

LLDPE-g-GMA 对 PET/LLDPE 性能的影响^{*}

张师军 尹 华

余鼎声

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013) (北京化工大学, 北京 10029)

摘要 自制了线性低密度聚乙烯与甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝物(LLDPE-g-GMA), 研究了 LLDPE-g-GMA 对聚对苯二甲酸乙二醇酯/线性低密度聚乙烯(PET/LLDPE)合金体系力学性能、结晶行为及玻璃化转变活化能的影响。结果表明, LLDPE-g-GMA 有效地改善了 PET/LLDPE 的拉伸性能、弯曲性能及冲击性能; 同时 LLDPE-g-GMA 的加入提高了 PET 的结晶速率, 两者有较好的相容性; 动态力学试验结果也证明了 LLDPE-g-GMA 与 PET 有较好的相容性, LLDPE-g-GMA 可以作为 PET/LLDPE 体系的反应性增容剂。

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯 线性低密度聚乙烯 LLDPE-g-GMA 合金 反应性增容剂

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂具有优异的物理性能、良好的耐化学药品性、极好的电绝缘性, 通过纤维增强后可具有较高的耐热性。但 PET 在相当长的时期内主要用于制造纤维和薄膜, 限制其用作工程塑料的主要原因是由于其结晶速率低、模塑加工性差、冲击强度低^[1,2]。一些研究者通过在 PET 中加入成核剂和弹性体及改性剂的方式来提高 PET 的结晶速率和冲击强度并改善其模塑加工性能^[3,4]。由于 PET 是一种极性聚合物, 与非极性的聚烯烃类聚合物进行合金化比较困难。笔者主要研究 LLDPE-g-GMA 对 PET/LLDPE 合金体系性能的影响, 试验证明 LLDPE-g-GMA 是一种对 PET/LLDPE 合金体系性能有明显改善且价格较低的反应性增容剂。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PET: 相对粘度 0.80, 燕山石油化工股份有限公司;

线性低密度聚乙烯(LLDPE): 0209, 辽阳石油化工股份有限公司;

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA): 工业级, 河南恒光化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: ZSK25 型, 德国 WP 公司;
反应型双螺杆挤出机: ZSK40 型, 德国 WP 公司;

X 射线衍射仪: MPD 型, 荷兰 Phillips 公司;
动态力学分析仪(DMA): DMA 242 型, 德国 Netzsch 公司;

差示扫描量热仪(DSC): DSC-7 型, 美国 Perkin-Elmer 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-35C, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

1.3.1 LLDPE-g-GMA 增容剂

将 LLDPE 和一些加工助剂从反应型双螺杆挤出机的一个加料器中计量加入, GMA、引发剂及链转移剂从其液相加料器中计量泵入, 用反应型双螺杆挤出机在较强剪切的螺块组合、转速 300 r/min、温度 210 ~ 230℃ 等条件下^[5] 制得反应性增容剂 LLDPE-g-GMA。

1.3.2 PET/LLDPE 合金

将 PET、LLDPE、LLDPE-g-GMA 及其它助剂按配方要求在高速混合机中混合均匀, 用双螺杆挤出机在较强剪切的螺块组合、温度 245 ~ 255℃ 等条件下制得 PET/LLDPE 合金。用注塑机制备出标准试样, 进行各种性能的测试。

1.4 性能测试

拉伸性能按 ASTM D638-91 测试;

弯曲性能按 ASTM D790-92 测试;

冲击强度按 ASTM D256-92 测试;

DSC、DMA、X 衍射、SEM 等均按其标准条件进行测试。

2 结果与讨论

2.1 LLDPE-g-GMA 对 PET/LLDPE 合金体系力学性能的影响

PET 与 LLDPE 本身是不相容的, PET 的三维溶解度参数为 $\delta = 9.54 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、 $\delta = 1.7 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、 $\delta = 4.2 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 而 LLDPE 的三维溶解

* 国家重点基础研究专题经费资助项目(G1999064806)

收稿日期: 2003-06-10

度参数为 $\delta = 8.61(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、 $\delta_1 = 0$ 、 $\delta_2 = 0$ 。根据计算, $\delta_{\text{PET}} - \delta_{\text{LLDPE}} = 4.63(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 这个值相当大, 从聚合物的相容性理论可知, PET 和 LLDPE 两者在热力学上显然是不相容的。当在 LLDPE 的主链上引入 GMA 后, GMA 上的环氧基团可以和 PET 中的羟基或羧基发生化学反应, 使 PET 与 LLDPE 从一个热力学的不相容体系通过反应性增容剂 LLDPE-g-GMA 而成为一个相容的合金体系。表 1 为 PET 中加入不同量的 LLDPE 和 LLDPE-g-GMA 后其力学性能的变化。

