

高密度聚乙烯共混调控烯烃嵌段共聚物拉伸性能*

匡 晓¹ 刘国明¹ 文 韬¹ 张秀芹² 董 侠¹ 王笃金^{1**}

(¹中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室 中国科学院工程塑料重点实验室 北京 100190)

(²北京服装学院材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 通过熔融共混法制备了高密度聚乙烯(HDPE)与烯烃嵌段共聚物(OBC)的共混物,研究了 HDPE 含量对共混体系结晶和拉伸行为的影响. 实验结果表明,共混物熔体存在相分离. 结晶时两组分互相影响,出现共结晶现象. 共混物具有优异弹性回复与高断裂伸长率,而拉伸模量与断裂强度随着 HDPE 含量增加而逐渐增大. 借助 Slip-link 橡胶弹性理论对应力应变曲线进行了分析,发现拉伸曲线可以很好的用理论模型进行拟合. 将共混物的微观结构变化同模型参数进行了对比,建立了共混物结构和性能的有效关联.

关键词 烯烃嵌段共聚物, 高密度聚乙烯, 共混物, 结晶, 拉伸行为

聚烯烃热塑性弹性体(TPEs)具有化学稳定性高、成型加工容易和成本低等特点,在工业上得到了广泛的应用^[1]. 2006 年, Dow 化学公司借助链穿梭技术合成了一种新型烯烃嵌段共聚物(OBC)^[2]. OBC 中低共聚单体含量的硬段结晶能力强,赋予材料高熔点;高共聚单体含量的软段一般不能结晶,赋予材料低玻璃化转变温度^[3]. 同传统的烯烃无规共聚物(EO)相比, OBC 同时具有高熔点和低的玻璃化转变温度,因此有望在宽温度范围内得到应用.

烯烃无规共聚物(EO)的结构与性能已有广泛的研究^[4, 5]. Bensason 等^[4]系统研究了不同结晶度 EO 的微观形态和力学性能同结晶度、分子量的关系. 发现随着共聚单体含量增加,结晶度降低,球晶结构逐渐不完善,最终由折叠链片晶转变为缨状胶束状晶体. 与此同时,材料的模量和强度也逐渐降低. Slip-link 模型可以对 EO 的拉伸性能进行很好的描述,其中结晶可以看做 sliplinks,而高度绷紧的物理缠结点作为 crosslinks 对拉伸性能产生贡献. 而在多嵌段结构的 OBC 中,硬段结晶把非晶软段排挤到片晶之间,片晶形成空间填充状的高弹性的球晶^[3, 6]. 结晶度不高时(一般不高于 20%),晶区起到增强剂与物理交联点的作用,两种共聚物均表现为优异的弹性体. OBC

独特的分子与结晶结构使其结构与性能关系不同于 EO. Wang 等^[7]对比研究了 OBC 与 EO 的弹性行为,发现 slip-link 模型也可以很好的描述 OBC 拉伸行为. OBC 较长的软段比 EO 短的无定形链段更容易变形,从而表现出更高的断裂伸长率、回弹性与相对平缓的应变硬化. EO 的缨状胶束微晶比 OBC 的片晶更容易发生取向、变形等结构转变.

聚烯烃共混物的性能除了与分子量和结晶度有关外,同各个组分间的相容性和相形态也密切相关^[8]. Kamdar 等^[9]系统研究了 EO 与 OBC 的相容性问题,发现 EO/OBC 共混物组分间共聚单体含量差异小于 7 mol% 时为相容,大于 13 mol% 为不相容. 对于半结晶性嵌段共聚物及其共混物,最终相形态由结晶与相分离相互竞争共同决定^[10~15],并直接影响材料的最终使用性能.

尽管目前对 OBC/HDPE 共混物熔体的相行为已有一些认识,但对共混体系力学性能和结晶行为的研究尚鲜见报道,特别是结构与性能关联的工作亟待开展. 在本研究中,采用熔融共混法制备了一系列 OBC/HDPE 共混物,研究了 HDPE 含量对共混体系的结晶和拉伸行为的影响,并从微观形态以及弹性理论上进行了分析讨论,将结构与拉伸性能进行了有效关联.

* 庆祝王佛松院士 80 华诞专稿;2012-12-24 收稿;2013-01-23 修稿;国家自然科学基金(基金号 21074141, 50925313)和国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2009AA034605)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: djwang@iccas. ac. cn

doi:10. 3724/SP. J. 1105. 2013. 12423

1 实验部分

1.1 原料

高密度聚乙烯 (HDPE) 与烯烃嵌段共聚物 (OBC) 粒料均由 Dow 化学公司提供. 其基本物性

Table 1 The basic parameters of OBC and HDPE

Sample	Density (g/cm ³)	MI ^a (g/10min)	$M_w \times 10^3$	M_w/M_n	Hard block (wt%)	T_m (℃)	X_c^b (wt%)
OBC	0.867	0.32	180	2.4	16	117	10
HDPE	0.952	4.40	218	9.4	100	131	65

^a Melt flow index, 190℃/2.16 kg; ^b Determined by enthalpy of fusion

1.2 共混物制备

在 Hakke MiniLab OS 密炼机中, 熔融共混制备 OBC 与 HDPE 质量比为 95/5, 90/10, 80/20, 70/30 (wt%) 的二元共混物. 共混温度设为 190℃, 共混时间为 10 min, 转子转速为 50 r/min. 将上述熔融共混物在 190℃ 热压制得大约 1 mm 厚度的薄片. 无特别说明, 样品均为空气中冷却至室温 (冷却速率大约为 10 K/min). 用于研究熔体相分离的样品, 进行如下热处理: 将熔融样品在 220℃ 下保留 3 min, 接着降温至 190℃ 等温 30 min, 最后在液氮中淬冷. 样品薄片在室温下放置 4 天, 进行各种物理、力学性质的测试.

