

## 高密度聚乙烯/丁基橡胶共混体系形态 与性能的研究\*

徐 僖 董孝理 蔡燎原 刘光琳

(成都科技大学高分子研究所,成都)

### 摘 要

高密度聚乙烯 (HDPE) 与丁基橡胶 (IIR) 共混后, 耐环境应力开裂性 (ESCR) 和抗冲击强度得到了提高。当 IIR 含量小于 50% 时, 共混物中 HDPE 的晶格、结晶度、熔点保持未变。随 IIR 含量的增加, 进入 HDPE 片晶间无定形区域的 IIR 量增加。少量 IIR 链段沿 HDPE 片晶厚度方向把一些片晶连接起来, 共混物的抗冲击强度和 ESCR 因而获得显著提高。

**关键词** 高密度聚乙烯、丁基橡胶、共混物

高密度聚乙烯 (HDPE) 与丁基橡胶 (IIR) 共混后, 可以提高耐环境应力开裂性 (ESCR) 和抗冲击性<sup>[1,2]</sup>。HDPE 是高结晶聚合物, IIR 为无定形聚合物。为了解导致共混物具有卓越的 ESCR 和抗冲击性的原因, 本文对 HDPE/IIR 形态结构进行了研究。

### 实 验 部 分

#### 物料

HDPE:  $MI = 0.30\text{g}/10\text{min}$ ,  $\rho = 0.957\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $\bar{M}_w = 1.45 \times 10^5$ ; IIR:  $MI = 0.06\text{g}/10\text{min}$ ,  $\rho = 0.915\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $\bar{M}_w = 5.20 \times 10^5$ 。

#### 共混物制备

在双辊炼塑机上将 HDPE 和 IIR 按一定配比共混 20 分钟。前辊温度为 138—140°C, 后辊温度为 130—132°C, 共混物经热压制片后供测试用。

#### 测试

抗冲击和 ESCR 试验分别按 GB1843-80 和 ASTM1693 进行。

WAXD 采用 D/max-1-A 型 X 射线衍射仪及 CuK<sub>α</sub> 射线。

IR 吸收光谱用 200SXV FT-IR 光谱仪测定。

DSC 采用 Perkin-Elmer DSC-7 仪。共混物中 HDPE 的结晶度按下式计算:

$$X_c = (\Delta H / \Delta H^*) \times 100\%$$

式中  $\Delta H^* = 68.4\text{cal}/\text{g}$  (结晶度为 100% 聚乙烯的熔化焓),  $\Delta H$  是共混物中 HDPE 的熔化焓。

\* 1987年3月25日收到。

DMA 采用 DDV-III-EA 型动态粘弹谱仪。

萃取试验试样为  $43 \times 38 \times 0.27\text{mm}$ ，分别用四氢呋喃 (THF) 和苯回流萃取 2 小时后干燥至恒重。

表面形貌用 DX-3A 型扫描电镜观察。

## 结果与讨论

### 共混物的性能

图 1 和表 1 表明,加入少量 IIR 可大幅度改进 HDPE 的 ESCR 和抗冲击强度。图

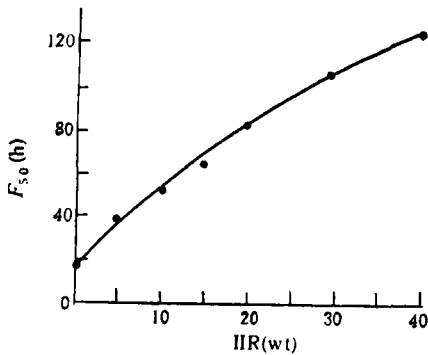


图 1 HDPE/IIR 的 ESC 时间

2 是 HDPE 及其共混物的冲击断面扫描电镜 (SEM) 照片。加入 10 份 IIR 可使 HDPE 的抗冲击强度和 ESCR 由  $331\text{J/m}$  和 18 小时分别增至  $875\text{J/m}$  和 52 小时。

### 形态

WAXD 试验表明 (图 3),随共混物中 IIR 含量增加,在  $2\theta = 14^\circ$  处 IIR 的弥散散射增强,但共混物中的 HDPE 的衍射峰位置基本未变 (表 2)。

表 3 表明,共混物中 IIR 含量在 50% 以内,HDPE 的结晶度和熔化温度 ( $T_m$ ) 基本

未变。

动态力学试验表明 (图 4),共混物中 HDPE 和 IIR 的损耗峰出现在各自的转化区

表 1 HDPE 和 HDPE/IIR 的抗冲击强度

HDPE/IIR	100/0	95/5	90/10
抗冲击强度 (J/m)	331	545	875

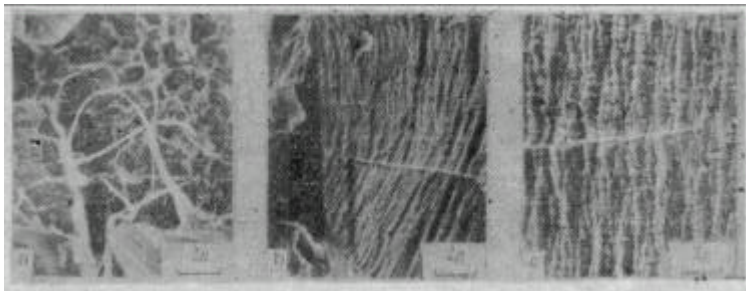


图 2 HDPE 和 HDPE/IIR 冲击断面的 SEM 照片  
a:100/0 b:95/5 c:90/10

域,但共混物中 HDPE 的  $\alpha$ -转化温度 ( $T_\alpha$ ) 随 IIR 含量增加而降低 (表 3)。  $T_\alpha$  的降低可能与 IIR 进入 HDPE 片晶间无定形区域有关<sup>[3]</sup>。

