

增韧聚乙烯母料的化学结构研究

樊卫华¹ 彭志宏² 李贵勋³ 白娟³ 陈金周³ 王经武³

(1. 郑州大学护理学院, 郑州 450052; 2. 河南职业技术学院, 郑州 450053; 3. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要 以高密度聚乙烯(PE-HD)为基体树脂,乙丙弹性体和丁苯弹性体为增韧剂,采用多种特殊技术,通过化学反应研制了一系列增韧PE-HD母料(E-TMB)。用分级提取和红外光谱方法研究了E-TMB的化学结构;讨论了弹性体配比对E-TMB化学结构的影响。

关键词 增韧高密度聚乙烯母料 分级提取 红外光谱 化学结构

高密度聚乙烯(PE-HD)是一种大品种通用塑料,为了提高其应用价值,扩大其应用领域,尤其将其作为工程塑料使用,国内外学者对其增韧改性进行了大量的研究,其中用弹性体增韧的效果最好^[1-4]。但是,一般的弹性体增韧PE-HD,使PE-HD韧性大幅度提高的同时,刚性却显著降低^[5-6]。笔者从结构入手,以PE-HD为基体树脂,乙丙弹性体(M)和丁苯弹性体(N)为增韧剂,采用聚合桥连接、微相分离等多种特殊技术,通过化学反应研制了一系列增韧PE-HD母料(E-TMB),将E-TMB与不同型号的PE-HD热机械共混,制备出各种韧性大幅度提高且保持优良刚性的增韧PE-HD(PE-HD/E-TMB)^[7-10],目前其力学性能达到国内外领先水平。笔者用分级提取和傅立叶变换红外光谱(FTIR)方法研究了E-TMB的化学结构;讨论了弹性体配比对E-TMB化学结构的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD:2200J型,熔体流动速率(MFR)=5.42 g/10 min,中国石化公司;

M:吉林石化公司;

N:巴陵石油化工有限公司合成橡胶厂;

架桥剂:含羧酸盐基团的反应性单体,含量>99.0%,自制;

引发剂:BPO,化学纯,上海精细化工科技有限公司;

阻交联剂:DMSO,化学纯,天津化学试剂一厂;

甲醇:化学纯,天津化学试剂一厂;

二甲苯、苯:分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂。

1.2 主要仪器、设备

带有温控器的电子搅拌器分级提取装置:自制;

FTIR仪:460型,美国Nicolet公司;

MFR仪:XNR-400型,承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 E-TMB的制备

在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计的反应器中加入计量的PE-HD、M和N、稀释剂二甲苯1300 mL,搅拌并加热温度升至125~127℃,恒温加入定量架桥剂和阻交联剂DMSO,使之分散均匀;以0.4 mL/min的速度滴加二甲苯溶解的引发剂BPO溶液,反应一定时间,分离、洗涤、烘干,即得白色粒状E-TMB。

E-TMB中以PE-HD为基体树脂,弹性体M和N为增韧剂,基体树脂与弹性体(M+N)的质量比为68/32,M与N质量比为100/0、80/20、60/40、40/60、20/80、0/100,分别记为1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]、6[#]试样。

1.4 E-TMB的表征及测定

采取三步分级提取的方法对所制备的E-TMB的化学结构进行分析研究,如图1所示。第一步60℃时,以苯为溶剂,对未参加反应的弹性体进行提取;第二步,65℃时以混合二甲苯/甲醇(体积比为2/1)为溶剂,对接枝共聚物进行提取;第三步125℃

