

E-TMB 中弹性体含量对 HDPE/E-TMB 共混物性能的影响

樊卫华 白 娟 王经武 陈金周

(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(苯乙烯/丁二烯) 共聚物为增韧剂研制出 5 种弹性体含量不同的聚乙烯增韧母料(E-TMB) , 将 E-TMB 与 HDPE 热机械共混制得弹性体总含量均为 6.3% 的 5 种 HDPE/E-TMB 共混物, 研究了 E-TMB 中弹性体含量对共混物力学性能和热性能的影响。结果表明, 当 E-TMB 中弹性体含量为 44% 时, 共混物的综合力学性能最好, 悬臂梁缺口冲击强度是 HDPE 的 5.65 倍, 拉伸屈服强度和弯曲弹性模量保留率分别为 90.8% 和 73.7%; 共混物的熔点和热分解温度随 E-TMB 中弹性体含量的增加而升高, 结晶温度随 E-TMB 中弹性体含量的增加而降低。

关键词 高密度聚乙烯 增韧母料 弹性体 共混物 力学性能 热性能

国内外对高密度聚乙烯(HDPE) 的增韧改性研究主要分为弹性体增韧、刚性粒子增韧、弹性体和刚性粒子并用增韧, 其中用弹性体增韧的增韧效果最好^[1~4]。郑州大学已在以弹性体为增韧剂的母料法增韧改性聚丙烯和聚对苯二甲酸乙二酯方面取得了较好的效果^[5,6], 近几年又研制出一系列聚乙烯增韧母料(E-TMB) ^[7], 这些 E-TMB 是以 HDPE 为基体树脂, (乙烯/丙烯) 共聚物(E/P) 和(苯乙烯/丁二烯) 共聚物(S/B) 为增韧剂, 采用多种特殊的技术通过化学反应而制得。将 E-TMB 与 HDPE 共混可使共混物的韧性大幅度提高并具有优良的刚性。

笔者制备了 E/P 与 S/B 配比为 80/20, 这两种弹性体总含量分别为 32%、36%、40%、44%、48% 的 E-TMB, 并将它们分别与 HDPE 热机械共混, 通过调节 HDPE 与 E-TMB 的配比, 制得弹性体总含量均为 6.3% 的 5 种 HDPE/E-TMB 共混物, 研究了其力学性能和热性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

HDPE: 2200J, 熔体流动速率为 5.42 g/10 min, 大庆石化公司;

E/P: 吉林石化公司;

S/B: 岳阳石化公司;

反应性单体: 羧酸盐类, 自制;

过氧化苯甲酰(BPO): 化学纯, 北京化工厂。

1.2 设备及仪器

双螺杆挤出机: TE-34 型, 化工部挤出机械研究所;

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;

差示扫描量热(DSC) 仪: 204 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 试样制备

(1) E-TMB

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、E/P、S/B 和稀释剂, 边搅拌边加热, 升至一定温度后, 在恒温下加入反应性单体, 分散均匀。以一定速度加入 BPO, 恒温反应一定时间, 沉析、过滤、洗涤、烘干后得白色颗粒状 E-TMB。

(2) HDPE/E-TMB 共混物

按一定配比将 HDPE、E-TMB 充分混合均匀, 用双螺杆挤出机在机筒温度(从加料段到机头) 150、155、160、165、180、180℃ 和主螺杆转速 90 r/min 的条件下挤出造粒, 烘干后用注塑机注塑成试样。

1.4 性能测试

拉伸屈服强度按 GB/T 1040-1992 测试, 环境温度 18℃, 拉伸速率 100 mm/min;

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

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试, 环境温度 19℃;

DSC 分析升温速率 10℃/min, 空气气氛, 先从 25℃ 升至 165℃ 后, 以 10℃/min 的速率降至 25℃ (室温), 再由 25℃ 升至 165℃, 根据结晶和二次熔

融曲线得出所需数据。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

表 1 列出 HDPE 及不同 HDPE/E-TMB 共混物的力学性能。

表 1 HDPE 及不同 HDPE/E-TMB 共混物的力学性能			
材 料	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	拉伸屈服强度 /MPa	弯曲弹性模量 /MPa
HDPE	4.98	30.14	1 352.6
HDPE/E-TMB (32%)	19.94	27.61	1 012.1
HDPE/E-TMB (36%)	25.68	27.43	999.7
HDPE/E-TMB (40%)	21.92	27.48	1 006.5
HDPE/E-TMB (44%)	28.12	27.36	996.3
HDPE/E-TMB (48%)	25.12	27.34	1 000.9

