

LLDPE/SBS 共混压缩回弹性能研究

游革新¹,姚文迪¹,尹诗衡²

(1. 华南理工大学机械与汽车工程学院,广东 广州 510640;

2. 华南理工大学分析测试中心,广东,广州 510640)

摘 要:采用熔融共混的方法制备不同组成 LLDPE/SBS 共混体系,并对共混体系应力应变之间关系进行了研究,也对共混体系组成对最大应力、邵氏硬度和回弹性等力学性能的影响进行了研究. 研究表明,随着 LLDPE 含量的减少,共混体系的邵氏硬度和最大应力均减小;拮抗作用导致共混体系的最大应力小于两组分对应力贡献之和;共混体系中 SBS 的含量为 30 份时,共混体系一次压缩回弹性、二次压缩回弹性和三次压缩回弹性差异不大;定应变循环压缩应力—应变曲线可以密封垫的压缩程度提供指导;应力与组成的关系式可以为确定密封垫组成提供依据.

关键词:LLDPE/SBS;共混比;定应变压缩;回弹性能

中图分类号:TQ325.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.01.027

0 引 言

线性低密度聚乙烯(LLDPE)应用广泛,其机械性能良好,与一般低密度聚乙烯相比,具有更好的拉伸强度、刚性、耐冲击性和耐应力开裂性^[1],且生产成本较低,但其回弹性差,易产生压缩永久变形. 而弹性体与聚乙烯共混可以在保持聚乙烯原有性能^[2]的同时,制备出具有综合优良性能的复合材料. SBS 热塑性弹性体是由聚丁二烯和聚苯乙烯嵌段组成的嵌段共聚物. 其性能与常规硫化橡胶类似^[3],具有拉伸强度高、回弹性优良、加工性能好等优点. 密封垫在选材上应考虑被密封液体的溶度参数,应选用与待测液体溶度参数差异较大的材料作为密封材料,以避免密封材料被待测液体溶胀失效. 由于本文所需密封的液体为水溶液,水的溶度参数为 $\delta=23.95$,LLDPE 的溶度参数为 $\delta=7.9$,SBS 是由 PS 与 PB 两相组成,含有两个溶解度参数,PS 相的溶解度参数为 $\delta=9.1$,PB 的溶解度参数 $\delta=8.4$,水与 LLDPE 和 SBS 的溶度参数之差大于 14.85,因此可以选用线性低密度聚乙烯与 SBS 热塑性弹性体作为密封材料. 压缩性密封垫的密封性能与材料的屈服强度和压缩回弹性密切相关,将具有较高屈服强度的 LLDPE 和具有良好弹性的 SBS 进行熔融共混加工,即可制得屈服强度和压缩回弹性合乎密封性要求的压缩性密封垫.

1 实验部分

1.1 原材料

LLDPE,DFDA-7042,中国石化股份有限公司茂名分公司;硬度为 60 HA 的 SBS 热塑性弹性体,自制.

1.2 实验仪器

万能材料试验机,5566 型,美国 Instron 公司,最大加载载荷为 10 kN.

注塑机,DMS250,佛山定中机械有限公司.

平板硫化机,QLB-25D/Q 型,无锡第一橡塑机械设备厂.

邵氏 D 型硬度计,CY-D 型,上海六菱仪器厂.

1.3 试样制备

压缩性能试验用样品制备:以 SBS/LLDPE 树脂总质量的 100 份为计算基准,LLDPE 分别按 0%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100%进行配比. 分别将各种配比的原料混和均匀,加入到双螺杆挤出机中熔融共混挤出,机筒各段温度分别为 140℃,145℃,145℃,140℃,130℃,螺杆转速 700 r/min(由于挤出机为工业应用型,所以转速较大). 将挤出后的共混料在温度为 150~190℃条件下在模具中预热 5~10 min 后,在压力为 3 MPa 条件下热压 2 min,保压下冷却 2~5 min 定型,制得尺寸为 16.3×25 mm 的试样,静置 36 h 后进行相关测试. 试样尺

寸是参照 GB/T 1041-2008 和 GB/T 7757-93 以及考虑实际加工条件和试验条件确定.

1.3 性能测试

共混样品压缩性能试验在万能材料试验机上进行,压缩测试速度为 10 mm/min,试样应变量为试样总高度的 30%,循环次数为 3 次,记录共混样品的最大应力. 实验温度为 25 ± 2 °C,样品数为 10 个,结果为其平均值.

