

MAH 接枝 LDPE 对 PET/LDPE 共混物 增容作用的研究

唐 萍 曾邦禄

(成都科技大学塑料工程系 610065)

本文研究了马来酸酐(MAH)在引发剂过氧化二异丙苯(DCP)存在下,与 LDPE 在挤出机中进行熔融接枝反应,所得接枝物 GPE 对 PET/LDPE 共混体系的增容作用。共混物的冲击强度及应力应变曲线结果表明,GPE 能明显改善共混体系的相容性,提高共混体系的冲击强度,仅用20%的 GPE 就能使共混物由脆性断裂变为韧性断裂。利用 SEM 观察共混物的冲击断面形貌,结果表明,PET 与 LDPE 完全不相容,GPE 能明显改善 PET 与 LDPE 共混物的相容性,使分散相颗粒细化。而 DSC 结果表明:PET/LDPE/GPE 与 PET/LDPE 一样都是热力学不相容体系,共混物存在两相结构,PET 与 LDPE 不形成共晶。GPE 在共混物中仅起相间界面相容剂的作用。

关键词: MAH LDPE PET 共聚物 接枝

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)在大多数性能上都接近其它工程塑料,其硬度和刚性甚至超过了其它工程塑料,但 PET 最大的缺点是耐冲击性能较差,将 PET 与有亲和性的其它高聚物熔融共混,可降低 PET 的玻璃化温度 T_g ,从而加快 PET 的结晶速度,改善冲击韧性等性能。但 PET 与聚烯烃相容性差,共混性能改善有限,需要进行改性如接枝极性单体或引入能与 PET 发生反应的官能团(酸酐、环氧基团等)来促进共混物的相容性。尤尼奇卡、三菱、三井公司用马来酸酐接枝改性的聚乙烯(PE-MAH)来增韧 PET,尤尼奇卡用落锤冲击试验测试样品的50%破坏能 E_{50} ,发现加入3%的 PE-MAH 将 PET 的冲击强度提高了三倍^[1]。

目前国内利用该法对 LDPE 进行酸酐化熔融接枝,并使之与 PET 共混进行研究迄今尚未见报道。本文借鉴国外的研究资料,通过对 PET/LDPE/GPE 共混物的力学性能、形态结构和 DSC 的分析,取得了大量的数据,为开发 LDPE 增韧 PET,做了初步的探索工作,对扩大工程塑料 PET 的应用具有一定的指导作用。

1 实验部分

1.1 原料

LDPE(112A):颗粒料,北京燕山前进化工厂。

接枝单体 MAH:CP,市售。

引发剂 DCP:CP,市售,分解温度为130℃。

PET:颗粒料,北京燕山石化公司。使用前100℃干燥24小时。

1.2 熔融接枝反应

按一定比例将接枝单体 MAH 和引发剂 DCP 溶于少量丙酮,再将所得溶液与 LDPE 混合均匀后,用上海塑料轻机模具厂产的 SJ-20A×25单螺杆挤出机进行熔融挤出,所得挤出物经冷却切粒制得备用的接枝反应物 GPE。

1.3 接枝率的测定

准确称取接枝物 GPE 1.5~2克,用热二甲苯萃取得萃取可溶物和不溶物,将可溶物倒入丙酮内反复过滤洗涤,用 FT-IR 测定接枝单体特征基团的吸收峰高 A 与 PE 链上亚甲基在 2930 cm^{-1} 处吸收峰的高度,从而计算出吸光度比 R ,用 R 表征接枝率^[2]。

2 实验结果与讨论

2.1 拉伸强度的测定

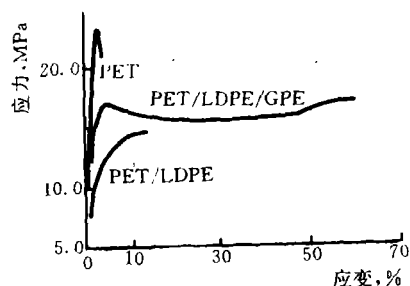


图1 PET及共混物应力-应变曲线

从图1中可看出,纯PET的拉伸强度最高,但韧性较差,呈脆性断裂;PET/LDPE共混物的拉伸强度比纯PET低且韧性差,没有屈服点,呈脆性断裂;而PET/LDPE/GPE共混物的拉伸强度较PET稍低,高于PET/LDPE共混物的拉伸强度,但其韧性明显提高,这与后面测得的冲击强度的结果是一致的。

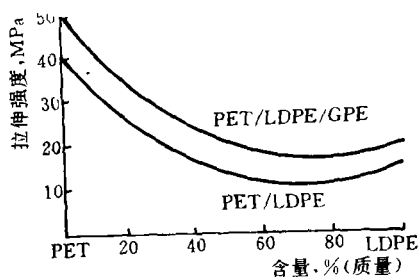


图2 共混物拉伸强度随组成变化

由图2可知,加有GPE的共混物的拉伸强度明显高于PET/LDPE共混物的拉伸强度,且PET含量越高,这种效果越显著。这是因为PET与LDPE是完全不相容的,两相间界面张力大,从而导致界面面积小。而两种聚合物间的界面面积决定着共混物力学性能的好坏^[3]。由于PET与LDPE相界面几乎没有结合,在拉伸时相当于缺陷而产生应力集中,从而发生破坏,所以PET/LDPE共混物的拉伸强度不高。加有GPE的共混物,GPE在LDPE与PET间起界面相容剂的作用,由于GPE的扩散和对聚合物的粘合,使LDPE相和PET相之间的结合力变强。

