

国外塑料科技

塑料工程师学会31届年会论文选译

树脂性能和测试分册

塑料工业科技情报服务站

一九七四年三月

上海

国外塑料科技

塑料工程师学会 31 届年会论文选译

前 言

遵照毛主席“洋为中用”和“批判地吸收外国文化”的伟大教导，为了推动我国塑料工业与塑料加工工业的发展，现将国外塑料工程师学会 31 届年学会学术报告，选译四十多篇分《泡沫塑料和合成纸》，《塑料加工》，《树脂性能和测试》，《着色和外观装饰》四个分册，陆续出版，供参考。参加此项编译和审校工作的有天津市塑料工业公司，天津市塑料制品三厂，四川晨光化工厂，上海塑料制品二十厂塑料行业中心试验室，上海塑料机械厂，上海市轻工业设计院，江西塑料制品厂，贵州省轻工业局手工业组，贵州塑料厂，哈尔滨第二轻工研究所，上海市轻工业学校外语教研组等单位有关人员，我们特在此致谢。

由于我们学习马列主义和毛主席著作不够，业务水平有限，如有缺点错误，希予指正。

塑料工业科技情报服务站

一九七四年三月

上 海

目 录

化学改性的聚烯烃.....	1
聚丙烯聚乙烯共混的性能.....	6
ABS 的紫外线稳定作用	17
ABS 聚合物的熔接线的破裂	21
聚氯乙烯注塑：粉料与粒料的比较.....	26
硬聚氯乙烯与聚合物的共混改性.....	33
聚氯乙烯润滑剂与其它通用聚氯乙烯配料的相互作用.....	39
聚氯乙烯耐高温绝缘材料.....	48
硬聚氯乙烯的户外耐候性.....	55
热塑性橡胶.....	65
聚合物的冷轧-无定形聚碳酸酯的韧性增强	75
聚合物的冷轧-冷轧结晶聚碳酸酯的性能	86
热固性塑料注塑中粘度的测定.....	91

化学改性的聚烯烃

序 言

聚烯烃有特殊的耐化学性,然而,在需要粘附于金属基体、填料及其它热塑性塑料的应用上,它们的碳氢化合物性质限制了它们的应用。作者曾在一系列聚烯烃中添加少量酸性官能度物质进行改性作过广泛研究,发现它能与许多的无机材料粘合牢固。

作者所研究的改性聚烯烃是经过加入少量酸性单体后,制备出来的。然后测定这些树脂的物理性能和评价树脂对石棉、玻璃纤维和金属的粘附特性。另外,还制备了几种非酸改性树脂,这些树脂不但能与填料和金属粘合,而且还能与尼龙和聚酯粘合。

化学改性聚烯烃树脂的性能

化学改性聚烯烃唯一的最重要的性能是它们的粘附特性。不过,它们也保存了聚烯烃的基本性能和加工性能。表1列出了三种化学改性聚烯烃,及其相应的未改性聚烯烃。聚丙烯(PP)与化学改性聚丙烯(CMP-PP)的性能相比较可以看出,它们主要的差异仅仅是CMP-PP含5%的酸。CMP-PP所有的其它物理性能基本上与PP相同,即加入酸没有影响CMP-PP的聚烯烃的特性。而对无底漆铝的粘附性是十分突出的。两者都是在0.005吋铝/0.002吋聚合物/0.005吋铝的热层压板上进行T型剥离试验。PP对铝箔一点也没有粘着,而CMP-PP,要使两条铝箔分离,每吋宽(T-剥离)需8~12磅。

表1 化学改性聚烯烃制品具有典型的聚烯烃的性能和与铝的粘合性

性 能	PP	CMP-P	EP	CMP-EP	PE	CMP-PE
熔融指数 (克/10 分钟)	5	13	8	9.9	(2.0)	(1.5)
酸含量 (重量%)	0	6	0	4	0	2
密度 (克/厘米 ³)	0.90	0.92	—	0.92	0.922	0.93
挠曲模数 (磅/吋 ² ×10 ³)	170	180	145	141	—	—
屈服强度 (磅/吋 ² ×10 ³)	5000	4800	4000	3800	1600	1800
悬臂梁式缺口抗冲(室温、呎磅/吋)	0.7	0.8	1.4	1.8	—	—
悬臂梁式无缺口抗冲(室温、呎磅/吋)	30	20	—	DNB	—	—
悬臂梁式无缺口抗冲(-20°F, 呎磅/吋)	5.8	3.5	13	15	—	—
热变形温度(264 磅/吋 ² F)	140	137	130	134	—	—
对未处理铝的 T 剥离强度(磅/宽度吋)	0	8~12	0	15~30	0	1~3

表1将乙烯-丙烯共聚树脂(EP)与化学改性的乙烯-丙烯(CMP-EP)也作了比较。二个聚烯烃样品的机械性能实际上也还是一样的。而CMP-EP与铝箔粘附得很牢,以致于分离二个铝箔时每吋宽(T-剥离)需要15~25磅。事实上,铝-CMP-EP粘合是如此牢固,以致这种复合物在T型剥离试验中看不出它的粘附失效,相反显示了它的内聚力。正如予想的那样,

在单纯的加热层压期间,未改性的乙烯-丙烯共聚物对铝没有粘附性。

同样地聚乙烯(PE)试样与酸-乙烯共聚树脂(CMP-PE)比较,这二种材料显示出与聚烯烃大体相同的机械性能。但是 CMP-PE 对铝显示了良好的粘附性。

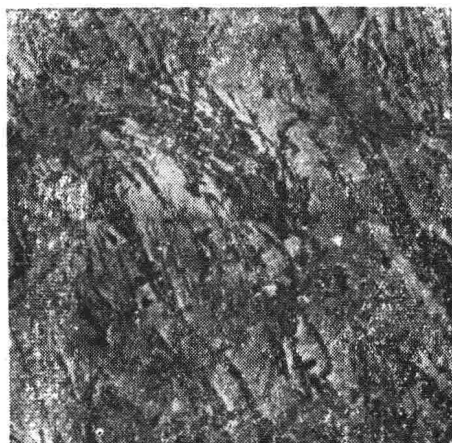
概括地说,作者所研究的各种 CMP 产品都具有典型的聚烯烃的性能,只有粘附特性由于加入少量酸性官能度物质而起了变化。