按照 GB/T531-1999 标准,邵氏硬度在 CY-D 型邵氏硬度计上测试,样品数为 10 个,测得数据后,结果取中位数.

2 结果与讨论

2.1 定应变循环压缩试验测试曲线

在万能材料试验机上对共混样品压缩性能测试,根据所得数据绘制出各配比试样的 3 次定应变循环压缩应力—应变曲线. 图 1 为 LLDPE/SBS (70/30) 试样的 3 次定应变循环压缩应力—应变曲线.

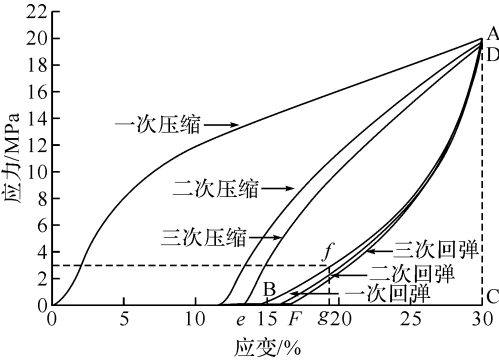


图 1 LLDPE/SBS(70/30)试样的 3 次循环压缩应力-应变曲线
Fig.1 Three cycles of LLDPE/SBS (70/30) stress-strain curve

由图 1 可知,第二次和第三次回弹曲线与第一次比较靠拢,说明试样经 3 次压缩后材料结构没有发生明显变化,回弹性差异不大.

图 1 中应力应变关系可以指导工业中的实际应用. 例如,如果工业要求待封液体的压力为 3 MPa,通过图 1 可以知道压缩应变的范围. 具体步骤如下,由压力 3 MPa 可以在图 1 纵坐标上标出点 e,通过点 e 作与横坐标平行的平行线,与一次回弹曲线相交于 f 点,由 f 点做平行于纵坐标的平行线,与横坐标相交于 g 点,g 点代表的应变值为 19.66%. 由图 1 可知,只要保持应变在 19.66% 以上,应力就会大于 3 MPa,就能将待封液体密封住.

2.2 LLDPE/SBS 共混比对共混体系最大应力和硬度的影响

在定应变的情况下最大应力随共混样品中组

分含量变化的关系曲线如图 2 所示. 最大应力 (MPa)是指样品应变压缩至总高度 30%时的载荷除以试样有效承载面积.

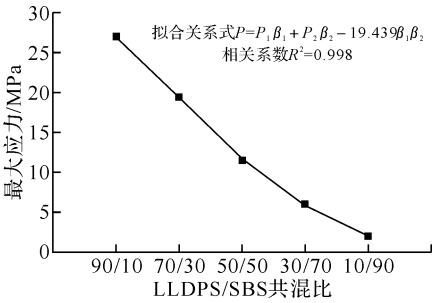


图 2 LLDPE/SBS 共混比对共混体系最大应力的影响
Fig. 2 Effect of LLDPE/SBS blending ratio on maximum stress

双组份共混体系性能与其组分性能之间的关系^[4]常用关系式(1)来表征.

$$P = P_1\beta_1 + P_2\beta_2 \tag{1}$$

式(1)中: P 为共混物的力学性能;

P_1, P_2 为分别为组分 1 及 2 的相应力学性能;

β_1, β_2 为分别表示组分 1 及 2 的质量分数.

但由于两组份之间的相互作用,关系式(1)常存在明显的偏差. 因此,本文拟用下述关系式讨论共混物力学性能与其纯组份力学性能之间的关系为

$$P = P_1\beta_1 + P_2\beta_2 + I\beta_1\beta_2 \tag{2}$$

式(2)中, I 为表示组分间的相互作用参数. 在此,规定 I 为正值时表示共混物性能与关系式(2)有正偏差,共混物组分之间有协同作用,共混物的力学性能大于共混体系各组分分别对力学性能贡献的简单加和; I 为负值时则有负偏差,共混物组分之间拮抗作用,共混物的力学性能小于共混体系各组分分别对力学性能贡献的简单加和.

