

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.12.012

工艺配方对 PE-HD/E-TMB 共混物 MFR 的影响^{*}

樊卫华^{1,2}, 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)和 PE-HD 热机械共混制得 PE-HD/E-TMB 共混物,研究了 E-TMB 中弹性体不同配比[乙丙弹性体(M)/丁苯弹性体(N)]、基体树脂和弹性体不同配比(H/E)、不同阻交联剂、阻交联剂二甲亚砜(DMSO)的不同用量,以及 PE-HD/E-TMB 共混物中弹性体含量对共混物熔体流动速率(MFR)的影响。结果表明,PE-HD/E-TMB 共混物的 MFR 随 M/N 中丁苯弹性体比例的增加而减小,随 H/E 中弹性体比例的增加而增大,随共混物中弹性体含量的增加而减小;含 3 种不同阻交联剂的 E-TMB 所得 PE-HD/E-TMB 共混物的 MFR 值差别不大且均低于纯 PE-HD,当 E-TMB 中 DMSO 用量为 0.024 mol 时,PE-HD/E-TMB 共混物的 MFR 值出现极小值为 2.8 g/10 min。

关键词: 增韧母料; PE-HD/E-TMB 共混物; 熔体流动速率

中图分类号: TQ325.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)12-0050-04

Influence of Technological Formulation on the MFR of PE-HD/E-TMB Blends

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

(1. School of Nursing Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

2. College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: High density polyethylene(PE-HD)/E-TMB blends were prepared by thermal mechanical blending with toughening master batch (E-TMB) and 2200J PE-HD. The effects of the different elastomer ratios and the ratios of matrix resin to elastomers of E-TMB, the anti-crosslinker types and the DMSO content of E-TMB, the elastomers content of PE-HD/E-TMB blends on the melt flow rate(MFR) of PE-HD/E-TMB blends were discussed. The results showed that the MFR of PE-HD/E-TMB blends decreased gradually with the content of butadiene-styrene elastomer in elastomers of E-TMB increasing. With elastomers content of E-TMB increasing, the MFR of PE-HD/E-TMB blends increased gradually. The MFR decreased gradually with the elastomers content of the blends increasing. The MFR of PE-HD/E-TMB prepared by different E-TMB with three different kinds of anti-crosslinker had no obvious difference, and they were all smaller than that of pure PE-HD. While the content of DMSO was 0.024 mol, the MFR of PE-HD/E-TMB blends reached the minimum value and it was 2.8 g/10 min.

Keywords: toughening master batch; PE-HD/E-TMB blends; melt flow rate

国内外对高密度聚乙烯(PE-HD)这一通用塑料增韧改性的研究很多,从研究效果看,用弹性体增韧的效果最好^[1-7]。但是,一般的弹性体增韧使 PE-HD 韧性大幅度提高的同时却使刚性显著降低。笔者借鉴郑州大学实验室研究高韧性高刚性增韧聚丙烯(HHPP)的技术原理^[8],从结构方面入手,以 PE-HD 为基体树脂,乙丙弹性体(M)和/或丁苯弹性体(N)为增韧剂,采用聚合桥连接、微相分离等多种特殊技术,通过化学反应研制了一系列增韧 PE-HD 母料(E-TMB),将 E-TMB 与不同型号的 PE-HD 热机械共混,制备出各种韧性大幅度提高的同时并能保持优良刚性、热性能和加工流动性的增

韧 PE-HD (PE-HD/E-TMB) 塑料^[9-12]。

笔者采用自制不同配方的增韧母料(E-TMB)与 2200J PE-HD 热机械共混制得各种配方的 PE-HD/E-TMB 共混物。研究了 E-TMB 中弹性体不同质量配比(M/N)、基体树脂(H)和弹性体(E)不同质量配比、不同阻交联剂、阻交联剂二甲亚砜的不同用量,以及 PE-HD/E-TMB 共混物中不同弹性体含量对共混物熔体流动速率(MFR)的影响,为该种塑料的成型加工工艺设定提供了可靠的

