

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.06.011

MPEG 对 PE-HD/POM 共混材料性能的影响

张攀¹, 李又兵^{1,2}, 李敬媛¹

(1. 重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 404100; 2. 重庆市模具技术重点实验室, 重庆 400050)

摘要: 为改善高密度聚乙烯 (PE-HD)/聚甲醛 (POM) 体系的相容性, 采用聚乙二醇单甲醚 (MPEG) 作为相容剂, 研究 MPEG 对 PE-HD/POM 共混材料性能的影响。结果表明, MPEG 的加入提高了 PE-HD/POM 共混材料的力学性能, 实验范围内随着 MPEG 用量的增加, 共混材料的拉伸强度和冲击强度均不断提高; 扫描电子显微镜、差示扫描量热及红外光谱分析表明, MPEG 的加入改善了共混材料的相容性。

关键词: PE-HD/POM; 相容性; 乳化; 性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)06-0050-04

Effects of MPEG on PE-HD/POM Blending Material Structure and Performance

Zhang Pan¹, Li Youbing^{1,2}, Li Jingyuan¹

(1. College of Materials and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China;

2. Chongqing Key Laboratory of Mould Technology, Chongqing 400050, China)

Abstract: In order to improve the compatibility of high density polyethylene (PE-HD)/polyoxymethylene (POM) blending system, polyethylene glycol monomethyl ether (MPEG) was used as a compatibilizer, and the effects of MPEG on PE-HD/POM blending performance were studied. Results showed that the mechanical properties of PE-HD/POM blending were improved by adding MPEG, within the scope of experiment, both tensile strength and impact strength of blending were improved with the increase of MPEG dosage. The analyses of scanning electron microscope, differential scanning calorimetry and infrared spectrum showed that the compatibility of the PE-HD/POM blending system was improved with the addition of the MPEG.

Keywords: PE-HD/POM; compatibility; emulsification; performance

聚乙烯 (PE) 是由乙烯单体为主要单体的热塑性材料, 主要分为线性低密度聚乙烯 (PE-LLD)、低密度聚乙烯 (PE-LD) 和高密度聚乙烯 (PE-HD), 是应用广泛的一类通用合成树脂^[1]。与其它材料相比, PE 材料低的吸水率、良好的绝缘性、加工性和耐腐蚀性能及较高的性价比^[2]使其具有强劲的竞争力, 成为目前产量最大、用途最广的通用合成树脂, 尤其是 PE-HD 的应用已越来越受到行业推广。与 PE-LD 相比, PE-HD 的硬度、拉伸强度及蠕变性均占优势, 但是其低温抗冲击性能、抗应力开裂性能不好, 并且 PE 材料属于非极性聚合物, 与其他种类材料的相容性较差, 因此其功能性较差。通过物理或化学方法对 PE 材料进行改性处理, 可以改善其性能, 适应更多领域的使用^[3]。

增强改性 PE 可分为化学改性和物理改性两种方法。化学增强改性方法又可分为交联改性^[4]、氯化改性^[5]、氯磺化改性^[6]。交联改性过程中需要使用催化剂、引发剂、抗氧化剂, 改性过程不易控制。

与此同时, 交联改性得到的材料会失去热塑性和溶解性, 因此废旧料的回收和降解存在很大问题, 目前没有较好的解决办法^[7]。氯化法和氯磺化改性可以使 PE 的力学性能增强, 并大幅度提高材料的化学稳定性、耐候性、耐老化性, 但通过光或气体引发的改性方法过程不易控制, 使用的溶剂毒性较大并对臭氧层有一定的破坏作用^[8]。

物理增强改性一般分为填充改性、共混改性等。向 PE 中加入无机或有机粒子, 可使塑料的性能有明显改善。李力^[9]研究了碳纤维对 PE 性能的影响。结果表明, 与纯 PE 相比, 添加碳纤维的复合材料拉伸强度提升了 18.4%, 拉伸弹性模量增加了 208.1%。并且复合材料的硬度得到了很大提升, 疲劳寿命值也进一步提升。黄义仁等^[10]研究了玻璃纤维对 PE 性能的影响。结果表明, 玻璃纤维增强效果不仅和纤维与基材的相容性有关, 也与玻璃纤

