

聚乙烯与聚顺-1, 4-丁二烯共混 材料的结构与性能*

周杏茂 徐伯玲 许万兴 刘仁儒**

(中国科学院长春应用化学研究所)

王佩芸

(天津电缆厂)

摘 要

聚乙烯(PE)用顺-1, 4-丁二烯(PB)增韧改性以获得耐卷绕的被复线(一种野外用电话线)。采用光学显微镜、电子显微镜、X-射线衍射、光学解偏振等技术研究不同共混组成对序态结构的影响, 以及序态结构与耐折性能之间的关系。结果表明, 当PB由分散相开始转变成连续相以前, PB用量愈多, 共混材料的耐折性能愈好。不论是线型、支化或分子量不同的PB, 经用PB增韧后, 其耐折性能可提高7.6—11.5倍左右。

多年来, 通过共聚或共混以获得具有某些指定性能的高分子材料的研究与生产, 已有大量报道, 并有专著^[1, 2]。关于PE的改性也有不少研究^[3, 4]。我国采用高密度PE作被复线, 有不耐卷绕、易开裂等现象。为此, 我们采用PE与橡胶共混的方法, 进行了体系选择、组成改变对结构与性能的影响, 以及PB对不同型号PE的增韧效果等研究。所有结果表明, 用适量PB增韧PE, 除了能满足被复线一般性能要求外, 其耐折性能显著提高。本文重点讨论结构与性能的依赖关系。

实 验 部 分

1. 原料

PE: 以Marlex 5502为主, 其熔体指数(MI)为0.3; 密度为0.955, 同时采用Marlex 6006与Hizex 5300B作对比。前者MI为0.6, 密度为0.960; 后者MI为0.3, 密度为0.950。Marlex型号为线性PE, Hizex型号为支化PE。

PB: 燕山牌。镍催化聚合的聚顺-1, 4-丁二烯。分子量为 4.4×10^5 , 密度为0.907。

2. 共混方式

开放式混炼机滚炼, 温度为130℃, 时间为15分钟。

* 1981年2月8日收到。

** 刘爱明同志参加部分工作。

3. 试样制备

(1) 显微镜用试样: a, 熔融结晶薄膜, 用 OSO_4 蒸气染色, 固定后供偏振光显微镜 (PM) 和相差显微镜 (PCM) 观察用; b, 模压试片经冷冻断裂, 在室温下用二甲苯抽汲后, 断裂面以金喷涂供扫描电子显微镜 (SEM) 观察用; c, 溶液浇铸薄膜用 OSO_4 蒸气染色, 固定后供透射电子显微镜 (TEM) 观察用; d, 本体冷冻超薄切片用 OSO_4 蒸气染色, 固定后供 TEM 观察用。

(2) 其它测试用试样: 除耐折实验用 0.5mm 厚的模压片外, 其余均采用 1mm 厚的模压片。

4. 测试方法

均附于各测试结果下面。

结果与讨论

在通过对比实验确是采用 PE 与 PB 的共混体系后^[5], 进行了较大范围的组成改变, 对结构进行观察, 结果见图 1 和表 1、2。

随 PB 用量增加, 其密度下降, 从 X-射线衍射结果来看, 在 PB 含量小于 30% 时, PE 晶粒尺寸无甚变化, 在大于 30% 时, 晶粒显著变小, 结晶速率逐渐变慢, 是由于 PB 阻碍 PE 结晶的生长。但当 PB 用量达 30% 以上时, PB 进入到 PE 的晶粒之间, 才明显阻碍其结晶生长, 以致晶粒显著变小, 结晶速率也因之明显降低。当 PB 含量达 50% 时, 结晶速率与晶粒尺寸下降趋势减慢。这可能是由于在此组成时, PB 由分散相已转变成连续相(此问题将在下面阐述) PE 的结晶机理有所改变所致。