^{*} 河南省重点科技攻关项目(112102210508)

联系人: 刘玉坤,副教授,从事高分子材料方面研究工作

收稿日期: 2012-09-17

理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD: 2200J 型, 中国石油大庆石化公司;

乙丙弹性体(M): 吉林石化公司;

丁苯弹性体(N): 巴陵石油化工有限责任公司合成橡胶厂;

过氧化苯甲酰(BPO): 化学纯, 上海精细化工科技有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 化学纯, 简称阻 1, 天津化学试剂一厂;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAC): 化学纯, 简称阻 2, 天津化学试剂一厂;

二甲亚砜(DMSO): 化学纯, 简称阻 3, 天津化学试剂一厂;

架桥剂 AA: 含羧酸基团的反应性单体, 自制;

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;

MFR 仪: XNR2400 型, 承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 E-TMB 的制备

在装有搅拌器、回流冷凝器、温度计的反应器中, 加入计量的 PE-HD、弹性体、稀释剂二甲苯, 搅拌加热温度升至 125~127℃, 恒温加入架桥剂和阻交联剂, 使之分散均匀。以 0.4 mL/min 的速度滴加二甲苯溶解的引发剂 BPO 溶液, 反应一定时间, 分离、洗涤、烘干, 即得 E-TMB。

1.4 PE-HD 共混物的制备

按一定配比, 将一定组成的 E-TMB 分别与 PE-HD 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 PE-HD/E-TMB, 烘干备用。工艺条件: 从加料段到机头口模温度依次为 130, 135, 155, 165, 185, 180℃; 主螺杆转速为 90 r/min。品种: PE-HD/E-TMB (M/N) 系列: 共混物弹性体质量分数为 6.3%, 阻交联剂为 DMSO, E-TMB 中 H/E 的质量配比为 68/32, E-TMB 中 M/N 的质量配比分别为 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, 0/100; PE-HD/E-TMB (H/E) 系列: 共混物弹性体质量分数为 6.3%, 阻交联剂为 DMSO,

E-TMB 中 M/N 的质量配比为 80/20, E-TMB 中 H/E 的质量配比分别为 68/32, 64/36, 60/40, 56/44, 52/48; PE-HD/E-TMB (阻) 系列: 共混物弹性体质量分数为 6.3%, E-TMB 中 M/N 的质量配比为 80/20, H/E 的质量配比为 68/32, 阻交联剂分别为 DMF (阻 1)、DMAC (阻 2)、DMSO (阻 3), 以及不加阻交联剂的共混物; PE-HD/E-TMB (n) 系列: 共混物弹性体质量分数为 8%, E-TMB 中 M/N 的质量配比为 80/20, H/E 的质量配比为 56/44, 阻交联剂为 DMSO (阻 3), 其用量分别为 0.018, 0.021, 0.024, 0.027, 0.030 mol; PE-HD/E-TMB (T%) 系列: E-TMB 中 M/N 的质量配比为 80/20, H/E 的质量配比为 56/44, 阻交联剂为 DMSO 且用量为 0.024 mol, 共混物中弹性体质量分数分别为 0%, 3%, 6%, 8%, 10%, 12%, 14%。

1.5 性能测试

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试, 测试温度 (190±0.5)℃, 载荷 2160 g。

