

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.06.019

两类 PE-HD/E-TMB 共混物的脆韧转变及断面形态

樊卫华^{1,2}, 曹艳霞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型高密度聚乙烯(PE-HD)(HE1)和2911型PE-HD(HE2)热机械共混制得HE1/E-TMB和HE2/E-TMB共混物,用力学性能测试法和扫描电子显微镜研究了二类共混物的脆韧转变和断面形态。结果表明,HE1/E-TMB共混物比HE2/E-TMB共混物在弹性体含量较低的情况下发生脆韧转变,二者的脆韧转变区分别是共混物弹性体质量分数的3%~10%和10%~14%;弹性体质量分数为8%时,HE1/E-TMB共混物的冲击断面为韧性断裂,HE2/E-TMB共混物的冲击断面为脆性断裂,二者属于不同的断裂机理。

关键词: 高密度聚乙烯;增韧母料;脆韧转变;断面形态

中图分类号: TQ325.1+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)06-0077-04

The Brittle-Ductile Transition and Impact Fracture Surface Morphology of the Two Types PE-HD E-TMB Blends

Fan Weihua^{1,2}, Cao Yanxia², Liu Yukun², Bai Juan², Chen Jinzhou², Wang Jingwu²

(1. The Nursing College of Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 2. College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: HE1/E-TMB and HE2/E-TMB blends were prepared by thermal mechanical blending of self-made toughening master batch E-TMB with 2200 J PE-HD (HE1) and 2911 PE-HD (HE2) respectively, the brittle-ductile transition and impact fracture surface morphology of the two types blends were studied by mechanical properties testing method and scanning electron microscope. The results showed that the brittle-ductile transition of HE1/E-TMB blends occurred at lower elastomer content than that of HE2/E-TMB blends, and their elastomer content area of the brittle-ductile transition were respectively 3%-10% and 10%-14%. When the mass fraction of elastomer was 8%, the impact fracture surface of HE1/E-TMB blends was ductile fracture, and the HE2/E-TMB's was brittle fracture. They belonged to different rupture mechanics.

Keywords: PE-HD blends; toughening master batch; the brittle-ductile transition; impact fracture surface morphology

脆韧转变对聚合物改性具有十分重要的意义,聚合物共混物脆韧转变机理的研究一直是高分子材料科学的重要研究课题。1985年Wu Souheng^[1]首次提出临界基体层厚度理论,即粒子间距(ID)小于临界值(ID_c)(ID_c为临界基体层厚度)时,聚合物共混物是韧性的;若ID大于ID_c,聚合物共混物是脆性的,这一理论的提出被认为是对高分子共混体系增韧机理研究的重大突破。20多年来国内外学者在这一领域做了大量的工作,并发现ID_c不仅与温度^[2-3]、基体材料^[4-6]、分散相材料^[6-11]、形变速率^[12-13]有关,而且与增塑剂的浓度^[3,13]有关。

笔者用同种增韧母料E-TMB分别与2200J型高密度聚乙烯(PE-HD)(HE1)和2911型PE-HD(HE2)热机械共混制得HE1/E-TMB和HE2/E-TMB两类共混物,研究了二类共混物的脆韧转变

和断面形态,讨论了基体材料不同对聚合物共混物脆韧转变的影响,结果与Wu氏理论相一致。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD: 2200 J型,简称HE1,中国石油大庆石化公司; 2911型,简称HE2,抚顺乙烯化工公司;

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;

二甲亚砜(DMSO): 化学纯,天津化学试剂一厂;

联系人: 樊卫华,博士,副教授,从事高分子复合材料研究工作
收稿日期: 2012-03-12

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;

增韧母料(E-TMB): 自制, 白色粒状, 组成为 PE-HD/(M+N) = 68/32, 其中弹性体的质量比 M/N 为 80/20。

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;

扫描电子显微镜(SEM): H-600 型, 日本 Hitachi 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 73.44 g HE1, 27.648 g 弹性体 M, 6.912 g 弹性体 N, 1300 mL 稀释剂二甲苯, 搅拌加热温度升至 125~127℃, 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 E-TMB 母料。