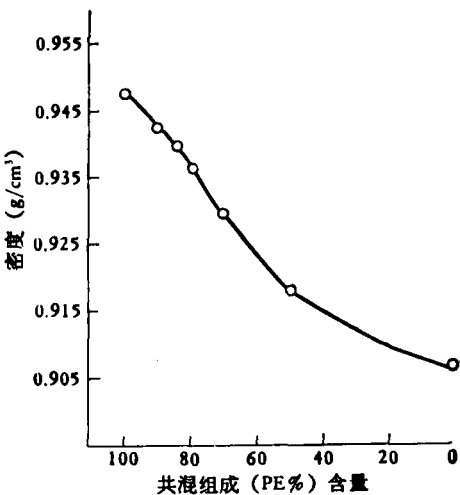


图 1 PE/PB 共混物组成与密度的关系 (密度梯度管法, 测定温度为 20°C)。

为了研究上述现象, 我们进行了形态观察。PE 在熔融、浇铸成膜的条件, 均生成典型球晶, 其尺寸在一百微米至几十微米之间。PB 的形态, 在一般情况下, 呈非晶的球粒结构, 但在被复线使用的温度范围 $-50-50^{\circ}\text{C}$ 内, 在低温时有可能生成结晶。将浇铸 PB 薄膜在 -40°C

下放置 30 分钟, 形成具有完整的球晶形态结构, 其尺寸在十几微米以下。见图 2a、b。

将不同组成共混物的形态用 PM 与 PCM 进行观察。在正交偏振光下, 不同组成共混物中的 PE, 均为具有消光黑十字的球晶。在 PB 含量达 30% 时, 才开始观察到由 PB 球粒串联成长短不均的消光带。在 PB 含量达 50% 时, 这些消光带变大并增多。将这些试样在 PCM 下观察, 在 PB 含量为 10 和 20% 时, 较清楚的观察到 PE 球晶的连续相中, PB 成为球粒状分散在球晶之中; 而当 PB 增至 30% 时, PB 由分散相开始转变成连续相, 产生相倒转; 当 PB 增至 50% 时, PE 与 PB 均成为连续相, 互相穿插。PE 球晶尺寸随 PB 含量增加而逐渐变小。如图 3a、b、c、d、e。

表 1 不同组成的晶粒大小

共混组成 (PE)	晶粒大小* (Å)
100%	466
90%	466
80%	461
70%	376
50%	392

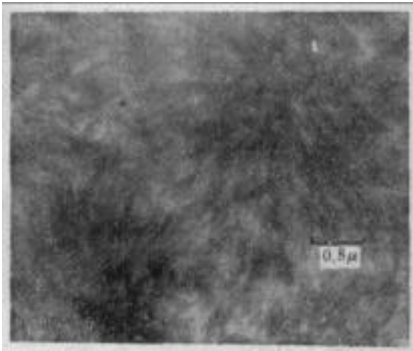
* $L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$, $k = 0.9$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$

仪器：日本理学 2028 X-光衍射仪 条件：35KV 5mA，扫描速度：2°/min，记录纸速 40mm/min，入射狭缝 1°，接收狭缝 0.3mm，散射狭缝 1°。

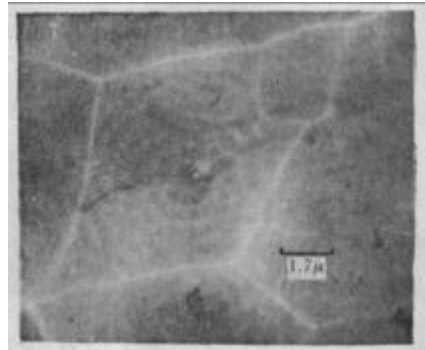
表 2 不同共混组成的结晶速率*

共混组成	T_{∞} (秒)	$T_{1/2}$ (秒)
100%	193.2	19.2
90%	213.6	24.0
80%	240	30.0
70%	480	48.6
50%	300	36

* 用退偏振光强计算



a. PE 结晶形态

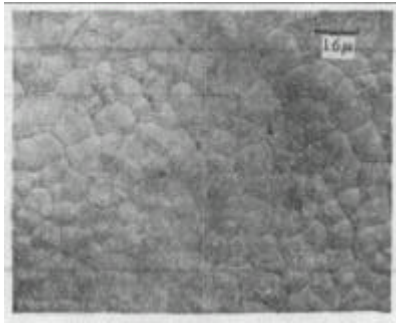


b. PB 结晶形态

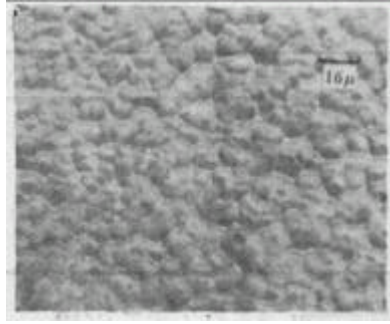
图 2 共混物原材料的结晶形态(TEM 照片)(TEM 型号：日立 H-500，工作电压为 75KV)