1.3 表征与测试

用带有偏振片的 Olympus BX-51 光学显微镜观察共混物的球晶形态. 起偏镜和检偏镜呈 90°. 图像采集用 Cannon 40D 数码相机.

用 Bruker 公司的原子力显微镜 (AFM, Multimode 8) 敲击模式下观察样品的微观形貌. 为了进行上述形态观察, 用低温冷冻切片的方法制备了表面平整的薄膜.

用 DSC 研究结晶熔融行为, 仪器为 PE 公司的 DSC 7, 测试样品重量约 5 mg, 在氮气气氛下进行. 在 20~190℃ 温度范围内, 以 10 K/min 的升降温速率扫描.

按照 ISO-37 标准, 从约 1 mm 厚的模压薄片上切取样条 (Ⅱ型), 在 Instron 3365 与 Instron 3366 型万能材料试验机上在室温分别进行单轴拉伸与循环实验. 进行单轴拉伸时, 引伸仪标距长度 10 mm, 拉伸速率为 200 mm/min (667%/min). 循环应力应变曲线测定时, 夹头初始间距为 20 mm, 夹头拉伸速率为 60 mm/min (300%/min), 样条分别在 200%, 500%, 800% 应变下,

见表 1. 该烯烃嵌段共聚物的软硬段均为乙烯-辛烯无规共聚物, 其中硬段与软段的辛烯含量分别为 1.1 mol% 和 22.6 mol%, 总辛烯含量为 17.9 mol%.

循环拉伸 3 次.

2 结果与讨论

2.1 固态形态

用偏光显微镜观察了共混物的结晶形貌 (图 1). 纯 OBC 与共混物样品都形成空间填充的球晶, 随着 HDPE 含量增加, 球晶尺寸小幅增加, 并且球晶变的更为致密. 为从更小尺度上认识共混物的结晶形貌, 用 AFM 分别研究了淬冷熔体与空气降温熔体的表面形貌 (图 2). 淬冷样品的形貌如图 2(a), 2(c) 所示, 可以看出 OBC/HDPE (70/30) 共混物具有相分离的“海岛”结构. 由于模量差异, 图中明亮区域为结晶富集区 (HDPE 富集相), 深色区域为非晶富集区 (OBC 富集相). 相分离形态表明, OBC 与 HDPE 为热力学不相容或部分相容体系. 以往的研究报道, 共聚单体含量差异大于 13 mol% 时, 共混物不相容^[9]. 本研究的共混物体系中, HDPE 与 OBC 平均辛烯含量差异为 17.9 mol%, 按照预测熔体相结构应为不相容. 但也有观点认为, OBC 链穿梭过程由于存在一定的随机性, OBC 本身存在“硬段富集组分”和“软段富集组分”, 这种成分上的不均匀性会导致“相区融合” (phase mixing), 从而对微相分离尺寸^[12]、结晶动力学^[12, 16] 和共混物相行为^[9, 17] 产生重要影响. 基于这个认识, 我们认为 OBC 和 HDPE 的共混物中, OBC 的硬段富集组分也可能和 HDPE 相容, 并部分被“抽提”到 HDPE 相区.

淬冷样品更多的反映了熔体的相形态, 而缓慢冷却样品可以考察两组分结晶部分的相互影响. 图 2(b), 2(d) 表明了共混物熔体在缓慢降温 (如在空气中冷却) 条件得到的微观形态. 对比观察可发现, 淬冷条件下相区边界较为规整和尖锐;

缓慢冷却样品的相区边界模糊、粗糙,并且可观察到一些片晶贯穿了 HDPE 富集相和 OBC 富集相. 这表明 HDPE 富集区的结晶突破相分离边界生长,进而对 OBC 富集区的结晶造成影响. 因此,在缓慢冷却的条件下,结晶“破坏”宏观相分离边

界,片晶“穿越”微区生长,表现出“breakout”^[13]和“passthrough”^[12, 16]的结晶生长方式. 以上研究表明,HDPE 与 OBC 熔体为部分相容体系,但是 HDPE 和 OBC 结晶部分相互影响,结晶部分会破坏相分离边界,贯穿数个微区,形成球晶结构.

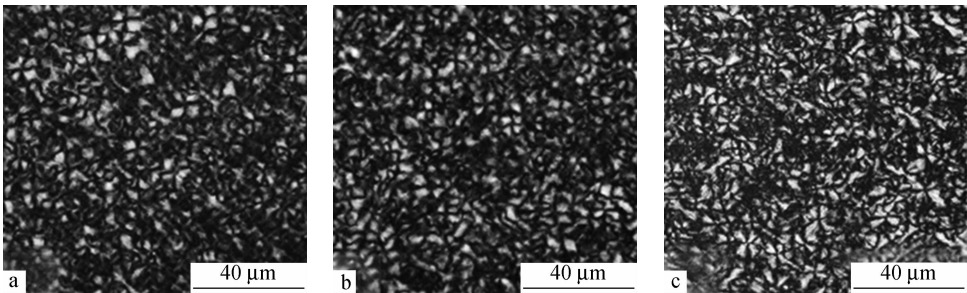


Fig. 1 Polarized light optical micrographs of OBC/HDPE blends: (a) OBC/HDPE 100/0, (b) OBC/HDPE 90/10 and (c) OBC/HDPE 70/30

