

刚性增韧高密度聚乙烯母料的形态结构和熔体流动速率

樊卫华

(郑州大学护理学院, 郑州 450052)

李贵勋 白娟 李智慧 陈金周 王经武

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要 用透射电镜和熔体流动速率(MFR)仪研究了刚性增韧高密度聚乙烯(HDPE)母料(E-TMB)的形态结构和MFR。结果表明,E-TMB的形态结构为:HDPE为连续相,弹性体为分散相,分散相呈包容相当数量HDPE的胞状(香肠状)结构;其熔体具有一定的流动性,MFR随乙丙弹性体与丁苯弹性体配比、基体树脂与弹性体配比的逐渐减小而减小;阻交联剂的加入使MFR增大,MFR在阻交联剂二甲苯亚砷用量为0.024 mol时最小。

关键词 高密度聚乙烯 增韧母料 形态结构 熔体流动速率

增韧母料法增韧高密度聚乙烯(HDPE)旨在充分发挥弹性体有效增韧HDPE功能的同时,探索如何使弹性体增韧HDPE的刚性尽可能少降低,以制备出具有优良刚性的增韧HDPE工程塑料。

一般的弹性体增韧HDPE,由于存在结构方面的原因,在韧性大幅度提高的同时,刚性会显著降低^[1]。笔者运用特殊的化学反应和技术原理,以HDPE为基体树脂,乙丙弹性体、丁苯弹性体为增韧剂,加入架桥剂等,研制出一系列具有所设计结构特征的增韧母料(E-TMB),将E-TMB与HDPE热机械共混,制备出了多种类型的韧性大幅度提高且又能保持较高刚性的增韧HDPE(HDPE/E-TMB)^[2-4]。

笔者用透射电镜(TEM)和熔体流动速率(MFR)仪研究了E-TMB的形态结构和MFR,为解释本工作的创新点找到了可靠的理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

HDPE: 2200 J, MFR为5.42 g/(10 min),大庆石化公司;

弹性体 M: 乙丙弹性体,吉林石化公司;

弹性体 N: 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;

阻交联剂: 化学纯,天津化学试剂一厂;

稀释剂: 工业一级品,市售;

苯: 分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;

甲醇: 分析纯,天津化学试剂一厂;

二甲苯: 分析纯,天津市天大化学试剂厂;

甘油: 分析纯,上海化学试剂有限公司。

1.2 设备、仪器

TEM: H-600型,日本Hitach公司;

MFR仪: XNR-400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HDPE、弹性体M和弹性体N、稀释剂,搅拌加热。升至一定温度后,恒温下加入架桥剂和阻交联剂,使之分散均匀。以一定速度加入引发剂BPO,反应一定时间,分离、洗涤、烘干,即得E-TMB。