对填料的粘附性

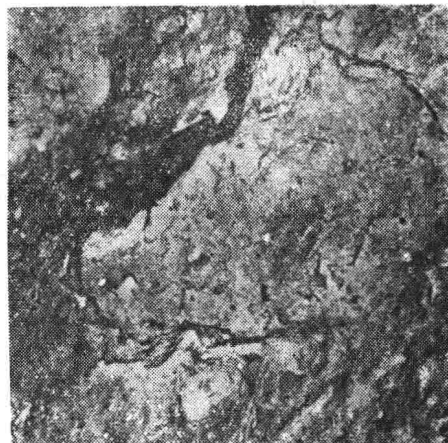
由石棉、玻璃之类的无机纤维,增强聚丙烯所得的复合物,其模数显著地高于没有填料的树脂。然而使用含有少量酸官能度物质的酸-丙烯共聚树脂,母料纤维的粘附性提高了,因而改善了各项性能。

为说明这些要点,用密闭式混炼机制备了二种含有 35% 7 TF12 温石棉的混合物。一种情况是使用普通的聚丙烯树脂。另一种情况是使用 5% 酸-丙烯共聚树脂作为母料。在注塑后把以上两种复合塑料制备的样品做冷冻龟裂试验。用电子显微镜研究龟裂表面。请注意,能看到有个别石棉纤维从表面凸出。在另一半龟裂表面上由于石棉纤维已经被抽掉,可看到留下来的孔穴。这形象地说明了在龟裂过程中,有少量应力在聚丙烯-石棉纤维界面上转移。

图 1B 表示酸-丙烯共聚树脂-石棉复合塑料的龟裂表面。请注意,没有石棉纤维从表面凸出。事实上,纤维是有效地承受负荷,以致宁可断裂,而不会从母料抽出来。有这样大量的应力从母料向纤维转移应是酸-丙烯共聚树脂与石棉纤维之间牢固粘着的直接结果。



A



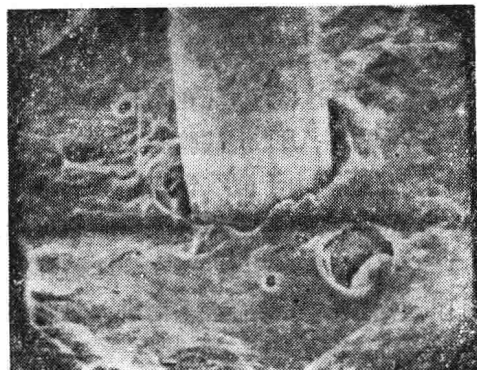
B

图 1 酸-丙烯共聚树脂(CMP-PP)与石棉纤维的粘合

A—加 35% 7 TF12 石棉填料的聚丙烯的碎裂表面(放大 10000 倍)

B—加 35% 7 TF12 石棉填料的酸-丙烯共聚树脂(CMP-PP)的破裂表面(放 10,000 大倍)

玻璃纤维也能与化学改性的聚丙烯粘合。为了这一组试验,将 1/4 吋的玻璃纤维分别同普通的聚丙烯和 6% 酸-丙烯共聚树脂混合。所得到的混合粒料注塑成 ASTM 抗张试条,并使试条拉伸至断裂。图 2 表示龟裂表面的立体扫描电子显微图。从左面的显微图上可看到玻璃纤维与聚丙烯母料的粘附较差。然而在右面的显微图上看到改性的聚丙烯牢固地粘附于玻璃纤维。



A

B

图2 酸-丙烯共聚树脂与玻璃纤维的粘合(电子扫描显微镜照片放大 2000 倍)

A—均聚丙烯 13 μ 的纤维直径 B—酸-丙烯共聚树脂(CMP-PP)

总的说来,酸-丙烯共聚树脂对于温石棉和玻璃纤维之类的无机填料能粘合牢固。而且这样达到的高度粘附不需特殊的加工工艺,也就是说粘合反应在标准加工操作中就会发生。下文叙述树脂与石棉及玻璃纤维的粘附性怎样在复合塑性的物理特性中反映出来。

粘附性和填充级的性能

普通的石棉和聚丙烯复合材料是很硬的,而一般又是十分脆的。酸-乙烯-丙烯三聚树脂经过石棉作填料的就能应付较大的范围的性能要求。例如图 3,下曲线表示普通的聚丙烯和乙烯-丙烯共聚树脂的制品所提供的抗冲-刚度的平衡关系。试料的范围,从高抗冲击共聚树脂级起通过均聚丙烯级、滑石料填充级,最后直至高刚度石棉填充级。而上曲线表示当酸改性

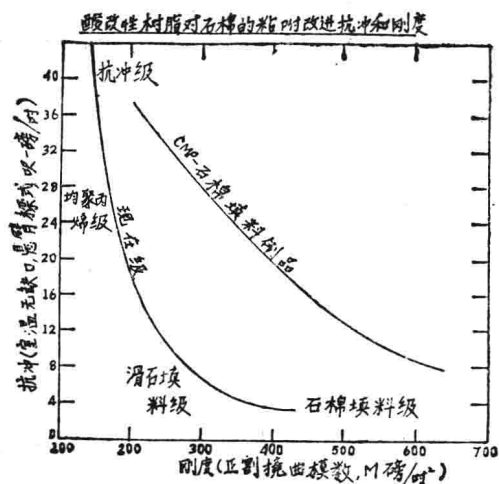


图 3

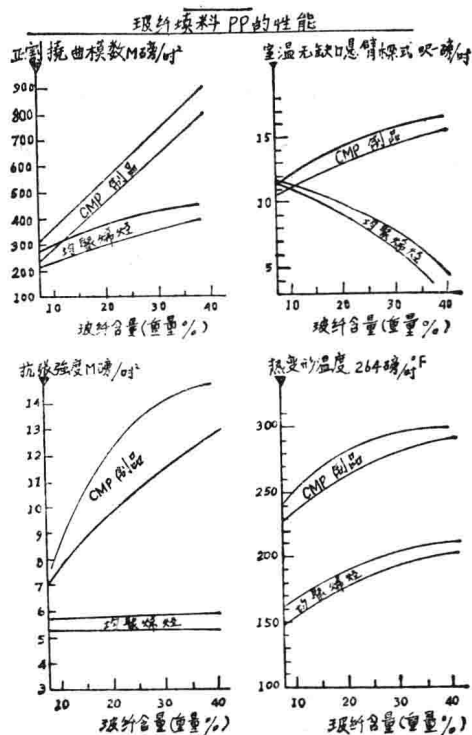


图 4

共聚树脂用各种含量的温石棉填充时所得到的抗冲-刚度的平衡关系。由于酸改性树脂对石棉有极好的粘附性,从而使抗冲和刚度两者都得到改善。

改性树脂对于玻璃纤维的粘附也导致物理特性的改进。对于这些实验,在均聚丙烯中和在酸-丙烯共聚树脂中分别混入 1/4 吋玻璃纤维所得的粒子注塑成 ASTM 试验所要求的制件。图 4 画出了这些试样的机械性能,它是玻璃纤维含量的函数。注意由于酸改性树脂对玻璃纤维的粘附引起了模数和悬臂梁式抗冲强度的改善。而且,更重要的是酸-丙烯共聚树脂的抗张强度和热变形温度所达到的水平。抗张强度超过 10,000 磅/吋² 和热变形温度(在 264 磅/吋² 近 300°F 的玻纤增强的酸-丙烯共聚树脂复合塑料,超过了通用模塑材料的水平而进入热塑性工程塑料领域。