为了对两相分散的情况作进一步了解，选择产生 PB 相倒转 (PB 含量为 30%) 及其相倒转前 (PB 含量为 20%) 后 (PB 含量为 50%) 的试样，进行了比较细致的观察。首先对 50/50 共混物的模压片抽汲断裂面和浇铸薄膜进行了 SEM 与 TEM 观察。在断裂面上显示出两相比较均匀相互穿插的连续相的形态结构 (如图 4a)，与同一组成的浇铸薄膜两相分散情况相似 (如图 4b)。由于 TEM 的分辨率较 SEM 高，故在图 4b、c 中，还可以观察到 PB 球粒聚集在一起以及 PB 穿透于 PE 中。

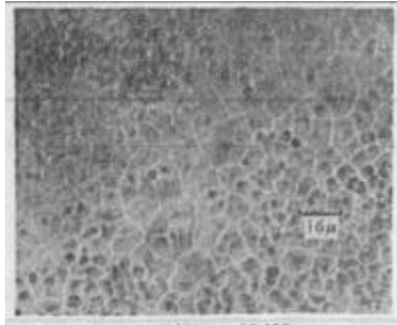
其次对 PB 在产生相倒转前 (PB 含量为 20%) 的模压片冷冻超薄切片和浇铸薄膜进行了 TEM 观察。从图 5a 本体切片的形态可以看出，PB 成为分散相分散在 PE 片层间，其尺寸较小，观察到的最大尺寸均在 0.1 微米以下。在图 5b 中，浇铸薄膜中的 PB 亦成分散相分散在 PE 片层间，但 PB 相的尺寸较大且不均匀。这种现象是符合 Keith-Padden^[6]



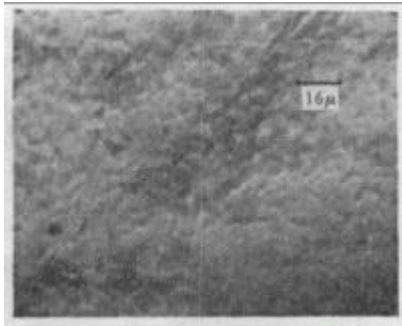
a PE/PB = 100%



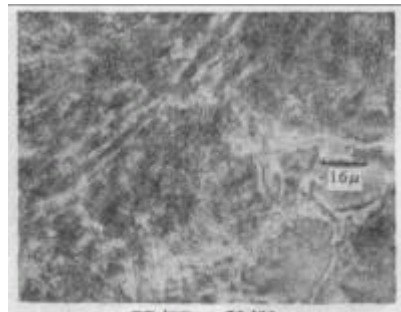
b PE/PB = 90/10



c PE/PB = 80/20

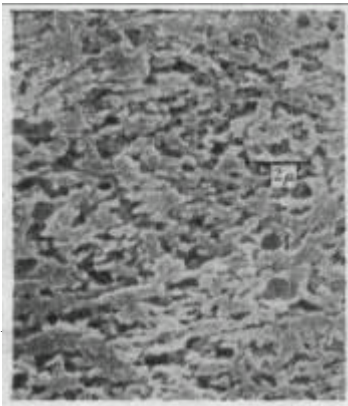


d PE/PB = 70/30

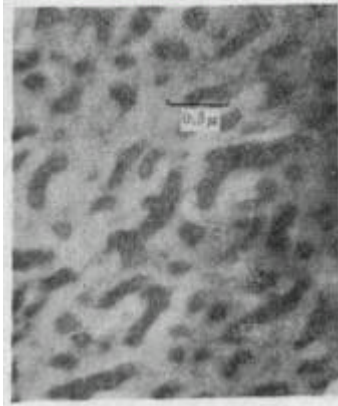


e PE/PB = 50/50

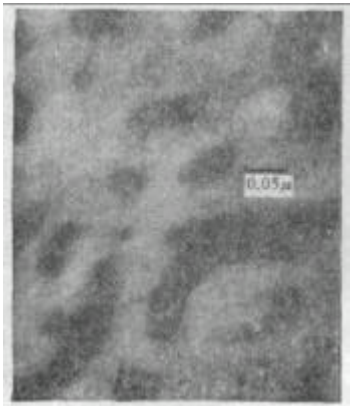
图 3 不同组成对形态结构的影响 (PCM)



a. 本体断裂面形态 (SEM 照片)



b. 浇铸成膜形态 (TEM 照片)



