



LDPE-*g*-MAH/PA-6 共混合金的制备与性能

揣成智¹, 周晓明¹, 李强², 田世雄¹

(1. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457; 2. 天津中河化工厂, 天津 300300)

摘要:通过选择适当的配方和工艺条件,采用熔融接枝方法制备了马来酸酐接枝低密度聚乙烯样品(LDPE-*g*-MAH);并用反应挤出的方法制备了 LDPE-*g*-MAH/PA-6 (60/40) 共混合金,采用 IR、DMA、扫描电镜等手段对共混合金性能进行了表征,并进行了拉伸性能的测试.结果表明,LDPE-*g*-MAH/PA-6 共混合金提高了 LDPE 接枝物的拉伸强度和抗蠕变性;共混合金形态具有双连续相的互锁结构.

关键词: LDPE-*g*-MAH/PA-6; 共混合金; 抗蠕变性

中图分类号: TQ320.64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-6510 (2007) 03-0033-03

Preparation and Properties of LDPE-*g*-MAH/PA-6 Alloy

CHUAI Cheng-zhi¹, ZHOU Xiao-ming¹, LI Qiang², TIAN Shi-xiong¹

(1.College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457,China;
2.Zhonghe Chemical Plant of Tianjin, Tianjin 300300,China)

Abstract: Low density Polyethylene grafting anhydride maleic acid (LDPE-*g*-MAH) sample was prepared according to an appropriate recipe and process conditions by melt grafting. LDPE-*g*-MAH/PA-6 (60/40) blending alloy was prepared by using the way of reaction extrusion, and the blending alloy was studied by adopting the technique of IR spectra, Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and Scan Electron Microscope (SEM), accordingly, the tensile property was also tested. The experimental results showed that the tensile stress of LDPE-*g*-MAH/PA-6 blending alloy increased compared with LDPE-*g*-MAH, accordingly, creep resistance of blending alloy became better than polyethylene. Co-continuous morphologies can be produced by reactive blending for LDPE-*g*-MAH/PA-6 (60/40) blending alloy.

Keywords: LDPE-*g*-MAH/PA-6; blending alloy; creep resistance

聚乙烯 (PE) 是当前塑料总产量中最大的品种,但由于它熔点低,高温易蠕变、耐热性差、强度低等缺陷而限制了它在汽车工业、电子、电气和结构工业上的应用.因此,提高聚乙烯材料的耐高温性能、改善聚乙烯力学性能的研究已成为高分子研究领域的一大热点^[1-4].三十多年来,为了改善聚乙烯的耐高温性能,高分子材料研究者一直探讨着将聚乙烯与高熔点聚合物共混改性,最典型的例子是与聚酰胺 (PA) 共混^[5-7].然而,目前在已经实现的这种共混物中,聚乙烯含量在共混体系中都仅占 20% 以下.这样,实质上是用聚乙烯改善了聚酰胺性能,而不是用聚酰胺去改善聚乙烯性能.如何用少量聚酰胺组分提高多量聚乙烯组分的耐热性,提高聚乙烯的力学性能,改善聚乙烯的高温耐蠕变性,扩大聚乙烯的应用范围是该共

混体系研究的难点,也是研究者积极追求的目标.实践证明,用传统的共混方法无法制备出聚乙烯为主要组分而使聚酰胺相成为连续相的聚乙烯/聚酰胺共相连续的合金材料.本研究是用马来酸酐/低密度聚乙烯的熔融接枝物与尼龙 6 进行混合,使两个聚合物所带有互补的反应基团在高温下起反应,熔融接枝并自组装成双相共连续结构的聚乙烯/尼龙 6 合金材料,使聚乙烯在工程领域上的应用成为可能.

1 实验部分

1.1 LDPE-*g*-MAH/PA-6 共混合金的制备

将 PA-6 (使用前于 90℃ 在真空干燥箱内干燥 16~18 h)、聚乙烯接枝产物 (熔融指数为 7 g/10 min

收稿日期: 2006-12-04; 修回日期: 2007-05-09

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目 (043612811)

作者简介: 揣成智(1952—), 男, 辽宁锦州人, 教授, 博士生导师.

的 LDPE 与马来酸酐接枝产物、LDPE : MAH=100 : 2) 按一定配比混合均匀, 经双螺杆挤出机熔融共混. 经水冷、牵引、烘干后放入干燥器备用. 共混反应过程如图 1 所示.

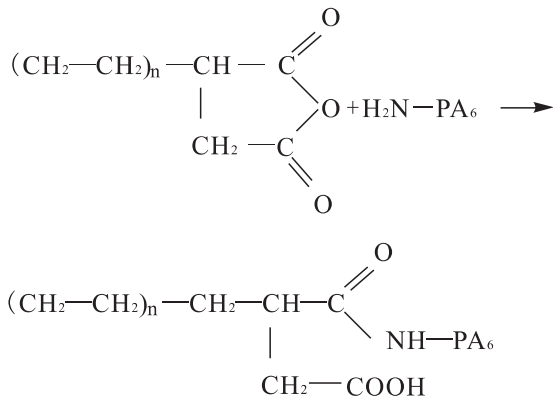


图 1 低密度聚乙烯接枝马来酸酐与尼龙-6的反应式

Fig. 1 Reaction formula of LDPE-g-MAH/PA-6 blending

1.2 测试

红外光谱 (IR) : 将试样在180℃、10 MPa下压成透明薄膜, 放在北京瑞利分析仪器公司生产的 WQF-510型傅里叶变换红外光谱仪上测定.