由此可见,仅用20%的GPE就能使PET/LDPE的拉伸强度有较大改善。

2.2 断裂伸长率的测定

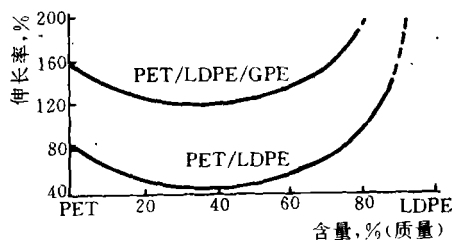


图3 共混物伸长率随组成变化

由图3可知,PET/LDPE/GPE共混物的断裂伸长率明显高于PET/LDPE共混物,且在富含PET和富含LDPE处,这种效果越显著。因为LDPE/PET体系的断裂可分为PET相及LDPE相各自的断裂,以及两相界面的分离。PET/LDPE共混物在拉伸时,很容易发生界面分离,因此,体系吸收的总能量小,导致拉伸强度低,断裂伸长率小。而对于PET/LDPE/GPE体系,由于GPE提高了PET相与LDPE相之间的粘合,使两相间结合紧密,在拉伸过程中,共混体系的断裂便要吸收较多的能量,从而导致共混物的拉伸强度高,断裂伸长率大。

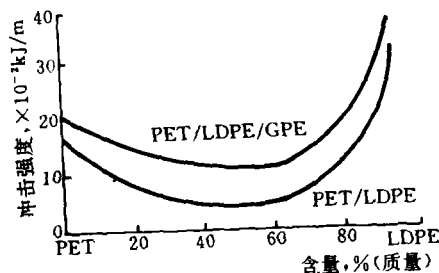


图4 共混物冲击强度随组成变化

2.3 简支梁缺口冲击强度的测定

由图4可知,在相同加工条件下,当GPE用量为20%时,不同比例的PET/LDPE/GPE共混物,简支梁缺口冲击强度明显高于PET/LDPE共混物,且随LDPE含量的增大,这种效果越明显,当LDPE含量为80PHR和30PHR时,加有GPE体系的冲击强度比没有加的提高了3倍多。

2.4 GPE接枝率对PET/LDPE/GPE机械性

能的影响

由表1可知,GPE在适宜的接枝范围内,接枝率的大小对共混物的机械性能影响不大。这可能是因为LDPE接枝到一定程度之后,与PET链起反应的LDPE链上的MAH侧链已达一定程度的饱和,继续增大接枝率对共混体系的机械性能作用不大。所以接枝反应中没有过高追求接枝率的必要^[4]。相反,过分追求接枝率,会给成型加工带来困难。

表1 接枝率对共混物机械性能的影响

配方	GPE的接枝率 R	缺口冲击强度	拉伸强度
PET/LDPE/GPE	%	J/cm ²	MPa
80/20/20	2.39	1.53	45.9
80/20/20	3.45	1.65	47.8
80/20/20	4.58	1.65	45.5
80/20/20	4.81	1.58	46.4

2.5 共混物的扫描电镜(SEM)分析

图5是共混物的冲击断面形貌放大200倍的SEM照片,从照片可以清晰地看出图5—A中PET/LDPE共混物是呈脆性断裂的,LDPE在共混物中分散性极差,LDPE呈大球状颗粒分布在PET连续相中,并且颗粒直径分布也不均匀,有很多空洞,LDPE与PET相之间存在明显的缝隙,因而导致两相间结合力很差。图5—B中PET/LDPE/GPE共混物是呈韧性断裂的,这在应力—应变曲线中也得到了证实,图中