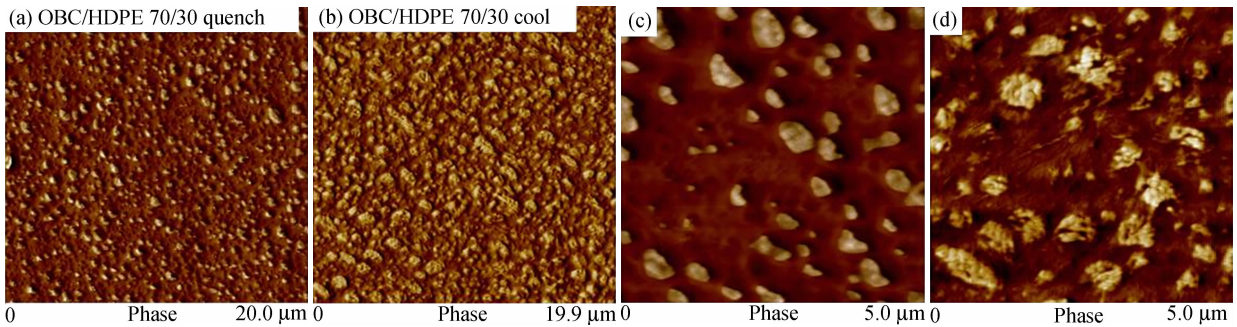


Fig. 2 AFM phase images of OBC/HDPE (70/30) blend under different thermal treatments: (a) quenched in liquid nitrogen after annealing at 190 °C for 30 min, (b) cooling in the air from 190 °C, (c) higher resolution of (a) and (d) higher resolution of (b)

2.2 共混物结晶熔融行为

为了进一步考察 HDPE 与 OBC 的结晶组分之间的相互影响,用 DSC 研究了共混物的结晶和熔融行为. 第一次升温扫描曲线如图 3(a)所示. 取聚乙烯完美晶体熔融热焓为 290 J/g^[18],根据第一次升温熔融热焓计算重量结晶度 $X_{c,\Delta H}$ (wt%).

$$X_{c,\Delta H}(\text{wt}\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (1)$$

HDPE 与 OBC 均为单一熔融峰,共混物出现了 3 个熔融峰. 根据熔融峰的温度,高温熔融峰应该与 HDPE 富集相熔融有关,低温熔融峰对应 OBC 富集相中 OBC 硬段结晶的熔融. 我们推测,中等温度熔融峰可能与 HDPE 链段与 OBC 硬段的共结晶^[19, 20]熔融相关. 共混物中 HDPE 富集相熔点低于纯 HDPE,并随着 OBC 含量增加而降低. 由图 3(b)可见,共混物体系中,DSC 冷却曲线

为单一的窄的结晶峰,并随着 OBC 含量增大而向低温移动. 结晶温度降低的原因可能有以下几方面:首先,本体系中 HDPE 为分散相,分散相组分结晶时成核有效性往往被抑制,表现为结晶温度降低^[21~23]. 其次,OBC 中存在“硬段富集组分”,这些部分可能同 HDPE 互溶,因此使 HDPE 结晶链段的浓度一定程度上被“稀释”.

我们对熔融曲线进行了分峰处理^[24],如图 4 所示. DSC 峰的形状受到动力学因素影响较大,往往表现为非对称的峰,一般来讲用函数拟合较为困难. 本研究中我们选择了一个 EMG 函数来描述熔融峰,它可以描述非对称峰. 尽管物理意义不是特别明确,但我们处理的目的是半定量考察各个峰的相对含量,从结果看拟合的效果令人满意. 估算表明,低温峰热焓占 OBC 组分总热焓的 60% 左右. 这说明剩余的 OBC(占 40%)同 HDPE 发生了共结晶^[19, 25, 26]. 因此,在本研究体系中,共

结晶和分别结晶同时存在. HDPE 和 OBC 的熔体不相容性 (incompatibility) 利于分别结晶, 但由于 HDPE 和 OBC 晶型相同, HDPE 富集相的结晶会诱导 OBC 富集相的结晶. 造成的结果是 HDPE 富集相先结晶, 片晶到达相区边界时并不停止生长, 而是穿越相区继续生长, 形成偏光显微镜下可观察到的球晶.

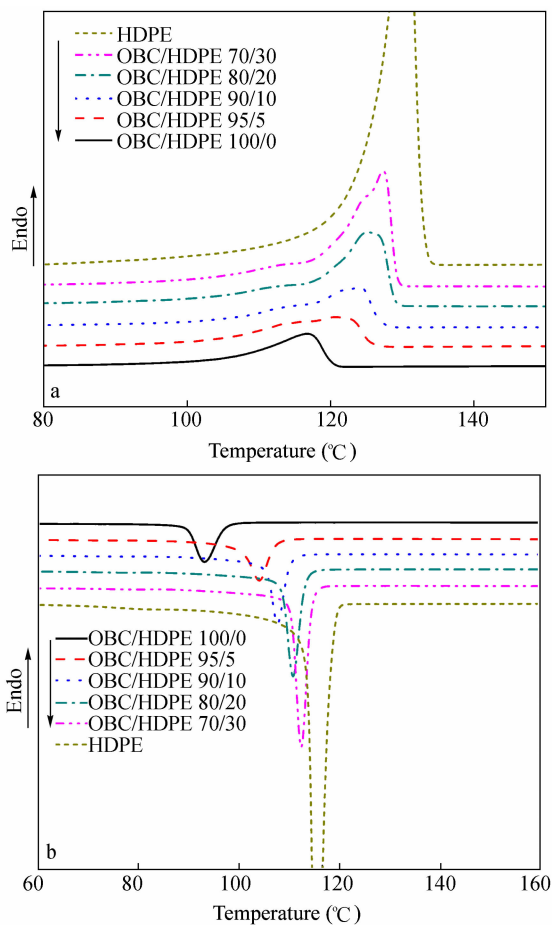


Fig. 3 Thermal behavior of OBC/HDPE blends: (a) first heating thermograms and (b) cooling thermograms
The heating/cooling rate was 10 K/min.