注: 括号内为 E-TMB 中弹性体含量。

由表 1 可以看出, 尽管 HDPE/E-TMB 共混物中弹性体总含量较小(仅为 6.3%), 但这类共混物的悬臂梁缺口冲击强度均比 HDPE 有较大提高, 为 HDPE 的 4.00 ~5.65 倍; 刚性保留率也较大, 拉伸屈服强度保留率均在 90.7% 以上, 弯曲弹性模量保留率均在 73.7% 以上。当 E-TMB 中弹性体含量为 44% 时, 悬臂梁缺口冲击强度最大, 是 HDPE 的 5.65 倍, 拉伸屈服强度和弯曲弹性模量保留率分别为 HDPE 的 90.8% 和 73.7%。这是由于 E-TMB 具有特殊的结构^[7]: 弹性体为分散相, 尺寸细小, 与连续相 HDPE 之间有化学键连接; 弹性体适度交联; 分散相中包容了相当数量的连续相成分, 呈胞状(香肠状)结构。正是由于具有这些结构特征, 使 HDPE/E-TMB 共混物受到外力作用时, 相间能有效地传递力场, 弹性体可以发生大的粘弹性形变, 而且不产生界面脱粘和有害的空化现象而吸收大量的外力场能量; 其胞状结构使得弹性体的质量分数小, 体积分数大, 粒子间距较小, HDPE 不仅多呈薄梁状结构, 而且由于应力集中效应力场的叠加, 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; 另外, 即使引发了银纹, 也能有效地终止银纹和使银纹支化^[8]。因此这些结构特征能使 HDPE/E-TMB 共混物的韧性大幅度提高, 刚性保留率较大, 其中 E-TMB 中弹性体含量为 44% 时共混物综合力学性能最好。

2.2 热性能

表 2 为 HDPE 及不同 HDPE/E-TMB 共混物的热性能数据比较。

由表 2 可以看出, HDPE/E-TMB 共混物的熔点和热分解温度均随 E-TMB 中弹性体含量的增加而

表 2 HDPE 及不同 HDPE/E-TMB 共混物的热性能数据 ℃

材料	T_m	ΔT_m	T_c	ΔT_c	T_d
HDPE	132.9	16.0	113.9	11.3	465.5
HDPE/E-TMB (32%)	132.4	15.7	115.6	11.9	472.6
HDPE/E-TMB (36%)	133.4	16.4	115.4	12.3	475.3
HDPE/E-TMB (40%)	134.0	16.2	114.8	11.9	476.1
HDPE/E-TMB (44%)	134.8	17.5	113.6	13.2	476.7
HDPE/E-TMB (48%)	135.0	17.6	113.6	10.9	476.7

注: T_m 为熔点; ΔT_m 为熔程; T_c 为结晶温度; ΔT_c 为结晶起始温度 - 结晶终止温度; T_d 为热分解温度。

升高, 结晶温度随 E-TMB 中弹性体含量的增加而降低。由表 2 还可以看出, HDPE/E-TMB 共混物的熔点除 E-TMB 中弹性体含量为 32% 时低于 HDPE 外, 其余均高于 HDPE。这是由于 HDPE/E-TMB 共混物的热性能受两方面的因素影响: (1) HDPE/E-TMB 共混物中的弹性体、接枝物等对 HDPE 的结晶有异相成核作用, 这有利于结晶温度的提高, 使 HDPE 的熔点升高。(2) 弹性体分子的热运动对 HDPE 分子有较强烈的作用, 这种作用使 HDPE 分子间作用力减弱, 而且降低了 HDPE 分子链原有的规整度, 从而使 HDPE 分子结晶结构不完善, 晶格容易被破坏, 从而使熔点降低; 另外弹性体的交联结构使微晶尺寸变小, 熔点降低; 共混物中接枝、交联物的存在使熔体粘度增大, 极大地阻碍了 HDPE 分子的迁移运动, 使结晶变得困难并部分形成了微晶, 结晶度降低也会使熔点降低。当 E-TMB 中弹性体含量为 32% 时, 后一种作用占主导地位, 所以熔点低于 HDPE。当 E-TMB 中弹性体含量为 36% ~48% 时, 前一种作用占主导地位, 所以熔点高于 HDPE; 而且随着弹性体含量的增加, 形成的晶体结构越来越完善。另外由于异相成核作用在较高温度下成核, 并易于生长成厚度大、较规整的晶片, 而 HDPE 只能在较低温度下成核, 所生长的晶片厚度较小, 规整度较低, 这种现象也使 HDPE/E-TMB 共混物的熔点升高。当弹性体含量从 32% 增加到 48% 时, 异相成核作用逐渐减弱, 后一种作用则逐渐增强, 所以结晶温度就越来越低。随着 E-TMB 中弹性体含量的增加, 生成的交联和接枝物的量也就越多, 故热分解温度越来越高。

