比 (C_∞)^[3] 有关。

因 E1 的熔体流动速率 (18.80 g/10 min) 大于 E2 的熔体流动速率 (5.20 g/10 min),所以, E1 的平均分子量比 E2 的小,其链缠结密度也比较小, C_∞ ^[4] 大于 E2 的, ID_c 就小于 E2 的,所以 E1/E1-TMB 中弹性体分散相的 ID 要小于 ID_c ,即发生脆韧转变所需的弹性体含量就比 E2 的多。

E3/E2-TMB 系列之所以无脆韧转变现象,首先因为 E3 的平均分子量大 (熔体流动速率为 1.00 g/10 min),链缠结密度大;其次因为它是乙烯和少量丙烯共聚物,内部形成的球晶尺寸较小^[5],本身的韧性就好。比如 17℃ 时 E3 的悬臂梁缺口冲击强度为 30.44 kJ/m²,不仅比 E1, E2 的 (分别为 2.70 kJ/m², 4.84 kJ/m²) 高得多,而且与已处于脆韧转变区的某些组成的 E2/E1-TMB, E1/E1-TMB 的悬臂梁缺口冲击强度差不多 (见图 1)。也就是说, E3 本身就呈韧性断裂,加入一定量的 E2-TMB 只能使韧性进一步提高,不可能表现出脆韧转变。

2.2 3 类共混物的拉伸强度对比

图 2、图 3 示出了 3 类 PE-HD/E-TMB 共混物的拉伸强度与体系弹性体含量及冲击强度的关系曲线。由图 2 可以看出,随弹性体含量的逐渐增加, E1/E1-TMB 和 E2/E1-TMB 系列共混物的拉伸强度逐渐减小, E3/E2-TMB 系列共混物的拉伸强度基本稳定。弹性体含量相同时,当弹性体含量小于 10% 的情况下,3 个系列共混物的拉伸强度表现为 E2/E1-TMB $>$ E1/E1-TMB $>$ E3/E2-TMB, 当弹性体质量分数大于 11.1% 时,则表现为 E3/E2-TMB $>$ E2/E1-TMB $>$ E1/E1-TMB, 相比之下, E3/E2-

TMB 系列共混物的拉伸强度稳定性最好。

由图 3 可看出,随着缺口冲击强度的逐渐增加, E1/E1-TMB 和 E2/E1-TMB 系列共混物的拉伸强度逐渐减小, E3/E2-TMB 系列共混物的拉伸强度基本稳定。当缺口冲击强度相同时, E2/E1-TMB 系列的拉伸强度总是远大于 E1/E1-TMB 系列的拉伸强度;当缺口冲击强度在 30.44 ~ 59.7 kJ/m² 之间时,共混物的拉伸强度表现为 E2/E1-TMB $>$ E3/E2-TMB $>$ E1/E1-TMB; 缺口冲击强度大于 59.7 kJ/m² 时, E3/E2-TMB 体系的拉伸强度表现最好。