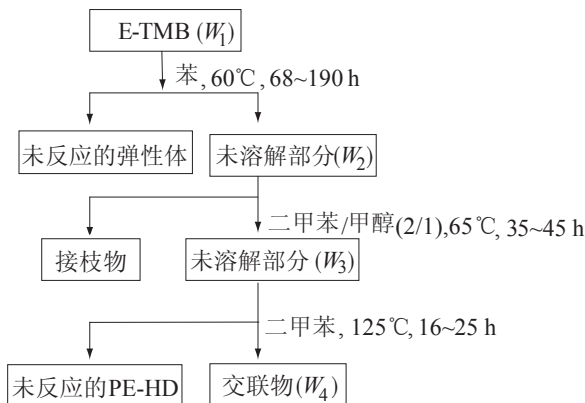


图1 E-TMB分级提取过程的示意图

时,以二甲苯为溶剂,对未参加反应的 PE-HD 进行提取。

(1) 架桥剂表观转化率(T)的测定

由于架桥剂的均聚物和未反应的部分在制备 E-TMB 的分离、烘干过程中已被除去,所以由下式可计算架桥剂的 T:

T = (E-TMB 质量 - 原料质量) / 架桥剂加入量 × 100%

式中:原料的质量是指 PE-HD + M + N + 引发剂 + 阻交联剂的总质量。

(2) 弹性体转化率(C)的测定

C 是指以接枝和交联形式存在的弹性体占 E-TMB 中弹性体总量的百分数。

准确称取一定量的 E-TMB 试样 (W₁),在用 25 μm 铜网制成的提取器中,用苯在 60℃ 提取至恒重 (68 ~ 190 h),称得提取后试样的质量 (W₂),可计算下列参数:

E-TMB 中未反应的弹性体含量(A):

A = (W₁ - W₂) / W₁ × 100%

E-TMB 中转化了的弹性体含量(B):

B = (试样中弹性体的质量 - (W₁ - W₂)) / W₁ × 100%

C = (试样中弹性体的质量 - (W₁ - W₂)) / 试样中弹性体的质量 × 100%

(3) 接枝物含量(D)的测定

将上述用苯提取后的试样 W₂,用二甲苯/甲醇的体积比为 2/1 的混合液^[11],在回流温度下提取至恒重 (35 ~ 45 h),称得提取后的试样质量 W₃,按下式计算 D:

D = (W₂ - W₃) / W₁ × 100%

(4) PE-HD 转化率 (G) 的测定

PE-HD 的 G 是指以接枝和交联形式存在的 PE-HD 占 E-TMB 中 PE-HD 总量的百分数^[12]。

将上述用二甲苯/甲醇混合液提取后的试样 W₃,用二甲苯在 125℃ 下提取至恒重 (16 ~ 25 h),称得提取后的试样质量 W₄,可计算下列参数:

E-TMB 中未反应的 PE-HD 的含量(E):

E = (W₃ - W₄) / W₁ × 100%

E-TMB 中转化了的 PE-HD 的含量(F):

F = (试样中 PE-HD 的质量 - (W₃ - W₄)) / W₁ × 100%

G = (试样中 PE-HD 的质量 - (W₃ - W₄)) / 试样中 PE-HD 的质量 × 100%

(5) 凝胶含量(H)的测定

指以交联形式存在的 PE-HD、弹性体及聚合桥链占试样质量的百分数^[11]。可按下式计算:

H = 1 - (A + D + E)

2 结果与讨论

分别对弹性体配比不同的试样进行分级提取,结果如表 1 所示。

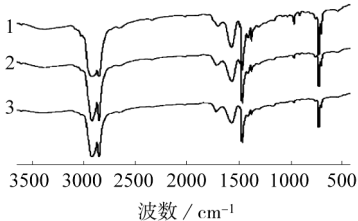
表 1 弹性体配比不同的 E-TMB 的分级提取结果 %

试样	T	A	B	C	D	E	F	G	H
1 [#]	26.49	14.48	15.31	51.39	0.61	56.17	7.14	11.28	28.74
2 [#]	49.79	13.32	15.49	53.77	1.38	55.12	6.11	9.98	30.18
3 [#]	60.65	9.73	18.65	65.71	1.97	54.46	5.84	9.69	33.84
4 [#]	63.48	8.16	20.11	71.13	3.19	52.08	7.98	13.29	36.57
5 [#]	64.48	7.33	20.90	74.05	4.35	50.14	9.84	16.40	38.18
6 [#]	61.42	6.8	21.55	76.03	4.49	48.73	11.51	19.10	39.98