对金属的粘附性

本文前几节已经指出酸-烯烃共聚树脂 1) 具有相当于未改性聚烯烃的机械性能, 2) 牢固粘附于无机填料和金属, 因此改进了复合塑料的机械性能。这一节以酸-乙烯-丙烯三聚树脂为代表详细说明酸-改性聚烯烃对金属粘附性的一些试制要求。

第一组的实验是研究树脂中酸的含量对金属粘附性的影响。对于这些实验,将含有 1% 到 5% 酸的酸-乙烯-丙烯三聚树脂薄膜 0.002~0.003 吋厚,压在两块 0.006 吋厚的硬铝箔间。压机温度保持在 425°F,接触压力保持三分钟。从热的压机上取出铝-树脂-铝复合塑料以后,立刻在冰水中骤冷。然后把试样切成一时宽的试条,使每个铝条的自由端被夹紧在 Instron 试验机的夹头上,并以 5 吋/分的速率拉开。每个试样剥离下约 3 吋长所需要的平均力,规定为 T 型剥离强度。

图 5 画出了这些树脂中酸含量的函数值。请注意甚至酸的含量低至 1%,对铝箔所产生的粘附力也有 3 磅/宽度吋。而增加酸含量至 2% 或高到 5%,产生的粘附力更大,为 17~22 磅/宽度吋。粘附性直接以酸的含量而定,但酸量很低的即低于 5% 的,粘附性都最好。此外含有 2~5% 酸的试样出现树脂的内聚力不足。当然,这些数据只代表实验室条件,但这些数

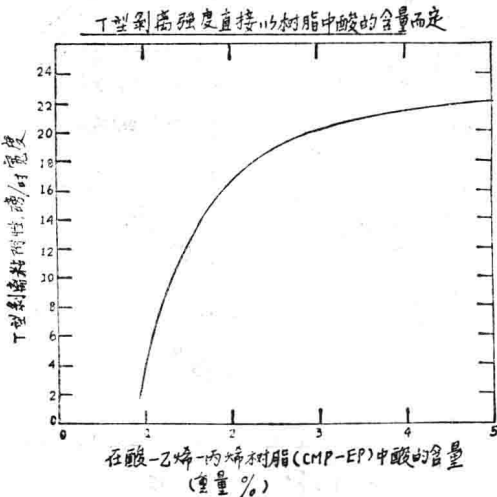


图 5

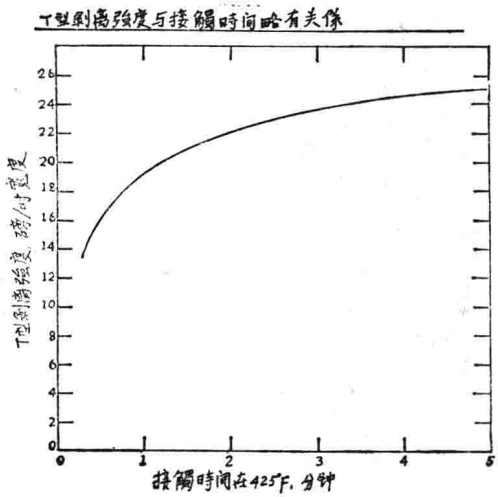


图 6

据对于挤出涂布或其它需要粘附的金属来说,提出了2~3%酸的含量树脂将是极好的选择对象。

然而大部分工业上的应用要求向快速粘附连续化方向发展。因此,研究过接触时间对粘附的影响。在这些研究中,把5%酸-乙烯-丙烯三聚树脂对铝的粘附性作为接触时间的函数来研究。铝-树脂-铝复合塑料试样如前所述地予以制备及试验,但是实验压机在425°F时的接触时间范围改为从1/2到5分钟。因为物料放进压机前,原来是在室温下,熔融树脂接触金属箔的实际时间是未知的。然而得到15磅/宽度吋T剥离强度,仅仅用了半分钟接触时间(见图6),表明即使用这样短的接触时间就能得到优良的粘附性。事实上,5分钟接触时间仅仅使T型剥离强度再增加10磅/宽度吋,这就说明对于优良的粘附性,熔融树脂与金属极短的接触的时间已经足够了。因此,象挤出涂布和共挤出加工那样的产品在市场上可能得到成功。

含有一个非酸的活性官能团的共聚树脂,甚至用途更广。除了与铝粘着产生的T型剥离度为15~18磅/宽度吋外,在一般层压条件下还能粘合尼龙和聚酯。因此,尼龙、铝、聚烯烃结构极为复杂的复合塑料可以设想不用常用的胶粘剂。

结 论

做过一系列与金属和无机填料坚牢地粘合,但仍然保持聚烯烃机械性能的酸-烯烃共聚树脂的制备。与普通的聚烯烃比较,两种性能的结合,提供了质量更好的增强或层压复合塑料。此外,对非酸改性的聚烯烃也作过有限研究,通过与金属和其它热塑性塑料的粘附,预示将满足更多方面的需要。

译自第110~114页

聚丙烯聚乙烯共混的性能

引 言

聚丙烯作为商品出现以来,它与聚烯烃——聚乙烯的共混就引起了人们的兴趣。1962~1969年间,发表过专利34篇,其中11篇是美国专利。这些专利都是归属树脂厂的。大多数专利都涉及到改善聚丙烯的低温和抗冲性能,但都未提供更多的实际完成的定量证据。有19篇论文论述这两种聚烯烃共混物的物理、化学和流变性能。大约有一半论文,包括 Plochocki 等人^[1-6]的大部分论文,发表于无法得到的期刊上,只好从其他作者的摘要和引用中来了解其内容。Plochocki 把物料熔融共混,无法断定其共混过程的强度和时间。其他研究过这两种树脂共混的人都采用过聚合物溶液或悬浮液共沉淀的方法,例如 Kuleznev 等人^[7]采用真空干燥聚合物甲醇悬浮液的办法制备齐格勒型和斐利浦型线性聚乙烯和等规聚丙烯的共混物。除了用旋转粘度计研究共混物的流变性能外,他们也测定了强度,试验结果,推断出在熔融状态两种组分具有互溶性。但是其他研究者例如 Filbert^[8], Vinogradov^[9~10], Plochocki^[5], Barton 和 Rak^[11], Horino^[12], Touji 和 Chu^[13], 都得出相反的结论,即在这种共混物中往往存在着两种不同的物相。然而在1968年, Natov^[14]用温度、成分和聚丙烯分子量做为坐标,发表了高压聚乙烯(非线性)和等规聚丙烯混合物的三向物相图。证实了聚丙烯含量高的共混物中存在着固溶相区。最近 Han 和 Yu^[15]研究了高密度聚乙烯和聚苯乙烯共混物的流变,该共混物中聚乙烯的含量是百分之20, 50和80。这对两相聚合物的熔体性能提供了新的见识。虽然聚乙烯的粘度大约是聚苯乙烯的二倍,除非聚乙烯的含量高到50%以上,它对共混物粘度的影响都很小。聚乙烯和聚苯乙烯共混物是用粒料翻滚混合法制备的。鉴于物料在毛细管流变计中混合程度很小,因此 Han 和 Yu 等在挤出物中碰到一些非常古怪的流动型式是不足为奇的。

