

高刚性高韧性 PE-HD/E-TMB 共混物的性能

樊卫华

(郑州大学护理学院, 郑州 450052)

王万杰 白 娟 李贵勋 陈金周 王经武

(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)与高密度聚乙烯(PE-HD)热机械共混制得 PE-HD/E-TMB 共混物, 研究了 E-TMB 中基体树脂和丁苯弹性体质量比(H/E)对共混物力学性能、熔体流动速率(MFR)和热稳定性能的影响。结果表明, 当 PE-HD/E-TMB 共混物中丁苯弹性体的质量分数为 6.3% 时, E-TMB 使 PE-HD 在保持优良刚性的同时, 韧性大幅度提高。E-TMB 中 H/E 的不同对共混物力学性能的影响不大; 共混物的 MFR 随 E-TMB 中 H/E 的减小而逐渐增大; 共混物的热分解温度均比纯 PE-HD 高 11.4℃ 以上, 且随 E-TMB 中 H/E 的减小而逐渐增大。

关键词 增韧母料 增韧高密度聚乙烯 力学性能 熔体流动速率 热稳定性

对高密度聚乙烯(PE-HD)进行增韧改性, 将其作为工程塑料使用, 是国内外研究开发新型工程塑料的一个重要方向。从目前的研究情况来看, 弹性体增韧 PE-HD 的增韧效果最好^[1-3], 但一般的弹性体增韧使 PE-HD 韧性大幅度提高的同时, 却显著降低了刚性^[4]。用刚性粒子增韧, 可保持优良的刚性, 但韧性提高的幅度较小^[5-6]。因此, 如何使弹性体增韧 PE-HD 韧性大幅度提高的同时保持优良的刚性, 是亟待解决的重要课题。

笔者在研究高韧性高刚性增韧聚丙烯的基础上^[7], 研制出一系列韧性大幅度提高且兼具优良刚性、热性能和加工流动性的增韧 PE-HD^[8-11]。

笔者采用自制增韧母料 E-TMB 与 PE-HD 热机械共混制得 PE-HD/E-TMB 共混物, 研究了 E-TMB 中基体树脂和丁苯弹性体的质量比(H/E)对 PE-HD/E-TMB 共混物力学性能、熔体流动速率(MFR)和热稳定性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD: 5000S 型, 北京燕化石油化工股份有限公司;

丁苯弹性体: 巴陵石油化工有限公司合成橡胶厂;

架桥剂: 含羧酸盐基团的反应性单体, 自制;

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;

E-TMB: 白色粒状, 自制。

1.2 仪器、设备

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;

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: XJU222 型, 承德市试验机厂;

热重分析(TG)仪: 209 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 PE-HD/E-TMB 共混物的制备

(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, 加入计量的 PE-HD、丁苯弹性体、稀释剂二甲苯, 搅拌加热, 当温度升至 125~127℃, 恒温加入架桥剂和阻交联剂 DMSO, 使之分散均匀。以一定速度滴加引发剂 BPO, 反应一定时间, 分离、洗涤、烘干, 即得 E-TMB。

(2) PE-HD/E-TMB 共混物的制备

按一定配比, 将不同的 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 PE-HD/E-TMB 共混物, 烘干, 利用注塑机制备试样。其中挤出工艺条件为: 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。

1.4 性能测试

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试, 测试条件: 190℃, 2.16 kg;

拉伸屈服应力按 GB/T 1042-1992 测试, 拉伸

速度为 100 mm /min,测试温度为 25℃;

弯曲弹性模量按 GB /T 9341 -2000 测试,速度为 2 mm /min,测试温度为 25℃;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843 -1996 测试,测试温度为 25℃;

热稳定性:取试样 4.3mg, N₂ 气氛,升温速率 10℃/min,当温度升至 550℃,然后以 10℃/min 的降温速率降至室温。根据所得的 TG 曲线得到试样的热分解起始温度(T_{d0}) 和终止温度(T_{df}),由 DTG 曲线的峰顶温度求出最大失重速率温度(T_{dp})。