拉伸性能测试: 将试样按GB1040-1979方法, 在微机控制电子万能试验机 (RG1-5) 上进行拉伸试. 自制试样, 试验标距50mm, 拉伸速度50mm/min.

动态力学分析测试 (DMA) : 采用TAmode1 Q2980对试样的模量随温度的变化进行测试. 温度范围: 30 ~ 250℃; 升温速度: 5℃/min; 采用拉伸模式.

扫描电镜 (SEM) 测试: 采用日本 JSM-6380LV 扫描电子显微镜测定. 对试样进行冷脆断, 脆断后用扫描电镜观察共混物的两相形貌.

2 结果与讨论

2.1 LDPE-g-MAH 接枝物的表征

图 2 为纯 LDPE 和接枝产物 LDPE-g-MAH 的红外光谱

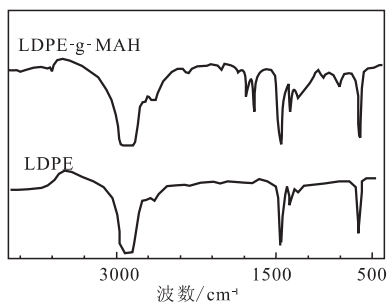


图 2 低密度聚乙烯及其接枝物的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of LDPE and LDPE-g-MAH

外光谱图. 对谱图进行分析, 发现有 3 个共同的强吸收峰. 2 800 ~ 2 900 cm⁻¹ 区域内为 -CH₂- 伸缩振动峰; 1 470 cm⁻¹ 处为 -CH₂- 的弯曲振动峰; 721 cm⁻¹ 处为 -CH₂- 的骨架峰. 这是 LDPE 的特征吸收峰. 在 1 780 cm⁻¹ 和 1 716 cm⁻¹ 处出现两个新峰, 它们是 C=O 的伸缩振动峰, 即 MAH 酸酐的特征吸收峰. 表明 MAH 已经接枝到 LDPE 的大分子链上.

2.2 共混物的拉伸性能

样品的拉伸性能测试见表 1, 纯聚乙烯的拉伸强度小, 而 LDPE-g-MAH 熔融接枝物由于引入新的极性大基团使其拉伸强度略有下降. 由于 LDPE 与 PA-6 本身是不相容的, 所以制得的 LDPE/PA-6 共混物样品发脆, 表面粗糙, 其拉伸强度比纯 LDPE 或者 LDPE-g-MAH 大些是由于共混体系中有发生相分离的缘故, 而 LDPE-g-MAH 与 PA-6 以 60 : 40 的比例共混得到的共混合金其拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量都较纯聚乙烯有很大程度的提高, 这就说明经 MAH 接枝后的 LDPE 大分子链上含有酸酐基团, 它能与 PA-6 的酰胺基发生化学反应, 有效地改善了 PA-6 和 LDPE 两相间的相容性和黏结力, 使 LDPE 的力学性能得到大幅度提高.

表 1 LDPE-g-MAH/PA-6 共混合金的拉伸性能

Tab.1 Tensile properties of LDPE-g-MAH/PA-6 alloys

| 名称 | 拉伸强度 /MPa | 弹性模量 /GPa | 断裂伸长率 /% |
|-----------------|-----------|-----------|----------|
| 纯 LDPE | 9.46 | 0.03 | 341.86 |
| LDPE-g-MAH | 8.81 | 0.03 | 191.18 |
| LDPE/PA-6 | 13.43 | 0.11 | 14.64 |
| LDPE-g-MAH/PA-6 | 22.68 | 0.22 | 389.45 |
| 纯 PA-6 | 47.35 | 0.42 | 53.97 |