聚合物共混物性能与其纯组分性能之间的关系式及其结果如图 2 所示. 根据计算结果,拟合相关系数达到了 0.998,可见拟合的相关性非常好. 表 1 为应用式(2)计算 LLDPE/SBS 共混物最大应力和实测值的比较.

由计算结果可知误差均小于 5%,符合一般工程上的精确度要求,从而初步验证了式(2)可行性.

利用公式(2)可以根据密封对象所承受的压力计算出密封垫的共混组成,指导实际生产. 例如,某容器内液体压力为 6 MPa,则根据拟合曲线及关系式得出 LLDPE/SBS 共混比为 30/70.

表 1 LLDPE/SBS 共混物最大应力预测值和实测值的比较

Table 1 Comparison between predicted and actual values of LLDPE/SBS blends' maximum stress

LLDPE/SBS 共混(质量)比	最大应力/MPa		误差/%
	计算值	实测值	
80/20	22.660 77	22.45	0.94
60/40	14.979 56	14.4	4.48
40/60	8.8534 77	8.89	4.11
20/80	4.2825 13	4.47	4.19

共混比对共混体系的邵氏硬度影响如图 3 所示。

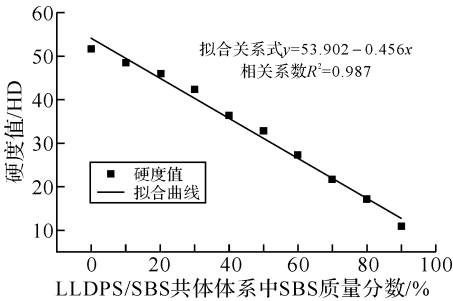


图 3 LLDPE/SBS 共混比对硬度的影响

Fig. 3 Effect of LLDPE/SBS blending ratio on hardness

由图 3 可知,共混体系的硬度随 LLDPE 含量的减小而近似呈线性递减趋势。根据图 3 可以由 LLDPE/SBS 共混比预测共混体系的硬度(图 3 拟合关系式中 y 代表共混体系的硬度值, x 代表共混体系中 SBS 组分的含量),由此可为与密封垫接触的密封面选材提供依据。例如,如果选用密封垫的组成 LLDPE/SBS 为 30/70,密封面应该选用硬度大于 21.67HD,否则,在压缩过程中,密封面会发生变形。

2.3 LLDPE/SBS 共混比对共混体系回弹性能的影响

图 4 为 LLDPE/SBS 共混比对共混体系压缩功恢复率^[5]的影响。

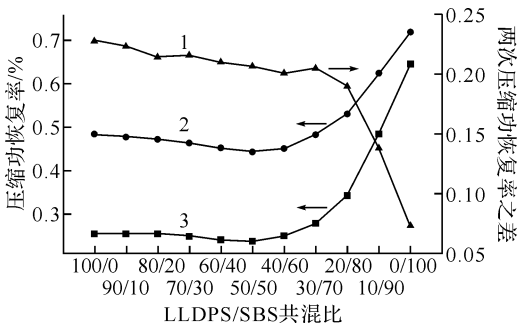


图 4 LLDPE/SBS 共混比对压缩功恢复率的影响

Fig. 4 Effect of LLDPE/SBS blending ratio on recovery rate of compression work

压缩功 (W) 是指试样发生 30% 应变时外界对材料所作的功,反映材料发生变形的难易程度,其值为中图 1 曲线 OAC 下的面积。一次压缩功恢

复率(%)是指第一次循环压缩时压缩恢复功与压缩功的比值,反映材料在初次受压后的回弹性,数值上等于图 1 中曲线 BAC 下的面积与曲线 OAC 下的面积之比,比值越大,一次压缩回弹性越好。三次压缩功恢复率(%)是指第 3 次循环压缩时压缩恢复功与压缩功的比值,数值上等于图 1 曲线 EDC 下的面积与曲线 FDC 下的面积之比。本文采用两次压缩功恢复率之差(见图 4 曲线 3)反映材料经反复压缩后的回弹性,压缩功恢复率之差越小,反复压缩回弹性越好。

图 4 中,曲线 1 是一次压缩功恢复率随 LLDPE/SBS 共混比的变化,表征共混体系一次压缩回弹性;曲线 2 是三次压缩功恢复率随 LLDPE/SBS 共混比的变化,表征共混体系三次压缩回弹性。