2.1 存在方式

(1) 弹性体的存在方式

由表 1 可以看出,弹性体配比不同的 E-TMB 中,弹性体的转化率在 51.39% ~ 76.03% 之间,均在 50% 以上,接枝共聚物含量在 0.61% ~ 4.49% 之间,转化了的弹性体含量在 15.31% ~ 21.55%。图 2 为 2[#] 试样,2[#] 试样用苯提取后剩余物及用二甲苯/甲醇提取后剩余物的 FTIR 谱图。图 3 为 2[#] 试样用苯提取物的 FTIR 谱图。图 4 为 2[#] 试样用二甲苯/甲醇提取物的 FTIR 谱图。图 5 为 2[#] 试样用二甲苯提取后剩余物的 FTIR 谱图。图 6 为 2[#] 试样用二甲苯提取物的 FTIR 谱图。图 7 为 PE-HD 的 FTIR 谱图。从图 2、图 3 可看出,均有 M 在 700、1377、1464 cm⁻¹ 处, N 在 1500、910、700、1493 cm⁻¹ 处的特征吸收峰^[13-14],结合表 1 中 C、H、D 值,表明 E-TMB 中的弹性体多以转化的形式存在,少量是以未发生反应的“游离”形式存在,且已转化的弹性体大部分以交联的形式存在,少部分以接枝物的形式存在。



1—2[#] 试样; 2—2[#] 试样用苯提取后剩余物;
3—2[#] 试样用二甲苯/甲醇提取后剩余物

图 2 2[#] 试样,2[#] 试样用苯提取后剩余物及用二甲苯/甲醇提取后剩余物的 FTIR 谱图

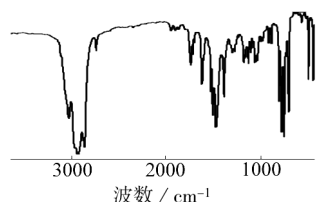
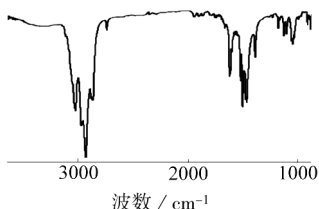
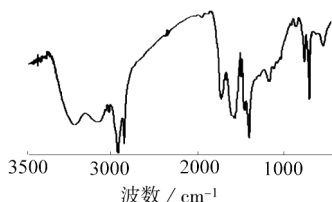
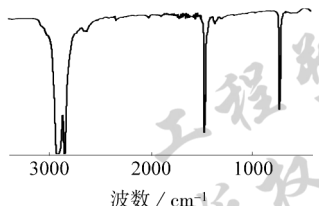
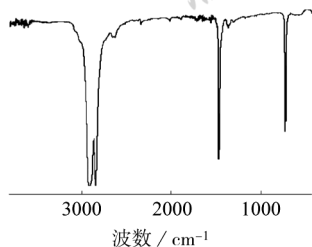
图3 2[#]试样苯提取物的 FTIR 谱图图4 2[#]试样二甲苯/甲醇提取物的 FTIR 谱图图5 2[#]试样二甲苯提取后剩余物的 FTIR 谱图图6 2[#]试样二甲苯提取物的 FTIR 谱图