1.4 E-TMB的表征

将E-TMB热压片,用0.1%的钼酸处理,然后用超薄切片机切片,用TEM观察形态结构并拍照。

MFR按GB/T 3682-2000测试,测试条件: 温度为(190 ± 0.5) °C,载荷分别为5、10、20 kg。

2 结果与讨论

2.1 E-TMB的形态结构

图1示出E-TMB的TEM照片,其中基体树脂HDPE与弹性体质量比(以下简称为H:E)为68:32、弹性体M与弹性体N的质量比(以下简称为M:N)为80:20。

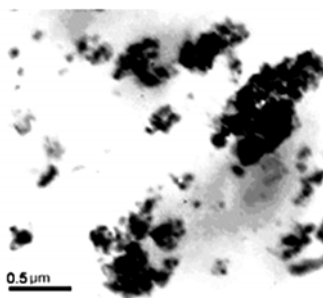


图1 E-TMB(H:E为68:32,M:N为80:20)的TEM照片

从图1可以看出,在E-TMB中HDPE为连续相,弹性体为分散相,且分散相中包含一定量的HDPE,呈胞状(香肠状)结构。此形态结构的形成机理是:反应体系中发生多种反应,随反应的进行,反应体系中逐渐产生带有架桥剂支链的HDPE、弹性体接枝共聚物,HDPE与HDPE之间、HDPE与弹性体之间、弹性体与弹性体大分子之间通过由架桥剂形成的聚合桥链连接的接枝共聚物,弹性体、HDPE大分子通过架桥剂形成的聚合桥链连接的交联聚合物等,由于弹性体发生接枝、交联等反应的活性大,弹性体的内聚能较快速地增大;当这种内聚能增大到一定程度时,要使体系稳定,势必发生相分离,按照能量效应诱发相分离的一般规律,弹性体成为分散相。反应体系中的多种接枝共聚物和交联聚合物使HDPE与弹性体之间有强的相互作用和化学键连接,这种组分间有化学键连接的相分离称为微相分离。发生相分离时,一定数量的HDPE被“拉”入到弹性体分散相中。为了有低的界面能,由架桥剂形成的接枝共聚大分子、由化学键将HDPE和弹性体大分子连接在一起的共聚大分子应处于界面区,为了进一步降低能量状态,被“拉入”到分散相中的HDPE必定被分割包围形成尺寸较小的小聚集体,这样就形成了胞状(香肠状)结构。同样道理,弹性体分散相也会因熵效应和能量效应形成较小尺寸的相畴^[5]。这种结构与通过简单热机械共混制备的共混聚合物由流动包埋机理形成的包埋结构^[6]有本质的区别。

2.2 E-TMB的熔体流动性

(1) M:N对E-TMB的MFR的影响

固定H:E为68:32,M:N对E-TMB的MFR的影响如图2所示。

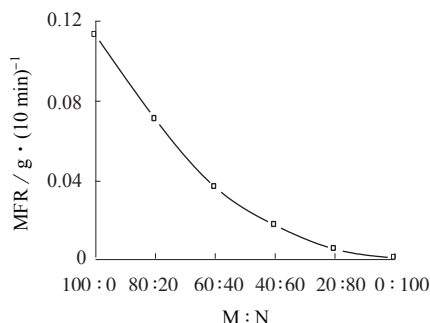


图2 M:N对E-TMB的MFR的影响

从图2可以看出,随M:N的减小,E-TMB的MFR逐渐减小。从E-TMB的结构来看,E-TMB熔体呈单相连续形态结构特征,HDPE为连续相,一

定程度交联的弹性体为分散相,分散相中还包含一定量的HDPE。E-TMB熔体剪切流动时,不仅有大小不同、所处环境不同的链段这一类流动单元,还有弹性体分散相这一类大体积的流动单元,而且流动单元间内摩擦阻力比较大^[7]。随M:N的减小,E-TMB中接枝共聚物、交联聚合物的含量增加,通过化学键将弹性体大分子与HDPE大分子连接的程度增大,E-TMB熔体中大体积的流动单元增多,剪切流动时流动单元间内摩擦阻力增大,对流动的阻抗增大,表现为MFR减小。

