

HDPE/EVA 共混体系的流变行为研究

刘跃军, 李祥刚, 黄宇刚

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412008)

摘要: 用乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 与高密度聚乙烯 (HDPE) 通过热机械共混, 制得 HDPE/EVA 共混物, 用高压毛细管流变仪对此类共混物的流变行为进行了研究。结果表明, HDPE/EVA 共混熔体为假塑性流体; 表观粘度随剪切速率和切应力的增大、温度的升高而减小; 粘流活化能随剪切速率的增大呈逐渐减小的趋势。对粘度与组分配比间的关系, Taylor 模型的预测值与实测值之间相差较大, 不宜用来描述 HDPE/EVA 共混熔体的流变行为, Hashin 模型与 Heitmiller 模型的预测值均与实测值比较接近。

关键词: 乙烯-醋酸乙烯共聚物; 高密度聚乙烯; 共混物; 流变行为

中图分类号: TQ325

文献标识码: A

文章编号: 1673-9833(2008)03-0071-03

Rheological Behavior of HDPE/EVA Blend

Liu Yuejun, Li Xianggang, Huang Yugang

(Key Laboratory of New Material and Technology for Packaging, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: HDPE/EVA blend was prepared by thermal mechanical blend method, and the rheological behavior of the prepared blend was studied with capillary rheometer. The results show that the blend is a pseudoplastic fluid, the apparent viscosity of the blend decreases with the increase of the shear rate and shear stress and with the rise of temperature. The viscosity-flow activation energy of the blend tends to decrease with the increase of shear rate and the content of EVA. Aiming at the relationship between the viscosity and the component ratio, the predicted values of Hashin model and Heitmiller model matched the experiment results well, while the error of Taylor model is much bigger.

Key words: EVA; HDPE; blend; rheological behavior

为提高高密度聚乙烯 (HDPE) 的应用价值, 扩大其应用领域, 国内外对 HDPE 的改性进行了大量的研究^[1]。HDPE 只有少数短支链, 所以结晶度大、熔融温度高、强度大, 其缺点是光学性能、韧性、熔融加工性、印刷性能差。乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 的柔韧性较好, 粘合性高, 有良好的热封性和可印刷性, 其缺点是耐热、耐油性差。EVA 与 HDPE 相容性好、性能互补, 所以, HDPE 与 EVA 复合使用可以在性能上扬长避短、互相补充^[2,3]。本研究按不同比例, 将 EVA 与 HDPE 进行热机械共混, 研究了共混体系的流变性能, 以期为进一步拓宽 HDPE 的应用领域提供依据^[4-10]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EVA: V4110F, 扬子江-巴斯夫生产, EVA 体积分数为 14%; HDPE: HHM5502LW, 中国石化股份公司茂名分公司生产。

1.2 主要设备

开炼机: X(S)K-160 型, 瑞安市瑞金橡塑机械厂生产; 毛细管流变仪: Rosand RH7D 型, 英国 Malvern 公司生产, 毛细管长口模长径比为 16, 直径为 1 mm, 零口模长度可以忽略, 半径为 1 mm。

收稿日期: 2008-04-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10672197), 湖南省自然科学基金资助项目 (07JJ1001)

作者简介: 刘跃军 (1970-), 男, 湖南攸县人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事高分子材料加工工程方面的研究。

1.3 HDPE/EVA的制备

将 $m_{\text{HDPE}} : m_{\text{EVA}} = 20 : 80$ 用开炼机在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行共混, 破碎, 得 HDPE/EVA 共混物, 烘干备用。

1.4 流变实验

待流变仪料筒升温至设定温度后, 将适量共混物料加入料筒, 压实并保持恒温 4 min 后进行测试, 利用计算机自动记录测试数据。温度范围为 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$; 剪切速率范围为 $100 \sim 1\ 500\text{ s}^{-1}$ 。入口校正通过零口模实现。

2 结果与讨论

2.1 表观粘度与剪切速率的关系

图 1 表示 HDPE/EVA 共混体系在不同温度下的流变曲线。

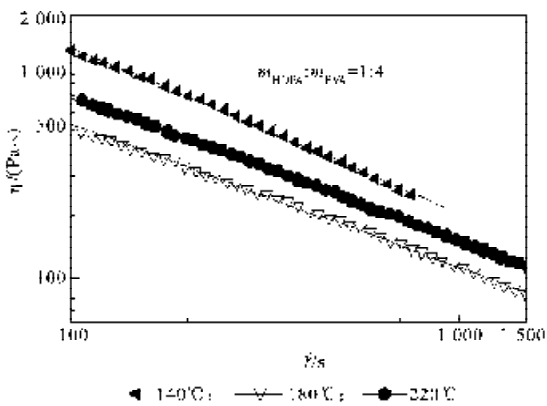


图 1 HDPE/EVA 共混体系剪切粘度与剪切速率的关系
Fig. 1 The relationship between viscosity of HDPE/EVA blends and shear rate

由图 1 可以看出, 各温度下其流变行为均很好地符合幂率流体, 可以用幂率模型描述: $\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$, 其中: K 为稠度指数;

