

两类增韧 HDPE 的力学性能及熔体流动性

白娟 樊卫华 周俊峰 宫瑾 王经武

(郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450052)

摘要 以高密度聚乙烯(HDPE)为基体树脂、(乙烯/丙烯)共聚物和丁苯橡胶为增韧剂制得增韧母料(E-TMB)。分别采用将 E-TMB 与 HDPE 热机械共混和将(乙烯/丙烯)共聚物、丁苯橡胶与 HDPE 简单共混的方法制备了 HDPE/E-TMB 及 HDPE/弹性体两类增韧 HDPE。结果表明,HDPE/E-TMB 的悬臂梁缺口冲击强度的提高幅度、拉伸屈服应力保持率均显著优于 HDPE/弹性体,二者的弯曲弹性模量保持率基本相同;HDPE/E-TMB 的熔体流动速率比 HDPE/弹性体的小,但仍适宜于注射成型和挤出成型。

关键词 增韧 高密度聚乙烯 (乙烯/丙烯)共聚物 丁苯橡胶 母料 力学性能 熔体流动速率

为了提高高密度聚乙烯(HDPE)的应用价值,扩大其应用领域,尤其要将这一大品种通用塑料作为工程塑料使用,国内外对 HDPE 的增韧改性做了大量的研究工作,其中用弹性体增韧的效果最好^[1~4]。但是,一般的弹性体增韧 HDPE 在其韧性大幅度提高的同时,其刚性却显著降低。究其结构方面的原因主要有三个:其一,HDPE 是一类非极性结晶性聚合物,与弹性体的相容性差,界面结合力小,易发生界面脱粘;其二,弹性体作为分散相,未适度交联,在外力作用下易发生分子间滑脱而产生“空化”;其三要想增韧效果明显,必须加大弹性体的含量,致使增韧 HDPE 中低刚性成分太多。

为了使 HDPE 在韧性大幅度提高的同时尽可能保持其刚性,笔者以 HDPE 为基体树脂,(乙烯/丙烯)共聚物和丁苯橡胶为增韧剂,通过化学反应制备出增韧母料(简记为 E-TMB)。分别采用将 E-TMB 与 HDPE 热机械共混和将(乙烯/丙烯)共聚物、丁苯橡胶与 HDPE 简单共混的方法制备了 HDPE/E-TMB 及 HDPE/弹性体两类增韧 HDPE,并研究了它们的力学性能和熔体流动性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

HDPE: 2200J, 中国石油大庆石化公司;

HDPE: 5000S, 北京燕化石油化工股份有限公司;

(乙烯/丙烯)共聚物: 吉林石化公司;

丁苯橡胶: 巴陵石油化工有限公司合成橡胶厂;

弹性体 1、2、3: 成分为(乙烯/丙烯)共聚物和丁苯橡胶,两者的质量比分别为 100/0、80/20、0/100,自制;

E-TMB: 白色粒状,以 HDPE、(乙烯/丙烯)共聚物和丁苯橡胶为主要原料制得,三者的质量比分别为 68/32/0、68/25.6/6.4、68/0/32(记为 E-TMB1、E-TMB2、E-TMB3),自制。

1.2 设备与仪器

双螺杆挤出机: TE-34 型,化工部挤压机械研究所;

透射电子显微镜(TEM): H-600 型,日本日立公司;

注塑机: HTF80_{w2} 型,宁波海天股份有限公司;

电子式万能试验机: CMT6104 型,深圳新三思试验设备有限公司;

万能制样机: HY-W 型,承德市试验机厂;

悬臂梁冲击试验机: XJU-22 型,承德市试验机厂;

熔体流动速率(MFR)仪: XNR-400 型,承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) 增韧母料法制备增韧 HDPE

将 HDPE、E-TMB 按一定配比混合,在双螺杆挤出机上挤出造粒,从加料段至机头的温度依次为 130、135、155、165、185、180℃;主螺杆转速为 90 r/min。

(2) 简单共混法制备增韧 HDPE

将 HDPE、(乙烯/丙烯)共聚物、丁苯橡胶按一定配比混合,在双螺杆挤出机上挤出造粒,其工艺条件与增韧母料法制备增韧 HDPE 的一样。

1.4 性能测试

拉伸屈服应力按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸

速率为 100 mm/min;

