

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.07.015

PE-HD/E-TMB 共混物的结晶形态研究^{*}樊卫华^{1,2}, 刘玉坤², 白娟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)分别与2200J高密度聚乙烯PE-HD(HE1)和5000S PE-HD(HE2)热机械共混制得HE1/E-TMB和HE2/E-TMB共混物,用偏光显微镜研究了两种共混物之间结晶形态的不同、两种共混物与其简单共混对照样之间结晶形态的不同,讨论了母料中弹性体不同配比、共混物中弹性体不同含量对共混物结晶形态的影响。

关键词: 增韧母料; 高密度聚乙烯; 共混物; 结晶形态

中图分类号: TQ325.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)07-0060-04

Study on Crystalline Morphology of PE-HD/E-TMB Blends

Fan Weihua^{1,2}, Liu Yukun², Bai Juan², Chen Jinzhou², Wang Jingwu²

(1. The Nursing College of Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

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

Abstract: Self-made toughening master batch (E-TMB) was thermal mechanical blended with 2200J high density polyethylene PE-HD (HE1) and 5000S PE-HD (HE2), and HE1/E-TMB and HE2/E-TMB blends were obtained. With polarized light microscope, the difference of crystalline morphology between HE1/E-TMB and HE2/E-TMB blends, and the difference of crystalline morphology between PE-HD/E-TMB blends and their simple blending master batch contrast blends were studied. Effects of the elastomer ratio in E-TMB and elastomer content in PE-HD/E-TMB blends on the crystalline morphology of PE-HD/E-TMB blends were discussed.

Keywords: toughening master batch; high density polyethylene; blend; crystalline morphology

高密度聚乙烯(PE-HD)是一种大品种通用塑料,因其无毒、价廉、质轻,有较高的刚性,优良的成型加工性,优异的耐湿性及化学稳定性,广泛应用于包装、化工、建筑、机械和食品加工等领域。然而因其均聚物冲击强度较差,易脆性断裂,难以满足一些领域对性能的需求。因此,对其增韧改性一直是高分子材料与工程研究的热点之一。众多的PE-HD增韧改性研究中,以弹性体增韧的增韧效果最好^[1-5],但是,该方法在使PE-HD韧性大幅度提高的同时刚性显著降低。

笔者在深入研究一般弹性体增韧PE-HD时韧性大幅度提高而刚性显著降低的结构原因的基础上,借鉴本实验室研究高韧性高刚性增韧聚丙烯工程塑料的技术原理^[6],制备出具有特殊结构特征的聚乙烯增韧母料^[7],将其与PE-HD热机械共混,制备出多种韧性大幅度提高的同时保持优良刚性、热性能和较好加工流动性的增韧PE-HD^[8-10]。

笔者采用自制增韧母料(E-TMB)与两种牌号

的PE-HD热机械共混,研究了两种共混物及其两个简单共混对照样之间结晶形态的不同,并讨论了母料中弹性体不同配比、共混物中弹性体不同含量对其结晶形态的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD: 2200J, 中国石油大庆石化公司, 简称HE1;

PE-HD: 5000S, 北京燕化石油化工股份有限公司, 简称HE2;

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;

^{*} 河南省重点科技攻关项目(112102210508)

联系人: 樊卫华, 副教授, 主要研究方向为高分子复合材料

收稿日期: 2012-04-12

二甲亚砜(DMSO):化学纯,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。

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;

高级偏光显微镜(PLM):MPS 30 型,德国 Leica 公司。

1.3 试样制备

(1) E-TMB 及 PE-HD/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 HE1、弹性体 M 和弹性体 N 及稀释剂二甲苯,搅拌加热升温至 $125 \sim 127^{\circ}\text{C}$,恒温加入定量架桥剂 AA 和阻交联剂 DMSO,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,即得增韧母料 E-TMB。母料中基体树脂与弹性体的质量配比(H/E)为 68/32,弹性体 M/N 的质量比为 100/0,80/20,60/40,40/60,20/80,0/100,分别记为 1[#],2[#],3[#],4[#],5[#],6[#] 母料。

按一定配比,将 E-TMB 分别与 HE1 和 HE2 混合,在双螺杆挤出机上挤出造粒,制备出 HE1/E-TMB 和 HE2/E-TMB 共混物,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 $^{\circ}\text{C}$;主螺杆转速为 90 r/min。

(2) 简单共混母料及对照样的制备

在反应器中加入计量的 HE1、弹性体 M (使基体树脂与弹性体的质量配比为 68/32)、稀释剂二甲苯,搅拌、加热,升温至 $125 \sim 127^{\circ}\text{C}$ 后恒温一定时间;分离、烘干,即得简单共混母料产品,记为 E-SMB。