实 验

材料与试验方法

虽然似乎已有许多证明支持一种观点说聚乙烯和聚丙烯混合物是两相的,已如上述,作者还是认为高强度熔融混合还是可以生产出来的,即使这两种化学上非常相似的聚合物不是一种均相溶液,至少也是一种非常细的分散体,这对流动特性和性能将有显著影响。再者,在共混条件下,选择粘度非常接近的树脂就能得到最紧密的共混物。所用的聚乙烯树脂是斐利浦公司的 Marlex 6050, 熔融指数为5, 密度为0.964克/厘米³。所用的聚丙烯是一种实验性的海湾公司的树脂,叫做“×-3”, 熔融指数为15, 用红外光谱测定等规含量为100%, 亦含有0.2%的二硬脂基硫代二丙烯酸酯(distearyl thiodipropionate)稳定剂。除了纯树脂外,还试验过含有聚乙烯,其重量百分比为10, 34.3, 40, 50, 66.6, 和90的共混物。试验中用分析天平称出两种树脂的相应的量,得出这些比例。

混合是在一个 $210 \pm 2^\circ\text{C}$ 的 Baker-Perkins 立式素炼机内进行的, 两匹马力变速传动混合室能容纳 25 克试料。这种具有各种混合室和螺旋浆设计的强化混合器的作用(以前称为 Uni-rotor 混合器)早已由 Watson 和 Wilson^[46] 充分研究过, 而且混合十分均匀。在混合的均匀性方面, 在染色聚苯乙烯混合物的不同部位取样, 全部试样的光学密度都在计算值的 1% 以内。此混合器与工业上用的不同之处仅在于有一个加热夹套, 所以能够精密地控制混合室的温度。螺旋浆和混合室的详细情况如图 1 所示。用两个 Starflex 加热器加热, 在低功率时, 大部分时间用继电器、热电偶、记录控制器和自动变压器开动加热器, 控制温度。在控制周期较短的关闭时间内, 有裂缝的铝套, 提供足够的暴露面积, 使热量向周围扩散, 使混合室冷却。由于铬镍——铝镍热电偶完全穿透混合室壁, 因而它的接点埋进正在混合的物料中 2~3 毫米深的地方, 这种控制方式使得混合器内外温差缩小, 因此消除了温度表上的逆传导(Stemconduction)误差。

混合室的顶端有密封, 因此能在任何需要的气压下混炼。为了防止混炼期间发生氧化降解的可能性, 首先在混合室内反复用氮气清洗, 然后在压力约为 $1/2 \sim 1$ 磅/吋²(表压)的氮气中进行混炼, 在 62 转/分下混炼 30 分钟。

这种混合器跟某些小型强化混合器不同, 混合室内设有死角, 一旦拆下混合器的底, 就比较容易清理干净。

为了弄清纯物料的数据, 以便与共混物的数据相比较, 纯树脂的试样也用同样的方法混炼。我们也将这样混炼后的树脂所得到的流动曲线跟供应单位所提供的其它试样所得到的流动曲线, 相对比。发现流动曲线在试验误差之内, 并断定在混炼期间没有发生降解。

另一个试验是把毛细管型机筒内于 210°C 下热处理二个半小时的聚丙烯, 在 190°C 下的流动曲线跟纯聚丙烯的流动曲线相对。曲线稍向下移, 这意味着由于长期置于高温下可能发生了热降解。只凭这两次试验, 虽然还不能断定是由于过热引起的, 但是, 在上述工作中采用热处理的试样似乎是多此一举。

要做抗张、密度和渗透性试验的薄膜, 是在安有加热和冷却压板的 Carver 实验室压机上制备的。称好的物料在 6 吋见方, 中间镂圆的模框内, 然后置于两张铝箔和压机压板之间, 压机压板预热到 200°C , 温度用铁——康铜热电偶测量。加在试样(和模框)上的压力为 920 磅/吋² 时, 做抗张和密度测试用的试样加热 5 分钟, 做渗透性测试用的试样加热 3 分钟。所有试样的冷却速率均为 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 。薄膜厚为 0.005 吋左右。

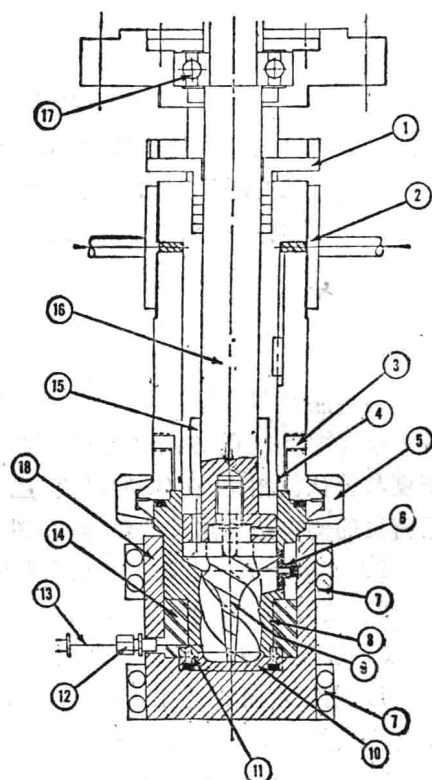


图 1 有加热装置的 Baker-Perkins 立式混合器图

素炼机器明细表

- 1—填料环压盖 2—调节轴套或调节螺母 3—气门 4—O 型垫圈 5—混合室夹具 6—混合室边门 7—加热器 8—混合室 9—螺旋浆 10—混合室端盖 11—“Teflon”垫圈 12—压缩装置 13—热电偶 14—铝轴套 15—碳质无润滑油轴承 16—转旋轴 17—球形轴承套 18—铝夹套