c. b 的局部放大

图 4 PE/PB 组成为 50/50 共混物的两相形态

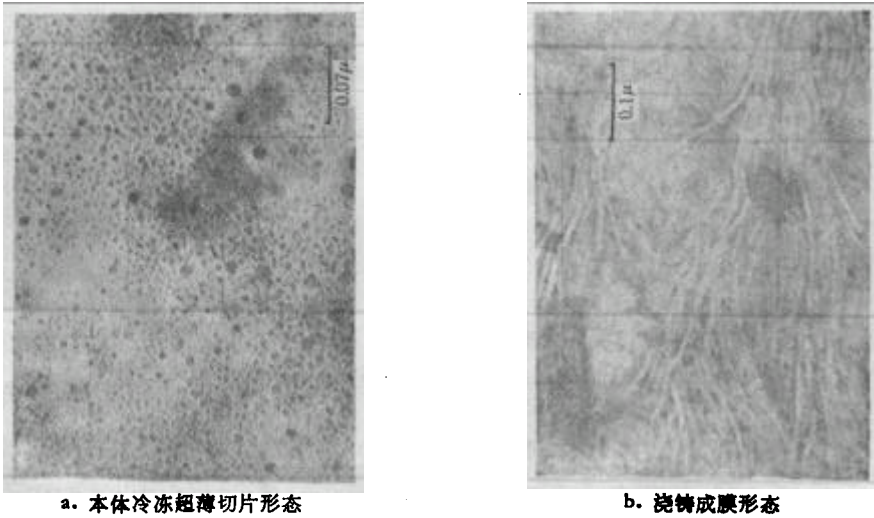


图 5 PE/PB 组成为 80/20 共混物的两相形态

所提出的理论的。即在共混物中,非晶相的扩散速率跟不上晶相的生长速率时,非晶相的组分为晶相组分所包围;反之,非晶相组分扩散速率较大,在晶相生长时,非晶相组分就会不断被排挤出晶区而形成大而不均匀相区结构。PB 在溶液中(溶液浓度为 0.1%)的扩散速率显然较在熔体中为大;故浇铸成膜中的 PB 更易被排斥在 PE 的片晶之外,形成大而不均匀的区域。这种趋向在组成为 70/30 的形态结构中也同样出现。比较同样是浇铸成膜的图 5b 与图 6 形态,可以清楚看出:在组成比为 80/20 时,PE 为连续相,具有细而长的片层结晶形态(片层厚约 100 \AA),PB 球粒为分散相分散在片层之中。在组成比为 70/30 时,PE 虽仍为连续相,但形态有所不同,片层短而厚(片层厚约 140 \AA),而 PB 开始转变为连续相。此外还可以观察到 PE 相中含有 PB 相, PB 相中含有 PE 相。这些形态的差异也由于 PB 的浓度愈大,PE 将其完全排斥在结晶相外的可能性愈小,因而愈阻碍 PE 形成连续完整的片晶。

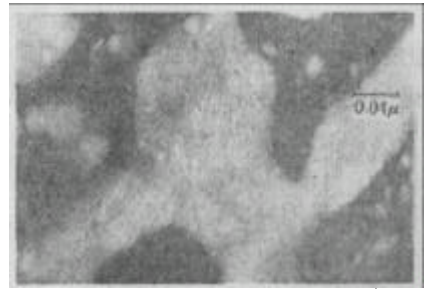


图 6 PE/PB 组成为 70/30 共混物两相形态

所有形态的观察都表明,不管在 PE 中加入多少 PB,均形成两相。虽然两者的溶解参数十分接近,在热力学上应该是相容的^[7],但如果组分之一含有雏晶,即使溶解度参数差值为零,亦不能发生热力学相容,这是由于高分子一旦有结晶生成,要破坏它们就需要消耗额外的能量。一般地讲,聚合物相容是稀少的例外,而不相容则是通常的情况。

关于共混物的性能,针对被复线的要求,观察了在低温下的脆性,测试了介电性能、强伸度。对共混物的增韧改性,结合电线的卷绕性能,进行了耐折试验。结果见表 3、4 及图 7。

被复线使用温度最低不超过 -50°C ,因此在此温度下用冲击压缩方式进行脆性的定性观察。结果表明,在此温度下,所有组成的共混物均未破损,甚至在 -65°C 下,亦无脆裂。