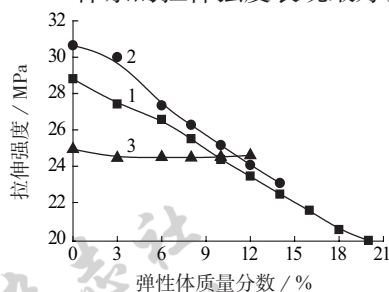


图 2 PE-HD/E-TMB 的拉伸强度与弹性体含量的关系

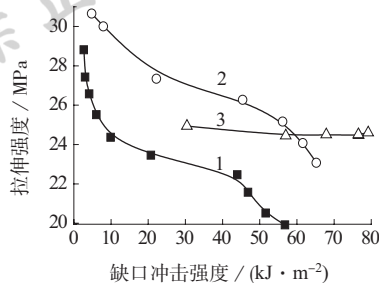


图 3 PE-HD/E-TMB 的拉伸强度与缺口冲击强度的关系

2.3 3 类共混物的弯曲强度对比

图 4、图 5 示出了 3 类 PE-HD/E-TMB 共混物的弯曲强度与弹性体含量以及缺口冲击强度的关系曲线。

由图 4 可以看出,随着弹性体质量分数的逐渐

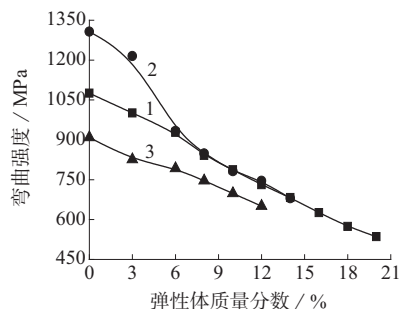


图 4 PE-HD/E-TMB 的弯曲强度与弹性体含量的关系

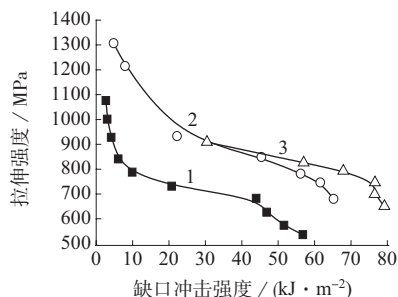


图5 PE-HD/E-TMB 的弯曲强度与缺口冲击强度的关系

增加,3类共混物的弯曲强度均逐渐减小,且当弹性体质量分数小于6%时,E2/E1-TMB下降得幅度最大,而且弹性体含量相同时体系弯曲强度由大到小的顺序为E2/E1-TMB>E1/E1-TMB>E3/E2-TMB;当弹性体质量分数大于6%时,3类共混物弯曲强度下降幅度基本一致,且弹性体含量相同时E2/E1-TMB和E1/E1-TMB系列弯曲强度值基本重合,E3/E2-TMB系列的弯曲强度值最小。整体结果看,E3/E2-TMB系列的弯曲强度值最小,下降幅度也较小。

由图5可看出,随着缺口冲击强度的逐渐增加,3类共混物的弯曲强度均逐渐减小;总体情况看,缺口冲击强度相同时,E2/E1-TMB系列共混物的弯曲强度总是远大于E1/E1-TMB系列共混物的;当冲击强度大于30.44 kJ/m²时,共混物的弯曲强度由大到小的顺序为E3/E2-TMB>E2/E1-TMB>E1/E1-TMB;总体效果看,E3/E2-TMB系列的弯曲强度保持率较好。

2.4 3类共混物的断面形貌对比

为了进一步验证2.1中3类共混物发生脆韧转变的现象,对E1,E2,E3以及弹性体质量分数为8%的E1/E1-TMB,E2/E1-TMB,E3/E2-TMB共混物的6种冲击断面情况进行了观察对比,如表1所示。

由表1看出,E1,E2和E1/E1-TMB冲击断面存在平滑、较平滑、稍发白等现象,均为典型的脆性

表1 PE-HD/E-TMB 共混物的冲击断面情况对比

材料	观察断面情况
E1	平滑、无过渡、不发白
E2	较平滑、尾部稍发白、尾部有过渡区
E3	粗糙、发白、尾部有拔丝和蜂窝
E1/E1-TMB	平滑、尾部发白、尾部两道过渡区
E2/E1-TMB	粗糙、中部舌状突起且发白、尾部拔丝
E3/E2-TMB	几乎未断,无法观察断面

断裂特征;而E3和E2/E1-TMB冲击断面粗糙,发白、蜂窝、拔丝等现象,是典型的韧性断裂;而E3/E2-TMB冲击断面几乎未断,说明了该体系具有很强的韧性。可以明显地判断出6种断面的冲击韧性由好到差的顺序为E3/E2-TMB>E2/E1-TMB>E3>E1/E1-TMB>E2>E1,和2.1中数据显示完全一致。

3 结论

采用自制母料法制得了3类共混物E1/E1-TMB,E2/E1-TMB,E3/E2-TMB。当弹性体含量相同时,共混物的冲击韧性为E3/E2-TMB>E2/E1-TMB>E1/E1-TMB;随弹性体含量的增加,E3/E2-TMB共混物的拉伸强度保留率最高、弯曲强度下降幅度最小。

随弹性体含量的增加,E2/E1-TMB和E1/E1-TMB共混物发生明显的脆韧转变,且E2/E1-TMB比E1/E1-TMB共混物在弹性体含量较少的情况下发生脆韧转变,E3/E2-TMB共混物不发生脆韧转变,均表现为韧性。其根本原因在于3类共混物的基体树脂型号不同。

参考文献

- [1] 刘振宇,熊玉竹,梅文杰,等. 聚合物脆韧转变判据及影响因素研究进展[J]. 塑料科技,2013,41(7):109-114.
Liu Zhenyu, Xiong Yuzhu, Mei Wenjie, et al. Advances in criterion and influence factor for brittle-ductile transition of polymers[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(7): 109-114.
- [2] Wu Souheng. Phase structure and adhesion in polymer blends: a criterion for rubber toughening[J]. Polymer, 1985, 26(12): 1855-1862.
- [3] Wu Souheng. Control of intrinsic brittleness and toughness of polymers and blends by chemical structure[J]. Polymer, 1992, 29(3): 229-247.
- [4] 樊卫华,曹艳霞,刘玉坤,等. 两类PE-HD/E-TMB共混物的脆韧转变及断面形态[J]. 工程塑料应用,2012,40(6):77-80.
Fan Weihua, Cao Yanxia, Liu Yukun, et al. The brittle-ductile transition and impact fracture surface morphology of the two types PE-HD/E-TMB blends[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(6): 77-80.
- [5] 樊卫华,刘玉坤,白娟,等. PE-HD/E-TMB共混物的结晶形态研究[J]. 工程塑料应用,2012,40(7):60-63.
Fan Weihua, Liu Yukun, Bai Juan, et al. Study on crystalline morphology of PE-HD/E-TMB blends[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(7): 60-63.