

文章编号:1671-6833(2011)01-0051-03

具有优良刚性增韧高密度聚乙烯增韧母料的 相态结构和结晶形态研究

樊卫华¹,李贵勋²,曹艳霞²,白娟²,陈金周²,王经武²

(1. 郑州大学 护理学院,河南 郑州 450001; 2. 郑州大学 材料科学与工程学院,河南 郑州 450001)

摘要:用扫描电镜、偏光显微镜研究了具有优良刚性增韧高密度聚乙烯增韧母料(E-TMB)的相态结构和结晶形态。结果表明,E-TMB与简单共混母料对照样(E-SMB)具有不同的相态结构:E-SMB不具有香肠状结构,且存在明显的“空化”和“脱粘”现象,而E-TMB具有以HDPE为连续相,弹性体为分散相,分散相中包含有相当数量HDPE的胞状(香肠状)结构,其弹性体的分散性明显优于E-SMB;和纯HDPE相比,E-TMB的结晶细化,晶体数目增多;且随弹性体配比(M/N)的逐渐减小,晶粒尺寸逐渐减小,细化程度逐渐增强。

关键词:高密度聚乙烯;增韧母料;相态结构;结晶形态

中图分类号: TQ325.1⁺2 **文献标志码:** A

0 引言

为了将高密度聚乙烯(HDPE)这一大品种通用塑料经过增韧改性成为工程塑料使用,国内外对其增韧改性研究很多。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^[1-8]。但是,它使HDPE韧性大幅度提高的同时刚性(拉伸屈服应力、弯曲弹性模量)显著降低了。

本实验室运用特殊的化学反应和技术原理,以HDPE为基体树脂,乙丙弹性体和/或丁苯弹性体为增韧剂,加入架桥剂等,研制出了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增韧HDPE,其韧性大幅度提高的同时保持优良的刚性^[9-11]。笔者用扫描电镜和偏光显微镜研究了E-TMB的相态结构和结晶形态,并将其相态结构与简单共混母料对照样(E-SMB)进行对比研究。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 原材料

HDPE:2200J,MFR(熔体流动速率)=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;引发剂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,天津市东丽区天大化学试剂厂;甘油:分析纯,上海化学试剂有限公司;E-TMB:自制,白色粒状。

1.2 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N、稀释剂二甲苯,搅拌加热,温度升至125~127℃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,反应一定时间,分离、洗涤、烘干,即得产品。

笔者研制了2200J HDPE为基体树脂,弹性体M和弹性体N为增韧剂,基体树脂与弹性体的质量配比为68:32,弹性体M与N质量配比(M/N分别为100/0,80/20,60/40,40/60,20/80,0/100,均为质量比)不同的E-TMB,表示为E-TMB(M/N,68:32),如E-TMB(100/0,68:32)、

收稿日期:2010-08-10;修订日期:2010-10-16

基金项目:郑州市科技攻关计划资助项目(10PTGS484-8)

作者简介:樊卫华(1969-),女,河南西华人,郑州大学副教授,博士,主要从事高分子复合材料研究,E-mail:fanweihua@zzu.edu.cn.

E-TMB(80/20,68:32)等。

1.3 简单共混母料(E-SMB)的制备

在反应器中加入计量的 2200J HDPE、弹性体 M 和弹性体 N(使基体树脂与弹性体的质量配比为 68:32,M 与 N 的质量配比为 80/20)、稀释剂二甲苯,搅拌、加热,温度升至 125~127℃后恒温一定时间;分离、烘干,即得产品,表示为 E-SMB(80/20,68:32)。

1.4 E-TMB 的表征

1.4.1 相态结构观察

仪器:H-600 透射电镜,HITACH,日本;试样制备:将增韧母料热压片,用 0.1% 钼酸处理,然后用超薄切片机制片。

1.4.2 结晶形态观察

仪器:MPS30 型高级偏光显微镜(PLM),德国 LEICA 公司;试样制备:将置于载玻片、盖玻片之间的试样,放在 240 ± 2 °C 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 ± 1 °C,恒温 30 min,然后以平均 0.6 °C/min 的速度缓慢降至室温。