图7 PE-HD 的 FTIR 谱图

(2) PE-HD 的存在方式

由表1可以看出,弹性体配比 M/N 不同的 E-TMB 中,PE-HD 的转化率在 9.69% ~ 16.40% 之间,说明 PE-HD 主要以未发生反应的“游离”形式存在。可能是因为采用的反应体系中,PE-HD 接枝、交联反应的活性比弹性体的小,从图5可以看出,存在着多处 PE-HD 的 720、730、1463、1473 cm^{-1} 特征吸收峰,再对照表1中的 F 、 H 、 D 值,表明转化了的 PE-HD 大多数以与弹性体形成交联结构形式存在,也有一小部分以接枝共聚物的形式存在。

(3) 架桥剂的存在方式

从表1可看出,架桥剂的 T 在 26.49% ~

64.48% 之间,多数超过 50%。由于在制备 E-TMB 的过程中架桥剂的均聚物已被分离出去,测得的架桥剂的 T ,实际上是架桥剂的接枝、架桥效率。在制备 E-TMB 时,架桥剂和其它物料的加入量都相同,因而 T 的大小也就反映了在 E-TMB 中以接枝共聚物的枝链和以交联聚合物的桥链形式存在的架桥剂比例的大小。从图2、图5看出,架桥剂的特征吸收峰(1570、1411 cm^{-1} 处)均相当强^[15]。结合表1中列出的 B 、 F 、 H 、 D 数据,表明 E-TMB 中架桥剂主要以交联聚合物中高分子间聚合桥链的形式存在,少部分以接枝链的形式存在。

2.2 弹性体配比对 E-TMB 化学结构的影响

(1) 弹性体配比对弹性体转化率的影响

由表1可以看出,弹性体总量不变,随 M/N 比值中 N 的逐渐增加,弹性体转化率逐渐增大。这是由于 N 双键的含量比 M 的多,在所采用的反应体系中, N 接枝、交联反应的活性比 M 的大^[14,16]。

(2) 弹性体配比对 PE-HD 转化率的影响

由表1可以看出,弹性体总量不变,随 M/N 中 N 的逐渐增加,PE-HD 的转化率先逐渐减小后又逐渐增加。原因是弹性体与 PE-HD 形成接枝共聚物、交联共聚物的机理是通过向高聚物进行链转移反应和链增长的活性接枝共聚物链歧化或偶合终止^[14,16]。由于引发剂、架桥剂向三种高聚物进行链转移的反应是相互竞争、相互影响的,而且, M 与 N 配比的不同还会有架桥剂的均聚和接枝共聚的竞争及增长的活性接枝共聚物链终止方式的竞争。链转移反应的活性是 $M > N > \text{PE-HD}$,所以,随着 N 比例的增加,链转移向 PE-HD 进攻的活性就逐渐减小,导致 PE-HD 的转化率逐渐减小,随着反应的进行和 N 比例的增加,体系的黏度逐渐增大,笼蔽效应也逐渐增大,加上反应体系温度等条件的影响,当 $M/N < 40/60$ 时,链转移向 PE-HD 进攻的活性就逐渐增大,导致 PE-HD 的转化率逐渐增大。

(3) 弹性体配比对架桥剂转化率的影响

由表1可知,当 M/N 从 100/0 减小至 80/20 时,架桥剂的 T 迅速提高,而当 M/N 从 80/20 减小至 20/80 时, T 逐渐提高但幅度不大,至 0/100 时 T 又略有降低。原因是双键含量较多的 N 链转移的反应活性较大,当 M/N 从 100/0 减小至 80/20 时,使架桥剂发生接枝反应的趋势增强,均聚的趋势减弱, T 明显提高。此时体系的黏度也大幅度增加,由于自由基反应的笼蔽效应,使得活性接枝大分子链

歧化终止方式的几率减小,所以随黏度增大又有使 T 降低的一面。所以随 N 含量继续增加, T 提高的幅度不大,到只有 N 时,体系黏度的影响较大,笼蔽效应增强,使得 T 略有下降。

