

· 研究简报 ·

高密度聚乙烯/天然橡胶共混体系的流变性能研究*

方 征 平 许 承 威**

(杭州大学化学系 杭州 310028)

关键词 高密度聚乙烯,天然橡胶,共混物,流变,改性

用橡胶与聚乙烯共混是提高后者的物理机械性能,尤其是耐环境应力开裂性能(ESCR)的主要方法之一^[1-3],然而,由于橡胶的长链分子结构,与聚乙烯共混将导致其熔体流动性的下降,从而增加了材料加工过程的能耗。本文研究了高密度聚乙烯(HDPE)/天然橡胶(NR)共混体系,发现NR不但能提高HDPE的ESCR等物理机械性能,而且由于其降解,使共混物仍能保持HDPE原有的熔体流动性。

实验

高密度聚乙烯(HDPE),牌号3300F,扬子石油化工公司产品,熔体流动速率MFR(190℃,2160g)=1.0g/10min,密度 $d(25^\circ\text{C})=0.9334\text{g/cm}^3$ 。天然橡胶(NR),1号标准烟片胶。

流变试验在HBI System 90转矩流变仪上进行,密炼室设定温度150℃,转矩40rpm。其余参见文献^[2]。

共混物的流变行为

图1是HDPE、NR及其共混物的转矩流变曲线。HDPE呈现典型的结晶高分子的流变特征,在塑炼初期,因物料尚未熔融,故扭矩(TQ)极大,其最大扭矩达71.8Nm,一旦物料温度上升到其熔点,扭矩即迅速下降,5min时TQ降至15Nm,而且在此后基本保持不变。

NR则表现出与HDPE完全不同的流变特征,由于其处于高弹态,容易剪切变形,故最大扭矩较小,仅39.3Nm,然而,随着时间的延长,扭矩并不趋于平衡,而是逐渐下降,此现象可归因于NR在素炼过程中受剪切力作用而导致的明显的机械降解,在此过程中,分子量(M)随时间(t)衰减。Bueche^[4]曾指出,M是t的复杂函数。根据Mullins^[5]和Harman^[6]等的数据,我们发现 $\ln M$ 与 $\ln(t+1)$ 之间呈线性关系,见图2,由此可知,M与t之间有如下标度关系

$$M \sim (t+1)^{-n_1} \quad (1)$$

式中, n_1 是与温度和剪切速率有关的参数。根据长链分子模型^[7],在低剪切下,柔性长链高分子的熔体粘度(η_0)与其分子量之间有以下标度关系

$$\eta_0 \sim M^{-n_2} \quad (2)$$

式中, n_2 为常数,当 $M > M_c$ (临界缠结分子量)时, $n_2 = 3.5$ 。

* 1994-03-04 收稿;1994-09-11 修毕 **通讯联系人;国家自然科学基金资助项目

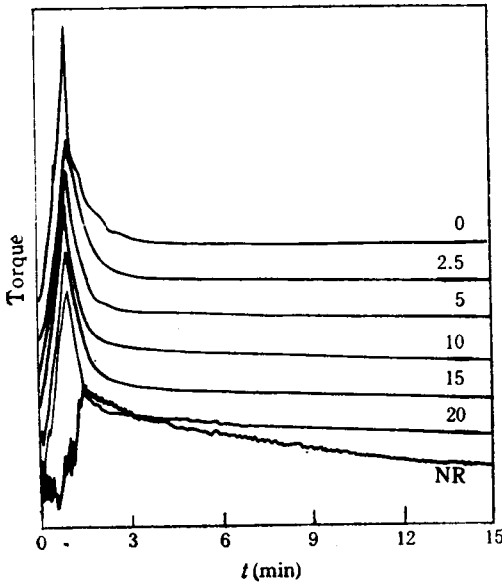


Fig. 1 Rheological curves of HDPE, NR and their blends data upon the curves are NR contents in g/100g HDPE

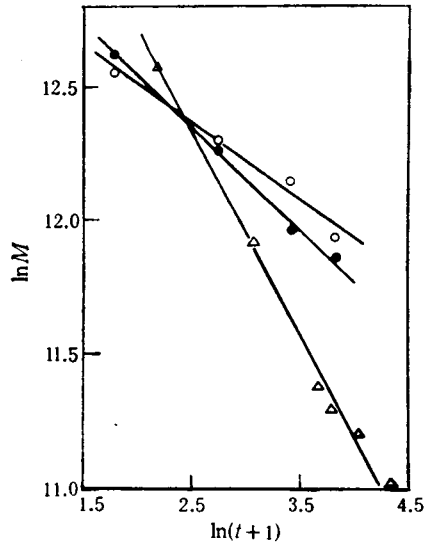


Fig. 2 Influence of the mastication time on the molecular weight of NR The data are taken from Mullins [5] and Harman [6]