(2) H:E对E-TMB的MFR的影响

固定M:N为80:20,H:E对E-TMB的MFR的影响如图3所示。

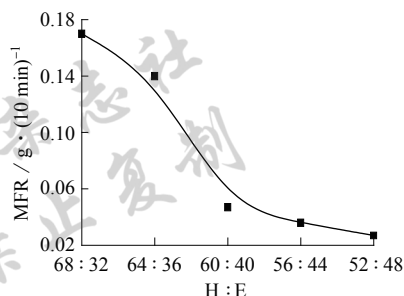


图3 H:E对E-TMB的MFR的影响

从图3可以看出,H:E由68:32变化到60:40时,E-TMB的MFR迅速减小,当H:E继续减小时,E-TMB的MFR减小趋势平缓。这种规律与E-TMB的组成、结构变化的规律一致。由分级提取实验得知^[8],H:E由68:32变化到60:40时,架桥剂的表观转化率及E-TMB中交联聚合物的含量增大的比较快,而E-TMB中转化了的HDPE的含量减小的幅度小,E-TMB熔体中大体积的流动单元的数目迅速增多,流动单元间的摩擦阻力可能变化不大,这两类影响熔体流变行为因素的综合作用,使流动的阻抗迅速增大,导致E-TMB的MFR迅速减小。弹性体所占的比例继续增加时,架桥剂的表观转化率及E-TMB中交联聚合物的含量增大的趋势变缓,而E-TMB中转化了的HDPE的含量减小的幅度增大,大体积的流动单元数目的继续增加使流动的阻抗增大,而HDPE通过化学键与弹性体大分子连接起来的组分的减少使流动的阻抗减小,其综合作用虽然还是使流动的阻抗增大,但增大的幅度变小,表现为E-TMB的MFR减小趋势平缓。

(3) 阻交联剂种类对E-TMB的MFR的影响

固定H:E为68:32,M:N为80:20,考察阻交联剂种类对E-TMB的MFR的影响,结果见图4。

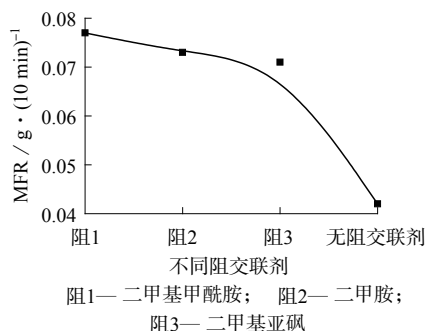


图4 阻交联剂种类对E-TMB的MFR的影响

从图4可以看出,不加阻交联剂的E-TMB的MFR比加阻交联剂的E-TMB的小。由分级提取实验得知^[8],不加阻交联剂制备E-TMB时,架桥剂的表现转化率及E-TMB中转化了的弹性体的含量、转化了的HDPE的含量、交联聚合物的含量都比较高,E-TMB熔体中体积大的流动单元数比较多,剪切流动时流动单元的内摩擦阻力比较大,流动的阻抗比较大,表现为MFR小。

与加不同阻交联剂的E-TMB的MFR相比,加阻交联剂二甲基亚砷制得的E-TMB的MFR稍小。可能是因为加阻交联剂二甲基亚砷制得的E-TMB中转化了的HDPE的含量大,HDPE通过化学键与弹性体大分子连接起来的组分多,E-TMB熔体剪切流动时流动单元的内摩擦阻力比较大,表现为MFR稍小。

(4) 阻交联剂二甲基亚砷用量对E-TMB的MFR的影响

阻交联剂二甲基亚砷用量对E-TMB的MFR的影响如图5所示。由图5可知,在阻交联剂二甲

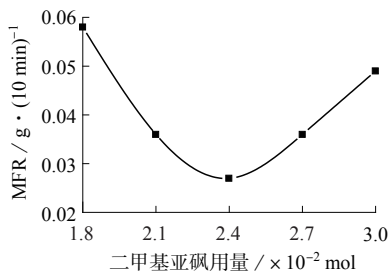


图5 阻交联剂二甲基亚砷用量对E-TMB的MFR的影响

基亚砷用量为0.024 mol时,MFR出现极小值。这与阻交联剂二甲基亚砷用量为0.024 mol时制得的E-TMB的组成、结构特征是吻合的。同样由分级提取实验得知^[8],阻交联剂二甲基亚砷用量为0.024 mol时,HDPE的转化率、E-TMB中转化了的HDPE的含量、接枝共聚物的含量及交联聚合物的含量都呈现极大值,表明有利于在E-TMB中形成HDPE与弹性体大分子间的化学键连接,有利于两者间相互作用的增强。这样,E-TMB熔体剪切流动时体积大的流动单元数最多,流动单元间内摩擦阻力最大,流动的阻抗最大,表现为MFR最小。