弯曲弹性模量按 GB/T 9341 - 2000 测试, 试验速率为 2 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试;

MFR 按 GB/T 3682 - 2000 测试, 温度为(190 ± 0.5) ℃, 载荷 21.6 kN。

2 结果与讨论

2.1 两类增韧 HDPE 的力学性能

表 1 列出用弹性体和 E-TMB 分别增韧 2200J HDPE 和 5000S HDPE 的性能。由表 1 可知, 增韧母料法增韧 HDPE 的韧性提高幅度比简单共混法增韧 HDPE 的大, 前者的拉伸屈服应力保持率也比后者的高, 表明增韧母料法增韧效果更佳。

表 1 弹性体和 E-TMB 增韧 2200J HDPE 和 5000S HDPE 的性能

项 目	质量分数 6.29% 的 增韧剂	HDPE	
		2200J	5000S
MFR / g · (10 min) ⁻¹	无	5.42	0.94
	弹性体 1	5.20	0.93
	弹性体 2	5.16	0.88
	弹性体 3		0.89
	E-TMB1	3.60	0.78
	E-TMB2	3.40	0.68
	E-TMB3		0.58
悬臂梁缺口冲击 强度 / kJ · m ⁻²	无	4.81	42.00
	弹性体 1	11.20(2.33)	65.20(1.55)
	弹性体 2	8.47(1.76)	62.21(1.48)
	弹性体 3		54.80(1.30)
	E-TMB1	21.90(4.55)	67.41(1.61)
	E-TMB2	19.30(4.01)	65.60(1.56)
	E-TMB3		63.71(1.52)
拉 伸 屈 服 应 力 / MPa	无	30.80	24.50
	弹性体 1	25.71(0.83)	21.90(0.89)
	弹性体 2	25.22(0.82)	22.01(0.90)
	弹性体 3		22.51(0.92)
	E-TMB1	26.73(0.87)	23.01(0.94)
	E-TMB2	27.82(0.90)	23.60(0.96)
	E-TMB3		23.82(0.97)
弯 曲 弹 性 模 量 / GPa	无	1.29	0.88
	弹性体 1	0.97(0.75)	0.70(0.80)
	弹性体 2	0.95(0.74)	0.71(0.81)
	弹性体 3		0.78(0.89)
	E-TMB1	0.93(0.72)	0.70(0.80)
	E-TMB2	0.99(0.77)	0.76(0.86)
	E-TMB3		0.79(0.90)

注: 括号中的数字是 HDPE 相应性能的倍数。

增韧母料法增韧 HDPE 之所以具有优良的综合力学性能, 其原因在于由 E-TMB 引入到增韧 HDPE 中的弹性体为分散相, 粒径细小, 且与连续相 HDPE 之间有化学键连接, 交联适度, 包容了相当数量的连

续相 HDPE, 呈胞状(香肠状) 结构, 见图 1。正是由于具有这些结构特征, 使得 HDPE/E-TMB2 在受到外力作用时能有效地传递力场作用, 一方面, 弹性体可以发生大的粘弹性形变, 且不产生界面脱粘和有害的空化现象, 能够大量吸收外力场作的功; 另一方面, 大量弹性体颗粒的存在所产生的应力集中效应, 使 HDPE 剪切屈服形变占的比例大, 吸收能量的能力远比银纹化的强, 即使引发了银纹, 弹性体也能有效地终止银纹和使银纹支化^[5]。HDPE/E-TMB2 的这些结构特征及其在外力场作用下的行为都是简单共混法增韧 HDPE 所不具有的。因此, 增韧母料法增韧 HDPE 的增韧效果明显优于简单共混法制得的增韧 HDPE。

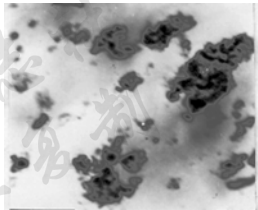


图 1 HDPE/E-TMB2 的 TEM 照片

E-TMB 增韧 2200J HDPE 时的悬臂梁缺口冲击强度比增韧 5000S HDPE 时提高的倍数多, 其原因在于, 2200J HDPE 是一种均聚物, 平均分子量较小, 链缠结密度也较小, 结晶度及晶粒尺寸都较大^[6], 其形变机理主要是银纹化, 对抗裂纹(银纹) 扩展的能力较小, 因而悬臂梁缺口冲击强度较低; 而 5000S HDPE 是乙烯与少量丙烯的共聚物, 平均分子量又很大, 结晶度和晶体尺寸较小, 链缠结密度较大^[7], 其形变机理主要是剪切屈服形变, 因而其悬臂梁缺口冲击强度较高。加入 E-TMB 增韧后, 5000S HDPE 的悬臂梁缺口冲击强度绝对值增幅比 2200J HDPE 的还大, 但是与较大的基数相比提高倍数就较少。