表 1 LLDPE-g-GMA 对 PET/LLDPE 力学性能的影响

PET/LLDPE/ LLDPE-g-GMA ¹⁾	拉伸强度 度/MPa	断裂伸 长率/%	弯曲强度 度/MPa	弯曲弹性 模量/GPa	缺口冲击强度 度/ $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$
100/0/0	59.6	6	76.8	2.26	26.1
95/0/5	66.6	35	82.3	2.49	45.2
90/0/10	60.6	25	79.2	2.41	51.6
75/0/25	38.6	26	51.5	1.75	38.7
75/25/0	34.0	6	41.9	1.49	18.7
50/0/50	25.8	15	45.2	1.52	30.2
50/25/25	23.5	6	41.3	1.42	32.2

注: 1) 质量比。

由表 1 可以看出, 引入少量的 LLDPE-g-GMA 可以有效地改善 PET/LLDPE 的拉伸性能、弯曲性能和冲击强度等。这主要是 LLDPE-g-GMA 反应增容的结果, 但 LLDPE-g-GMA 的加入量过多时体系的力学性能反而变差。

2.2 LLDPE-g-GMA 对 PET/LLDPE 结晶行为的影响

根据 DSC 谱图可以得到表征 PET 结晶速率变化的一些特征温度, 如玻璃化转变温度 (T_g)、熔点 (T_m)、冷却结晶峰温度 (T_{cc}) 和熔融结晶峰温度 (T_{mc}) 等, 这些综合数据列于表 2。 T_{cc} 和 T_{mc} 是描述聚合物结晶难易程度的特征温度。 T_{cc} 主要取决于高聚物链段运动的难易, 它和低温区 (T_g 以上) 的结

表 2 LLDPE-g-GMA 对 PET/LLDPE 结晶行为的影响 $^{\circ}\text{C}$

项目	PET/LLDPE/LLDPE-g-GMA		
	100/0/0	75/25/0	75/0/25
T_g	73.93	74.29	75.29
T_m	251.75	253.63	252.66
T_{cc}	132.41	123.78	122.79
T_{mc}	108.80	186.60	195.58
ΔT_{cc}		8.63	9.62
ΔT_{mc}		-2.2	6.78
$\Delta T = T_{mc} - T_{cc}$	56.31	62.82	72.79

晶速率相联系, T_{cc} 值越低, 表示该高聚物越容易在较低的温度下结晶; T_{mc} 主要反映高聚物在高温区形成晶核的难易程度, T_{mc} 越高, 表示该高聚物越能在较高的温度下结晶。

由表 2 可以看到, LLDPE-g-GMA 的引入使得 PET 的 T_g 和 T_m 略有上升, 与引入一些低分子物质的成核剂相比有利于提高 PET 的刚性和耐热性。在刚性的 PET 分子链上引入了较为柔顺的 LLDPE 使得它的 T_{cc} 下降而 T_{mc} 升高, 有利于 PET 结晶速率的提高, 这对于 PET 成型加工是十分有利的, 可以降低注塑时的模温, 并改善其力学性能。

为了研究 PET/LLDPE 合金中 LLDPE-g-GMA 与其结晶度及晶体结构的关系, 笔者用 X 射线衍射仪分别测试了 PET/LLDPE/LLDPE-g-GMA 为 100/0/0、75/25/0、75/0/25 时的样品, 其 X 射线衍射图见图 1~图 3。

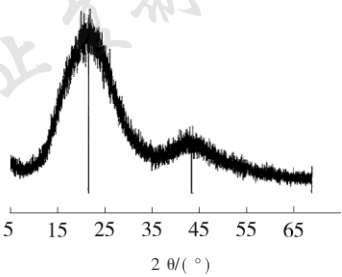


图 1 PET/LLDPE/LLDPE-g-GMA 为 100/0/0 时的 X 射线衍射图

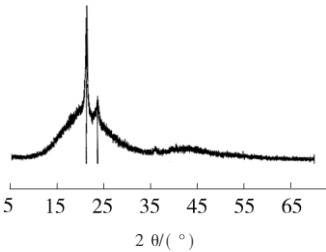


图 2 PET/LLDPE/LLDPE-g-GMA 为 75/25/0 时的 X 射线衍射图

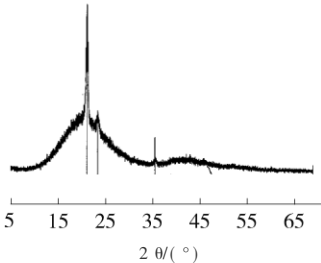


图 3 PET/LLDPE/LLDPE-g-GMA 为 75/0/25 时的 X 射线衍射图

由图 1 可以看出, PET 在 $2\theta = 21.785^{\circ}$, $2\theta = 43.980^{\circ}$ 处出现峰值, 此时对应的晶面间距分别为 0.4076、0.2057 nm, 其峰较宽。

由图 2 可以看出, 在 PET 中加入 LLDPE 可以提高 PET 的结晶度, 它在 $2\theta = 21.779^\circ$, $2\theta = 24.116^\circ$ 处出现较高的衍射峰, 此时对应的晶面间距分别为 0.4077、0.3687 nm, 可以计算出其结晶度为 9.7%, 与 PET 的结晶有显著差异。