2 结果与讨论

2.1 E-TMB 的相态结构

图 1 是 E-TMB(80/20,68:32) 和其对简单共混母料 E-SMB(80/20,68:32) 相态结构的 TEM 照片。尽管标尺相差 4 倍,但可明显看出,二者的相态结构具有明显的不同;E-SMB 中,弹性体在 HDPE 中的分散性较差,存在明显的球状颗粒结构,并有明显的“空化”和脱粘现象,不具有胞状结构;而在 E-TMB(80/20,68:32) 结构中,HDPE 为连续相,弹性体为分散相,分散相中包含一定量的 HDPE,呈胞状(香肠状)结构,其弹性体的分散性明显优于 E-SMB 的。此相态结构的形成机理为:本工作设计的反应体系中发生多种反应,随反应进行,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的增大;当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分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焓效应和能量效应形成较小尺寸的相畴^[12]。这种结构与通过简单共混制备的共混母料对照样由流动包埋机理形成的包埋结构^[13]有本质的区别。

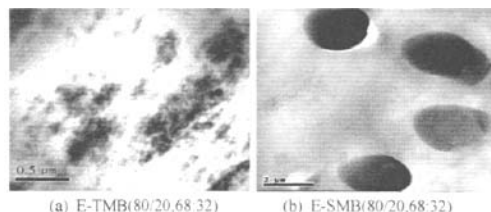


图 1 E-TMB 和 E-SMB 的透射电镜照片

Fig. 1 TEM photos of E-TMB and E-SMB

结构原因的不同,导致在弹性体配比及含量均相同的条件下,增韧母料法增韧 HDPE(HDPE/E-TMB) 的韧性提高幅度比简单共混法增韧 HDPE(HDPE/E-SMB) 的大,而且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优于简单共混法^[9]。

2.2 E-TMB 的结晶形态

图 2 分别示出的是 2200J HDPE 结晶形态和弹性体配比不同的 E-TMB 结晶形态放大 200 倍的 PLM 照片。可以看出,相同结晶条件下,纯 HDPE 晶体结构完善,球晶直径大,球晶之间界面清晰。而 E-TMB 中 HDPE 没有形成结构完整的球晶,只是形成了数目多,尺寸细小的小晶粒。其原因可能是,一方面,E-TMB 中的接枝共聚物、弹性体等对 HDPE 的结晶有异相成核作用,能够瞬时形成大量晶核,迅速进行全程结晶^[14];另一方面,部分 HDPE 通过聚合桥链与弹性体连接,大大增强了弹性体与 HDPE 之间的相互作用,使弹性体对 HDPE 分子规整排入晶格的阻碍作用增强,使 HDPE 难于形成尺寸大的结构完整的球晶。还可以看出,M/N 不同的 E-TMB 的结晶形态也有差异:随 M/N 的逐渐减小,晶粒尺寸逐渐减小,细化程度逐渐增强。这是因为丁苯弹性体的反应

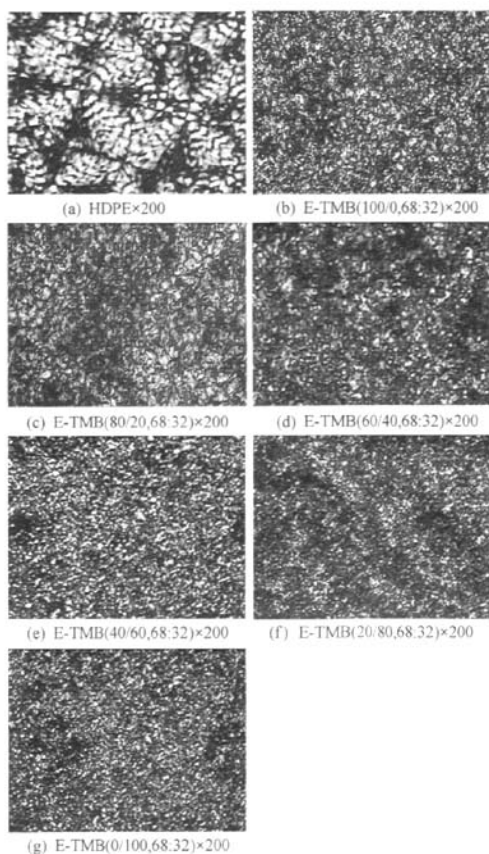


图2 HDPE和弹性配比不同的E-TMB
结晶形态的PLM照片

Fig.2 PLM photos of crystalline morphology for
HDPE and E-TMB(M/N,68:32)

活性较强,随丁苯弹性体用量的增加,E-TMB中接枝共聚物含量增多,HDPE由化学键与弹性体连接起来的成分增多,异相成核作用以及弹性体对HDPE结晶的抑止作用都增强,所以细化的程度逐渐增强。