2.3 共混物的拉伸性能与回复行为

纯聚合物与共混物的应力应变曲线如图 5 所示. OBC/HDPE 共混物拉伸行为具有明显的弹性体形变的特征: 宏观均匀变形, 无明显屈服, 断裂伸长率高. 而高结晶度的 HDPE 则表现为典型的塑性变形, 具有明显的屈服行为. 由于本研究的共混物以高辛烯含量 OBC 为主, 其软段室温下处于橡胶态, 而 HDPE 和 OBC 中的硬段形成结晶分散在橡胶相, 起到连接无定形链段的物理交联点与增强剂的作用.

在拉伸初期, 无定形区链段先发生变形, 结晶

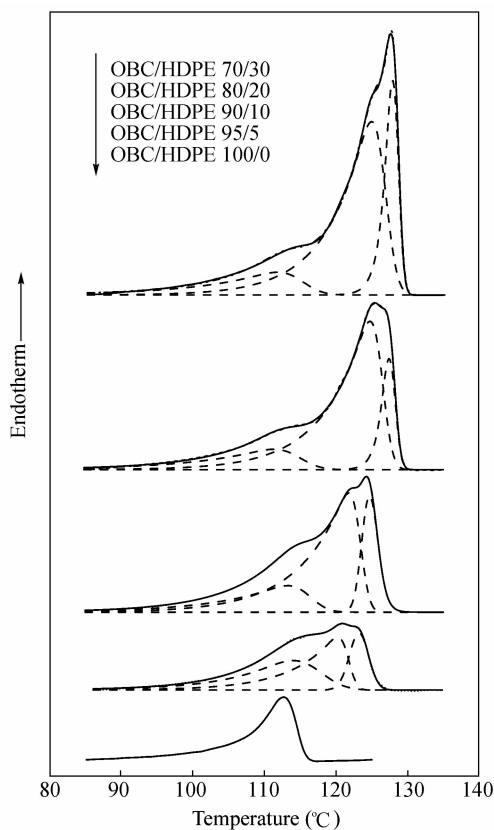


Fig. 4 Peak deconvolution of DSC melting curves for OBC/HDPE blends

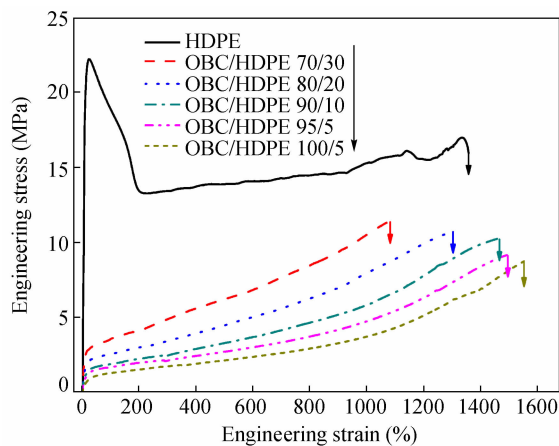


Fig. 5 Stress-strain curves of OBC/HDPE blends

起到物理交联与填料的作用. 结晶部分由于模量高, 还具有填料效应. 结晶度越大, 起始模量越高^[5, 7]. 更大的应变下, 片晶会发生滑移与重组. 随着高分子链发生取向, 出现应变硬化. 随着 HDPE 含量增多, 样品的断裂强度增大, 而断裂伸长率降低 (如图 6 所示). 共混物应变硬化随着 HDPE 含量增加变得不明显, 即在高应变下应力上升陡峭程度降低. 拉伸诱导结晶^[27]、分子链有

限拉伸性^[28, 29]与结晶滑移重组微纤维化^[7]都是应变硬化的原因. 烯烃共聚物弹性体应变硬化出现的早晚与结晶的形态结构^[7]与物理交联网络的“有效性”^[30]有关. 结晶性的 HDPE 与 OBC 硬段链结构相近, HDPE 含量的增加使得共混物结晶度增加, 进而增大了模量和强度, 共混物中应变硬化变得不明显, 我们推测相分离是一个可能的原因.