由图 4 曲线 1 和曲线 2 可知,随着共混体系中 LLDPE 含量的减少,共混体系一次压缩回弹性和三次压缩回弹性均是先逐渐缓慢降低,在 LLDPE/SBS 共混比为 50/50 处降至最小,然后迅速增大;同时,由曲线 3 可知,随着 LLDPE 含量的减小,共混体系的反复压缩回弹性总体呈越来越优良趋势。

在 LLDPE/SBS 共混体系中,SBS 对体系的回弹性起主要作用。在图 4 曲线 1 和曲线 2 中,随着共混体系中 LLDPE 含量增加,共混体系压缩回弹性迅速降低,在 LLDPE/SBS 为 50/50 处降至最小,随后稍有增加。在这可能是由于随着 LLDPE 含量的增加,回弹性在 LLDPE/SBS 共混比为 50/50 处降至最小后,由于分子间作用力等的影响,LLDPE 含量继续增加,LLDPE 中的烯烃段与 SBS 中的 PB 段形成某种局部有序的结构,一定程度上增加了共混体系的弹性。

3 结 语

以上通过对 LLDPE/SBS 共混体系压缩应力和应变关系、共混组成对共混体系最大应力和硬度的影响规律的研究,得出如下结论:

- a. 随着 LLDPE 含量的减小,LLDPE/SBS 共混体系的最大应力和硬度等力学性能降低。拮抗作用导致共混体系的最大应力小于两组分对应力贡献之和。
- b. 共混体系中 SBS 的含量为 30 份时,共混体系一次压缩回弹性、二次压缩回弹性和三次压缩回弹性差异不大。
- c. 定应变循环压缩应力—应变曲线可以密封垫的压缩程度提供指导;应力与组成的关系式可

以为确定密封垫组成提供依据.

参考文献:

[1] 冯绍胜编著. 塑料在食品包装中的应用[M]. 北京: 中国食品出版社,1988:17-21.

[2] 刘生鹏,张苗,胡昊泽,等. 聚乙烯改性研究进展[J]. 武汉工程大学学报,2010,32(3):31-36.

[3] G. 霍尔登. 热塑性弹性体[M]. 北京: 化学工业出版社,2000:1-8.

[4] 吴培熙,张留城编著. 聚合物共混改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社,2009:64-68.

[5] 肖红,余治芳,周璐瑛,等. 救生衣用泡沫塑料压缩回弹性能测试方法研究[J]. 中国个体防护装备,2003(1):15-18.

Study on compression-recovery performance of LLDPE/SBS blends

YOU Ge-xin¹, YAO Wen-di¹, YIN Si-heng²

(1. Colloeg of MecoLand Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. Andytical and Festing Center, South China Unicersity of Fechnology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: LLDPE/SBS blends in different blending ratios were prepared by melt blending and the relationship between stress and strain was studied. The blends' composition's effects on the maximum stress, shore hardness and elasticity were also studied. The results showed that the value of hardness and the maximum stress were reduced with the decreased content of LLDPE. The antagonism effect made the maximum stress of the blends less than the simple sum of each component's contribution. First compression resilient, secondary compression resilient and three compression resilient had little difference when the content of SBS in blends was 30 phr. Constant strain cyclic stress-strain curves could provide guidance for the compression degree of gaskets. The relationship between stress and composition could provide the basis for determining the gaskets' composition.

Key words: LLDPE/SBS; blending ratio; constant strain compression; resilience

本文编辑:陈小平



(上接第 106 页)

Design of automatic test system for output smoothness of a potentiometer

ZHONG Shu-hui¹, WANG Chun-mei², CHEN Wei-han²

(1. China Airborne Missile Academy; Luoyang Henan 471009, China;
2. Hubei Province Key Laboratory of Intelligent Robot, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: In order to achieve the high precision and automatic test of output smoothness parameters of a potentiometer, an automatic test system is designed by the motion control technology and virtual instrument technology. Firstly, the overall design plan for this test system is introduced, and then the hardware and software implementations are given. The part of the hardware is implemented by the motion control device and the data acquisition by AD device. The part of software is based on the LabVIEW platform. Testing results show the system can meet the military standard and the practical engineering application requirements, moreover, the system is of higher practical value.

Key words: potentiometer; output smoothness; testing system; motion control; data acquisition; LabVIEW

本文编辑:陈小平