1.4 试样制备

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, 制备出不同类型的共混物 HE1/E-TMB 和 HE2/E-TMB, 烘干然后注塑成标准试样。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。HE1/E-TMB 共混物共有 6 个, E-TMB 的质量分数分别为 3%, 6%, 8%, 10%, 12%, 14%, HE2/E-TMB 共混物共有 8 个, E-TMB 的质量分数分别为 6%, 8%, 10%, 12%, 14%, 16%, 18%, 20%。

1.5 断面形态结构观察

室温下 HE1, HE2, HE1/E-TMB (8%), HE2/E-TMB (8%) 4 个冲击断面试样经镀碳处理, 用 SEM 观察其断面形貌并拍照。

1.6 力学性能测试

拉伸屈服应力按 GB/T 1042-1992 测试, 用电子万能试验机测定, 拉伸速度为 100 mm/min, 测试温度为 18.5℃。

弯曲弹性模量按照 GB/T 9341-2000 测试, 用电子式万能试验机测定, 速度为 2 mm/min, 测试温度为 18.5℃。

悬臂梁缺口冲击强度按照 GB 1843-1980 规定注射成型标准试样, 万能制样机铣出 V 型缺口, 用悬臂梁冲击试验机测定, 测试温度为 17℃。

2 结果与讨论

2.1 两类 PE-HD/E-TMB 共混物的脆韧转变对比

图 1 和图 2 分别表示 HE1/E-TMB 和 HE2/E-TMB 共混物力学性能与弹性体含量的关系, 图中曲线 1 的虚框表示试样未完全冲断, 所得到的冲击强度并不是真实值, 只能代表其韧性的好坏。

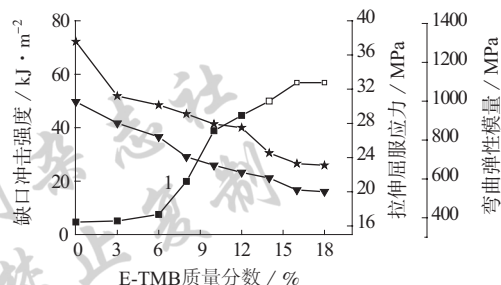


图 1 HE1/E-TMB 的力学性能与弹性体含量的关系

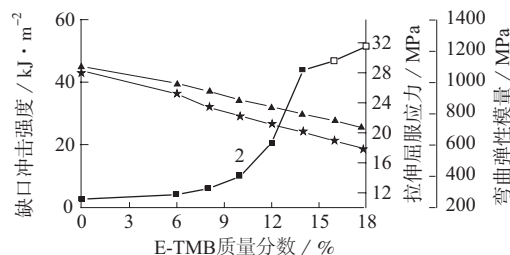


图 2 HE2/E-TMB 的力学性能与弹性体含量的关系

由图 1 中的曲线 1 可以看出, 在共混物弹性体质量分数低于 3% 时, HE1/E-TMB 共混物的悬臂梁缺口冲击强度随之增加比较缓慢, 在 3%~10% 之间增势最大, 10% 以后增幅又有所减缓, 说明 3%~10% 为脆韧转变区, 在此区间存在脆韧转变, 当弹性体含量稍有增加, 共混物的缺口冲击强度就有较大幅度的增加, 且拉伸屈服应力和弯曲弹性模量下降幅度较小。

由图 2 中曲线 2 可以看出, 弹性体质量分数小于 10% 时, HE2/E-TMB 共混物的缺口冲击强度缓慢增长, 当弹性体质量分数为 10% 时, 缺口冲击强度与弹性体含量的关系曲线上出现了拐点, 当弹性体质量分数从 10% 增加至 14% 时, 缺口冲击强度从原料 HE2 的 3.61 倍增加至 16.0 倍, 表现出大幅度