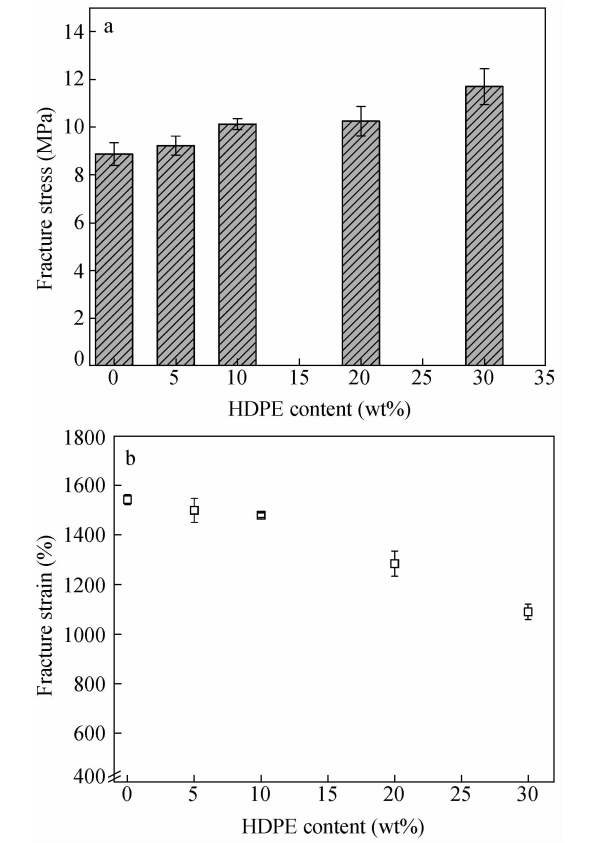


Fig. 6 Fracture stress (a) and fracture strain (b) of OBC/HDPE blends

图 7 为 OBC/HDPE (95/5) 样条在不同应变下循环试验的应力应变曲线. 第一次拉伸与第二次拉伸的应力应变行为显著不同, 第一次拉伸造成了材料明显的软化. 这表明共混物弹性体结构发生了显著的不可逆的变化^[6, 7, 30]. 而在第一次拉伸后材料结构基本保持不变, 多次重复拉伸的应力-应变曲线几乎重合, 这和以往的报道一致^[6, 7, 27]. 对于结晶性弹性体, 橡胶相具有高弹性, 在拉伸后取向的橡胶链段可以快速松弛. 第一次拉伸后产生的不可回复的永久形变, 主要来源于晶区结构发生的变化. 在一定应变下, 晶区的滑移与破碎产生结构包含不可逆变化. 应变越大, 片晶结构改变的程度越大. 但是晶区结构在更大拉

伸应变进一步破坏之前, 回复后能保持结构相对稳定^[27].

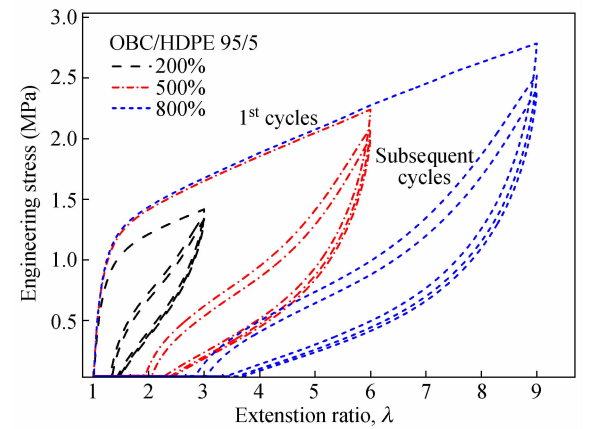


Fig. 7 The loading and unloading cycles to a strain of 200% , 500% , 800% for OBC/HDPE (95/5) blends

引入应变回复描述弹性体的应变回复能力. 应变回复^[7]定义如下:

$$\text{Strain recovery (\%)} = \frac{\varepsilon_{\text{app}} - \varepsilon_{\text{rec}}}{\varepsilon_{\text{app}}} \times 100 \quad (2)$$

式中, ε_{app} 是加载应变, ε_{rec} 是去除载荷后未回复应变.

如图 8 所示, 相同 HDPE 含量共混物样品, 随着加载应变增大, 应变回复逐渐减小, 这反映了大应变下不可逆变形所占的比例增大. 相同应变下, 随着 HDPE 含量增加, 共混物应变回复逐渐减小. 这是由于 HDPE 含量增加, 橡胶相减少. 但是放置一定时间后, 应变回复大幅增加. 各样品在 500% 应变拉伸下, 并放置 24 h 后的应变回复测试结果见表 2. 拉伸性能表明, HDPE 加入能够保持好的回复弹性, 而在一定程度上有效调节 OBC 的拉伸强度与模量.

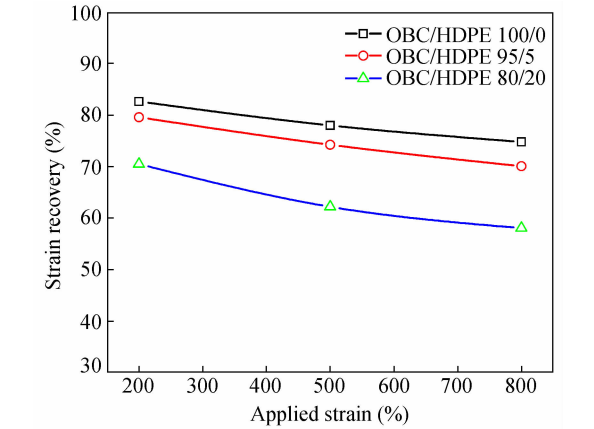


Fig. 8 The strain recovery from the first cycle for OBC/HDPE blends as a function of applied strain

Table 2 Tensile properties of OBC/HDPE blends

OBC/HDPE	X_c^a (wt%)	5% Secant modulus (MPa)	Yield stress (MPa)	Fracture stress (MPa)	Fracture strain(%)	Recovery ^b (%)
100/0	9	7.3 ± 0.6	1.1	8.8 ± 0.5	1542 ± 20	94
95/5	12	14.3 ± 1.5	1.5 ± 0.1	9.2 ± 0.4	1499 ± 49	93
90/10	15	15.9 ± 1.9	1.6 ± 0.1	10.1 ± 0.2	1479 ± 9	88
80/20	21	26.3 ± 2.1	2.3 ± 0.1	10.4 ± 0.6	1288 ± 51	86
70/30	26	40.2 ± 3.4	3.6 ± 0.5	11.7 ± 0.8	1089 ± 31	76