联系人: 李又兵, 博士, 教授, 主要研究方向为高分子材料加工

收稿日期: 2016-03-17

维含量和分散取向有关^[11]。宏观纤维的添加无需考虑纤维的耐热问题,可明显改善 PE 的热力学性能。但复合体系黏度增加,流动性能变差,难以加工成型,对设备的磨损较大,造成较高的加工成本,废料回收困难。

聚甲醛(POM)是一种主链具有 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 结构的乳白色不透明高结晶性聚合物,具有分子结构规整、结晶度高的特性,并且强度、刚度、耐冲击性、抗蠕变性、耐疲劳性能优良^[12],可以作为良好的有机刚性粒子,对 PE 进行增强改性。但 POM 与 PE 的相容性较差,直接共混时体系冲击性能下降,需要加入相容剂进行改性。陈金耀等^[13]研究了乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)对 PE-LLD/POM 体系摩擦性能的影响。结果表明,EAA 使 POM 和 PE-LLD 的相容性有一定改善。相容性的改善降低了复合材料的摩擦系数和摩擦疤痕宽度,提升了复合材料的缺口冲击强度。邓文娟^[14]分别选择了乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVAC)、丙烯酸酯共聚物(ACR)、EAA 作为相容剂添加到 PE-HD/POM 体系中,对复合体系的相容性和力学性能进行研究对比。结果表明,添加不同相容剂后,复合材料的相容性均有提高。与另外两种相容剂相比,EAA 相容剂能更好地改善 POM 与 PE-HD 的相容性。但少量丙酸型相容剂的添加对复合材料相容性的改善效果不明显,大量添加则会使复合材料产生层状剥离,造成力学性能下降,同时对复合材料的使用寿命造成影响。

聚乙二醇单甲醚(MPEG)一般用于制造洗涤剂、乳化剂和分散剂,具有良好的水溶性、润湿性、润滑性、生理惰性、对人体无刺激、温和,可以改变制品的黏度、吸湿性和组织结构,价格相对低廉,且 MPEG 的醚基能够与 POM 的醛基发生反应,同时具有很好的乳化作用,笔者选择 MPEG 作为 PE-HD/POM 共混体系的相容剂。

1 实验部分

1.1 原材料

PE-HD: 5000s, 熔体流动速率(MFR)=1 g/10 min, 挤出级, 中国石油兰州石化公司;

POM: M90, MFR=9 g/10 min, 注塑级, 云天化集团有限责任公司;

MPEG: 分子量 2 200, 分析纯, 海安石油化工厂。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: TSE-30A 型, 南京瑞亚高聚物

装备有限公司;

注塑机: TTI-95G 型, 东华机械有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-5.5 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): VEGA II 型, 捷克 Tescan 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q20 型, 美国 TA 仪器公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet iS10 型, 美国 Thermal Electron 公司。

1.3 试样制备

在前期研究的基础上, 固定 PE-HD 与 POM 的质量比为 80/20, MPEG 的含量分别为 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7%。将所需原料计算并称重后, 先人工初步混合, 然后添加到双螺杆挤出机中熔融混炼挤出造粒。经干燥后于注塑机中注塑成所需样条。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试, 室温, 拉伸速度 50 mm/min;

冲击性能按 GB/T 1843-1996 测试, 室温;

SEM 分析: 操作电压 20 kV, 真空, 介质和环境温度 15~25℃;

FTIR 分析: KBr 压片法, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数为 64 次, 扫描范围 4000~400 cm^{-1} ;

DSC 分析: 氩气气氛, 流量为 50 mL/min, 先在 40℃ 环境下稳定 2 min, 以 10℃/min 升温速率升温到 200℃, 在 200℃ 恒温 2 min, 随后以 10℃/min 的速度降到 40℃。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