在保持刚性方面, 两类增韧 HDPE 的弯曲弹性模量保持率均较低, 且大体相同。在拉伸屈服应力保持率方面, 两类增韧 HDPE 都较高, 其中 HDPE/E-TMB 的拉伸屈服应力保持率高于 HDPE/弹性体。笔者认为主要原因在于测试弯曲弹性模量和拉伸屈服应力时试样的形变机理不同。弯曲弹性模量反映的是低负荷短时间受力、小形变条件下高分子材料的应力 - 应变行为, 主要是一些比链段小的运动单元重排运动难易及晶体发生微小变形难易的表现。对于这两类增韧 HDPE 的弯曲弹性模量来讲, 其值

受相界面结合力的影响很小,主要取决于弹性体分散相、基体树脂中非晶区及晶区对抗外力引起变形的能力。由于弹性体含量少,基体树脂的结晶度还相当高,可以用并联模型来描述增韧 HDPE 的弯曲弹性模量,其值 E_t 可表示为:

$$E_t = E_e \Phi_e + E_a \Phi_a + E_c \Phi_c \quad (1)$$

式中: E_e ——弹性体的弯曲弹性模量;

E_a ——基体树脂中非晶区的弯曲弹性模量;

E_c ——基体树脂中晶区的弯曲弹性模量;

Φ_e ——弹性体的体积分数;

Φ_a ——基体树脂中非晶区的体积分数;

Φ_c ——基体树脂中晶区的体积分数。

为简化起见,将 $E_a \Phi_a + E_c \Phi_c$ 近似用基体树脂的弯曲弹性模量 E_r 和体积分数 Φ_r 代替,增韧 HDPE 的弯曲弹性模量 E_t 则可表示为:

$$E_t = E_e \Phi_e + E_r \Phi_r \quad (2)$$

对于 HDPE/弹性体,虽然 Φ_e 不大,但因 E_e 远比 E_r 小,使 E_t 降低较多;而对于 HDPE/E-TMB,虽然 E-TMB 分散相呈胞状结构,弯曲弹性模量比(乙烯/丙烯)共聚物或丁苯橡胶的大,但因体积分数变大而使 E_t 的降幅与前者差不多。拉伸屈服应力反映的是相当大的外力作用、发生屈服大形变条件下高分子材料的应力-应变行为。对于这两类增韧 HDPE 的拉伸屈服应力来讲,其值大小不仅取决于弹性体中和基体树脂的非晶中链段重排运动的难易、相界面是否容易脱粘,而且还取决于基体树脂中球晶变形、球晶碎裂难易,碎裂后一些微晶沿外力方向滑移、转动的难易,以及一些微小晶体熔融、链段沿外力方向重排运动取向后再结晶的难易。由于弹性体含量少,基体树脂的结晶度还相当高,通过晶体间连接链的联结,晶区构成类似于三维空间网状结构,所以拉伸屈服应力主要取决于基体树脂中晶区一系列结构变化的难易。由于弹性体分散相的影响较小,因而拉伸屈服应力保持率较高。两类增韧 HDPE 相比,HDPE/弹性体中弹性体分散相的应力集中效应较大,使晶区发生一系列结构变化所需的“名义”应力会有所减小,同时弹性体中链段重排运动也比较容易,相界面也易脱粘,因而弹性体分散相的影响相对较大,表现为拉伸屈服应力降幅稍大。HDPE/E-TMB 中弹性体分散相呈胞状结构,使其弹性模量比纯弹性体的高,引起的应力集中效应就较小,分散相中链段重排运动也较难,相界面不易脱粘,所以其拉伸屈服应力降幅比 HDPE/弹性体的小,保持率较