^a Measured by DSC; ^b Strain recovery from 500% strain after 24 h

2.4 用 Slip-link 理论分析共混物的拉伸行为

低结晶度共聚物弹性体中,结晶在弹性网络中起到多功能物理交联点作用^[3, 5, 7]. Slip-link 模型以“蛇行”概念为基础,考虑缠结和链有限延伸性对弹性自由能的附加贡献来描述网链的弹性^[5, 31]. Slip-link 模型把网链分为 sliplinks 和 crosslinks 两种. EO^[5] 与 OBC^[7] 的应力应变曲线可以很好的用 slip-link 模型描述. 在 EO 中,结晶性链段在结晶边界的侧向吸附与滑移提供 sliplinks,而 crosslinks 代表“绷紧”的拓扑缠结点^[5].

单轴拉伸时,总应力由 sliplinks 和 crosslinks 共同分别贡献(见式(3)).

$$\sigma = N_s k T \left\{ \frac{(1 + \eta)(1 - \alpha^2)\alpha^2(\lambda - \frac{1}{\lambda^2})}{\left[1 - \alpha^2(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda})\right]^2} \right. \\ \left(\frac{\lambda^2}{1 + \eta\lambda^2} + \frac{2}{\lambda + \eta} \right) + \\ \frac{(1 - \alpha^2)(1 + \eta)}{1 - \alpha^2(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda})} \left[\frac{\lambda}{(1 + \eta\lambda^2)^2} - \frac{1}{(\lambda + \eta)^2} \right] + \\ \left. \frac{\eta(\lambda - \frac{1}{\lambda^2})\lambda}{(1 + \eta\lambda^2)(\lambda + \eta)} - \frac{(\lambda - \frac{1}{\lambda^2})\alpha^2}{1 - \alpha^2(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda})} \right\} \\ + N_c k T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \left\{ \frac{(1 - \alpha^2)}{\left[1 - \alpha^2(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda})\right]^2} - \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda})} \right\} \quad (3)$$

式中, k 是波尔兹曼因子, T 为热力学温度, λ 为拉伸比, σ 为总应力. 方程中涉及材料的 4 个参数: N_c 表示 crosslinks 的密度, N_s 表示 sliplinks 的密度, α 表征链不可延伸性,滑动因子 η 表示滑动的难易程度.

取聚乙烯的滑动因子 $\eta = 1.1^{[5, 7, 32]}$, 用公式

(3) 拟合实验曲线,可以得到各共混物的 N_c , N_s 和 α 值(见表 3). 由图 9 可知,OBC/HDPE 共混物拟合曲线与实验数据曲线吻合较好. 高 HDPE 含量的共混物在低应变下存在一定偏差,这可能是结晶填料效应造成的.

Table 3 Slip-link model parameters for OBC/HDPE blends

Sample OBC/HDPE	$N_s kT$ (MPa)	$N_c kT$ (MPa)	α
100/0	5.9	0.21	0.036
95/5	7.7	0.27	0.034
90/10	8.1	0.35	0.033
80/20	10.5	0.52	0.028
70/30	15.8	0.70	0.027

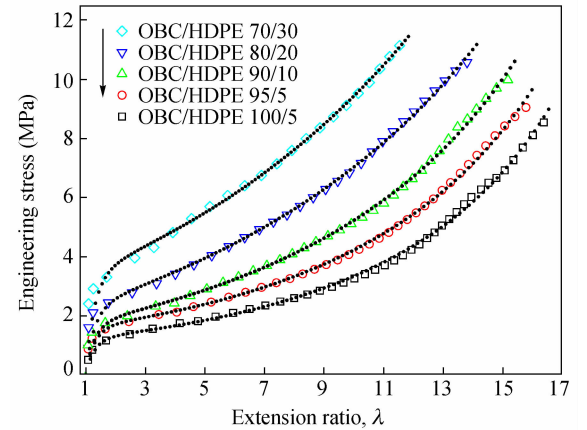


Fig. 9 Stress-strain curves calculated from slip-link model (dot lines) and experimental results (symbols)

图 10 显示了 sliplinks 和 crosslinks 分别对总应力的贡献. Sliplinks 与结晶形成的物理交联有关,在加载足够大的形变前为可移动联结点,起到约束分子链运动作用^[5~7, 33]. 如图 10(b) 所示,共混物在低应变($\lambda < 2$)时,总应力主要由 sliplinks 贡献决定;在 λ 接近 2 时,高的起始模量迅速降低,产生一个类似屈服的平台. HDPE 含量越高,结晶度越大,sliplinks 数量越多(N_s 值越大),而具有更高的应力平台.

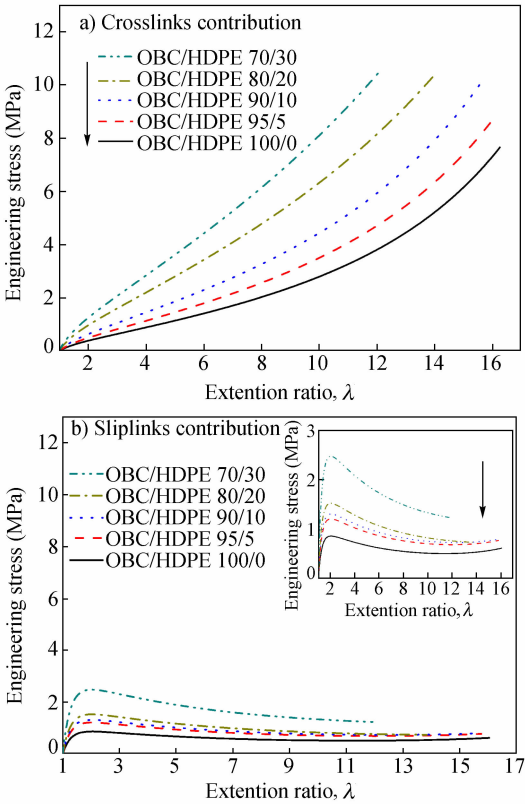


Fig. 10 Separated contributions of crosslinks and sliplinks for the stress-strain curves (a) crosslinks and (b) sliplinks