2 结果与讨论

2.1 母料中弹性体配比对 PE-HD/E-TMB 共混物 MFR 的影响

图 1 示出母料中 H/E 为 68/32, M/N 质量配比对 PE-HD/E-TMB (M/N) 共混物 MFR 的影响。

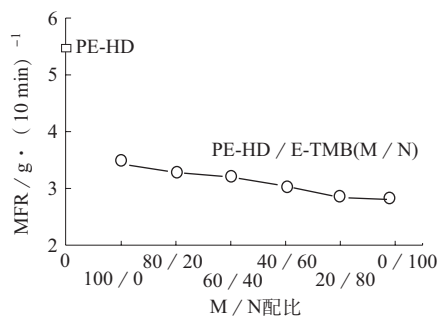


图 1 不同 M/N 配比对共混物的 MFR

由图 1 可以看出, 随着 PE-HD/E-TMB 中丁苯弹性体比例的增加, MFR 逐渐减小。这是因为随着制备 E-TMB 时丁苯弹性体比例的增加, 制得的 E-TMB 中 PE-HD 与弹性体之间、PE-HD 与 PE-HD 之间、弹性体与弹性体大分子之间通过架桥剂形成的接枝共聚物, 以及弹性体和 PE-HD 大分子间通过架桥剂形成的聚合桥链连接的交联聚合物的含量逐渐增加, 所以, 以接枝共聚物、交联聚合物形式存在的 PE-HD 含量也逐渐增加。这表明通过聚合桥链等连接在 PE-HD 的弹性体大分子成分

的含量逐渐增加,制得的弹性体含量相同的 PE-HD/E-TMB 共混物的熔体中流动单元间的相互作用随丁苯弹性体比例的增加而增强,剪切流动时流动单元间的内摩擦阻力增大,熔体的表观黏度增大, MFR 逐渐减小。

2.2 母料中基体树脂与弹性体比对 PE-HD/E-TMB 共混物 MFR 的影响

图 2 示出 H/E 质量比对 PE-HD 共混制得的 PE-HD/E-TMB (H/E) 共混物 MFR 的影响。由图 2 可以看出,共混物中弹性体含量相同时,随 E-TMB 的 H/E 中 E 比例的增加,共混物的 MFR 均逐渐增大。因为随着 E-TMB (H/E) 中弹性体比例的增加, E-TMB (H/E) 中以接枝共聚物和交联聚合物形式存在的 PE-HD 的含量大体上是逐渐减少的^[13],即通过聚合桥链等连接在 PE-HD 的弹性体大分子成分的含量是逐渐减少的,由于制得的 PE-HD/E-TMB (H/E) 共混物中弹性体含量相同,那么,随着所用 E-TMB (H/E) 中弹性体比例的增加, PE-HD/E-TMB (H/E) 共混物中通过聚合桥链等连接在 PE-HD 的弹性体大分子成分的含量亦逐渐减少, PE-HD/E-TMB (H/E) 共混物的熔体中流动单元间的相互作用亦逐渐减小,剪切流动时流动单元间的内摩擦阻力逐渐减小,熔体的表观黏度减小, MFR 逐渐增大。

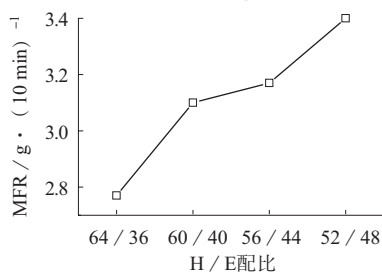


图2 不同 H/E 配比时共混物的 MFR

2.3 母料中阻交联剂类型对 PE-HD/E-TMB 共混物 MFR 的影响

图 3 示出 E-TMB 中阻交联剂类型对 PE-HD/E-TMB 共混物 MFR 的影响。由图 3 可以看出,含有阻交联剂的 PE-HD/E-TMB 共混物熔体的 MFR 均大于不含阻交联剂的 PE-HD/E-TMB 共混物熔体的 MFR。因为不含阻交联剂的 E-TMB 中,架桥剂的表观转化率太高, E-TMB 中以接枝聚合物和交联聚合物形式存在的弹性体、PE-HD 的含量及交联聚合物的含量比含阻交联剂的 E-TMB 高^[13],

即其中 PE-HD 通过聚合桥链等连接的弹性体大分子成分的含量比含阻交联剂的 E-TMB 的高,也意味着用不含阻交联剂的 E-TMB 制得的 PE-HD/E-TMB 中 PE-HD 通过聚合桥链等连接的弹性体大分子成分的含量比较高,熔体中流动单元间的相互作用比较强,剪切流动时流动单元的内摩擦阻力比较大,表观黏度较大, MFR 就较小。