2 结果与讨论

2.1 PE-HD/E-TMB 共混物的力学性能

表 1 列出 PE-HD 及 PE-HD/E-TMB 共混物的力学性能。由表 1 可以看出,当 PE-HD/E-TMB 共混物中弹性体质量分数为 6.3% 时,不同 PE-HD/ E-TMB 共混物的韧性比 PE-HD 均有大幅度的提高,提高幅度达到 2 倍以上,而且拉伸屈服应力和弯曲弹性模量的保留率分别在 94.3% 和 81.5% 以上。由表 1 还可以看出,当 E-TMB 中 H/E 分别为 68/32、64/36、60/40、56/44、52/48 时,共混物的力学性能差别不大。其原因为:首先,E-TMB 中的 PE-HD 为连续相、结晶细化,弹性体 E 为分散相,有一定程度的交联,与 PE-HD 间有化学键连接,呈包容相当数量 PE-HD 的胞状(香肠状)形态结构特征^[11]。具有这种结构特征的 E-TMB 能使 PE-HD 的冲击强度大幅度提高;其次,制备 E-TMB 时采用了“聚合桥连接、动态硫化、微相分离”技术原理,使得 E-TMB 结构组成中含有未反应的弹性体和 PE-HD、与架桥剂等生成接枝共聚物弹性体和 PE-HD、通过聚合桥链等生成交联聚合物弹性体和 PE-HD 等,而在 PE-HD/E-TMB 共混物中,影响其综合力学性能的结构因素有弹性体分散相粒子中包容的 PE-HD 的量、弹性体分散相粒子的数目及 PE-HD 与弹性体之间的相互作用的强弱等。通过分级提取对 E-TMB 的化学成分进行分析得知,E-TMB 中以接枝共聚物、交联聚合物形式存在的弹性体的质量分数为 9.99%~12.85%,以接枝共聚物、交联聚合物形式存在的 PE-HD 的质量分数为 4.09%~11.36%,其中接枝共聚物的含量仅为 1.74%~2.34%,交联聚合物的含量为 27.12%~32.46%^[12],也就是说,E-TMB 中 H/E 的变化导致的未参加反应的弹性体和 PE-HD 以及二者所形成的接枝物和交联物的含量变化不大,因此对共混物综合力学性能的影响差别也不大。

常规推理,制备 E-TMB 时用的是较活泼的丁苯弹性体,随着 E-TMB 中 H/E 的减小,即随着丁苯弹性体含量的增加,与其发生接枝和交联的弹性体的量应该增加,但经分级提取,发现弹性体的转化率大体呈逐渐减小的趋势^[12]。导致这种结果的原因可能有三点:第一,PE-HD 是一种共聚物,可能使形成大分子自由基和接枝的大分子自由基的反应活性较高,与弹性体的竞争力增强;第二,PE-HD 的分子量大,反应体系的粘度大,使自由基发生笼蔽效应较强,降低了大分子自由基与架桥剂反应的几率;第三,丁苯弹性体形成大分子自由基和接枝大分子自由基的反应活性较大,速度快,随着弹性体含量的增加,反应体系可能会较早的发生相分离,较多的弹性体富集于分散相,降低了弹性体形成大分子自由基和接枝大分子自由基反应的几率。

表 1 PE-HD 及 PE-HD/E-TMB 的力学性能

材料	冲击强度 / kJ · m ⁻²	拉伸屈服 应力 /MPa	弯曲弹性 模量 /MPa
PE-HD	34.47	22.96	794.3
PE-HD/E-TMB (H/E 为 68/32)	72.17	22.39	643.1
PE-HD/E-TMB (H/E 为 64/36)	72.45	22.06	654.2
PE-HD/E-TMB (H/E 为 60/40)	71.37	21.98	651.6
PE-HD/E-TMB (H/E 为 56/44)	69.91	21.72	648.8
PE-HD/E-TMB (H/E 为 52/48)	69.27	21.64	647.7