图 1 示出 MPEG 含量对 PE-HD/POM 共混材料拉伸性能的影响。从图 1 可以看出, PE-HD/

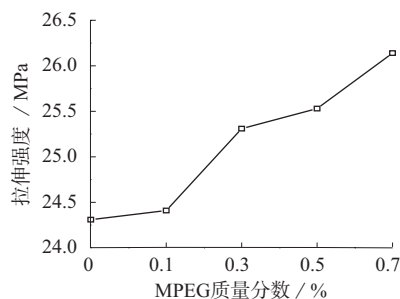


图 1 PE-HD/POM 共混材料的拉伸强度变化趋势

POM 二元共混材料的拉伸强度为 24.31 MPa,随着 MPEG 含量增加,共混材料的拉伸强度有所提高。当 MPEG 的添加量达到 0.7% 时,共混材料的拉伸强度达到最大值 26.14 MPa,提升了 7.5%。这可能是由于随着相容剂用量的添加,共混材料的相容性得到改善。

图 2 示出 MPEG 含量对 PE-HD/POM 共混材料冲击性能的影响。从图 2 可以看出, MPEG 对共混材料的冲击性能有较大的改善作用。当 MPEG 的添加量达到 0.1% 时,共混材料的冲击强度提高到 10.36 kJ/m^2 ,与 PE-HD/POM 二元材料相比提高了 78%,当 MPEG 的添加量达到 0.7% 时,共混材料的冲击强度提高到 16.17 kJ/m^2 ,提高了 178%。由此可见,随着 MPEG 相容剂的添加,共混材料的相容性得到了一定改善,综合力学性能得到了提升。

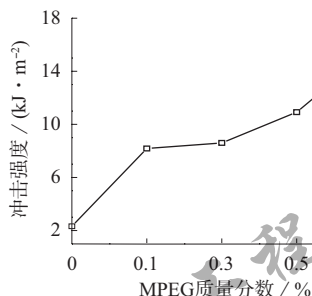


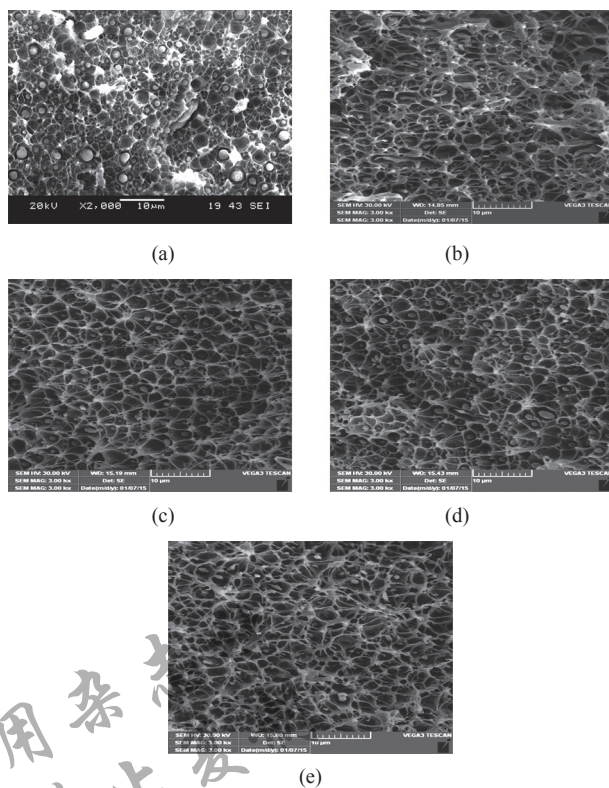
图 2 PE-HD/POM 共混材料的冲击强度变化趋势

2.2 SEM 观察

图 3 是不同 MPEG 含量的 PE-HD/POM 共混材料断面 SEM 照片,照片放大倍数为 2000 倍。

对比图 3a 和图 3b 可以看到, MPEG 的添加使共混材料中 POM 分散相的分散均匀程度得到了提升, POM 微纤结构更加细小,更加均匀。与此同时, MPEG 的添加使断面上纤维被拉出形成的空洞减少, PE-HD 与 POM 之间联系更加紧凑,说明 MPEG 的添加可以改善 PE-HD/POM 共混材料的相容性。