3 结论

(1)笔者研制的E-TMB与其对应简单共混母料(E-SMB)对照样具有不同的相态结构:E-SMB不具有香肠状结构,且存在明显的“空化”和“脱粘”现象,而增韧E-TMB具有以HDPE为连续相,弹性体为分散相,分散相中包含有相当数量HDPE的胞状(香肠状)结构,其弹性体的分散性明显优于E-SMB的。

(2)和纯HDPE相比,E-TMB中HDPE的结晶细化,晶体数目增多;随弹性体配比(M/N)的逐渐减小,晶粒尺寸逐渐减小,细化程度逐渐

增强。

参考文献:

- [1] BARTCZAK Z, ARGON A S, COHEN R E, et al. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: High-density polyethylene toughened with rubbers[J]. Polymer, 1999(40):2331-2346.
- [2] GUIMARÃES M J O C, COUTINHO F M B, ROCHA M C G, et al. Effect of molecular weight and long chain branching of metallocene elastomers on the properties of high density polyethylene blends[J]. Polymer Testing, 2003(22):843-847.
- [3] MICHLER G H, ADHIKARI R, HENNING S. Toughness enhancement of nanostructured amorphous and semicrystalline polymers[J]. Macromolecular Symposia, 2004(214):47-71.
- [4] VAN DOMMELEN J A W, BREKELMANS W A M, BAAIJENS F P T. Multiscale modeling of particle-modified polyethylene[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(21):4393-4405.
- [5] NA B, ZHANG Q, FU Q. Super polyolefin blends achieved via dynamic packing injection molding: the morphology and mechanical properties of HDPE/EVA blends[J]. Polymer, 2002(43):7367-7376.
- [6] NASKAR A K, BHOWMICK A K, DE S K. Thermoplastic elastomeric composition based on ground rubber tire[J]. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(6):1087-1098.
- [7] 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[J]. 2001,13(4):5-7.
- [8] 陶国良,孙明,任明. HDPE/硫化胶粉共混材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(10):14-16.
- [9] 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.
- [10] 樊卫华,王万杰,白娟,等. DPE/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(4):176-179.
- [11] 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.
- [12] 吴大诚主编,江名著. 高分子合金的物理化学[M]. 成都:四川教育出版社, 1998:161-162.
- [13] 吴培熙,张留成. 聚合物共混改性[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1996:47-48.
- [14] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理[M]. 上海:复旦大学出版社, 1990:68-84;261-262.

(下转第58页)

Research on High Temperature Mechanical Properties of Basic Refractory for Cement Kilns

ZHANG Guo-ping¹, OUYANG Shi-xi², ZHONG Xiang-chong¹, WANG Jie-zeng²

(1. High Temperature Ceramics Institute, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 2. China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: High temperature mechanical properties of direct bonded magnesia-chromite brick, magnesia-alumina spinel brick and dolomite brick used in cement kilns have been studied in this paper. The results show that MOE - T curves and shear strength -temperature curves of three types of brick to I - Curve. The MOE and shear strength from strong to weak are: dolomite brick > magnesia-alumina spinel brick > direct bonded magnesia-chromite brick. The temperature of initial plastic deformation is 600, 800, and 800 °C respectively. Within the temperature range (1 250 ~ 1 350 °C), the order of rapid flow is: dolomite brick > magnesia-alumina spinel brick > direct bonded magnesia-chromite brick.

Key words: basic refractory; high temperature mechanical property; cement kiln

(上接第 53 页)

Study on the Phase Structure and the Crystalline Morphology of Toughening Master Batch of Toughened HDPE with Excellent Rigidity

FAN Wei-hua¹, LI Gui-xun², CAO Yan-xia², BAI Juan², CHEN Jin-zhou², WANG Jing-wu²

(1. The Nurseing College of Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Materials Science and Engineering Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Using transmission electron microscope and polarizing light microscope, the phase structure and the crystalline morphology of the toughening master batch (E-TMB) of toughened HDPE with excellent rigidity were studied. The results show that there is different phase structure between the E-TMB and the simple blending master batch contrast(E-SMB): E-SMB has not sausage structure, and there are "cavitation" and "debond" in it. But E-TMB has cellular structure(sausage structure), in which HDPE is continuous phase, elastomer is dispersed phase, the dispersed phase contains considerable HDPE, the elastomer dispersibility of E-TMB's in HDPE is superior to E-SMB's. The crystallite size of E-TMB is remarkably smaller and the number of the crystal is obviously more than that of the pure HDPE. The crystallite size substantially reduces and the refined extend gradually increases with the elastomer ratio (M/N) decreasing.

Key words: HDPE; toughening master batch; phase structure; crystalline morphology