抗 张 性 能

纯树脂及其共混物都测定抗张性能,所用试样为标准微张力试样(ASTM D-1708-66 试验方法),采用的试验机是 TTC 型 Instron 通用试验机,该试验机装有 DR1000 磅的荷重室。试样从 5 吋直径的图片上用标准模子和槌切下。每种样品最少要测五个试样。试验机十字头速率为 0.0200 吋/分,相当于应变速率 0.0218 吋/吋分。

密 度

纯树脂及其共混物都用 25 毫升 Gay-Lussac 比重瓶测定密度。比重瓶的体积按照 Bauer 和 Lewin 所规定的方法用蒸馏水测定。再用测量化学纯甲醇的密度、进行核对。这样测得的密度与公认值相比,在 0.0002 克/厘米³之内,并且可以在 ± 0.0001 克/厘米³ 内重现。要使树脂密度的测定达到这样的精确度,必要的手续是:

1. 在分析天平上称量空比重瓶的重量。
2. 从天平上拿下比重瓶,加入 5~10 克树脂试样,再称量。
3. 加入甲醇,直到树脂完全浸没。
4. 把比重瓶放进真空干燥器内,使甲醇(在真空下)沸腾 5~10 分钟,以便除去吸附在表面上的气体。要小心以免瓶子碰破。
5. 比重瓶内加满甲醇,并用磨砂玻璃塞子塞紧。
6. 把比重瓶放在 25°C 的恒温浴中。
7. 一旦达到热平衡,就用纱纸除去毛细管多余的甲醇,直至液面达到指定位置。
8. 从恒温浴中取出比重瓶,用乙醇洗涤,并用纱纸弄干。
9. 在天平上称量。

由于甲醇从磨砂玻璃塞四周挥发,必须记下最后液面读数和最后称量之间经历的时间,以便修正重量损失。

用热力学历程相等的试样测定密度。重量用 Weissberger^[17] 规定的浮力作用修正。比重瓶用过,用乙醇洗干净。

水 蒸 汽 透 过 法

纯树脂及其四种共混物薄膜透过水蒸汽的速率,是用渗透杯按照 ASTM E96-66 手续 B 的测试方法进行测定。其中一例为例外,采用手续 BW: 虽然整个建筑有空调设备,而装有试验圆盘的房间却无特殊的恒温、恒湿控制设备。在大气压力为 625 ± 5 毫米汞柱时,温度为 $23.7 \pm 0.4^\circ\text{C}$, 相对湿度为 $20 \pm 10\%$ 。按照 ASTM 的建议,使用 3 吋直径试验面积的铝质试盘,试盘周边用 60% 微晶腊和 40% 精炼晶体石蜡(Mobilwax 2305)的混合物密封。我们发现按照 E96 所建议的周边密封方法不可能达到严密的封闭。这在下文实验结果中还要讨论。因此,作者发展一种能达到高度密封的改良方法,其步骤是:

- (1) 在热板上加热铅质试盘使热到腊的熔点以上。

- (2) 用熔蜡浇在试盘的边缘上,从热板上拿下试盘,待冷至室温。
- (3) 加入大约 10 立方厘米水以至浸没试盘底部。
- (4) 将薄膜试样和封边用的模板放在试盘上,在模板的四周浇上大量熔蜡。
- (5) 待蜡凝固,并在冷却后移去模板。

密封好的试盘立即称量,并且在三个月里经常用分析天平称重,把其结果画成失重与时间关系的曲线,由图上直线部分的斜度计算水蒸汽透过速率。

流 变 性 能

流变性能用 Sieglaff-Mckelvey 设计的 Tinius Olsen 毛细管流变计测定。图 2 表示这种仪器及其主要零件的一部分可从生产厂得到更详细的说明。试样由活塞从毛细管内挤出,活塞直接与二个换能器相连,其一产生力讯号,另一产生速度讯号。这些讯号可以用多级放大器放大,然后描在 Sauborn 双笔记录器上。试样室的直径只有 5/16 吋,在二分钟或更短的时间内就可使试样达到规定的温度。一次实验在流动曲线上差不多能得到十个点。

仪器所装备的毛细管的孔径标明半径为 0.02351 厘米,长度为 1 吋。经用 Gaertner-Machinist's 显微镜检查了孔二端四个不同位置的直径,证实是上述之值。这样的精确度是能用来说测定流变性能的。长度也测定过,是 0.992 吋。

流变计活塞的驱动有两种类型:恒力起动或恒速起动,现采用恒力起动这一种。

温度用 West 数字控制器控制和显示,这种控制器具有精密控制料室温度的特点。

大部分精力集中于用光学和电子显微镜检查法研究共混物的显微组织。不久将另行详细介绍。

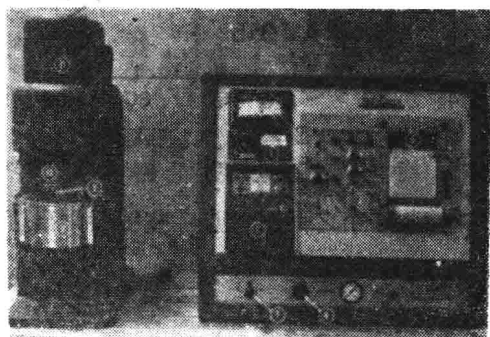


图 2 Sieglaff-Mckelvey 流变计

流变计另件明细表

1—温度控制计 2—硅整流动力组 3—低电平预放大器 4—载波预放大器 5—两路记录仪(热电式) 6—空气压力调节器 7—活塞定位器 8—圆筒加热器 9—活塞 10—应变计换能器 11—负荷组件(包括速度换能器)

实验结果和讨论

抗 张 性 能

全部研究试样都有完整的应力—应变曲线,含聚乙烯为 10%, 33%, 40%, 50% 和 67% 的共混物,大部分试样在伸长率小于 15% 时就断裂了。这种极限伸长在应力—应变曲线上重现性最少。在这方面我们的结果与 Slonimskii^[18] 和 Plochocki^[2] 等人的结果相符。然而含聚乙烯为 90% 的共混物跟前人观察到的相反^[7,9],都显出两相体系,能伸长 50% 而不断裂。

从应力—应变数据中抽出的两个随组分变化而变化的最有价值的数,如图 3,一是试样的最大抗张强度(以原始截面积为根据)。另一是伸长 2% 时的正割模数(相当于伸长 2%