2.2 PE-HD/E-TMB 共混物熔体的 MFR

图 1 为 PE-HD/E-TMB 共混物的 MFR。由图 1 可以看出,不同 PE-HD/E-TMB 共混物的 MFR 均比 PE-HD 的明显减小,这是因为 E-TMB 是以 PE-HD 为基体树脂通过化学反应制备的,与被增韧 PE-HD 之间有很好的相容性,在 PE-HD/E-TMB 共混物的熔体中,不仅有大尺寸弹性体分散相粒子流动单元,而且这些流动单元与连续相间有化学键连接,具有较强的化学作用,剪切流动时内摩擦阻力相当大;另外,弹性体分散相具有胞状结构,弹性模量较大,流动时的弹性效应较小,这些因素导致表观黏度比 PE-HD 有大幅度的提高,所以 MFR 明显减小。由图 1 还可以看出,随着 E-TMB 中 H/E 的减小,PE-HD/E-TMB 共混物熔体的 MFR 稍有增大。这是因为在制备 E-TMB 的过程中,由于架桥剂和引发剂的加入,部分 PE-HD 和弹性体通过化学反应生成接枝和交联大分子,且随着 E-TMB 中 H/E 的减小,PE-

HD/E-TMB 共混物中接枝和交联物的质量分数分别为 34.25%、31.67%、28.86%、31.35%、34.42%^[12]。由于 PE-HD/E-TMB 共混物中弹性体质量分数均为 6.30%，可根据配方计算出共混物中以接枝共聚物和交联聚合物形式存在的 PE-HD 和弹性体的质量分数分别为 7.57%、6.26%、5.16%、5.12%、4.87%，即通过聚合桥链等连接的 PE-HD 和弹性体大分子成分的含量是逐渐减少的。那么，随着所用的 E-TMB 中 H/E 的减小，共混物熔体中流动单元间的相互作用逐渐减小，剪切流动时流动单元间的内摩擦阻力逐渐减小，故熔体的表观黏度减小，MFR 逐渐增大。

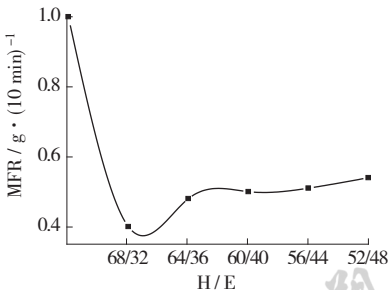


图1 PE-HD/E-TMB 共混物的 MFR

2.3 PE-HD/E-TMB(H/E) 共混物的热稳定性

表2 列出不同 PE-HD/E-TMB 的 TG 数据。

表2 PE-HD 及 PE-HD/E-TMB(H/E) 的 TG 数据

材料	$T_{d0}/^{\circ}\text{C}$	$T_{dp}/^{\circ}\text{C}$
PE-HD	439.3	467.4
PE-HD/E-TMB(H/E 为 68/32)	450.7	473.5
PE-HD/E-TMB(H/E 为 64/36)	451.9	474.3
PE-HD/E-TMB(H/E 为 60/40)	452.0	475.3
PE-HD/E-TMB(H/E 为 56/44)	452.6	475.8
PE-HD/E-TMB(H/E 为 52/48)	452.9	476.1

注： T_{d0} 为 TG 曲线上用双切线法求得的外推热分解起始温度， T_{dp} 为最大失重速率时的 DTG 峰值温度。

由表 2 可以看出，不同 PE-HD/E-TMB 共混物的热分解起始温度 T_{d0} 和最大失重速率时的峰值温度 T_{dp} 均比 PE-HD 有不同程度的提高， T_{d0} 提高的最大幅度为 13.6℃；随着 E-TMB 中 H/E 的减小， T_{d0} 、 T_{dp} 提高的幅度增大。表明 E-TMB 能显著提高增韧 PE-HD 的热稳定性，且随着 E-TMB 中 H/E 的减小^[12]，PE-HD/E-TMB 共混物的热稳定性增强。