按一定配比,分别将 HE1 和 HE2 与 E-SMB 混合,在双螺杆挤出机上挤出造粒,烘干备用,分别制备弹性体质量含量为 6.3% 的 HE1/弹性体 M 和 HE2/弹性体 M 样品各一个。

1.4 性能测试

将置于载玻片、盖玻片之间的试样放在 $(240 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的热台上恒温 3 min,加压 10 s 后再恒温 5 min,以平均 1.6°C/min 的速度降温至 $(125 \pm 1)^{\circ}\text{C}$,恒温 30 min,然后以平均 0.6°C/min 的速度降至室温,用 PLM 观察结晶形态(放大 200

倍)。

2 结果与讨论

2.1 增韧 PE-HD 的结晶形态

PE-HD 及两类增韧 PE-HD (弹性体含量均为 6.3%) 的结晶形态示于图 1。

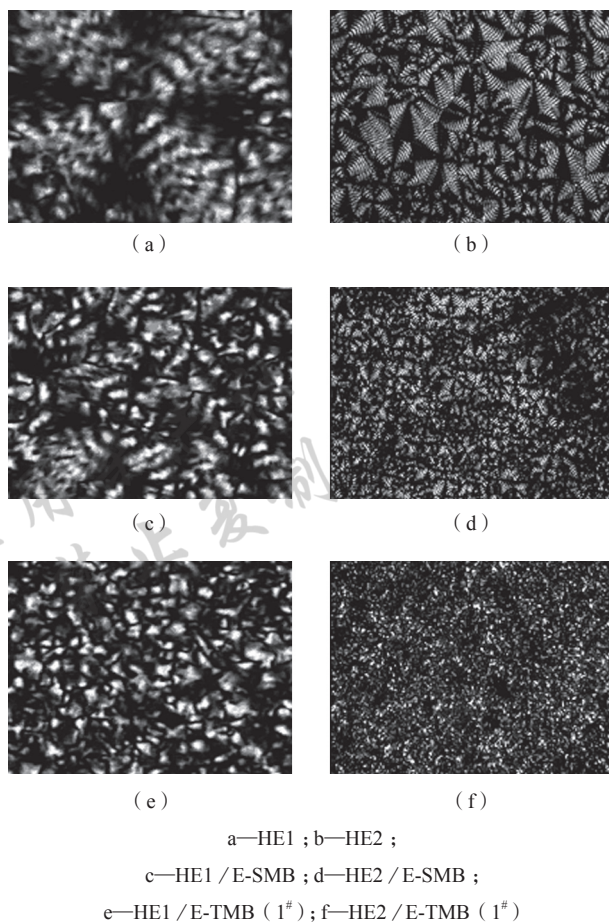


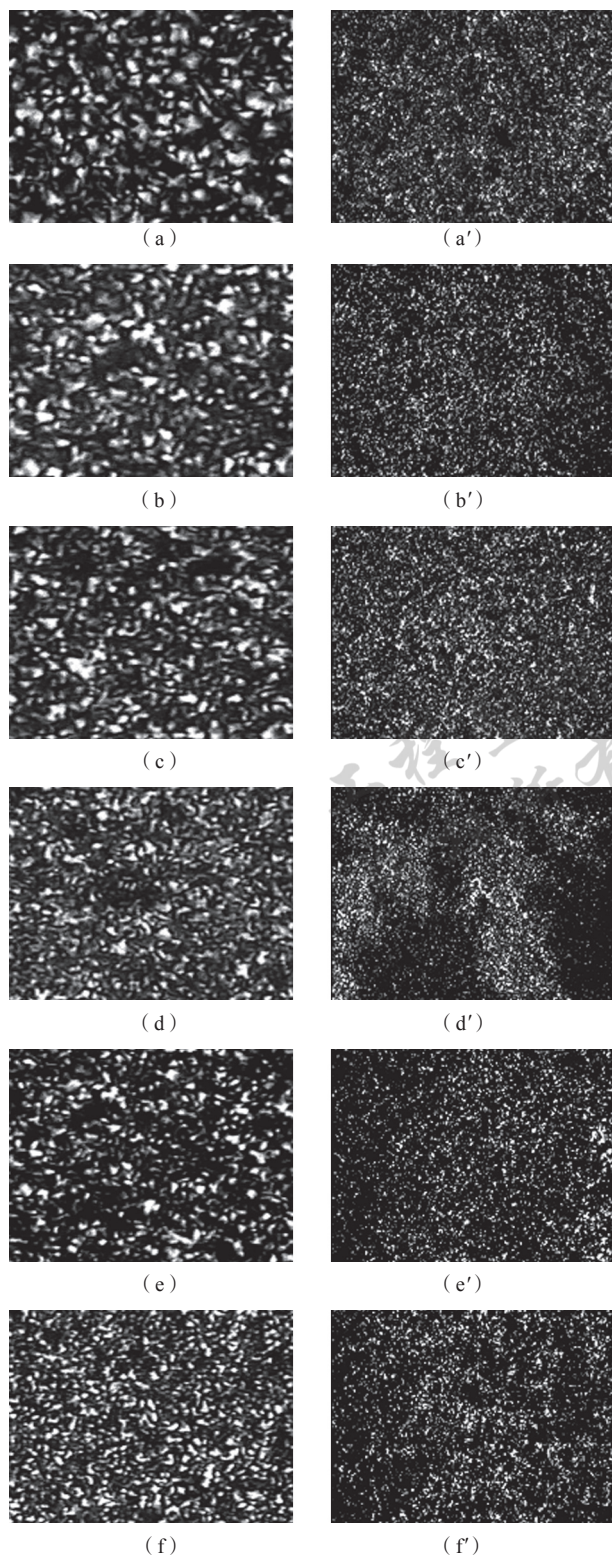
图1 PE-HD 及两类增韧 PE-HD 的结晶形态 PLM 照片

由图 1 可以看出,与 HE1, HE2 相比,两种简单共混母料增韧的 PE-HD 中 PE-HD 的结晶有一定程度的细化,表明弹性体 M 对这两种型号 PE-HD 的结晶有成核作用,但还能形成结构比较完整的球晶。两种增韧母料 E-TMB 增韧的 PE-HD 中 PE-HD 的结晶细化程度较大,形成的晶体数目较多、晶粒尺寸较小。表明用增韧母料 E-TMB 增韧 PE-HD,不仅弹性体对 PE-HD 的结晶有成核作用,而且所含的接枝共聚物、聚合桥形成的桥链等也有成核作用。另外,由于 PE-HD 与弹性体大分子之间有化学键连接,在 PE-HD 的结晶温度下弹性体大分子强烈的热运动对 PE-HD 的结晶会产生较大的抑制作用。

2.2 PE-HD 类型对 PE-HD/E-TMB 结晶形态的影响