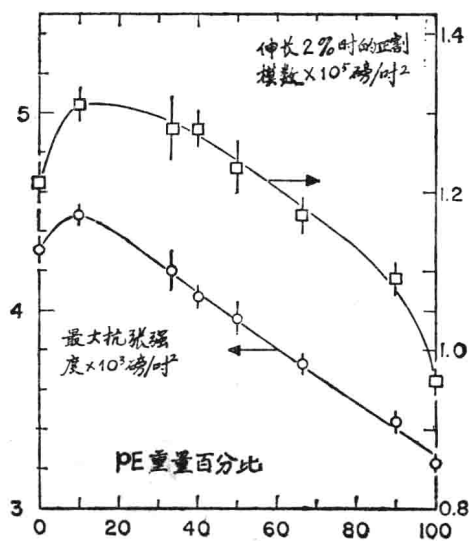


图3 PP-PE 共混物的抗张强度。

图中各点系 4-14 试样的平均数

时应张力 $\div 0.02$)。有些试样在即将断裂前出现屈服, 但另一些却无此现象, 因此这种强度值似乎用“最大抗张强度”比用“屈服强度”更好些。

图3证实了 Plochocki^[2] 和 Slonimskii^[18] 等人的发现, 即强度随聚丙烯含量增加而提高。最大值在他们的研究中都没有看到, 不过他们都没有做过 10% 聚乙烯这样低含量的试样。虽然 Plochocki 试验的共混物只含 15% 聚乙烯, 而在他的数据中, 任一组分的强度变化都很大, 使得他不可能在聚乙烯的低含量区建立正确的曲线。聚乙烯含量为 10% 时存在着这种最大抗张强度, 和含 90% 聚乙烯的共混物比其他共混物显出大得多的伸长率的事实, 一起说明这种两相体系的形变机理可能是极为复杂的。

描绘出图中每一数据点的试样数目不等, 但各

在 4 到 14 个之间图中点上竖线段划出真正平均数的 90% 可靠区间。

密 度

图4表示在此研究中试验过的共混物的密度随聚乙烯的重量百分比的变化而成线性变化, 其线性方程是:

$$P = 0.9029 + 0.0544 (\text{聚乙烯的重量分数}) \quad (1)$$

测纯树脂密度用的试样, 其制备方法跟共混物试样完全一样。密度比买来时的树脂稍高(聚乙烯高 0.0053, 聚丙烯高 0.0025)。密度稍微增加是由于压制试样的结晶度较高造成的。造成结晶度高的原因在于实验室压机上冷却速度比原来制造时的冷却速度更慢一些。

采用上述的密度测定方法, 可以使各个试样的密度以 0.0001 克/厘米³ 这样的标准偏差重现。然而, 从图可以清楚地看到, 点显示出的偏差基本上比线显示出的偏差大, 事实上, 在线周围个别点密度的残留标准误差小于 0.0007 克/厘米³。这种误差代表着制备方法误差和没有在实验室压机上精确地控制冷却相所造成的误差。

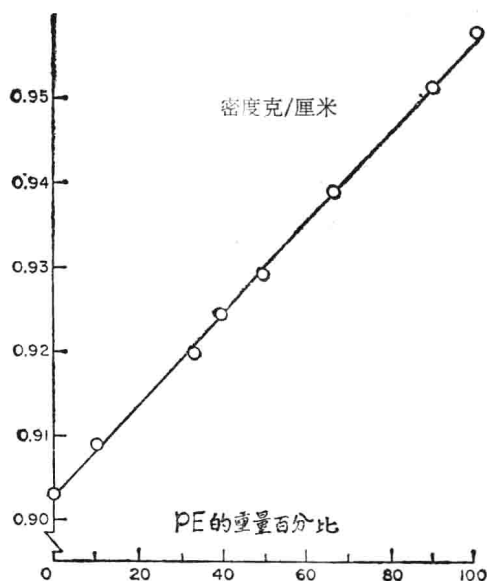


图4 密度与组成的关系

水蒸汽透过率

图5是 100% 聚乙烯薄膜随时间失重的特性图。聚乙烯, 聚丙烯及其四种共混物薄膜的

水蒸汽透过率列于表 1 和表 2, 水蒸汽透过率的单位为克/24 小时·米²。正如表 1 所示, 虽然全是用一样的聚乙烯制备, 但试样 A 和 B 比试样 C 和 D 的透过率大。且 A 和 B 的值大概是 C 和 D 的两倍, A 和 B 试样是用一步法密封技术制备的, 数值的一致性非常差。

这种差别不可能是由于渗透杯的称量误差或者在测量失重的时间所造成的误差而引起。在每个规定时间内对所有的试样都是非常精确的称量, 而且仔细记录下称量的时间, 因此, 这些透过率在很长时间内代表着相当稳定的平均值。我们也仔细地观察了所有使用的薄膜, 并在多处测量了它的厚度, 都在 ± 0.0003 吋之间变动, 并用显微镜检查, 发现没有针孔和裂纹, 后来, 甚至故意在几片薄膜上刺成针孔, 发现针孔对水蒸汽透过率影响很小。最后断定试验过的许多试盘中, 有的可能密封不好。因而把透过率特别大的那些试盘拿出来, 发现好几个试样的封腊未和边缘腊一齐融化。也注意到过大的失重与失去粘合性的弧的长度成正比。发生这种现象坚信是由于为了企图使试盘与边缘腊之间保持良好的粘合而

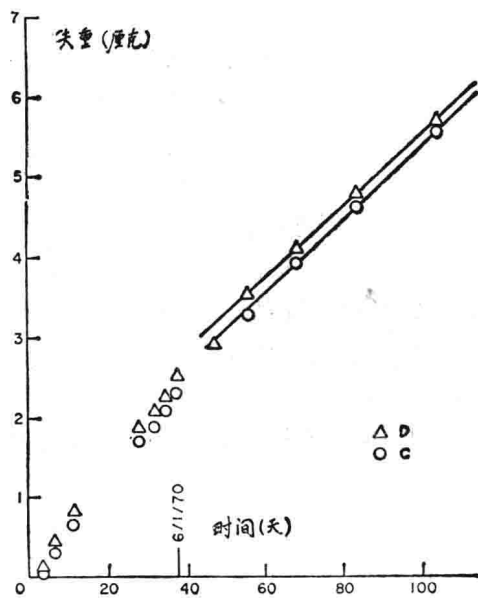


图 5 PE 薄膜的透过情况。重量损失与时间的关系

表 1 斐利浦公司 Marlex6050 聚乙烯薄膜的水蒸汽透过率

试 样 号	试 验 时 间	厚 度 ($\times 0.001$ 吋)	水 蒸 汽 透 过 率* (克/24 小时, 米 ²)	注 意 事 项
A	4/30-6/10/70	4.4	0.581	一步法密封
B	4/30-6/10/70	4.4	1.76	一步法密封
C	4/14-6/1/70	4.7	0.133	多步法密封
	6/19-8/5/70		0.099	5/30 杯倒置
D	4/30-6/1/70	4.7	0.142	多步法密封
	6/19-8/5/70		0.099	