$\dot{\gamma}$ 为剪切速率;

n 为非牛顿指数;

η 为表观粘度。

K 越大, 体系越粘。对假塑性流体而言, $n < 1$, n 越小, 剪切稀化现象越明显。

用幂率模型对 HDPE/EVA 共混体系的流变行为进行拟合, 结果如下:

$$140\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ 时, } \eta = 42\ 756\dot{\gamma}^{0.772}; \quad (1)$$

$$180\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ 时, } \eta = 16\ 585\dot{\gamma}^{0.680}; \quad (2)$$

$$220\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ 时, } \eta = 11\ 654\dot{\gamma}^{0.672}. \quad (3)$$

可见, 随着 $\dot{\gamma}$ 的增大, HDPE/EVA 的表观粘度 η 逐渐降低, 呈假塑性流体的特征。这是因为分子链间的物理交联点在熔融状态下会被剪切作用所破坏, 被破坏的交联点来不及重建, 同时高分子发生取向, 因而使表观粘度进一步降低。

2.2 表观粘度和剪切应力的关系

HDPE/EVA 共混物熔体表观粘度与切应力 τ 的关系如图 2 所示。

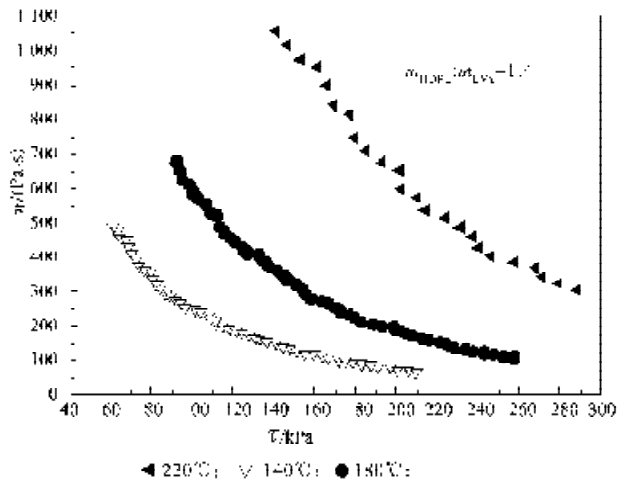


图 2 HDPE/EVA 共混体系剪切粘度与剪切应力的关系
Fig. 2 The relationship between viscosity of HDPE/EVA blends and shear stress

由图 2 可见, 随着剪切应力 τ 的增大, HDPE/EVA 共混物熔体的表观粘度逐渐减小。这主要是因为, 在剪切力作用下, 缠结的高分子链解缠, 并沿流动方向取向; 而且 τ 越大, 解开的缠结点越多, 表观粘度下降越大。

2.3 表观粘度和温度的关系

从式 (1)~式 (3) 可以看出, 随着温度的升高, HDPE/EVA 共混熔体的表观粘度逐渐减小, 假塑性逐渐减弱。这是因为随着温度的升高, 熔体内的自由体积增大, 分子间的相互作用减弱, 链段的活动能力增强, 使分子链间的相对滑移更容易进行, 共混熔体的流动性增强。

HDPE/EVA 共混熔体的粘度与温度的关系可以用 Arrhenius 关系来描述: $\eta = A \exp(E/RT)$, (4)

其中: E 为粘流活化能;

T 为温度;

R 为普适气体常数 8.314 ;

A 为常数 E 值的大小, 表征了粘度对温度的敏感性。 E 值越大, 表明粘度对温度变化越敏感。

对 Arrhenius 型方程两边取对数, 得 $\ln \eta = \ln A + E/RT$ 。式中以 $\ln \eta$ 对 $1/T$ 作图得一直线, 直线斜率为 E/RT , 由此求得粘流活化能 E , 如图 3 所示。

从图 3 可以看出, HDPE/EVA 共混熔体的流变行为对温度的依赖性可以用 Arrhenius 方程拟合, 拟合结果如下:

$$100\text{ s}^{-1} \text{ 时, } \eta = 6.95 \exp\left(\frac{17.64}{RT} \times 10^3\right);$$

$$150 \text{ s}^{-1} \text{ 时, } \eta = 6.62 \exp\left(\frac{16.75}{RT} \times 10^3\right);$$

$$200 \text{ s}^{-1} \text{ 时, } \eta = 6.42 \exp\left(\frac{16.10}{RT} \times 10^3\right);$$

$$300 \text{ s}^{-1} \text{ 时, } \eta = 6.07 \exp\left(\frac{15.24}{RT} \times 10^3\right);$$

$$700 \text{ s}^{-1} \text{ 时, } \eta = 5.52 \exp\left(\frac{13.35}{RT} \times 10^3\right);$$

$$1000 \text{ s}^{-1} \text{ 时, } \eta = 5.29 \exp\left(\frac{12.57}{RT} \times 10^3\right).$$