又,在温度和转速等条件固定时,体系的扭矩与熔体粘度的标度关系为

$$TQ \sim \eta_0 \tag{3}$$

将式(1)和式(2)代入式(3)即得

$$TQ \sim (t+1)^{-n} \tag{4}$$

式中, $n = n_1 - n_2$, 式(4)加上两个边界条件: $TQ|_{t=0} = TQ_0$; $TQ|_{t \rightarrow \infty} = 0$, 即可得

$$TQ = TQ_0(t+1)^{-n} \tag{5}$$

这里, TQ_0 是初始扭矩, 由于扭矩~时间曲线中, $t = 0$ 时物料温度尚未达到设定温度, 故 TQ_0 并不等于 $t = 0$ 时的实际扭

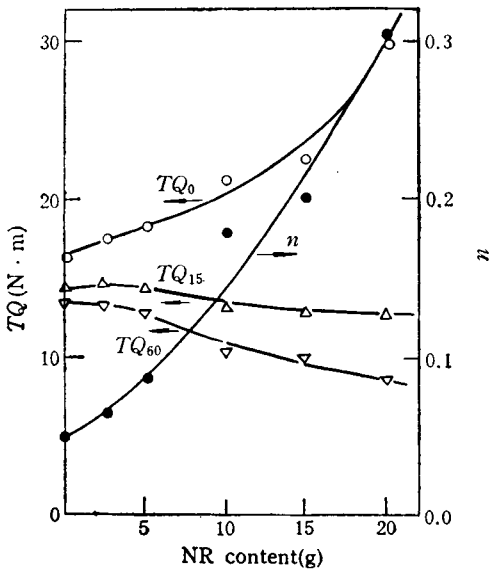


Fig. 3 Calculated results of the rheological characteristics of HDPE/NR blends

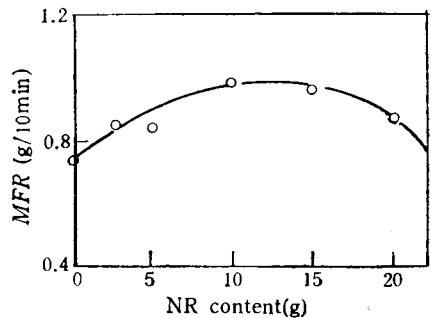


Fig. 4 Melt flow rates of HDPE/NR blends

矩,而是假定 $t = 0$ 时物料已达设定状态的扭矩; n 则是与温度和剪切速率有关的参数。

由式 5 算得, 对 HDPE, $TQ_0 = 16.4 \text{ Nm}$, $n = 0.049$; 对 NR, $TQ_0 = 65.7 \text{ Nm}$, $n = 0.533$ 。可见虽然 NR 的初始扭矩远大于 HDPE, 但由于其降解迅速, 故扭矩衰减也比 HDPE 大得多。

由图 3 看, 初始扭矩随 NR 含量的增加而增加, 但降解速率也随之增加, 这样, 混炼 15 min 时, 扭矩随 NR 含量的增加已不再呈单调增加的关系。至 60 min 时, 则此顺序完全反过来, 即 NR 含量越高, 扭矩越小。

从图 1 还可看出, 少量 NR 的加入使 HDPE 的最大扭矩大幅度下降, 我们认为, 少量高弹态的 NR 链对尚未完全熔融的 HDPE 起了软化作用, 降低了其流动阻力。

共混物的熔体流动速率(图 4) 也表明, 与大多数橡胶^[1,8,9]不同, NR 的加入不但不降低 HDPE 的流动性, 反而使之有所提高。结合流变试验的结果可得出以下结论: 由于降解作用, 少量 NR 的加入可以提高 HDPE 的熔体流动性, 降低加工过程的能耗。

共混物的物理机械性能

HDPE 是对环境应力开裂极敏感的材料, 当它与非溶剂性表面活性介质接触时, 介质分子可渗透到其非晶区的空洞或晶区缺陷中造成分散压, 此分散压以及材料自身的内应力作用于晶区间的连接分子, 使之解缠结或从晶区拔出, 从而导致材料的开裂^[10,11]。因此, 要有好的耐环境应力开裂性能 (ESCR), 必须有较多的连接分子。根据 DSC 的研究结果, 部分 NR 链段被 HDPE 晶区夹持, 而同一 NR 分子的不同链段可穿过多个晶区和非晶区, 起连接分子的作用, 从而大大提高了 HDPE 的 ESCR 性能。图 5 中, F_{20} 和 F_{50} 分别为 ESCR 测试时样品破坏 20% 和 50% 所需时间。加入 2.5% 的 NR 即可使 HDPE 的 F_{50} 从 36 h 提高到 419 h, NR 含量继续增加, F_{50} 基本不变, 超过 10% 以后又略有下降。这一规律与 HDPE/CR^[8] 和 HDPE/SBR^[9] 体系相似, 较明显的差异在于, CR 和 SBR 需加入 10% 左右才有较理想的改性效果, 而 NR 只需加入极少量 (2.5%) 即有很好的改性效果, 改性效率明显高于前者。