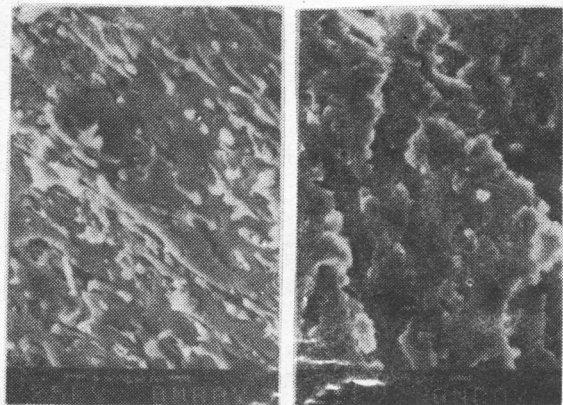


图5—A

图5—B

PET/LDPE=60/40
共混物放大200倍的
SEM照片

PET/LDPE/GPE=60/40/20
共混物放大200倍的
SEM照片

LDPE在共混物中颗粒尺寸明显减小,粒径分布也趋于均匀,空洞消失。LDPE球粒与PET基材的联系较紧,两相界面紧密结合,相界面变得模糊。

2.6 共混物的DSC分析

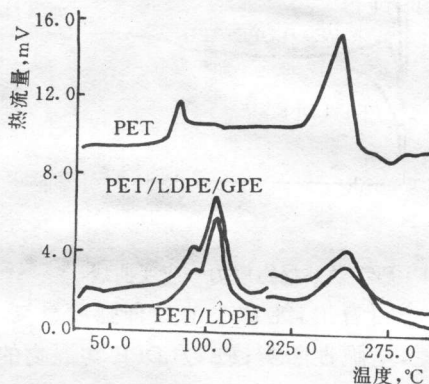


图6 共混物DSC谱图

由图6可知,两种共混物都有两个明显的熔点,LDPE/PET共混物分别对应于LDPE的105°C和PET的250°C,LDPE/PET/GPE共混物中分别对应于LDPE的106°C和PET的251°C。说明这两个共混体系都是热力学不相容体系,PET与LDPE不形成共晶,GPE并不能使LDPE与PET完全混溶,只是起了两相界面相容剂的作用,改善了分散相在连续相中的分散效果。

由图6还可看出,纯PET的玻璃化温度 T_g 为81°C,而PET/LDPE和LDPE/PET/GPE共混物中的 T_g 分别为52°C和48°C。说明LDPE的加入能降低PET的 T_g ,GPE使PET的玻璃化温度降低得更多,从而使得分子链的活动性增加,也为结晶创造了条件,因而降低了塑模温度,改善了PET的加工特性。

3 结论

1. PET和LDPE是完全不混溶的两种高聚物,因而直接将PET与LDPE相混,共混物的机械性能很差且分层,几乎没有什么使用价值。将GPE加入PET/LDPE共混物中,改善了共混体系的相容性,能明显提高共混物的机械性能,尤其是改善了PET的冲击韧性。(下转20页)

定等优异的力学性能,在要求不带电、耐磨性好及公差配合要求严格的多种受力机械零部件的应用方面显示出良好的应用前景。

2 The Polymer Processing Society. PPS—Regional Meeting of ASIA/Australia, Shanghai, China, October 15—18, 1991. P/74

(本文于1993—11—24收到)

参考文献

1 固体润滑, 1987, (2): 9

The Mechanical Properties of CF/PF— I Nylon Composite

Liu Mingyong Zhao Qingxiang Wang Yudong Li Xiangkui

(Dept of Material Engineering, Zhengzhou University)

Abstract

In this paper the effect of CF surface treatment and CF content on the mechanical properties of CF/PF— I nylon composite was discussed, the abrasion resistance and dimensional stability of the composite were also studied. The results showed CF/PF— I nylon composite had high tensile strength, excellent abrasion resistance and superior dimensional stability.

Keywords: Carbon Fiber PF Nylon Composite

(上接26页)

2. 共混体系的 DSC 分析表明: 无论是 PET/LDPE 及 PET/LDPE/GPE 体系, 均为热力学不相容体系, 存在明显的两相结构, PET 与 LDPE 不形成共晶。

3. 共混体系的 SEM 分析表明: PET/LDPE 共混体系完全不混溶, LDPE 成大球状颗粒分散在 PET 相中, 且有空洞。而 PET/LDPE/GPE 共混物中, 冲击断面为韧性断裂, LDPE 及 GPE 均匀分散在 PET 相中, 且有空洞, 增大了 PET

与 LDPE 间的作用, 且颗粒细化, 说明 GPE 起了界面相容剂的作用。

参考文献

- 1 中国塑料, 1991, 5(1): 4
- 2 塑料工业, 1990, (1): 15
- 3 塑料工业, 1985, (6): 19
- 4 Polym Eng & Sci, 1983, 23: 380

(本文于1994—01—04收到)

A Study of the Effect of MAH Graft LDPE on the Compatibility of PET/LDPE Blend

Tang Ping Zeng Banglu

(Dept of Plastics Engineering, Chengdu University of Sci and Tech)

Abstract

The effect of MAH graft LDPE, which was melting-grafted from MAH and LDPE in the presence of initiator DCP in extruder, on the compatibility of PET/LDPE blend was studied in this paper. The impact strength and stress-strain curves of the blend showed the compatibility of the blend could be modified by GPE, and the impact strength of the blend could also be improved as well. Only 20% of GPE could make the blend from brittle fracture transmute to tough fracture. The result of an observation of the impact section of the blend by SEM showed PET was incompatible with LDPE, but the compatibility of PET with LDPE could be improved by GPE, making the dispersion particle more fine. The result of DSC showed both PET/LDPE/GPE and PET/LDPE were thermodynamic incompatible systems, there were two phases in the blends, but no cocrystal of PET and LDPE and LDPE. GPE was only a compatibilizer for phase interfaces.

Keywords: MAH LDPE PET Copolymer Graft