对比图 3b,图 3c,图 3d,图 3e 可以看到,随着 MPEG 添加量增多,共混材料的分散相分散均匀程度得到了进一步的提高。与此同时,可以观察到断面上被拉出纤维的空洞进一步减少,刚性粒子 POM 以纤维状和椭球状较为均匀地分布在断面上。还可以观察到, PE-HD 基体材料网络状结构清晰,放射状花样更加明显,此时 PE-HD 材料基体形成的网络状结构包覆 POM 分散相材料。说明 MPEG 材料的添加量增多, PE-HD/POM 共混材料的相容性得



MPEG 含量: a—0; b—0.1%; c—0.3%; d—0.5%; e—0.7%

图 3 PE-HD/POM 共混材料的脆断面 SEM 图片

到进一步提升。同时, SEM 形貌变化与 PE-HD/POM 共混体系的力学性能变化趋于一致。

2.3 DSC 分析

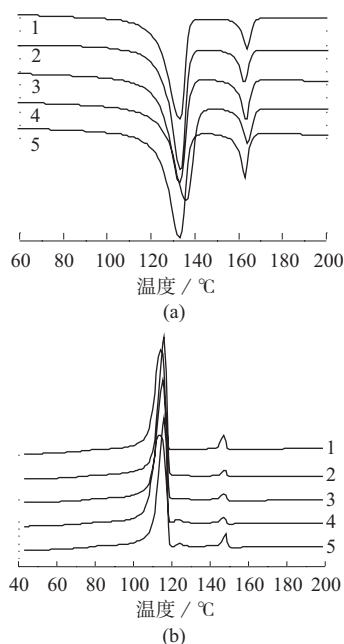
图 4 为 PE-HD/POM 共混材料的一次升降温 DSC 曲线。

由图 4 可以看到,加入 MPEG 后, PE-HD/POM 中 PE-HD 的熔融开始温度向高温漂移。未添加相容剂时 PE-HD 的熔融开始温度为 124°C ,当 MPEG 的添加量为 0.5% 时,熔融开始温度达到 125.9°C ,提升了 1.9°C 。观察熔融峰值的变化可以看到,未添加相容剂时 PE-HD 的熔融峰值为 133.37°C ,随着相容剂 MPEG 的添加,熔融峰值逐渐增加,当 MPEG 的添加量为 0.5% 时,熔融峰值为 136.21°C ,比 PE-HD/POM 二元共混材料提升了 2.84°C 。说明相容剂 MPEG 的添加改善了 PE-HD/POM 共混体系的相容性,在注塑成型的条件下,使 PE-HD 结晶更为完善。

2.4 FTIR 分析

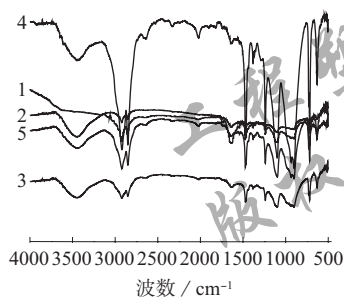
图 5 为不同组分共混材料的 FTIR 曲线。从图 5 可以看出,添加 MPEG 相容剂前后 PE-HD/POM 共混材料的 FTIR 曲线透过峰的位置相同。

对照聚合物的特征谱带位置图^[15],含有醛基聚



MPEG 含量: 1—0; 2—0.1%; 3—0.3%; 4—0.5%; 5—0.7%
a—一次升温; b—一次降温

图4 PE-HD/POM 共混材料的 DSC 曲线



MPEG 含量: 1—0; 2—0.1%; 3—0.3%; 4—0.5%; 5—0.7%

图5 PE-HD/POM 共混材料材料的 FTIR 谱图

合物的伸缩峰在 1700 cm^{-1} 附近,含有醚基聚合物的位置在 $1100\sim 1200\text{ cm}^{-1}$, PE-HD/POM 基体材料和添加了不同量 MPEG 相容剂的共混材料其官能团没有发生变化,说明 MPEG 相容剂的添加与 PE-HD/POM 基体材料并没有产生化学反应,其增容原理是通过物理乳化作用完成的。通过低分子量 MPEG 的加入,降低了 PE-HD 与 POM 的界面能,从而使 PE-HD/POM 相容性得到改善。