3 结论

(1) PE-HD/E-TMB 共混物中丁苯弹性体的质量分数为 6.3% 时，E-TMB 使 PE-HD 在保持优良的刚性同时，韧性大幅度提高。5 个不同 H/E 的 E-TMB 均能使 PE-HD 的韧性提高 2 倍以上，而且拉伸屈服应力和弯曲弹性模量保留率分别在 94.3% 和 81.5% 以上，H/E 的不同对力学性能的影响不大。

(2) PE-HD/E-TMB 共混物的 MFR 随 H/E 的减小而逐渐增大。

(3) PE-HD/E-TMB 共混物的热分解温度均比 PE-HD 提高 11.4℃ 以上，且随 H/E 的减小而逐渐增大。

参考文献

[1] Bartczak Z, Argon S, Cohen R. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: 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] 王经武. 塑料改性技术. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[5] 傅强, 沈九四, 王贵恒. 碳酸钙刚性粒子增韧 HDPE 的影响因素[J]. 高分子材料科学与工程, 1992(1): 108-112.

[6] 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.

[7] Zhang Hongjie, Wang Jingwu, Li Jing. Toughened polypropylene with balanced rigidity(III): Compositions and mechanical properties[J]. Applied Polymer Science, 2001, 79(1): 1345-1350.

[8] 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.

[9] 樊卫华, 白娟, 王经武, 等. E-TMB 中弹性体含量对 HDPE/E-TMB 共混物性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(2): 17-19.

[10] 樊卫华, 王万杰, 曹艳霞, 等. HDPE/E-TMB 共混物和 HDPE/弹性体共混物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] 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.

[12] 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.

PROPERTIES OF PE-HD/E-TMB BLENDS WITH HIGH TOUGHNESS AND EXCELLENT RIGIDITY

Fan Weihua

(The Nursing College of Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Wang Wanjie, Bai Juan, Li Guixun, Chen Jinzhou, Wang Jingwu

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

ABSTRACT PE-HD/E-TMB blends was prepared using self-made toughening master batch E-TMB and PE-HD by means of thermal mechanical blending, and the effects of the ratio of matrix resin to elastomer(H/E) in E-TMB on the mechanical properties, MFR and the thermal stability of PE-HD/E-TMB were investigated. The results showed that when the elastomer content of PE-HD/E-TMB was 6.3%, the E-TMB made the toughness of PE-HD/E-TMB much higher than that of the pure PE-HD while the rigidity of PE-HD/E-TMB was also kept excellent. The influence of different H/E value on the mechanical properties of PE-HD/E-TMB was little. The MFR of the blends increased with the decrease of H/E value. The temperature of the thermal degradation of PE-HD/E-TMB was improved above 11.4℃ than that of pure PE-HD, and increased with the decrease of H/E value.

KEYWORDS toughening master batch, toughening high density polyethylene, mechanical property, melt flow rate, thermal stability

塑料改性技术与塑机行业的关系

从字面上理解,双螺杆挤出机的制造是属于机械制造业,而塑料改性技术是属于高分子材料的研究范畴,但两者是密不可分的,就好比计算机领域中的硬件和软件,硬件性能的好坏固然十分重要,但好的软件可以弥补硬件性能的不足,塑料改性领域也是这样。就拿碳酸钙填充母粒来说,在技术相同的条件下,好的双螺杆挤出机设备用来生产填充母粒,其母粒的产量和分散性当然就好些,但从配方和螺杆组合的角度着手,好的配方和工艺在单螺杆挤出机上也能生产出性能较好的填充母粒来,而好的螺杆组合可以使一台普通的直径为 60 的双螺杆挤出机的 24 h 的碳酸钙母粒的产量达到 7 t 左右。

改性厂选择设备时应考虑以下设备技术参数:

塑料改性技术能刺激双螺杆塑机行业的技术改造和完善。纵观双螺杆挤出机的发展史是和塑料改性技术分不开的,每个塑料产品需要不同的塑料改性技术对设备即双螺杆挤出机的要求也稍有差异,有的物料强调在挤出过程中的剪切分散,有的则强调它的在螺杆中的停留时间、耐磨性和耐腐蚀性等,塑料改性技术的不断提高和完善,在提高塑料改性料质量的同时,对双螺杆挤出机性能的要求不断提高,也推动了双螺杆塑机行业的技术更新和发展,迫使他们提高自己的制造水平来适应这种要求。

塑料改性技术和双螺杆产业相结合,可以提高销售收入。国内双螺杆挤出机在销售过程中,一般一台设备的价格主要是由螺杆的直径和其他的配置来决定的,而很少有厂家将塑料的改性技术和机械设备一起捆绑销售的,也就是大家所说的交钥匙工程,即作为一个项目工程来做,即使有,也只是将技术作为一种附带的条件来白送给人家,很少有在双螺杆挤出机的销售中将技术也作为一种商品来有价销售。原因是多方面的,譬如说实际上本身并不具备先进的塑料改性技术,没有专门的人员来做技术等等。而在国外的公司,则出现软件的价格比机械设备的价格还高的例子,如国内某著名石化公司,从日本某公司引进一条生产装置,在谈判中,机械设备日本公司以很低廉的价格成交,而在装置建成后,每一项的软件技术则高达数十万美金,国内公司也只好忍痛买了。

从国内当前的塑料改性市场情况看,塑料改性的生产厂

家主要是以中、小型为主,他们对塑料技术了解较少,或自己没有技术的开发能力,而有的只是想投资这个行业,但没有技术支持,导致投资具有一定的盲目性,有的临时从各种渠道购买技术。如果我们根据市场的需求,将设备和技术捆绑在一起进行销售,一定会深受塑料改性厂家的欢迎,同时也能增加销售收入,提高双螺杆设备制造厂家的产品竞争力。

塑料改性技术能与塑料生产厂建立伙伴关系,有利于销售市场的巩固和开发。知识经济的意识在市场中逐渐得到认同,塑料厂家也在不断地更新自己的生产技术,不断地推出新的塑料产品,开发新的塑料市场。而新产品的开发成功,往往意味着产量的增加,生产厂家就会扩大再生产,就会添置新的双螺杆挤出机。如果在挤出机的销售过程中,不断的通过塑料改性技术为纽带与塑料厂家保持良好的关系和沟通,塑料厂在购买新设备时,将首先考虑到平时关系融洽的双螺杆制造商,这一点对市场的占有率好处甚多。(振)

巴斯夫扩建上海工程塑料改性工厂

巴斯夫在沪宣布,计划扩建其浦东基地的工程塑料改性工厂,项目全部建成后的年产量将增加 6.5 万 t,实现总产量翻番。

据悉,巴斯夫现有的浦东工程塑料改性工厂于 2007 年投产,主要生产聚酰胺和聚对苯二甲酸丁二醇酯工程塑料,产能为 4.5 万 t。按照计划,新增产能 3.9 万 t 的一期工程于 2013 年完工,新增产能 2.6 万 t 的二期工程则将于 2015 年建成。届时,巴斯夫在亚洲的工程塑料产品年产量将突破 20 万 t。

巴斯夫亚太区工程塑料部集团高级副总裁欧达富说,近年来,我们已为中国客户,尤其是汽车和电子/电气行业的客户,成功地开发出众多新应用。此次扩建再次表明了我們致力于成为客户工程塑料首选供应商的决心。”

作为汽车轻量化的重要替代材料之一,工程塑料已经被业界广泛采用,如汽车座椅骨架、油底壳模块、传感器、进气歧管、气门室罩盖、接线盒、连接器以及高度集成的激光直接成型电子器件等。据欧达富介绍,新能源车要有效减轻重量更离不开工程塑料的帮忙,就动力电池的铝合金外壳而言,如采用工程塑料替代能减重 40% 左右,而新型工程塑料具有的耐高温、阻燃性等方面的性能,又能充分满足新能源车的特殊需求。(互联网)