的提高,拉伸屈服应力和弯曲弹性模量由原料 HE2 的 84.6% 和 73.2% 下降至 78.0% 和 63.5%。此后缺口冲击强度增加幅度又有所减小,如当弹性体质量分数为 16% 时,缺口冲击强度为原料 HE2 的 17.4 倍,和弹性体质量分数为 14% 时的缺口冲击强度增加倍数差仅为 1.4,而拉伸屈服应力和弯曲弹性模量却下降至原料 HE2 的 82.1% 和 59.8%,其下降幅度又有所增加,所以 HE2/E-TMB 共混物的脆韧转变区为弹性体质量分数的 10%~14%。

可见,用 E-TMB 分别与 2 种不同型号的 PE-HD 共混制得弹性体含量相同的共混物时,熔体流动速率小(MFR=5.24 g/10 min)平均分子量较大的 HE1 增韧体系在弹性体质量分数为 3% 左右发生脆韧转变,而熔体流动速率大(MFR=19.3 g/10 min)平均分子量小的 HE2 增韧体系,在弹性体质量分数为 10% 左右发生脆韧转变。根据 Wu 氏临界基体层厚度(临界粒间距 T_c)理论,当粒子间距(T)大于 T_c 时,聚合物共混物是脆性的;当 T 小于 T_c 时,聚合物共混物是韧性的;当 T 等于 T_c 时,聚合物共混物发生脆韧转变。

在增韧剂和其它工艺条件相同时,发生脆韧转变的临界粒间距 T_c 与基体树脂的本征参数有关。Wu^[14]认为:

$$\lg T_c = 0.74 - 0.22 C_\infty \quad (1)$$

式中: C_∞ ——无扰分子链特征比, C_∞ 定义为:

$$C_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{h_0^2}{nl^2} \quad (2)$$

式中: h_0^2 ——无扰链的均方末端距;

n ——统计单元数;

l^2 ——统计单元均方长度,链的特征比和链缠结密度 v_e 之间存在定量关系:

$$v_e = p_a / (3M_v C_\infty^2) \quad (3)$$

式中: p_a ——非晶区的密度;

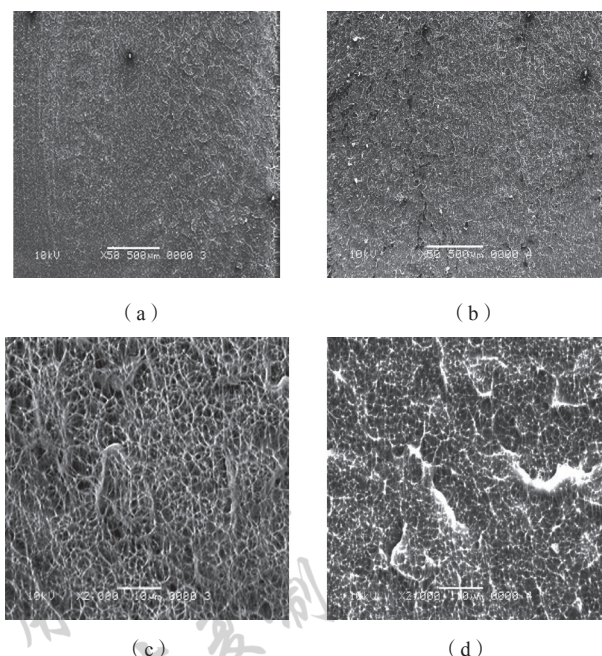
M_v ——统计单元的平均分子量。

由于 HE2 与 HE1 相比,其平均分子量较小,链缠结密度也较小, v_e 较小,所以 HE2 的 C_∞ 大于 HE1 的,因而, HE2 的 T_c 较小,所以达到临界粒间距,即发生脆韧转变所需的弹性体含量较大。

2.2 PE-HD 及其共混物的断面形态

为了进一步验证 2.1 中两类共混物发生脆韧转变的原因,对 HE1, HE2, 弹性体质量分数为 8% 的 HE1/E-TMB 和 HE2/E-TMB 共混物的 4 种冲击断面形态进行了研究。