从图 3 还可以看出,分别用含阻交联剂 1,2,3 的 E-TMB 制得的 PE-HD/E-TMB 共混物熔体的 MFR 基本相同。因为含阻交联剂 1,2,3 的 E-TMB 的组成、结构特征无大的差别,故分别用含阻交联剂 1,2,3 的 E-TMB 制得的 PE-HD/E-TMB 共混物的组成、结构特征也不会有大的差别,其熔体的 MFR 基本相同。

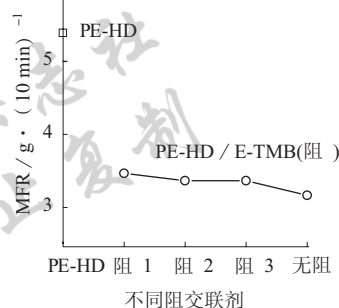


图3 阻交联剂类型对 PE-HD/E-TMB 共混物 MFR 的影响

2.4 母料中阻交联剂用量对 PE-HD/E-TMB 共混物 MFR 的影响

图 4 示出用含不同用量阻交联剂 3 (DMSO) 的 E-TMB 制得的 PE-HD/E-TMB 共混物的 MFR。

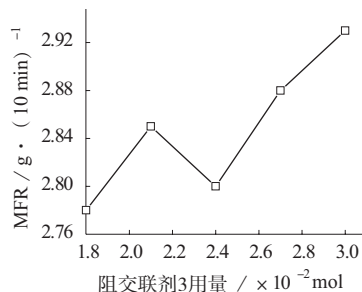


图4 阻交联剂 3 用量对 PE-HD/E-TMB 共混物 MFR 的影响

由图 4 可以看出,除阻交联剂 DMSO 用量为 0.024 mol 的 PE-HD/E-TMB 共混物外,其余 4 个用量的共混物的 MFR 大体上是逐渐增大的,曲线在 DMSO 用量为 0.024 mol 时出现 MFR 的极小值。因为由 0.024 mol DMSO 制得的 E-TMB 中接枝聚合物的含量、以接枝聚合物和交联聚合物形式存在的 PE-HD 的含量、交联聚合物的含量呈现极

大值^[13],即 E-TMB 中 DMSO 用量为 0.024 mol 时,共混物中 PE-HD 通过聚合桥链等连接的弹性体大分子成分的含量呈现极大值,用该种 E-TMB 制得的 PE-HD/E-TMB 中在通过聚合桥链等连接在 PE-HD 的弹性体大分子成分的含量也应是极大值,其熔体中流动单元间的相互作用的强度也可能极大,剪切流动时流动单元的内摩擦阻力及表观黏度极大,宏观上呈现出 MFR 极小。

2.5 弹性体含量对 PE-HD/E-TMB 共混物 MFR 的影响

图 5 示出弹性体含量对 PE-HD/E-TMB 共混物 MFR 的影响。由图 5 可以看出,PE-HD/E-TMB 共混物的 MFR 均小于 PE-HD;还可以看出,PE-HD/E-TMB 的 MFR 随弹性体含量的增加逐渐减小。因为随 PE-HD/E-TMB 共混物中弹性体含量的增加,加入的 E-TMB 量增加,意味着使共混物中大尺寸流动单元的浓度及通过聚合桥链等连接在 PE-HD 的弹性体大分子成分的含量增加,其熔体剪切流动时流动的阻抗增大,熔体的表观黏度增大,表现出 MFR 逐渐减小。