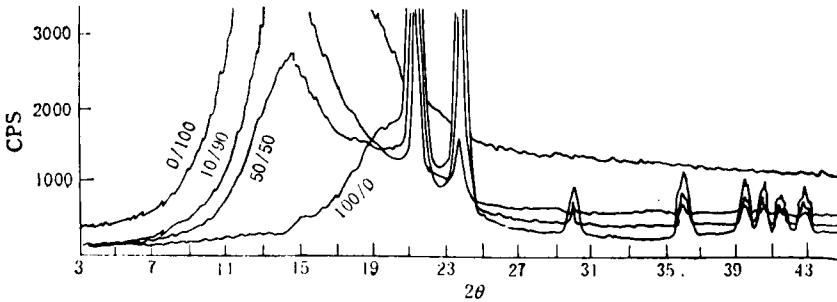


图3 HDPE 和 HDPE/IIR 的 WAXD 谱图

表 2 HDPE 和 HDPE/IIR 的  $d$  值

HDPE/IIR	$d(\text{Å})$					
	110	200	210	020	011	111
100/0	4.134	3.727	2.977	2.479	2.269	2.169
90/10	4.130	3.720	2.972	2.477	2.268	2.169
70/30	4.132	3.721	2.971	2.479	2.268	2.168
50/50	4.139	3.725	2.982	2.481	2.270	2.171

表 3 HDPE 和 HDPE/IIR 的  $X_c$ ,  $T_m$  和  $T_d$

HDPE/IIR	100/0	90/10	80/20	70/30	50/50
$X_c(\%)$	72.0	72.8	—	71.2	71.6
$T_m(^\circ\text{C})$	131.3	130.9	131.0	130.7	130.2
$T_d(^\circ\text{C})$	57	—	56	53	49

图 5 为共混物的 SEM 照片。图中白色部分是 HDPE 结晶。 IIR 微区的存在与提高 HDPE 抗冲击强度有关。

**IIR 链段穿入 HDPE 片晶的示意图**

HDPE/IIR 的 IR 光谱是 HDPE 和 IIR 红外光谱的叠加 (图 6), 但 HDPE 的  $r(\text{CH}_2)$  在  $730, 720\text{cm}^{-1}$  的双峰距离 ( $\Delta\nu$ ) 则有所增加 (表 4), 这可能是在共混物中 HDPE 结晶链由于有 IIR 的存在增强了振动偶合作用而导致的。表 5 表明, IIR 含量  $< 20\%$  时, 只有很少量 IIR 可被抽出, IIR 含量  $> 20\%$  时, 萃取后约有 20—25% IIR 存留, 表明在共混物中有相当数量 (20—25%) IIR 能与 HDPE 牢固结合。

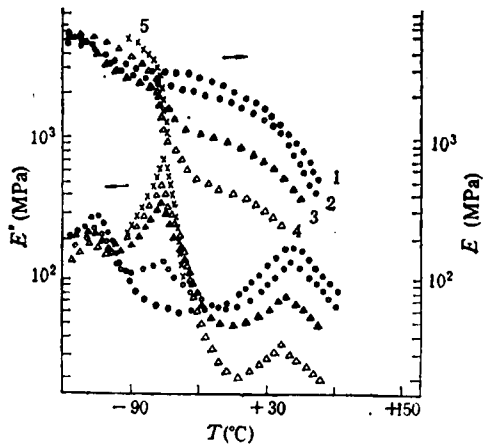


图 4 HDPE 和 HDPE/IIR 的 DM 谱

对共混物熔体流变性和结晶过程的研究表明, HDPE 和 IIR 在熔态已经分相, 溶于 HDPE 熔体中的 IIR 量约为 1%<sup>[4]</sup>。在 HDPE 结晶过程中, IIR 的扩散有可能导致在 HDPE 片晶中存有少量 IIR 链段。