图 3 为 HE1 和 HE2 的冲击断面放大 50 倍和 2000 倍的 SEM 照片。



a—HE1(放大 50 倍); b—HE2(放大 50 倍);

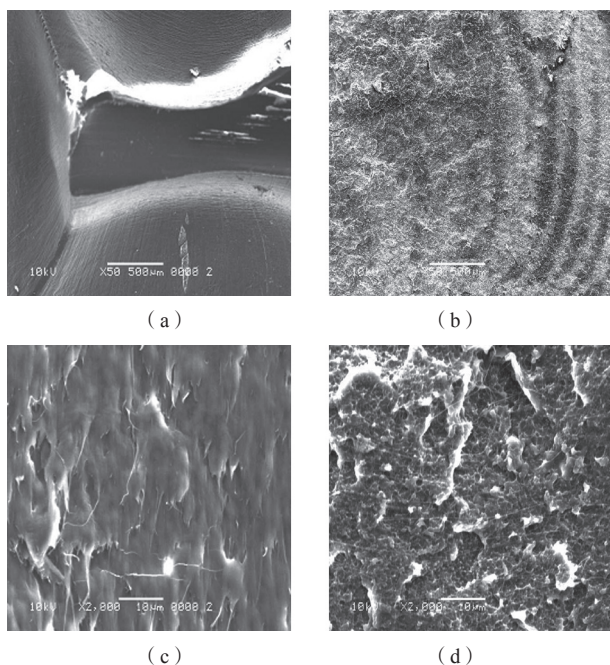
c—HE1(放大 2000 倍); d—HE2(放大 2000 倍)

图 3 HE1 和 HE2 的冲击断面 SEM 照片

由图 3a,3b 可以看出,冲击断面光滑平直,肉眼观察其断面均为本体颜色,属典型的脆性断裂。由图 3c,3d 可清晰看出,图 3d 内部的球晶尺寸大(黑色部分),球晶间的非晶区(白色部分)薄,断裂前形变量也很小;图 3c 中球晶尺寸较小,球晶间的非晶区占的比例比较大,也比较厚,断裂前形变量也较大。这与 HE2 的平均分子量比 HE1 的小得多,在相同条件下 HE2 比 HE1 容易形成大球晶,结晶度也比较高相一致,故用 E-TMB 增韧时,弹性体含量相同的情况下,HE1 比 HE2 提前发生脆韧转变。

图 4 示出了弹性体质量分数为 8% 的 HE1/E-TMB 和 HE2/E-TMB 共混物的冲击断面放大 50 倍和 2000 倍的局部形貌照片。由图 4 可以看出,两者的断面形貌悬殊很大,显然属于不同的形变和断裂机理。

由图 4a 可看出, HE1/E-TMB 共混物的断面发白为非本体颜色,断面尾部有较大“韧窝”特征;由图 4c 可看出,断面的起始部位形貌呈“河纹”、“拉丝”、“卷边”形态,表明为突出的韧性断裂,其形变断裂机理是基体树脂弹性体发生了相当大的剪切和拉伸形变后分子间相互作用及化学键的破坏导致的断裂。由图 4b 可看出, HE2/E-TMB 宏观整体断



a—HE1 /E-TMB (8%)起始部位(放大 50 倍);
b—HE2 /E-TMB (8%)尾部(放大 50 倍);
c—HE1 /E-TMB (8%)起始部位(放大 2000 倍);
d—HE2 /E-TMB (8%)尾部(放大 2000 倍)