3 结论

(1) 随着 MPEG 的加入,共混材料的拉伸性能提升,当 MPEG 的添加量为 0.7% 时,共混材料的拉伸强度从 24.31 MPa 提升到 26.0 MPa ,提升了 6.9%; 冲击强度从 5.8 kJ/m^2 提升到 16.17 kJ/m^2 ,提升了 178%。

(2) 通过 SEM 观察断面形貌发现, MPEG 的加入可以改善共混材料的分散相分散均匀程度,改善共混材料的相容性。

(3) 随着 MPEG 的加入,共混材料中 PE-HD 的熔融峰向高温漂移 2.84°C 。

(4) MPEG 可以改善 PE-HD/POM 共混体系的相容性,但 MPEG 并未与共混体系发生化学反应,主要是以物理乳化作用降低界面能来进行增容的。

参考文献

- [1] 乔金梁. 聚乙烯树脂及其应用 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010:1-14.
Qiao Jingliang. Polyethylene resin and its application[M]. Beijing: Chinese Light Industry Press, 2010:1-14.
- [2] 郭晓贝. 聚乙烯改性研究应用 [J]. 科技向导, 2013(18):46-61.
Guo Xiaobei. Modification research and application of polyethylene[J]. Science and Technology Wizard, 2013(18):46-61.
- [3] 李杨, 乔金梁, 陈伟, 等. 聚烯烃手册 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2004:58-79.
Li Yang, Qiao Jinliang, Chen Wei, et al. Polyolefin manual[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2004:58-79.
- [4] 刘新民, 许春霞, 葛涛, 等. 过氧化物交联聚乙烯的力学性能研究 [J]. 现代塑料加应用, 2003, 15(6):14-16.
Liu Xinmin, Xu Chunxia, Ge Tao, et al. A mechanical properties study on peroxide cross linking polyethylene[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2003, 15(6):14-16.
- [5] Deshmukh R R, Shetty A R. Surface characterization of polyethylene films modified by gaseous plasma[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(1):449-457.
- [6] Ataefard M, Moradian S, Mirabedini M, et al. Surface properties of low density polyethylene upon low temperature plasma treatment with various gases[J]. Plasma Chem Plasma Process, 2008, 28(3):377-390.
- [7] Costamagna V, Strumia M, Lopez Gonzalez M, et al. Gas transport in surface modified low density polyethylene films with acrylic acid as a grafting agent[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006, 44(19):2828-2840.
- [8] 张利仁, 王健, 任建平, 等. 氯化聚乙烯的现状及其专用树脂开发 [J]. 化工技术市场, 2010, 33(3):15-19.
Zhang Liren, Wang Jian, Ren Jianping, et al. Current status of chlorinated polyethylene and its development in production of speciality resin, 2010, 33(3):15-19.