2.3 共混合金的动态力学分析

图 3 为 LDPE-g-MAH 与 PA-6 以 60 : 40 的比例

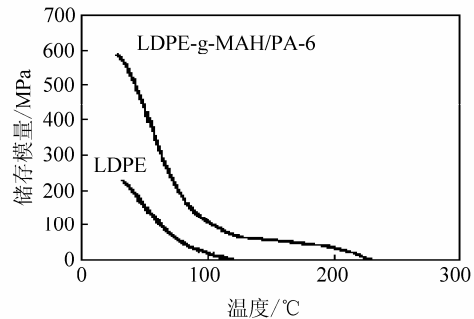


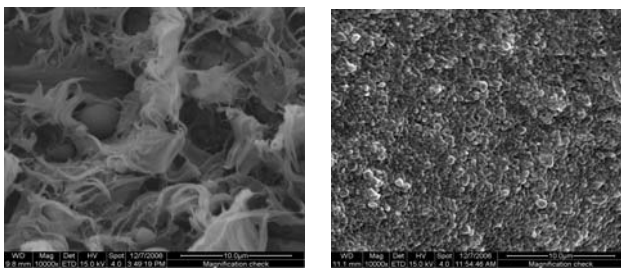
图 3 低密度聚乙烯接枝马来酸酐/尼龙 6 共混合金的动态力学性能

Fig. 3 Dynamic mechanical behavior of the LDPE-g-MAH/PA-6 alloy

共混得到的共混合金的动态力学分析谱图. 在测试过程中, 当温度升高到玻璃化转变温度附近, 高分子链段开始运动, 聚乙烯及其共混合金的模量显著下降; 当温度高于聚乙烯熔点时, 热运动能量足以使聚乙烯分子缠结链蠕动, 产生流动, 说明其抗蠕变性能较差. 而 LDPE-g-MAH/PA-6 共合金在聚乙烯熔点附近出现橡胶平台, 此时蠕变部分被抑制, 当温度进一步升高到接近 PA-6 熔点附近时, 共合金才开始发生流动, 表明共合金具有较好的抗蠕变性能.

2.4 共混合金的形态

用 SEM 分别对 LDPE/PA-6 (60:40) 和 LDPE-g-MAH/PA-6 (60:40) 共混合金的断面形貌进行分析, 图 4 (a)、(b) 为二者在低温冷冻条件下脆断的 SEM 断面图.



(a) LDPE/PA-6 (b) LDPE-g-MAH/PA-6

图 4 共混合金的冷冻断面形貌

Fig. 4 SEM photographs of the blending alloy

从图中可以看出, 与 LDPE/PA-6 共混体系不同, LDPE-g-MAH/PA-6 共混体系虽然存在两相形态, 但两相尺寸较小, 两相间的界面较为模糊. 此时 PA-6 相同 LDPE 相形成了一种分散的双连续相的互锁结构. 这种互锁结构的形成是由于 LDPE-g-MAH 与 PA-6 在熔融共混过程中 PA-6 同 MAH 发生反应自组装成类似嵌段共聚物的双相共连续结构. 为使两相体系更加清晰, 对共混体系用甲酸进行了刻蚀, 如图 5 所示. 从刻蚀后的电镜照片上可清楚地看到两相的分布状态, PA-6 相以豌豆形、蠕虫型、蜂窝状和条状贯穿在 LDPE 相当中, 双连续相的互锁结构清晰可

见. SEM 的结果表明, LDPE-g-MAH 与 PA-6 进行反应共混, 改善了 LDPE 和 PA-6 两相体系的相容性和界面黏结, 降低了共混组分间的界面张力, LDPE 和 PA-6 两相形成了一种双连续相的互锁结构.

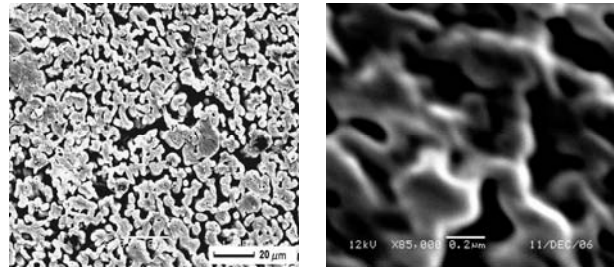


图 5 低密度聚乙烯接枝马来酸酐/尼龙 6 共合金在甲酸中刻蚀后冷冻断面形貌

Fig. 5 SEM photographs of the LDPE-g-MAH/PA-6 blending alloy etched with formic acid

3 结 论

LDPE-g-MAH/PA-6 共合金具有较高的力学性能和抗蠕变性能; 同时 LDPE-g-MAH/PA-6 共合金形成了具有双相共连续的形态结构.

参 考 文 献:

- [1] 金国珍, 齐松山, 孙一涛, 等. 工程塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 479—483.
- [2] 丁永红, 承民联, 刘华国, 等. LLDPE 熔融接枝 MAH 功能化研究[J]. 塑料科技, 2001, 12(6): 1—5.
- [3] 李三喜, 葛铁军, 白增江, 等. LLDPE 溶液接枝马来酸酐的研究[J]. 合成树脂塑料, 1996, 13(4): 16—19.
- [4] 熊善新, 蔓 捶, 周安宁. HDPE 固相接枝 MAH 接枝率的研究[J]. 西安科技学院学报, 2000, 20(3): 228—231.
- [5] Utracki L A. Polymer Alloy and Blends[M]. New York: Hanser, 1989.
- [6] 王 伟, 朱莉群. PE-g-MAH 在 PA6/HDPE 塑料合金中增容作用的研究[J]. 高分子材料, 1997, 9(3): 4—7.
- [7] 刘少波, 王国成, 何昌鑫, 等. 熔融法合成的 HDPE-g-MHA 与 PA6 相容性的研究[J]. 胶体与聚合物, 2001, 19(4): 23—25.