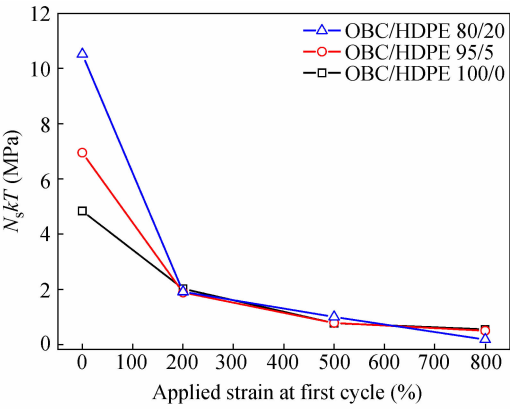


Fig. 11 Contribution of sliplinks ($N_s kT$) estimated from the first reloading curves as a function of preloading strain of OBC/HDPE blends

Crosslinks (N_c) 同高度绷紧的缠结形成的永久网络有关^[5, 7]. 这种交联决定中等应变处的斜率,其作用效果与橡胶化学交联点相似(图 10 (a)). 随着 HDPE 含量增加, N_c 值逐渐增大. 一般地,缠结点密度同分子量和缠结点间的分子量有

关,与结晶度和温度不直接相关^[5, 7]. 同支化聚合物相比,线性的 HDPE 具有更低的缠结分子量^[34],且本研究中 HDPE 分子量更高,因此 HDPE 的加入更加容易形成缠结,并随着拉伸紧缩成刚性结点.

反映链有延限伸性的参数 α 决定高应变硬化的程度^[5, 7],应变硬化的程度间接反映了物理交联网络的“有效性”^[30]. α 随着 HDPE 含量增加而略有降低(如表 3 所示),但变化不大.

循环拉伸试验中,二次拉伸应力应变曲线的显著变化与物理交联网络永久变形有关. 结晶结构的变化可用第二次拉伸(再拉伸)曲线拟合的 N_s 值反映^[7]. 我们用 Slip-link 模型对 OBC/HDPE 共混物的第二次拉伸应力应变曲线进行拟合,得到模型参数. 拉伸使材料 N_s 值大幅度快速降低,并以 200% 应变最为显著(见图 11). 拉伸产生了片晶滑移与破碎等不可逆结构变化,导致 sliplinks 贡献降低甚至消失. 尽管 OBC 中的球晶具有一定的可回复性^[6],但是我们观察到中低应变使 sliplinks 数量大幅度减小. 这反映了 sliplinks 与更小尺度的片晶结构相关.

3 结论

本研究中 HDPE 与 OBC 的共混物熔体存在相分离. 相分离和结晶同时存在并相互竞争,实验上同时观察到了相分离和共结晶现象. 结晶在 HDPE 富集相首先发生,片晶生长到相界面并未停止,而是穿越 OBC 相区继续生长,构成了空间填充状的球晶. 随着 HDPE 含量的增加,共混物的强度与模量逐渐增加,表明 HDPE 可以有效调控 OBC 的性能. 我们首次将 Slip-link 模型应用到共混物中,发现它可以很好地描述 HDPE/OBC 的拉伸行为. 随着 HDPE 含量的增加,sliplinks 数目增大. 由于 HDPE 分子量大,并且缠结分子量比 OBC 低,因此 HDPE 加入也增大了 crosslinks 的数目. HDPE 与新型的烯烃嵌段共聚物的共混物相结构和结晶结构、力学行为的相互关联的研究,对丰富聚合物共混物的认识有一定的意义. 同时,本研究借助简便的共混法,实现了 OBC 力学性能的有效调控,可能有重要的实用价值.

REFERENCES

1 Drobny J G. Handbook of thermoplastic elastomers. Norwich, NY: PDL (Plastics Design Library)/William Andrew Pub, 2007. 191 ~ 193

2 Arriola D J, Carnahan E M, Hustad P D, Kuhlman R L, Wenzel T T. Science, 2006, 312(5774): 714 ~ 719

3 Wang H P, Khariwala D U, Cheung W, Chum S P, Hiltner A, Baer E. Macromolecules, 2007, 40(8): 2852 ~ 2862

4 Bensason S, Minick J, Moet A, Chum S, Hiltner A, Baer E. J Polym Sci: Part B, 1996, 34(7): 1301 ~ 1315

5 Bensason S, Stepanov E V, Chum S, Hiltner A, Baer E. Macromolecules, 1997, 30(8): 2436 ~ 2444

6 Wang H P, Chum S P, Hiltner A, Baer E. J Polym Sci: Part B, 2009, 47(13): 1313 ~ 1330

7 Wang H P, Chum S P, Hiltner A, Baer E. J Appl Polym Sci, 2009, 113(5): 3236 ~ 3244

8 Yang Hong(杨红), Wang Yong(王勇), Na Bin(那兵), Cao Wen(曹文), Li Jiang(李江), Zhang Qin(张琴), Du Rongni(杜荣妮), Fu Qiang(傅强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (3): 209 ~ 218