- polyurethane hot melt adhesion blending with PVC[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2011, 29(3):125-127.
- [6] 刘运学, 范兆荣, 焦翠萍, 等. PVC/PUR-T/SEBS-g-MAH 三元共混物性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(2):19-21.
- Liu Yunxue, Fan Zhaorong, Jiao Cuiping, et al. Study on properties of PVC / PUR-T / SEBS-g-MAH blends[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(2):19-21.
- [7] 刘仿军, 彭林峰, 李兆龙. NBR/PVC 热塑性弹性体的性能研究及应用 [J]. 工程塑料应用, 2010, 38(12):55-58.
- Liu Fangjun, Peng Linfeng, Li Zhaolong. Properties and application of NBR/PVC thermoplastic elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(12):55-58.
- [8] Wen T C, Kuo H H, Gopalan A. Studies on composite electrolytes composed of thermoplastic polyurethane and polyacrylonitrile[J]. Macromolecules, 2001, 34:2 958-2 963.
- [9] Wang X D, Luo X. A polymer network based on thermoplastic polyurethane and ethylene-propylene-diene elastomer viamelt blending, morphology, mechanical properties, and rheology[J]. European Polymer Journal, 2004, 40:2 391-2 399.
- [10] Chen C J, Tseng I H, Lu H T, et al. Thermal and tensile properties of HTPB-based PU with PVC blends[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528(15):4 917-4 923.
- [11] 李云龙, 张青海, 黄高爽, 等. PUR-T/PVC 复合材料的制备及性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(10):8-11.
- Li Yunlong, Zhang Qinghai, Huang Gaoshuang. Study on preparation and properties of PUR-T / PVC composite[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(10):8-11.
- [12] Piehchowski K, Hamerton I. Compatible poly(vinylchloride) / chlorinated polyurethane blends:Thermal characteristics[J]. European Polymer Journal, 2000, 36:171-181.
- [13] 叶成兵, 张军, 周圣中. 热塑性聚氨酯与聚氯乙烯共混改性研究 [J]. 中国塑料, 2004, 18(8):48-52.
- Ye Chengbing, Zhang Jun, Zhou Shengzhong. Study on the modification of thermoplastic polyurethane and poly(vinyl chloride) blends[J]. China Plastics, 2004, 18(8):48-52.
- [14] 王海文, 冯明华, 赵雷. 耐低温输油软管用 PVC/PUR-T 共混材料研究 [J]. 工程塑料应用, 2006, 34 (9):20-22.
- Wang Haiwen, Feng Minghua, Zhao Lei. Study on PVC / PUR-T blend for oil hose low temperature resistance[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(9):20-22.
- [15] 王士财, 张晓东, 余希林, 等. 聚氯乙烯 / 聚氨酯 / 蒙脱土复合材料的制备及其力学性能 [J]. 中国塑料, 2009, 23(6):31-34.
- Wang Shicai, Zhang Xiaodong, She Xilin, et al. Preparation and mechanical property of poly(vinyl chloride) / polyurethane / montmorillonite composite[J]. China Plastics, 2009, 23(6):31-34.
- [16] 孙春英, 仇汝臣, 孙晓爱. 汽车用 PVC / 热塑性聚氨酯交联电缆料的研制 [J]. 聚氯乙烯, 2014, 42(5):20-23.
- Sun Chunying, Qiu ruchen, Sun Xiaoi. Development of crosslinked PVC / thermoplastic polyurethane cable compounds for automobiles[J]. Polyvinyl Chloride, 2014, 42(5):20-23.

(上接第 53 页)

- [9] 李力. 短碳纤维增强聚乙烯树脂复合材料制备与性能研究 [D]. 南昌: 华东交通大学, 2012:9-30.
- Li Li. Study on preparation and mechanical properties of short carbon fiber reinforced polyethylene composites[D]. Nanchang:East China Jiaotong University, 2012:9-30.
- [10] 黄义仁, 吴宏武, 李倩兮, 等. 动态注射成型短玻纤增强高密度聚乙烯力学性能的研究 [J]. 工程塑料应用, 2006, 34(1):26-28.
- Huang Yiren, Wu Hongwu, Li Qianxi, et al. Study on mechanical property of dynamic injection molding short glass fiber reinforced HDPE[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(1):26-28.
- [11] Zhao Ruofei, Zhou Xiaodong, Dai Gance. Research development of interface treatment in glass fiber reinforced polypropylene[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2000, 5(3):49.
- [12] 胡企中. 聚甲醛树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2012:54-55.
- Hu Qizhong. Polyformaldehyde resin and its application[M]. Beijing:Chemical industry press, 2012:54-55.
- [13] Chen Jinyao, Cao Ya, Li Huilin. Investigation of the friction and wear behaviors of polyoxymethylene / linear low-density polyethylene / ethylene-acrylic-acid blends[J]. Wear, 2006, 260(11-12):1 342-1 348.
- [14] 邓文娟. 聚甲醛 / 高密度聚乙烯 / 相容剂共混材料性能的研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2010:9-37.
- Deng Wenjuan. Study on the properties polyoxymethylene / high density polyethylene / compatibilizer blends[D]. Xiangtan:Xiangtan university, 2010:9-37.
- [15] 张美珍, 柳百坚, 谷晓莹. 聚合物研究方法 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2012:2.
- Zhang Meizhen, Liu Baijian, Gu Xiaoli. Polymer research methods[M]. Beijing:Chinese Light Industry Press, 2012:2.