用 E-TMB 分别增韧 HE1 和 HE2,制得弹性体

含量均为 6.3% 的两个系列的增韧 PE-HD 的结晶形态示于图 2。



a, a'—1% E-TMB ; b, b'—2% E-TMB ; c, c'—3% E-TMB ;
d, d'—4% E-TMB ; e, e'—5% E-TMB ; f, f'—6% E-TMB
a, b, c, d, e, f—HE1 体系; a', b', c', d', e', f'—HE2 体系

图2 PE-HD/E-TMB 的结晶形态 PLM 照片

由图 2 可以看出, HE1/E-TMB 和 HE2/E-TMB 中的 PE-HD 虽然都不能形成尺寸大、结构完整的球晶, 只能形成尺寸小的晶粒, 但前者的晶粒比后者的明显大。原因在于, 一方面, HE1 是均聚物, HE2 是乙烯与少量丙烯的共聚物, 前者分子链结构的规整性比后者的好, 结晶能力比后者的强; 另一方面, HE1 的平均分子量比较小, 链缠结密度也比较小, HE2 的平均分子量比较大, 链缠结密度较大, 在相同条件下, 前者链段重排运动扩散到晶核或晶粒表面排入晶格的能力和速度比后者的大。

由图 2 还可以看出, 随着增韧 PE-HD 中丁苯弹性体 N 比例的增加, PE-HD 的晶粒尺寸逐渐减小。这是因为增韧 PE-HD 中两种弹性体的比例与制备增韧母料时两种弹性体的配比是相同的。通过对增韧母料的分级提取化学结构分析可知^[7], 随着制备增韧母料时两种弹性体中丁苯弹性体 N 比例的增加, 架桥剂的表观转化率提高, E-TMB 中接枝共聚物含量增多, PE-HD 与弹性体通过聚合桥链等连接的交联聚合物的含量增多, 也就是说 PE-HD 通过化学键与弹性体相连接的成分增加, 那么, 随着制得的 PE-HD/E-TMB 中丁苯弹性体 N 比例的增加, 上述成分的含量也增多, 对 PE-HD 结晶的异相成核作用、抑制作用均增强, 所以结晶细化的程度逐渐增强。