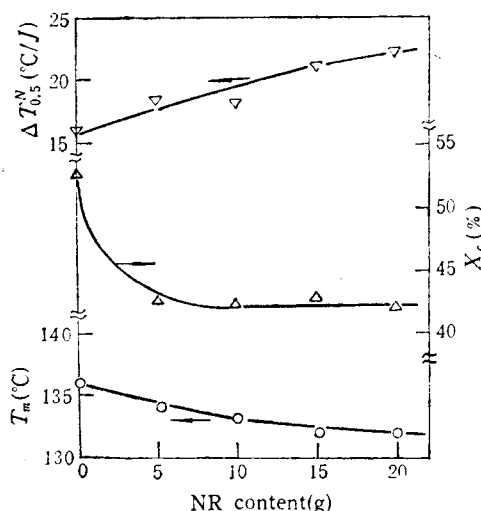


Fig. 5 Environmental stress cracking resistances of HDPE/NR blends

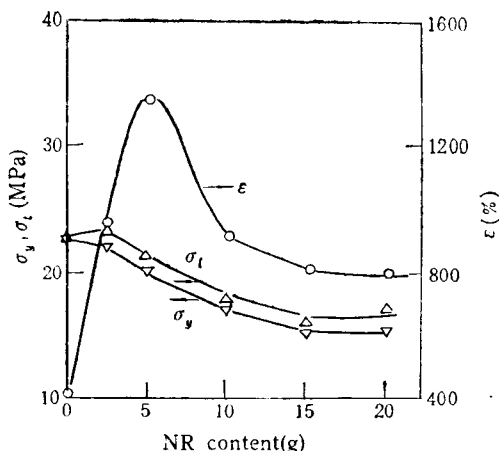


Fig. 6 Tensile properties of HDPE/NR blends

由图 6 看,共混物的屈服强度比 HDPE 低,而断裂伸长率大大提高,当 NR 含量为 5% 时达 1355%,而纯 HDPE 仅 418%,NR 含量继续增加时断裂伸长率有所降低,但仍保持在 800% 以上。从拉伸过程看,HDPE 样条屈服后出现细颈,此细颈成为样条的薄弱部位,在外力作用下继续拉伸直至断裂,断裂点应力低于屈服应力。而共混物样条屈服后出现的细颈并不马上断裂,而是继续向两边扩展直至整个哑铃形样条的有效段全部拉伸为细颈,此时应力增大并使细颈断裂。可见由于 NR 起连接分子的作用,进一步提高了 HDPE 的韧性。

由于 NR 在素炼过程中容易降解,HDPE/NR 共混物既具有比 HDPE 更为优异的物理机械性能,又能保持 HDPE 良好的熔体流动性。

参 考 文 献

- [1] Spenadel L. *J Appl Polym Sci*, 1972, 16: 2375
- [2] 方征平,汤字烽,陈成国,等. 合成橡胶工业,1992,15(5): 290
- [3] 乐启发,许承威,方征平. 合成树脂与塑料,1993,10(1): 50
- [4] Bueche F. *J Appl Polym Sci*, 1960, 4: 101
- [5] Mullins L, Watson W F. *J Appl Polym Sci*, 1959, 1: 245
- [6] Harman D J, Jacobs H L. *J Appl Polym Sci*, 1966, 10: 253
- [7] Carley J F. in *Introduction to Polymer Science and Technology*. Edited by Kaufman H S, Falicetta J J. John Wiley & Sons, Chapter 8
- [8] 方征平,鲍诗杰,单旭亮,等. 合成橡胶工业,1993,16(4): 37
- [9] 方征平,鲍诗杰,单旭亮,等. 高分子材料科学与工程,1993,(3): 84
- [10] Frayer A, Tong P P, Dreher W W. *Polym Eng Sci*, 1977, 17 (1): 27
- [11] Lustiger A, Markham R L. *Polymer*, 1983, 24: 1647

STUDY ON RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE/NATURAL RUBBER BLENDS

FANG Zhengping, XU Chengwei

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

Abstract According to mastication degradation mechanism and long-chain molecular model, the equation of $TQ = TQ_0(t+1)^{-n}$ was introduced to reveal the rheological behavior of HDPE/NR blends. DSC results showed that partial NR chains were clamped by HDPE crystals and thus act as the tie molecules in the blend. Small amount of NR can improve HDPE's tensile elongation and environmental stress cracking resistance dramatically, while the melt flow property maintained because of the degradation of NR.

Key words High density polyethylene, Natural rubber, Blends, Rheology, modification