图4 HE1 /E-TMB 和 HE2 /E-TMB 的冲击断面 SEM 照片

面比较平直,断面为本体颜色,断面尾部有“扇形”特征;由图 4d 看出,断面的尾部位呈“凹坑”和“突出物”状,表明属于“滑-粘”破坏的断面形态,为典型的脆性断裂。其形变和断裂机理一是界面脱粘,即许多球晶从界面剥离脱出,一些相畴比较大的弹性体发生了不大的形变后在界面处分离;二是一些弹性体及基体树脂的非晶区发生了不大的形变后滑脱,是由银纹-裂纹形变断裂机理向银纹-剪切形变的形变断裂机理转变。这种断面形貌特征和图 1 所示两类共混物的缺口冲击强度与弹性体含量的关系相吻合。同时也揭示出,在增韧剂性质和其它条件相同时,PE-HD 的不同型号对增韧 PE-HD 脆韧转变有较大的影响,即基体材料的不同对增韧聚合物脆韧转变有较大的影响,与 Wu 氏理论相吻合。

3 结论

(1) 2200J 型 PE-HD/E-TMB 共混物比 2911 型 PE-HD/E-TMB 共混物较早发生脆韧转变,二者的脆韧转变区分别是弹性体质量分数的 3%~10% 和 10%~14%。

(2) 当弹性体质量分数为 8% 时,2200J 型 PE-HD/E-TMB 共混物的冲击断面为韧性断裂,其断裂机理是基体树脂弹性体发生了相当大的剪切和

拉伸形变后分子间相互作用及化学键的破坏导致的断裂;2911 型 PE-HD/E-TMB 共混物冲击断面为脆性断裂,其断裂机理是由银纹-裂纹形变断裂机理向银纹-剪切形变的形变断裂机理转变的断裂。

参考文献

- [1] Wu Souheng. Phase structure and adhesion in polymer blends : a criterion for rubber toughening [J]. Polymer, 1985, 26 (12) : 1855-1862.
- [2] Borggreve R J M, Gaymans R J, Schuur J, et al. Brittle-tough transition in nylon-rubber blends : Effect of rubber concentration and particle size [J]. Polymer, 1987, 28 (9) : 1489-1496.
- [3] 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.
- [4] Wu Souheng. A Generalized criterion for rubber toughening : the critical matrix ligament thickness [J]. Applied Polymer Science, 1988, 35 (2) : 549-561.
- [5] Fu Qiang, Zhang Yulin, Wang Guiheng. Effect of matrix toughness on the brittle-ductile transition of HDPE / CaCO₃ blends [J]. Chinese Journal of Polymer Science (English Edition), 1994, 12 (4) : 309-315.
- [6] Gilbert D G, Donald A M. Toughening mechanisms in high impact polystyrene [J]. Journal of Materials Science, 1986, 21 (5) : 1819-1823.
- [7] 刘浙辉,朱晓光,张学东,等. 聚合物共混物脆韧转变性能研究 V 橡胶粒子的分布对聚氯乙烯 / 丁腈橡胶共混物韧性刚性关系的影响 [J]. 高分子学报, 1998 (3) : 355-359.
- [8] 张宇东,姜文博,金日光. 分散相对高分子合金增韧及脆 / 韧转变的影响 [J]. 材料研究学报, 2000, 14 (4) : 349-354.
- [9] 张云灿,陈瑞珠,郑海宁. PP/EPDM/CaCO₃ 三元共混体系的脆韧转变研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14 (5) : 128-130.
- [10] Jiang Wei, Yu Donghong, Jiang Bingzheng. Brittle-ductile transition of particle toughened polymers : influence of the matrix properties [J]. Polymer, 2004, 45 (19) : 6427-6430.
- [11] Fasce L A, Pettarin V, Seltzer R, et al. Evaluation of impact fracture toughness of polymeric materials by means of the j-integral approach [J]. Polymer Engineer Science, 2003, 43 (5) : 1081-1095.
- [12] 徐涛,于杰,罗筑,等. 聚苯乙烯断面形貌特征参量对断裂能耗的影响 [J]. 高分子学报, 1999 (2) : 141-145.
- [13] 姜伟,李海东,梁好均,等. 聚合物共混体系增韧机理的研究——增塑剂和形变速度的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14 (6) : 102-104.
- [14] Wu Souheng. Control of intrinsic brittleness and toughness of polymers and blends by chemical structure, a review [J]. Polymer International, 1992, 29 (3) : 229-247.