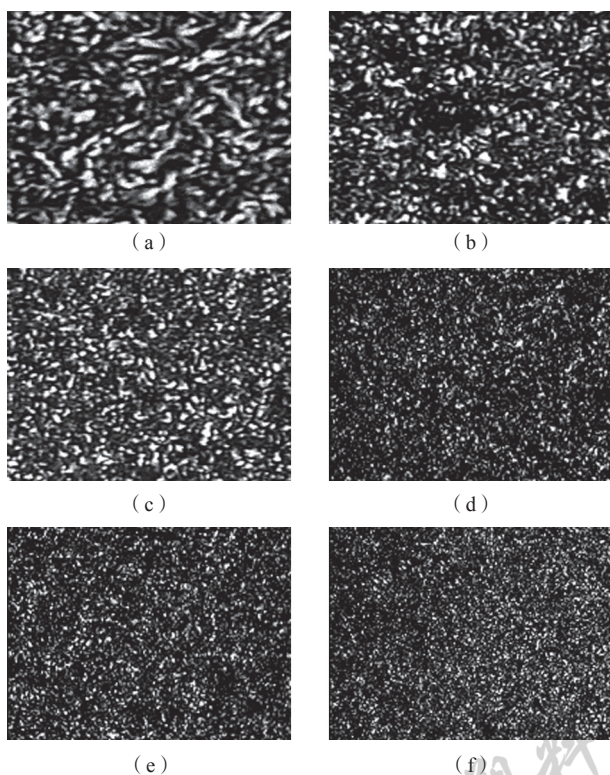
2.3 弹性体含量对 PE-HD/E-TMB 结晶形态的影响

用弹性体 M/N 质量比为 80/20 的 E-TMB 制备的弹性体含量不同 HE1/E-TMB 共混物的结晶形态示于图 3。

由图 3 可以看出, 随着 HE1/E-TMB 中弹性体含量的增加, PE-HD 的晶体数目逐渐增多, 晶粒尺寸逐渐减小, 晶体细化程度逐渐增大。原因是随着 HE1/E-TMB 共混物中弹性体含量的增加, 加入的 E-TMB 越来越多, 通过化学键形成的接枝共聚物和交联聚合物以及弹性体也越来越多, 这些化学物质对 HE1/E-TMB 共混物中 PE-HD 结晶的异相成核作用和抑制 PE-HD 晶体增长作用越来越强, 所以 HE1/E-TMB 共混物中 PE-HD 结晶的数目逐渐增多, 晶粒尺寸逐渐减小, 细化程度逐渐增强。

3 结论

(1) 与纯 PE-HD 材料相比, PE-HD/E-SMB 和 PE-HD/E-TMB 共混物中 PE-HD 的结晶数目增多, 结晶细化程度增大。



a—3% ; b—6% ; c—8% ; d—10% ; e—12% ; f—14%

图3 不同弹性体含量 HE1/E-TMB 的结晶形态 PLM 照片

(2)弹性体含量和 E-TMB 组成相同时, HE2/E-TMB 共混物中 PE-HD 的结晶细化程度和结晶数目明显高于 HE1/E-TMB 共混物,且随 E-TMB 中丁苯弹性体 N 比例的增加,共混物的晶体数目增多,晶粒尺寸减小,结晶细化程度明显增大。

(3)E-TMB 组成相同时,随共混物中弹性体含量的增加,PE-HD/E-TMB 共混物的晶体数目增多,晶粒尺寸减小,结晶细化程度明显增大。

参考文献

- [1] 胡跃鑫,冯玉林,姜伟. 碳酸钙粒子增韧高密度聚乙烯的脆韧转变——Wu 氏增韧理论聚合物共混物脆韧转变判据的适用条件[J]. 应用化学,2011,28(5): 500-503.
- [2] 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.
- [3] 姜旻,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.
- [4] Liu H, Wu Q, Han G, et al. Compatibilizing and toughening bamboo flour-filled HDPE composites: Mechanical properties and morphologies [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008, 39(12): 1891-1900.
- [5] 罗忠富,黄锐,卢艾,等. 纳米 CaCO_3 增强增韧 HDPE 复合材料的研究[J]. 中国塑料,2000,14(8): 25-28.
- [6] 张红杰. 高韧性高刚性聚丙烯(HHPP)工程塑料的研究[D]. 郑州: 郑州大学,1998.
- [7] 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.
- [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,王万杰,白娟,等. 高刚性高韧性 PE-HD/E-TMB 的性能研究[J]. 工程塑料应用,2011,39(5): 12-15.
- [10] 樊卫华,刘玉坤,白娟,等. HDPE/E-TMB 共混物的流变行为研究[J]. 塑料工业,2005,33(12): 39-41.

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种:PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业:家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理:徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工:赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址:辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编:114225 电话:0412-8935903 传真:0412-8935803 网址:www.asjls.com