* 水蒸汽透过率 $\times 0.0645 =$ 克/100 吋²·24 小时; 换算成单位厚度的基础就用薄膜厚度乘水蒸汽透过率。

表 2 共混薄膜的水蒸汽透过率

共混物与试样聚乙烯重量百分比	厚 度 ($\times 0.001$ 吋)	水蒸汽透过率(克/24小时·米 ²)
40 A	5.8	0.128
B	5.7	0.128
66.7 C	4.6	0.054
90 A	5.2	0.078
B	5.2	0.063
C	4.3	0.090
100C, D; E	见表 1 5.2	0.063

注: 试样时间从 70 年 6/19 至 8/5。或至 8/11。

准许密封腊在它的结晶化温度的几度内冷却所引起的。因此,热量不足对融熔边缘腊是有好处的,能形成良好的粘合。

测试完了,仔细地检查所有的密封,发现 20 个试样中有 11 个密封不完善,而其余 9 个试样没有密封的缺陷,所以认为这些数据是可靠的,列于表 2。

表 1 中的日期表明,这项工作是在春、夏季稍长于三个月的时间内进行的。在六月的下半月和七月全月的相对湿度接近于 35% 至 40%,比四月、五月和六月上半月大约高出 15% 至 20%。这就是表 1 中试样 C 和 D 在后期透过率较低的原因。

Marlex 50(斐利浦公司聚乙烯商品名)在技术资料^[19]发表透过率值同表 1 中有缺陷的试样 A 和 B 的透过率值同样大小(0.005 吋的薄膜,透过率=1.0),就是说,大于 C 和 D 试样值的 10 倍。这就意味着前人可能有过我们碰到的那些相同的密封问题,但是他们没有发现密封上的缺陷。

利用湿度的近似值和表 1、表 2 中所列的薄膜厚度,可把透过率换算成透过值或渗透性。

流 动 性 能

流变计的原始数据是控制器上温度的读数以及在速度和力转换器上记录的电压数。根据转换器的刻度常数,可以计算相应的速度和力,再依次把力换算成压降和剪切应力 $\Delta PR/ZL$,由于活塞的拖动,力读数需要一个很小的修正因数,贮力器的压降可以不计。但是,由于毛细管的长度是直径的五十几倍,入口修正就不必要了。活塞的速度要换算成用汽缸直径表示的体积流速,然后按照常规,乘上 $4/\pi R^3$,得出表现剪切速率 $4Q/\pi R^3$ 秒⁻¹。

把相应的剪切应力和表现剪切速率值在对数坐标上做图时,得到一条平滑的曲线,其斜度是剪切低的一端比剪切高的一端高。这种一般现象是在 190°C 和 210°C 得到各种流动曲线的特征。图形说明 Ellis 模型和数据相符,那么,就可得公式:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{\tau}{\mu_0} \left\{ 1 + \left[\frac{\tau}{\tau_{1/2}} \right]^2 - 1 \right\} \quad (2)$$

式中 $\dot{\gamma}_a$ = 剪切速率秒⁻¹

τ = 剪切应力磅/吋²;

μ_0 = 0 剪切粘度或牛顿粘度磅/吋²-秒;

$\tau_{1/2}$ = 流体粘度 = $\frac{\mu_0}{2}$ 时的剪切应力磅/吋²;

α = 流动特性指数。

CDC 6400 计算机用一种非线性复归程序和最小的标准余数的平方和 $\sum(\dot{\gamma}_{obs} - \dot{\gamma}_{calc})^2$ 计算,这种模型和 16 组数据相符。Gauss-Newton 复归程序所需要的三个常数的初始值用 Matsuhisa 和 Bird^[20] 方法近似估计。

一旦模型已经符合于表现剪切速率,就能得到微分解析值 $d(4Q/\pi R^3)/d(\Delta PR/2L)$,并且可以按照 Mooney-Rabinowitsch 方程,用此来修正各个剪切应力所观察到的剪切速率。然后把各个组分和温度的校正值再画出物料的真实流动曲线。图 6 就是这类图形的代表,它表示在 210°C 时 10% 和 90% 聚乙烯共混物的流动数据点。为了便于比较,在该图上用虚线表示在同样温度时纯聚乙烯和纯聚丙烯所得到的曲线。正如图示,在低剪切速率时,曲线趋于会

聚，这种情况在每种温度下对八种组分都十分真实。经过各点的曲线就是修整的 Ellis 模型方程式，在其他条件下得到的数据也相当符合于 Ellis 模型。这样估量的真实剪切速率的平方根相对误差是 2.8%，得到的 Ellis 模型常数如表 3。

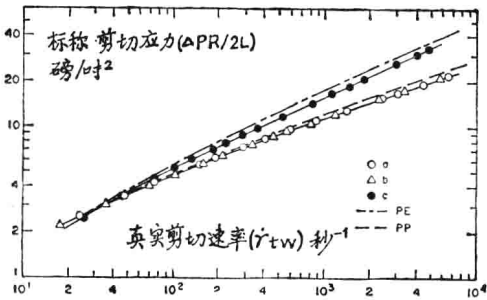


图 6 在 210°C 时 10% 和 90% PE 共混物的流动曲线。(a) 试验 25 号 10% (b) 试验 28 号 10% (c) 试验 27B 号 90%