高^[5,6]。

2.2 两类增韧 HDPE 的熔体流动性

从表 1 给出的 MFR 值可以看出,无论是增韧 2200J HDPE 还是增韧 5000S HDPE,无论是用单一的(乙烯/丙烯)共聚物或丁苯橡胶增韧还是并用(乙烯/丙烯)共聚物与丁苯橡胶增韧,HDPE/弹性体的 MFR 值与原料 HDPE 都很接近,降低得很少,而 HDPE/E-TMB 的 MFR 比 HDPE 则降幅较大。共混改性塑料的熔体流动性是熔体结构特征的敏锐反映。HDPE/弹性体的熔体因 HDPE 与弹性体的相容性不好,当加入 6.29% 的流动性较差的弹性体[在与增韧 HDPE 相同条件下测试,(乙烯/丙烯)共聚物和丁苯橡胶的 MFR 分别为 0.44 g/10 min 和 0.25 g/10 min] 时,则以小聚集体的形式分散于 HDPE 连续相中,在测试 MFR 条件下剪切流动时,弹性体小聚集体的可能作为一个个大尺寸的流动单元参与流动,会使 HDPE/弹性体的 MFR 减小;另一方面,弹性体的分子量较大,分子链柔顺性好,剪切流动时弹性体小聚集体的易产生弹性形变,又会使 HDPE/弹性体的 MFR 增大,这两种相反的影响以前者稍占优势,所以总体上 MFR 稍有降低。而 HDPE/E-TMB 因具有 2.1 中所述的结构特征,熔体中弹性体分散相尺寸虽小,但数目较多,与基体树脂间相互作用较强,不仅有较多的大尺寸流动单元,而且剪切流动时流动单元间的内摩擦阻力也较大,表观粘度增大, MFR 减小;另一方面,分散相的胞状结构使流动时的弹性效应所占比例也较小,所以总体上其 MFR 比纯 HDPE 有大幅度降低^[5]。然而还具有适宜于注射成型和挤出成型的熔体流动性。

3 结论

E-TMB 增韧 2200J HDPE、5000S HDPE 不仅增韧效果显著优于简单共混法,而且拉伸屈服应力保持率也高于简单共混法。

2200J HDPE/弹性体、5000S HDPE/弹性体的 MFR 与纯 HDPE 的相近,仅稍有降低;而 2200J HDPE/E-TMB 和 5000S HDPE/E-TMB 的 MFR 降幅较大,但仍具有适宜于注射成型和挤出成型的熔体流动性。

参考文献

- 1 Bartzak Z, Argon A S, Cohen R E. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I High-density polyethylene toughened with rubbers. *Polymer*, 1999, 40: 2331
- 2 李爱英,常杰云,段小兵. HDPE/NBR 共混物的性能和结构研究. *现代塑料加工应用*, 2001, 13(4): 5

- 3 陶国良, 孙明, 任明. HDPE/硫化胶粉共混材料的研究. 工程塑料应用, 2001, 29(10): 14
- 4 丁运生, 张志诚. γ 射线辐照法制备的聚醋酸乙烯酯/蒙脱土纳米复合材料与高密度聚乙烯共混物的研究. 辐射研究与辐射工艺学报, 2004, 22(4): 193

- 5 王经武. 塑料改性技术. 北京: 化学工业出版社, 2004. 235, 290
- 6 杨桂英, 李敬泽, 马懿, 等. HDPE 2100J 结构-性能-加工关系的研究. 合成树脂及塑料, 2000, 17(4): 17
- 7 景政红, 郑梅梅, 丁艳芬. HDPE 5000S 结构与性能研究. 石化技术, 1998, 5(3): 142

MECHANICAL PROPERTIES AND MELT-FLOWABILITY OF TWO KINDS OF TOUGHENED HDPE

Bai Juan, Fan Weihua, Zhou Junfeng, Gong Jin, Wang Jingwu

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

ABSTRACT Two kinds of toughened high density polyethylene (HDPE) were prepared. One HDPE/E-TMB was made through thermal mechanical blending HDPE with E toughening master batch (E-TMB) synthesized from HDPE as matrix resin, ethylene/propylene copolymer (M) and butadiene-styrene rubber (N) as toughening agents. Another HDPE/elastomer was produced by simply blending HDPE with M and N. The results showed that the notched Izod impact strength and conservation rate of tensile yield stress of HDPE/E-TMB were markedly superior to those of HDPE/elastomer, while the conservation rate of elastic modulus in bending of HDPE/E-TMB and HDPE/elastomer was nearly the same. The melt flow rate (MFR) of HDPE/E-TMB was lower than that of HDPE/elastomer, but it was still in the range of MFR fitting for injection and extrusion molding.