表 3 不同共混组成对电性能的影响

组成(%)	介电常数 ϵ		介电损耗 $\text{tg}\delta$	
	浸水前	浸水后	浸水前	浸水后
100	2.16	2.16	0.00025	0.00035
90	2.23	2.23	0.00020	0.00030
80	2.20	2.19	0.00025	0.00025
70	2.23	2.23	0.00025	0.00025
50	2.24	2.26	0.00020	0.00020

所有电阻系数 P_v 均至 $10^{16} \sim 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间

介电常数: 用 CG₂-17B 型绝缘计测量, 直流电压为 1000V, 电阻系数为高阻计法。

表 4 不同共混组成对强伸度的影响

共混组成 (PE%)	强度 (kg/cm ²)	最大伸长(%)
100 (HDPE)	259	496
95	255	487
90	266	394
85	208	724
80	204	703
70	106	665
50	55	389

由表 3 看出其介电性能, 并不曾因 PB 的加入有明显的降低, 甚至当 PB 含量增至 50% 时也如此。值得注意的是共混物的抗机械性能, 其强度随 PB 含量的增加而明显降低, 在

PB 增至 30% 时, 降低尤其显著, 而且, 从被复线机械性能的要求来说, 只有在 PB 含量小于 20% 时, 其强度才能满足被复线的要求。因此, 这里提示共混组成比 PB 含量不应超过 20%。伸长度的数据分散性较大, 虽多次重复, 未能得到改善, 表中仅列出最大伸长度。随 PB 含量的增加, 有一极大区域趋势。图 7 是共混后增韧的结果。当 PE 中加入 PB 时, 随 PB 用量的增加, 直到 PB 用量达 20% 时, 耐折次数达到极大值, 然后开始下降。但即使在组成为 50/50 时, 其耐折性能仍较好。

有关橡胶增韧塑料的理论有不断发展^[8], 影响共混材料性能的因素除了两相本身的结构外, 两相分布与界面结构也是很重要的。在原料与共混条件均相同的情况下, 由于组成的变化所导致的主要改变是两相间的分散情况。如上所述, 本共混体系在组成比为 70/30 时, PB 由分散相开始转变为连续相, 使 PE 的结晶受到明显阻碍, PB

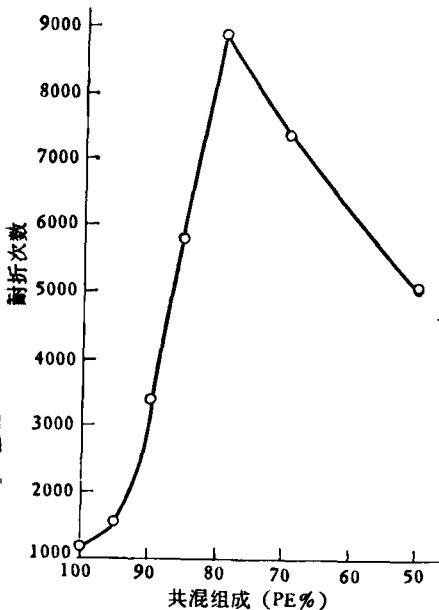


图 7 PE/PB 共混物不同共混组成对耐折性能的影响

由分散在球晶内与片层间, 进而进入到晶粒之间, 使 PE 晶粒显著变小, 破坏了 PE 连续相支架结构的完整性, 从而使承受大部分应力的晶相强度大大降低。在 PE 支架结构未遭到破坏之前, PB 用量愈多, 由橡胶粒子引发的裂纹与剪切带愈多, 终止于另一橡胶粒子或剪切带的机会也愈多, 材料破坏过程中吸收的能量就愈大, 从而提高了材料的韧性, 使耐折次数显著增加, 直至 PB 架构完整性破坏之后, 才有所降低。

以上讨论了 PE (Marlex 5502) 与 PB 共混物的结构、性能与增韧效果。结果表明, 在本实验共混条件下, 共混组成比以 80/20 为宜, 既能满足被复线电性能与机械性能的要求, 又能获得较佳的增韧效果。

为了进一步验证 PB 对 PE 的增韧效果, 采用不同型号 PE: Marlex 6006 (线型, 分子量较小) 与 Hizex 5300 B (支化, 分子量较大), 进行了结构、性能的鉴定与共混物物性观察。这里仅列出耐折实验的结果, 见图 8, 表 5。