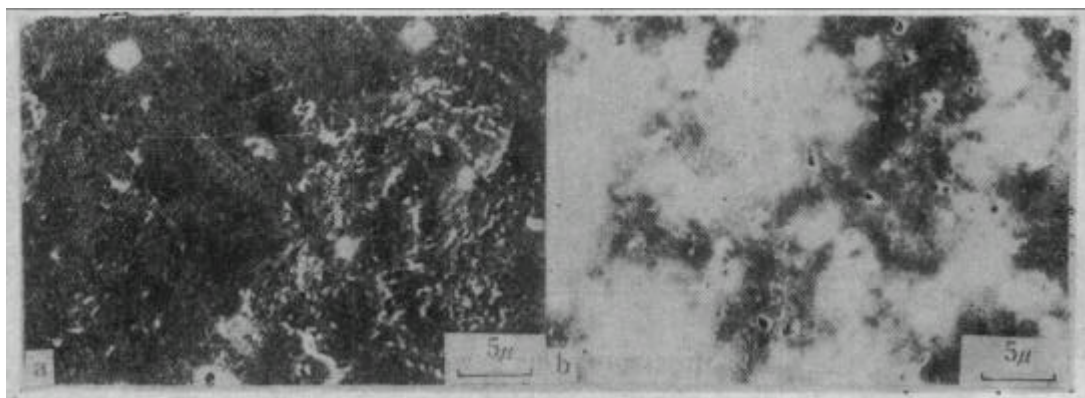


图5 HDPE/IIR 的 SEM 照片  
a: 90/10; b: 60/40

表4 730、720 $\text{cm}^{-1}$  处  $\Delta\nu$  的变化

HDPE/IIR		100/0	80/20	60/40	40/60
$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	THF 萃取前	10.465	10.787	11.090	11.034
	THF 萃取后	10.589	10.975	10.811	10.894

表5 萃取后 HDPE/IIR 中 IIR 含量的变化

HDPE/IIR		90/10	80/20	70/30	50/50
萃取后 IIR 含量 (wt%)	THF 萃取	9.9	19.3	25.1	25.5
	苯萃取	9.6	18.0	22.0	—

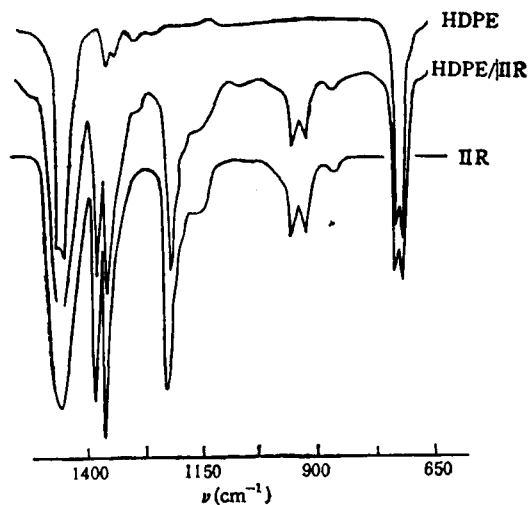


图6 HDPE、IIR 和 HDPE/IIR 的 IR 谱

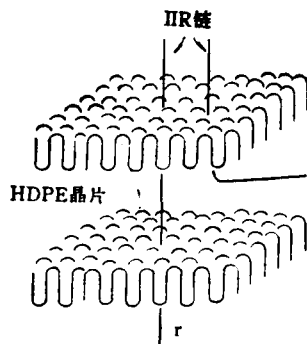


图7 IIR 链段穿入 HDPE 片晶的示意图

图7为基于以上实验结果设想的部分 IIR 链段被夹在 HDPE 片晶中的模型。为使晶格畸变最小,被夹住的 IIR 链段应与 HDPE 的 C 轴平行并穿过 HDPE 片晶。由于

IIR 分子量很高 ( $\bar{M}_w = 5.20 \times 10^5$ ), 只要有很少量 IIR 链段被包住, 可使相当数量 IIR 与 HDPE 牢固地结合(表 5), 并能使 HDPE 结晶度和晶格基本保持不变(表 2,3)。图 7 还表明, 进入 HDPE 片晶的 IIR 链段能起到串联棒(图 7r)的作用, 把若干 HDPE 片晶串接起来。这可能是 HDPE 的 ESCR 和抗冲击强度得到显著改进的重要原因之一。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Kumbhani, K. J. and Kent, E. G., *Rubber World*, 1982, 186, 43.
- [ 2 ] Kumbhani, K. J., *Elastomers*, 1978, 110, 17.
- [ 3 ] Khanna, Y. P., Turi, E. A., Taylor, T. J., Vickroy, V. V. and Ahbott, R. F., *Macromolecules*, 1985, 18, 1302.
- [ 4 ] XU Xi et al., The Polymer Processing Society, Third Annual Meeting (April 7—10, 1987 West Germany), Abstracts 7/15.

## MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF HDPE/IIR BLENDS

XU Xi, DONG Xiaoli, CAI Liaoyuan, LIU Guanglin

(*Polymer Research Institute, Chengdu University of Science and Technology, Chengdu*)

### ABSTRACT

The environmental stress crack resistance (ESCR) and impact strength of high density polyethylene (HDPE) are increased by blending butyl rubber (IIR). In case the IIR content is less than 50%, the crystal lattice, crystallinity, melting point of HDPE in the blends keep unchanged, the amount of IIR entering into the amorphous region between HDPE lamellae increases with IIR content. In HDPE lamellae a few IIR segments are wrapped in along the direction of lamellae thickness, they act as if the connecting rods which tie up the HDPE lamellae and lead to outstanding impact strength and ESCR of the blends.

**Key words** High density polyethylene, Butyl rubber, Polyblends