3 结论

(1) 研制的增韧母料(E-TMB)具有HDPE为连续相、弹性体为分散相、分散相呈包容相当数量HDPE的胞状(香肠状)结构。

(2) E-TMB熔体具有一定的流动性,MFR随弹性体M与N的配比、基体树脂与弹性体的配比(H/E)的逐渐减小而减小;阻交联剂的加入使其MFR增大,在阻交联剂二甲基亚砷用量为0.024 mol时,MFR的值最小。

参考文献

- [1] 白娟,樊卫华,周俊峰,等.两类增韧HDPE的力学性能及熔体流动速率[J].工程塑料应用,2005,33(6):15-18.
- [2] 樊卫华,王万杰,曹艳霞,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,2009,22(9):50-53.
- [3] 樊卫华,白娟,王经武,等.E-TMB中弹性体含量HDPE/E-TMB共混物性能的影响[J].工程塑料应用,2006,34(2):17-19.
- [4] 樊卫华,李贵勋,白娟,等.弹性体对HDPE/E-TMB共混物性能的影响[J].塑料工业,2007,35(3):54-56,63.
- [5] 吴大诚,江名.高分子合金的物理化学[M].成都:四川教育出版社,1998.
- [6] 吴培熙,张留成.聚合物共混改性[M].北京:中国轻工业出版社,1996.
- [7] 王经武.塑料改性技术[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [8] 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.

THE MORPHOLOGY AND THE MLET FLOW RATE OF THE RIGID TOUGHENED HDPE MASTER BATCH

Fan Weihua

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

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

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

ABSTRACT Using transmission electron microscope and the melt flow rate instrument, the morphology and the melt flow rate

(MFR) of the toughening master batch (E-TMB) of toughened HDPE with excellent rigidity were studied. The results showed that E-TMB's morphology was cellular structure (sausage structure), in which HDPE was continuous phase, elastomer was dispersed phase, the dispersed phase contained considerable HDPE. The melt of toughening master batch had some fluidity. The MFR was gradually reduced with the decrease of elastomer ratio (M/N) and matrix resin and elastomer ratio. It was increase as adding anti-crosslinker into it, and the MFR of the toughening master batch with 0.024 mol anti-crosslinker dimethyl sulfoxide was the smallest.

KEYWORDS HDPE, toughening master batch, morphology, melt flow rate

会通材料集团成功举办超临界发泡加工技术报告会

为加强材料产业技术交流,促进超临界流体-聚合物发泡加工技术产业的发展,提升创新能力与技术产业化能力,2010年7月25日,会通材料集团邀请加拿大国家工程院院士、多伦多大学机械与工业工程系教授、加拿大先进聚合物加工技术领域首席科学家 Chul B. Park 教授在会通材料集团多媒体会议室召开“超临界流体-聚合物发泡加工技术的理论及应用”学术报告会。

本次学术报告会邀请了安徽省科技厅、合肥市科技局、合肥市经委技术装备处相关领导,绿色阻燃产学研联盟、中国塑料加工工业协会、中国塑料加工工业协会技术协作委员会、轻工业塑料加工应用研究所、中科院化学所、北京塑料研究所、北京化工研究院、北京化工大学、中科院宁波材料所等产业相关研究机构、协会的专家学者,《工程塑料应用》杂志社、《中国塑料》杂志社、《塑料》杂志社、《国外塑料》杂志社等专业媒体人士,广州帕卡汽车零部件有限公司、广州樱泰汽车饰件有限公司、上海联升投资集团、精诚时代集团、南京法宁格节能科技有限公司、鑫顺机械等企业人士参加。

Park 教授综述了浸渍发泡技术及其向连续挤出技术的发展,阐述了连续挤出发泡的科学原理,并重点介绍了连续挤出发泡线的设计、溶液构成、泡孔成核控制、泡孔成长控制等技术知识,并指出连续挤出发泡 PP 有着广阔的市场前景。