3 结论

(1) 用 E-TMB 增韧 HDPE 使其韧性大幅度提高, 而且使刚性有较大的保留率。当 E-TMB 中弹性体含量为 44% 时, HDPE/E-TMB 共混物的综合力学性能最好, 悬臂梁缺口冲击强度是 HDPE 的 5.65

倍,拉伸屈服强度和弯曲弹性模量保留率分别为 HDPE 的 90.8% 和 73.7%。

(2) 随着 E-TMB 中弹性体含量的增加,HDPE/E-TMB 共混物的熔点和热分解温度逐渐升高,结晶温度逐渐降低。

参考文献

- 1 Bartczak Z, Argon A S, Cohen R E. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: 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 Zhang Hongjie, Wang JingWu, Li Jing. Toughened polypropylene with balanced rigidity. III. Compositions and mechanical properties. *Applied Polymer Science*, 2001, 79 (1): 1345
- 6 宫瑾,王经武,陈曼椒,等. PET/MFMB 复合材料的力学性能、热性能的研究. *工程塑料应用*, 2002, 30(2): 5
- 7 白娟,樊卫华,周俊峰,等. 两类增韧 HDPE 的力学性能与熔体流动性. *工程塑料应用*, 2005, 33(6): 158
- 8 王经武. 塑料改性技术. 北京: 化学工业出版社, 2004. 281

EFFECT OF ELASTOMER CONETENTS OF E-TMB ON PROPERTIES OF HDPE/E-TMB

Fan Weihua, Bai Juan, Wang Jingwu, Chen Jinzhou

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

ABSTRACT Five kinds of polyethylene toughening master batches (E-TMB) of different elastomer content were preapred with high density polyethylene(HDPE) as matrix resin, ethylene/propylene copolymer and butadiene/styrene copolymer as toughening a-gents, and HDPE/E-TMB blends with elastomer content of 6.3% were prepared by thermal mechanical blending E-TMB with HDPE seperately. The effects of elastomer conetents of E-TMB on the mechanical and thermal properties of HDPE/E-TMB blends were re-searched. Results indicated that the integrated mechanical property of HDPE/E-TMB blends was best with notched izod impact strength increasing 5.65 times, retention rates of tensile yield strength and flexural modulus being respectively 90.8% and 73.7% when elastomer content of E-TMB was 44%. The melting points and thermal decomposition temperatures points of the blends increased gradually with increasing of elastomer conetents, but the change rules of their crystallizing points were contrary.

KEYWORDS high density polyethylene, toughening master batch, elastomer, blend, mechanical property, thermal property

请订阅《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》

优惠销售 2000 ~2005 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》出版了,共收录论文 100 篇,尤其突出了复合材料及其在汽车上的应用,欢迎订阅。中国工程塑料工业协会加工应用专委会配合 2000 ~2005 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会编辑、出版了 6 本《论文集》。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价(含邮费)销售。

1. 《论文集》, 优惠价为 200 元/套,单册价格如下:

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》论文 100 篇,正文 338 页,50 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 337 页,45 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 105 篇,正文 373 页,40 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,30 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文

集》,论文 80 篇,正文 270 页,25 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 339 页,20 元/册。

2. 论文集光盘版, 优惠价为 150 元/盘。

本光盘除收录上述 6 本《论文集》的全部内容外,还包括约 1300 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行八一分理处

帐 号: 1602001209014424079