9 Kamdar A R, Wang H P, Khariwala D U, Taha A, Hiltner A, Baer E. J Polym Sci: Part B, 2009, 47(16): 1554 ~ 1572

10 Liu G, Guan Y, Wen T, Wang X, Zhang X, Wang D, Li X, Loos J, Chen H, Walton K, Marchand G. Polymer, 2011, 52(22): 5221 ~ 5230

11 Jin J, Du J, Xia Q, Liang Y, Han C C. Macromolecules, 2010, 43(24): 10554 ~ 10559

12 Li S, Register R A, Landes B G, Hustad P D, Weinhold J D. Macromolecules, 2010, 43(10): 4761 ~ 4770

13 Loo Y L, Register R A, Ryan A J. Macromolecules, 2002, 35(6): 2365 ~ 2374

14 Rangarajan P, Haisch C F, Register R A, Adamson D H, Fetters L J. Macromolecules, 1997, 30(3): 494 ~ 502

15 Chen H Y, Cheung Y W, Hiltner A, Baer E. Polymer, 2001, 42(18): 7819 ~ 7830

16 Liu Guoming(刘国明), Zhang Xiuqin(张秀芹), Guan Yu(关瑜), Wen Tao(文韬), Wang Dujin(王笃金). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (12): 1434 ~ 1440

17 Liu G, Zhang X, Li X, Chen H, Walton K, Wang D. J Appl Polym Sci, 2012, 125(1): 666 ~ 675

18 Wunderlich B. Macromolecular Physics. New York: Academic Press, 1985. 42

19 Mileva D, Radusch H J, Betchev C. Macromol Mater Eng, 2007, 292(3): 319 ~ 328

20 Frederix C, Lefebvre J M, Rochas C, Séguéla R, Stoclet G. Polymer, 2010, 51(13): 2903 ~ 2917

21 Prieto Ó, Pereña J M, Benavente R, Cerrada M L, Pérez E. Macromol Chem Phys, 2002, 203(12): 1844 ~ 1851

22 Manaure A C, Müller A J. Macromol Chem Phys, 2000, 201(9): 958 ~ 972

23 Dong L, Olley R H, Bassett D C. J Mater Sci, 1998, 33(16): 4043 ~ 4048

24 Wignall G D, Londono J D, Lin J S, Alamo R G, Galante M J, Mandelkern L. Macromolecules, 1995, 28(9): 3156 ~ 3167

25 Wang Jianguo(王建国), Liu Yu(刘宇), Huang Baotong(黄葆同). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (4): 471 ~ 476

26 Schuman T, Stepanov E V, Nazarenko S, Capaccio G, Hiltner A, Baer E. Macromolecules, 1998, 31(14): 4551 ~ 4561

27 Christenson E M, Anderson J M, Hiltner A, Baer E. Polymer, 2005, 46(25): 11744 ~ 11754

28 Edwards S F, Vilgis T. Polymer, 1986, 27(4): 483 ~ 492

29 Ball R, Doi M, Edwards S, Warner M. Polymer, 1981, 22(8): 1010 ~ 1018

30 Zuo F, Burger C, Chen X M, Mao Y M, Hsiao B S, Chen H Y, Marchand G R, Lai S Y, Chiu D. Macromolecules, 2010, 43(4): 1922 ~ 1929

31 Edwards S F, Vilgis T A. Rep Prog Phys, 1988, 51(2): 243 ~ 297

32 Brereton M G, Klein P G. Polymer, 1988, 29(6): 970 ~ 974

33 Zhang X H, Yang H M, Song Y H, Zheng Q. Chinese J Polym Sci, 2012, 30(6): 837 ~ 844

34 Park H E, Dealy J M, Marchand G R, Wang J A, Li S, Register R A. Macromolecules, 2010, 43(16): 6789 ~ 6799

TAILORING THE TENSILE PROPERTIES OF OLEFIN BLOCK
COPOLYMER ELASTOMER BY HIGH DENSITY POLYETHYLENE

Xiao Kuang¹, Guo-ming Liu¹, Tao Wen¹, Xiu-qin Zhang², Xia Dong¹, Du-jin Wang¹
(¹ Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)
(² Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R & D and Assessment, Department of Materials Science & Engineering,
Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029)

Abstract The effect of high density polyethylene (HDPE) on the crystallization and tensile behavior of the olefin block copolymer (OBC)-rich blends was examined. Morphological studies revealed that the two components were phase separated in the melt state. Partial miscibility between the two components came from the “phase mixing”, which was attributed to the randomness of the block distribution produced by chain shuttling polymerization. Cocrystallization of HDPE and OBC was observed in slow cooling samples. Crystalline lamellae originating from the HDPE-rich phase passed through the OBC-rich phase and organized into spherulites in a space-filling manner. With increasing HDPE fraction, the modulus and tensile strength of the blends increased gradually. Meanwhile, high fracture strain and excellent strain recovery were retained. The stress-strain curves of the elastomeric blends could be nicely described by the Slip-link model. The crystalline part in blends provided the physical basis for “sliplinks”, while the tightened topological entanglements served as “crosslinks”. The density of sliplinks and crosslinks increased with increasing HDPE content. The increased crystallinity was shown to be the reason for the increased sliplinks number. By analyzing changes of microstructure imparted by HDPE, the structure property correlation was nicely established. It was clearly demonstrated that HDPE could effectively tailor the tensile properties of OBC by simple blending approach.

Keywords Olefin block copolymer, High density polyethylene, Blends, Crystallization, Tensile behavior