在大会上,会通材料集团总裁筱璘先生致辞,对政府领导、专家学者、媒体朋友及企业界的朋友热烈欢迎,并概括介绍了会通材料集团的基本情况。

会通材料集团自 2008 年进入塑料材料领域,在过去的两年多时间里,通过自主开发与对外技术合作,已经发展成为一家专业从事高性能改性材料、超临界 CO₂ 聚合物发泡材料的研发、生产和销售的科技型企业。目前公司在超临界 CO₂ PP、PS 发泡材料领域拥有世界先进的核心技术和自主知识产权,在宁波、北京、合肥、顺德建有研发基地,在合肥和顺德建有两大生产基地。目前公司开发的产品主要应用于家电、汽车、电子、包装等领域。

随着国家战略新兴产业相关规划的出台和政策的落实,包括绿色加工过程、节能降耗、绿色环保的新材料在内的战略新兴产业将迎来重大的历史发展机遇。会通材料集团将会牢牢把握这一难得的机会,致力于完善超临界流体聚合物发泡的平台技术,用 3~5 年的时间将会通材料集团打造成为超临界流体聚合物发泡加工领域的领军企业。为此集团将继续加大在发泡材料方面的投入,继续坚持自主研发与引

进吸收相结合的技术发展战略,不断推进相关技术的完善和进步,继续加大力度引进和培养在发泡材料这一领域的专业人才。会通材料集团的目标是到“十二五”末,实现产值超 50 亿元。

此次学术报告会体现了会通材料集团致力于绿色加工过程、轻量化绿色材料的开发和应用,不断创新、持续发展,努力实现为人类创造绿色价值的企业使命。(垣)

锦湖日丽推出摩托车灯反射碗专用 PBT/PET 材料

摩托车灯反射碗传统使用的材料以金属、团状模塑料 (BMC) 和聚碳酸酯 (PC) 为主,但在成本、轻量化、可回收、良品率和耐热方面,传统材料均不能达到良好的平衡。以 PC 为例,其具备韧性高、密度低的优点,但其流动性差,不适合薄壁和尺寸较大的制品,且其耐热温度仅为 130~140℃。随着 GB 4785-2007 标准的实施,一些能效高、发热量大的新型灯泡的使用,使得灯内温度超过 150℃,大大限制了 PC 的使用,然而更换耐热 PC 又会造成成本的大幅上升。

上海锦湖日丽塑料有限公司创新推出了适合摩托车灯反射碗使用的 PBT/PET 材料——SUNNY HEB4051M。该材料具备高耐热性能(耐热温度在 190~200℃)、高尺寸稳定性、极佳的加工性能、优良的表面光洁度和材料韧性,适合各种设计的摩托车灯反射碗,极大地提高了车灯的设计自由度,并在各方面达到了良好的平衡。SUNNY HEB4051M 以其优良的平衡性能,已成功应用于新大洲-本田、五羊-本田、豪爵及铃木等多个品牌的摩托车上。(工程塑料网)

国内最大汽车专用改性塑料项目落户哈尔滨市

投资 14.4 亿元、年产 20 万 t 的塑料改性新材料项目,近日正式落户哈尔滨市哈南工业新城,这是目前国内投资最大的汽车专用改性塑料项目。据介绍,该项目由哈尔滨晟通工程塑料有限公司投资建设,其产品主要为环保型高端改性 PP、改性 ABS、塑料合金、改性尼龙与特种工程塑料五大类产品、200 余个品种。产品主要应用于汽车外饰件、内饰件、功能件及大型油田、矿山机械、船舶动力、高速列车、航空航天等工业领域的塑料零部件,可为一汽集团、一汽大众、哈飞集团、大庆油田等大型企业集团提供原料供应。该项目建设占地 20 万 m²,建筑面积近 18 万 m²,引进国际先进全自动改性塑料生产线 50 套,研发及检测设备 100 余台套。据了解,该项目 2013 年全部达产后,拥有自主知识产权的高品质汽车专用改性塑料市场占有率将达到 10% 以上,可实现年销售收入 35 亿元,年创利税 7 亿元,其产品可以实现替代进口。

(工程塑料网)