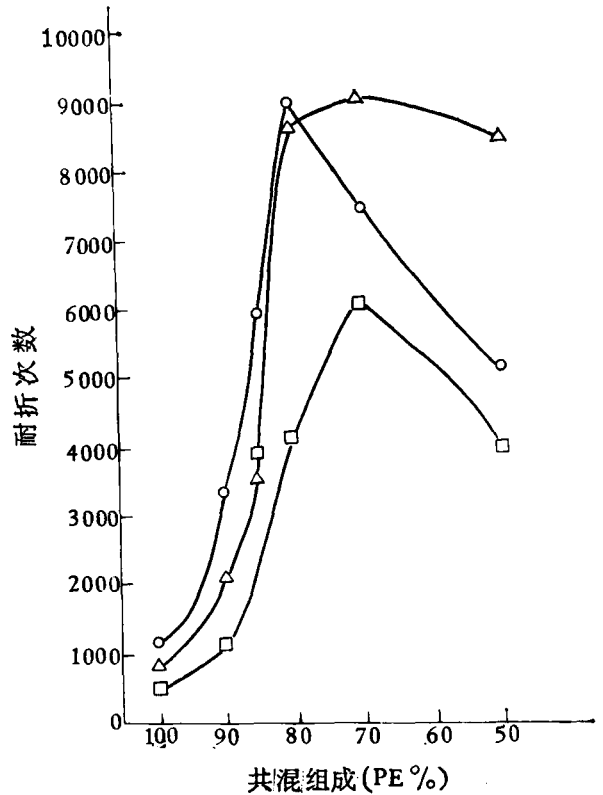


图 8 不同型号 PE 的共混组成对耐折性能的影响
 ○ Marlex 5502; ▲ Hizex 5300B; □ Marlex 6006

表 5 不同共混组成对耐折性能的影响

共混组成(%)	Marlex 5502		Hizex 5300B		Marlex 6006	
	耐折次数	耐折增加倍数	耐折次数	耐折增加倍数	耐折次数	耐折增加倍数
100	1172	1	783	1	536	1
90	3393	2.9	2149	2.7	1138	2.1
85	5889	3.5	3566	4.6	3927	7.3
80	8942	7.6	8585	11.0	4128	7.7
70	7429	6.3	9017	11.5	6041	11.3
50	5124	4.4	8388	10.7	3937	7.3

结果表明, 用同一种 PB 与不同分子结构 PE 在同一条件下共混物的耐折性能均有明显提高, 在适当组成比时可提高至 7.6—11.5 左右, 但在选择共混组成比时, 除考虑增韧效果外, 尚应考虑对材料性能的其它要求。

参 考 文 献

[1] Burke, J. J., and Wiss, V., "Block and Graft Copolymers", Plenum Press, New York (1973).
 [2] Manson, J. A., and Sperling, L. H., "Polymer Blends and Composite", Plenum Press, New York

- (1976).
- [3] Kumbhani, K. J., *Elastomerics*, **110**(12), 17(1978).
- [4] U. S. Pat., 3,770,852(1973).
- [5] 周杏茂等, “增韧 PE 共混体系的选择”待发表.
- [6] Keith, H. D., Padden, Jr. F. J., *J. Appl. Phys.*, **34**, 2409(1963).
- [7] Norbert, A. J., Platzer, Ed., “Copolymers, polyblends, and Composites”, Adv. Chem. Series **142**, ACS, Washington, D. C., (1975).
- [8] Dednin, R. D., and A. M., Crugnold, “Toughness and Brittleness of plastics”, Adv. Chem. Series., **154**, ACS, Washington, D. C. (1976).

THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE BLENDS OF POLYETHYLENE AND POLY (CIS-1,4-BUTADIENE)

Zhou Xingmao, Xu Bailing, Xu Wanxing and Liu Renru

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Wang Peiyun

(Cable Works of Tianjin)

ABSTRACT

In order to improve the toughness of polyethylene (PE) necessary for its use as insulation covering of telephone cable for battle field service, an investigation on the blending of PE with poly (cis-1,4-butadiene) (PB) was carried out.

This paper presents a study on the influence of the composition of the blends on their supermolecular structure and properties. Optical microscope, electron microscope, x-ray diffraction and optical depolarization were used for analyzing the supermolecular structure, while resistance to repeated folding was used as a measure of flexibility of the blends.

It is shown that before PB changed from dispersed phase to continuous phase, the higher the content of PB, the better the flexibility of the blends, and that the flexibility of the blends could be increased to 7.6—11.5 times of that of PE at optimum blending compositions, regardless of whether the PE used was linear, branched or of different molecular weight.