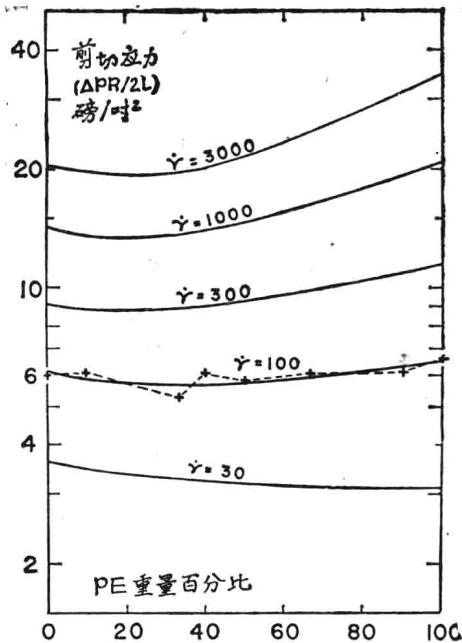


图 7 190°C 用十字符号标出的值和原来流动曲线的比较显示流动性与组份有关

表 3 Rabinowitsch 校正的剪切速率的 Ellis 模型数据

试 样 聚乙烯重量百分比	温 度 (°C)	μ_0	$\tau_{1/2}$	α	正 常 变 度 ($\times 10^3$)	平均绝对误差 (%)
0	210	0.2179	2.318	2.741	0.642	1.871
	190	0.2568	3.375	3.021	0.683	1.803
10	210	0.2055	2.490	2.885	0.744	2.115
	190	0.3206	2.554	2.843	0.531	1.784
33.3	210	0.1069	3.994	3.048	0.569	1.895
	190	0.1759	3.771	3.017	0.378	1.400
40	210	0.1685	2.836	2.779	1.178	2.693
	190	0.3071	2.975	2.935	0.332	1.385
50	210	0.0998	3.855	2.731	1.033	2.323
	190	0.1381	5.008	2.901	1.910	3.220
66.6	210	0.1456	3.688	2.731	1.284	2.732
	190	0.1893	3.690	2.530	0.947	2.493
90	210	0.2201	2.041	2.227	0.529	1.773
	190	0.2317	2.743	2.251	3.251	4.650
100	210	0.1799	2.895	2.249	0.565	1.888
	190	0.1837	4.282	2.301	0.821	2.287

由于篇幅有限，不可能把 16 条曲线都画出来，然而图 7 把 190°C 时所有的数据归纳为剪切速率从 30~3000 秒⁻¹的五条平滑的曲线。实际上，曲线并不象它们的趋向那样平滑，用十字符号标出了剪切速率为 100 秒⁻¹时的点，并用短虚线连起来，这种偏差在其他剪切速率时也出现，只不过在较高的剪切速率时变得不明显罢了。

取 210°C 时的数据也可得到类似的十字符号线。这两个图形非常相似，以致实际上可以

把它们重迭起来，但在较高的温度时曲线全部向下移大约 0.82。这个因数和 20°C 的温差相当于不变剪切速率的活化能 $E \approx 3.6$ 千卡/克分子。这个数值可以跟《热塑性塑料加工》^[21] 一书中从图推出的 Marlex5050 的活化能值 2.1~3.7 千卡/克分子相比较。

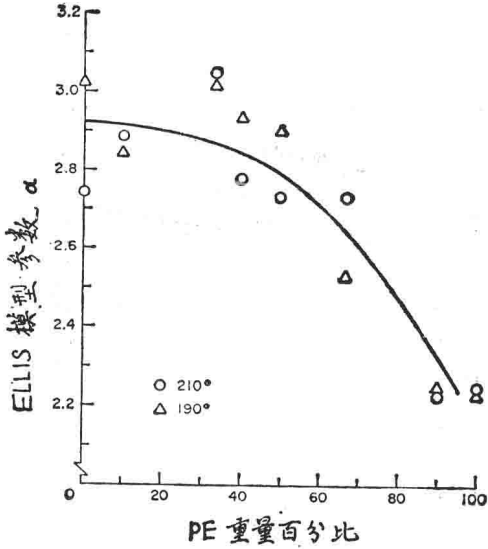


图 8 在 190°C 和 210°C 时 Ellis 模型参数 α 与组成的关系

Ellis 模型指数，即流动性指数，跟聚乙烯重量百分比的关系如图 8 所示。此图也表明在 190~210°C 之间，流动性指数对温度没有依赖关系。要是不考虑聚乙烯为 67% 的点，曲线可分为二组，一组为 $d \approx 2.9$ ，含聚乙烯 50% 或 50% 以下。另一组为 $d \approx$ 大约 2.25，聚乙烯含量为 90% 或 100%。因此，混合物的流动性能主要是由连续相的组分来决定的（后来微观结构的研究证实了相的连续性）。

当我们重新校正 Rabinowitsch 修正剪切速率时，Ellis 模型的一个有趣的性能变得很明显，后来用分析方法也证实有这种特性，这就是剪切速率的修正值使零剪切粘度和流动性指数都不变。据分析表明，只有 $\tau_{1/2}$ 变化，而且未修正的数据与 $\tau_{1/2}$ 有关，可用方程式表示：

$$\tau = \tau'_{1/2} [4 / (3 + \alpha)]^{1 / (\alpha - 1)} \quad (3)$$

方程式中“'”号表示由未修正数据得到的值。

在 190°C 和高剪切应力时，除 90% 聚乙烯和 100% 聚乙烯外，发现所有混合物的流动性都不稳定。图 9 是流动过程中得到的片断记录，这种过程可随意重复，临界剪切应力可以适当地重现。各种组分的临界剪切应力如图 10。在温度为 140~160°C 时，90% 和 100% 聚乙烯的组分是不稳定的。

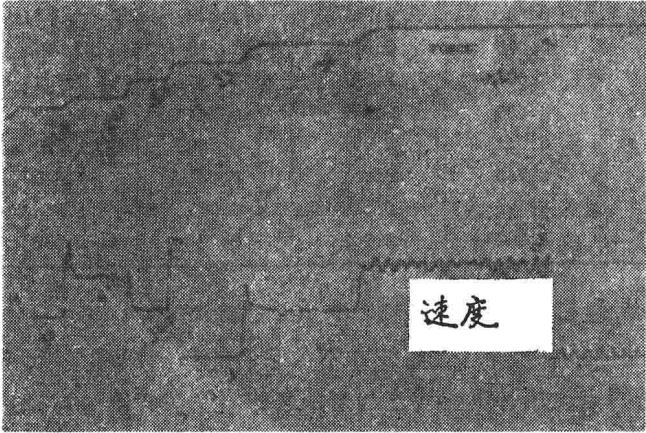


图 9 在 190°C 时，33.3% PE 流动速度不稳定的轨迹

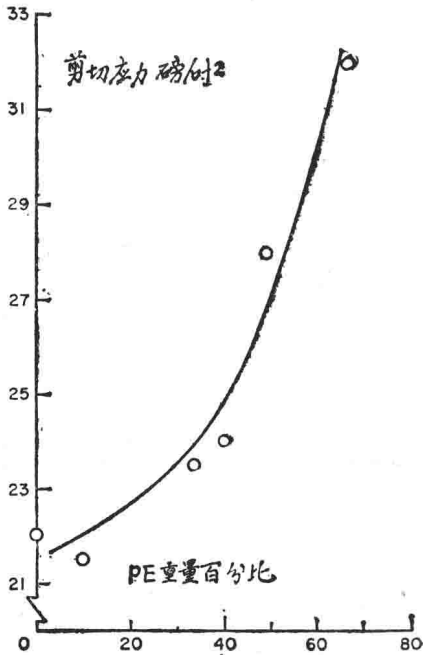


图 10 在 190°C 时，临界剪切与组成的关系