KEYWORDS toughening, high density polyethylene, ethylene/propylene copolymer, butadiene-styrene rubber, masterbatch, mechanical property, melt flow rate

塑料热性能测试新国标实施

由大庆石化公司研究院编制完成的 3 项最新塑料热性能测试的国家标准, 日前正式由国家标准出版社出版, 并由国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会在全国发布实施。这标志着我国塑料产品的测试方法将使用统一的国家标准。

这 3 项国家标准分别是《塑料——差示扫描量热法 (DSC) 第 1 部分: 通则》GB/T 19466.1-2004、《塑料——差示扫描量热法 (DSC) 第 2 部分: 玻璃化转变温度的测定》GB/T 19466.2-2004 和《塑料——差示扫描量热法 (DSC) 第 3 部分: 熔融和结晶温度及热焓的测定》GB/T 19466.3-2004。这 3 项国家标准的发布实施, 不仅可以为塑料产品质量控制和鉴定提供重要依据, 而且也可为其产品加工和改性研制提供技术参数, 还将为我国制定其它相关的 DSC 标准打下良好的基础, 缩小了我国 DSC 分析方法标准与国外先进水平的差距, 尤其重要的是填补了我国在该项目中的空白, 更好地提高了塑料产品质量和技术水平, 对促进对外贸易和交流具有十分重要的意义。

(爱仙)

塑料配件业直扑武汉汽车业

武汉汽车产业高速发展, 带动了汽车塑料配件产业。据武汉经济技术开发区的税收资料显示, 2005 年一季度该区汽车产业入库税收就达 3.2 亿元, 同比净增 1.58 亿元, 增幅达 98.37%。随着东风标致、东风本田等项目的投产, 汽车产量日益攀升, 来自国内及国外的汽车配件项目来势迅猛, 几乎令武汉开发区应接不暇。江苏的江阴模塑集团、美国的李尔、德国的拜耳、新加坡的佳通等国内外 16 个汽车零部件企业进入武汉经济技术开发区, 在建的项目多达几十个。这些都为汽车配件产业的快速增长创造了条件。

根据国际公认的测算数值, 汽车整车每产生 1 美元的产值, 就会带动零部件行业 0.4 美元的产值。按这一比例测算, 到 2007 年东风汽车公司的销售收入将达到 800 亿元, 会带给汽车配件业 320 亿元的销售收入。加之东风本田进入湖北, 以及浙江中誉武汉汽车产业园的设立等, 整个湖北汽车配件市场份额将达 400 亿元以上。其中, 汽车保险杠、防爆膜、轮胎、安全气囊、密封件、涂料等车用化学品将占据汽车配件产业的重要份额。

(爱氏)

美研制成功 PPS 电子电气配混料

美国雪佛龙-菲利浦斯化工公司近日推出用于数码摄像机和电子游戏机等日用消费品的聚苯硫醚 (PPS) 热塑性工程塑料, 新牌号为 Ryton R-4-260。这种 PPS 为 40% 玻纤增强配混料, 是在 Ryton R-4 牌号基础上开发的, 微闪弧比老牌号减少 50%, 拉伸强度大于 175 MPa, 弯曲强度为 238 MPa。该材料应用于硬盘驱动器的连接件, 具有部件要求的力学强度、韧性和良好的焊缝线一体性。

该公司认为这种 PPS 能与其它耐高温热塑性工程塑料和热固性塑料配混料相竞争, 而且可以有高达 25% 的回收率, 成本竞争优势明显。

(李伟)

环氧树脂泡沫保温材料性能优异

北京中建建筑科学院最近研制成功一种环氧树脂泡沫保温材料。该材料具有保温性强、吸水性小、无毒、耐热及防火性好等优点, 并兼有吸声及阻尼效果, 在建筑、交通、工业等领域有广阔的应用前景。

该材料基体为双酚 A 型环氧树脂, 固化剂为聚酰胺与脂肪酸改性多元胺, 发泡材料采用铝粉和 NaOH 溶液, 稀释剂采用 95% 乙醇 (工业纯), 阻燃剂为海洋化工研究院生产的无毒性阻燃剂。

(刘伟)