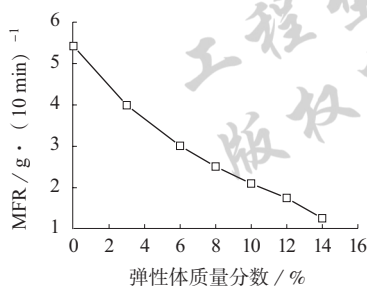


图 5 弹性体含量对 PE-HD/E-TMB 共混物 MFR 的影响

3 结论

(1) PE-HD/E-TMB 共混物的 MFR 随 E-TMB 的 M/N 中丁苯弹性体比例的增加而减小,随 E-TMB 中弹性体比例的增加而增大,随共混物中弹性体含量的增加而减小。

(2) 分别由含 3 种不同阻交联剂的 E-TMB 制得的 PE-HD/E-TMB 共混物的 MFR 值差别不大,而且其值均小于纯 PE-HD;当 E-TMB 中 DMSO 用量为 0.024 mol 时 PE-HD/E-TMB 共混物的 MFR 出现极小值。

参考文献

- [1] Bartczak Z, Argon S, Cohen R. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I High-density polyethylene toughened with rubbers [J]. Polymer, 1999, 40: 2331-2346.
- [2] 陶国良,孙明,任明. HDPE/硫化胶粉共混材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(10): 14-16.
- [3] 李爱英,常杰云,段小兵. HDPE/NBR 共混物的性能和结构研究[J]. 现代塑料加工应用, 2001, 13(4): 5-7.
- [4] 姜肠,胡跃鑫,李海东. 空心玻璃微珠增韧高密度聚乙烯[J]. 中国塑料, 2008, 22(4): 40-42.
- [5] 沙莎,孙树林,曹宇飞,等. 高韧性聚乙烯合金的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(11): 155-157.
- [6] Wu Souheng. Phase Structure and Adhesion in polymer blends: a criterion for rubber toughening [J]. Polym, 1985, 26(12): 1855-1862.
- [7] Liu Z H, Kwok K W, Li R K Y, et al. Effect of coupling agent and morphology on the impact strength of high density polyethylene/CaCO₃ composites [J]. Polym, 2002, 43: 2501-2506.
- [8] Zhang Hongjie, Wang Jingwu, Li Jing, et al. Toughened polypropylene with balanced rigidity [J]. Polym Adv Technol, 2000, 11(7): 334-341.
- [9] 白娟,樊卫华,周俊峰,等. 两类增韧 HDPE 的力学性能及熔体流动性[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(6): 15-18.
- [10] 樊卫华,王万杰,白娟,等. HDPE/E-TMB 共混物和 HDPE/弹性体共混物的脆韧转变和断面形态[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(9): 50-53.
- [11] 樊卫华,白娟,陈金周,等. 母料中弹性体不同配比对 HDPE/E-TMB 共混物热性能及结晶形态的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(4): 176-179.
- [12] 樊卫华,刘玉坤,白娟,等. HDPE/E-TMB 共混物熔体的流变行为研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(12): 39-41.
- [13] 樊卫华. 具有优良刚性的增韧高密度聚乙烯工程塑料的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2006.

德国薄膜巨头科佩集团斥资全球扩能

数月前刚刚经历所有权变更的德国薄膜生产商 Klöckner Pentaplast 科佩集团将斥资 5180 万美元对位于中国、巴西和葡萄牙的工厂进行全球扩能。

科佩集团在我国的首座工厂将在 2013 年春投产。该厂坐落于苏州工业园内,最初将主要生产横向型收缩膜,供应给日益发展的我国包装膜市场。该厂耗资 2950 万美元,投产后将把集团的全球收缩膜产能扩大 6000 t。

科佩集团将在欧洲新增聚酯薄膜生产线。其建在葡萄牙 Santo Tirso 的工厂将在 2013 年冬新增一条挤出生产线。该生产线耗资 720 万美元,年产能 8000 t。

总部位于德国 Montabaur 的科佩集团隶属于 Strategic Value Partners Investor Group 公司。

这家位于美国康涅狄格州 Greenwich 的对冲基金公司在 7 月收购了 KP。其前所有者为美国黑石集团。

(慧聪网)