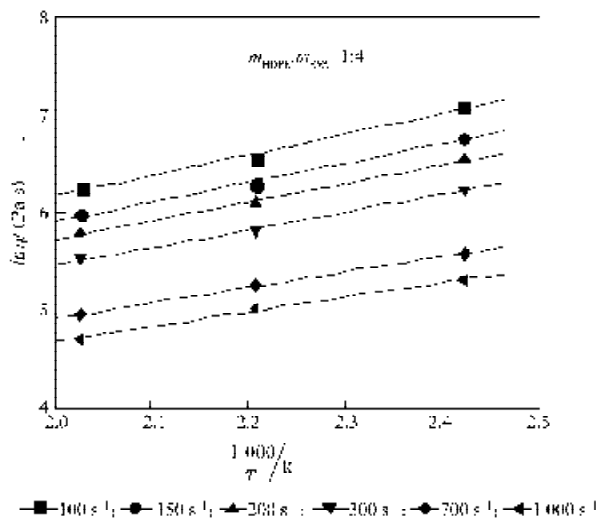


图3 HDPE/EVA 共混体系剪切粘度与温度的关系

Fig. 3 The relationship between viscosity of HDPE / EVA blends and temperature

从图3可以看出, 粘流活化能随着剪切速率的升高呈下降趋势, 说明随着剪切速率的增大, HDPE/EVA 共混熔体粘度对温度的敏感性越小。

2.4 表观粘度和共混体组分配比的关系

共混熔体流变行为的诸多影响因素中, 共混物各组分的配比和各组分的流变特性的影响因素尤为重要。为了估计聚合物材料共混后其粘度可能发生的变化, 历史上曾提出了不少估算聚合物共混体系粘度的公式。Taylor 研究了一种牛顿型液滴悬浮于另一种牛顿型介质的乳液情形, 得乳液的粘度公式为

$$\eta / \eta_0 = 1 + 2.5 \left[\frac{\eta_d + \frac{2}{5} \eta_c}{\eta_d - \eta_0} \right] \varphi,$$

式中: η_0 为牛顿介质的粘度;

η_d 为牛顿型液滴的粘度;

φ 为液滴的体积分数。

Hashin 根据变分原理, 讨论了2种牛顿型液体混合物粘度的上下限范围, 给出如下公式:

$$\text{上限 } \eta_m = \eta_2 + \frac{\varphi_1}{1 + \frac{2\varphi_2}{\eta_1 - \eta_2} + 5\eta_2},$$

$$\text{下限 } \eta_m = \eta_1 + \frac{\varphi_2}{\frac{1}{\eta_2 - \eta_1} + \frac{2\varphi_1}{5\eta_1}}.$$

式中: η_m 为混合物粘度;

η_1 、 η_2 为两组分粘度, $\eta_2 > \eta_1$;

φ_1 、 φ_2 为两组分的体积分数。

当2种液体均为非牛顿型粘弹性液体时, 上述公式仍可以适用, 但系数2/5应改为1/2。

Heitmiller^[11]假定高分子共混熔体在流道中呈同心层状结构流动, 且分散状态好, 同心层数很多, 得到共混体粘度的倒数加和公式为:

$$\frac{1}{\eta_m} = \frac{\omega_1}{\eta_1} + \frac{\omega_2}{\eta_2},$$

式中: ω_1 、 ω_2 为两组分的质量分数。

上述公式都可以用来描述共混熔体的粘度与组分配比之间的关系, 它们针对 HDPE/EVA 体系的拟和结果如图4所示。

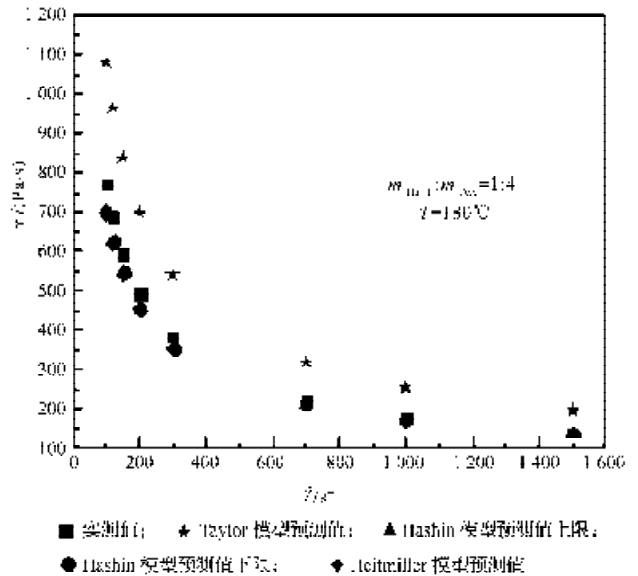


图4 HDPE/EVA 共混体系剪切粘度与组分配比的关系

Fig. 4 The relationship between viscosity of HDPE / EVA blends and component ratio

从图4可以看出, Taylor模型的预测值与实测值之间相差较大, 不宜用来描述HDPE/EVA共混熔体的流变行为; Hashin模型与Heitmiller模型的预测值均与实测值比较接近, 但是Hashin模型的上限值和下限值之间没有明显的分别, 而且上限值仍然低于实测值, 说明不能保证HDPE/EVA共混熔体的实际粘度值处于Hashin模型的上限值和下限值之间。(下转第77页)