3 结论

研制的 E-TMB 中,作为基体树脂的 PE-HD 只有 9.69% ~ 16.40% 参加了化学反应,作为增韧剂的弹性体,51.39% ~ 74.05% 参加了化学反应;参加反应的 PE-HD 和弹性体主要以交联物的形式存在,少部分以接枝物的形式存在。弹性体的不同配比对 E-TMB 的化学结构影响较大。

参考文献

- [1] Bartczak Z, Argon S, Cohen R. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: High-density polyethylene toughened with rubbers[J]. Polymer, 1999, 40: 2331 - 2346.
- [2] 陶国良, 孙明, 任明. HDPE/硫化胶粉共混材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2001, 29 (10): 14 - 16.
- [3] 李爱英, 常杰云, 段小兵. HDPE/NBR 共混物的性能和结构研究[J]. 现代塑料加工应用, 2001, 13(4): 5 - 7.
- [4] Wu Souheng. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening[J]. Polymer, 1985, 26 (12): 1855 - 1862.
- [5] Liu Z H. Effect of coupling agent and morphology on the impact strength of high density polyethylene /CaCO₃ composites[J]. Polymer, 2002, 43 (8): 2501 - 2506.

- [6] 姜肠, 胡跃鑫, 李海东. 空心玻璃微珠增韧高密度聚乙烯[J]. 中国塑料, 2008, 22(4): 40 - 42.
- [7] 白娟, 樊卫华, 周俊峰, 等. 两类增韧 HDPE 的力学性能及熔体流动性[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(6): 15 - 18.
- [8] 樊卫华, 王万杰, 白娟, 等. PE-HD/E-TMB 共混物和 PE-HD/弹性体共混物的脆韧转变和断面形态[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(9): 50 - 53.
- [9] 樊卫华, 白娟, 陈金周, 等. 母料中弹性体不同配比对 PE-HD/E-TMB 共混物热性能及结晶形态的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(4): 176 - 179.
- [10] 樊卫华, 刘玉坤, 白娟, 等. HDPE/E-TMB 共混物熔体的流变行为研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(12): 39 - 41.
- [11] Zhang Hongjie, Wang Jingwu, Cao Shaokui, et al. Toughened polypropylene with balanced rigidity(I): Preparation and chemical structure of toughening master batch[J]. Polym Adv Technol, 2000, 11(7): 334 - 341.
- [12] noue T, Suzuki T. Selective crosslinking reaction in polymer blends(III). The effects of the crosslinking of dispersed EPDM particles on the impact behavior of PP/EPDM blends[J]. J Appl Polym Sci, 1995, 56(9): 1113 - 1125.
- [13] 薛奇. 高分子结构研究中的光谱方法[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995: 36 - 54.
- [14] 赵德任. 高聚物和成工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1981: 280 - 286.
- [15] 宫瑾. 聚丙烯的分子量与聚丙烯/增韧母料增韧体系结构、性能的关系[D]. 郑州: 郑州大学, 2004.
- [16] 潘祖任. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982.

STUDY ON THE CHEMICAL STRUCTURE OF THE TOUGHENING PE-HD MASTER BATCH

Fan Weihua¹, Peng Zhihong², Li Guixun³, Bai Juan³, Chen Jinzhou³, Wang Jingwu³

(1. The Nurseing College of Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 2. Henan Technical College, Zhengzhou 450053, China;

3. College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

ABSTRACT Series of toughening polyethylene master batch (E-TMB) were synthesized by using lots of special technique and chemical reactions with high density polyethylene (PE-HD) as matrix resin, ethylene-propylene elastomer (M) and butadiene-styrene elastomer (N) as the toughening agents. The chemical structure of the E-TMB was researched by using fractional extraction and infrared spectroscopy. The influence of different elastomer ratios on the chemical structure of E-TMB were discussed.

KEYWORDS toughening polyethylene master batch, fractional extraction, infrared spectroscopy, chemical structure

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址: 济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: 0531 - 85878057 85878278 传真: 0531 - 85947355 85878057 E-mail: epa@epa1973.com