由图 3 可以看出, 在 PET 中加入 LLDPE-g-GMA 后, PET 的衍射峰发生改变, 前两个峰 $2\theta = 21.776^\circ$ 和 $2\theta = 24.116^\circ$ 的位置与图 3 基本上没有大的变化。而在 $2\theta = 36.378^\circ$ 处出现了一个新的峰, 它的晶面间距为 0.2468 nm。这可能是环氧基团与 PET 的端羟基和羧基反应后新产物的结晶结构。可以计算出其结晶度为 8.8%, 与 PET/LLDPE/LLDPE-g-GMA 配比为 75/25/0 时相比略有下降, 这可能是由于反应基团对 PET 的结晶有一些扰乱作用。

2.3 LLDPE-g-GMA 对 PET/LLDPE 玻璃化转变活化能的影响

在所有力学性质中, 最基本的是动态模量和内摩擦。动态损耗量, 或者阻尼, 不仅对许多类型的分子运动, 而且对各种转变和松弛、结构的不均匀性, 以及多相体系的形态都很敏感。因此, 用 DMA 研究聚合物合金的亚微观和分子链结构都是十分有意义的。

在动态模量-温度曲线具有转折点的区域, 损耗因子 $\tan \delta$ 曲线通过极大点时, 从高温起依次称之为转变和次级转变, 记作 α 、 β 、 γ ……。聚合物合金中的各种转变与其组分间的相容性有关。其转变活化能可以利用不同频率下的转变温度求出。利用 Maxwell 的三元件模型可以导出储能模量 E' , 损耗模量 E'' 和耗散因子 $\tan \delta$ 之间的关系:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = 2 \left[\frac{E''}{E'} \right]_{\max} \left[\frac{W\tau}{1 + W^2\tau^2} \right] \quad (1)$$

式中: W ——振动频率;

τ ——松弛时间。

当在 T_g 附近时, $\tan \delta$ 为极大值, $W\tau = 1$ 。根据 Arrhenius 公式, 松弛时间与温度的关系为:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta H}{RT}} \quad (2)$$

将(2)式与 $W\tau = 1$ 联系, 可以得出频率与 T_g 之间的关系:

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{W_2}{W_1} = \exp \left[\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_{g1}} - \frac{1}{T_{g2}} \right) \right] \quad (3)$$

$$\ln \left(\frac{W_2}{W_1} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_{g1}} - \frac{1}{T_{g2}} \right) \quad (4)$$

由于 PET 是一个结晶性聚合物, 它的 T_g 与软

化温度靠得太近, 因此 DMA 无法测出它的 T_g , 即 α 转变, 但它的 β 转变(脆化温度)却十分明显, 且 β 转变活化能与 α 转变活化能相近。试验测出了 PET 在不同频率下的 DMA 谱图, 并计算出其 β 转变活化能(见表 3)。

表 3 LLDPE-g-GMA 对 PET/LLDPE β 转变活化能的影响

PET/LLDPE/ LLDPE-g-GMA	频率/ Hz	β 转变温度/ ℃	活化能 ΔH / $J \cdot mol^{-1}$
100/0/0	0.25	-58.9	94.6
	5.0	-44.0	
75/25/0	0.25	-37.4	240.7
	5.0	-31.5	
75/0/25	0.25	-59.3	46.9
	5.0	-32.0	

由表 3 可知, 在 PET 中加入 LLDPE-g-GMA 后, 其 β 转变活化能降低。这是由于它们有较好的相容性, 可进行化学反应, 改变相对刚性的 PET 分子链。而 PET 与 LLDPE 的相容性较差, 加入 LLDPE 后, 两者有明显的相分离, 其 β 转变活化能升高。笔者进一步的工作将是利用 LLDPE-g-GMA 作为反应性增容剂开发实用的 PET 合金。

3 结论

(1) LLDPE-g-GMA 可以作为 PET/LLDPE 良好的反应性增容剂, 可以有效地改善 PET/LLDPE 合金的力学性能, 用量为 5%~10% 时, 可以使 PET/LLDPE 合金中所有力学性能均得到显著提高, 冲击强度可提高 1 倍。

(2) DSC 和 X 射线衍射研究都表明 LLDPE-g-GMA 和 LLDPE 都可以改善 PET 的结晶行为, 提高结晶速率和结晶度, 改善 PET 的加工性能。但力学性能研究表明, 使用 LLDPE 导致了 PET/LLDPE 的所有力学性能降低, 而使用 LLDPE-g-GMA 不但可以改善 PET/LLDPE 的加工性能, 同时也提高了它的力学性能。利用此反应性增容剂可以制备一系列 PET 合金产品。

(3) LLDPE-g-GMA 的加入可有效降低 PET/LLDPE 合金体系的玻璃化转变活化能, 但对玻璃化转变温度影响不大, 对其冷结晶速率影响较大。

参考文献

- Ganther C. Characterization of thermoplastic poly(ethylene-terephthalate)-glass fiber composites. Angew Makromol Chem, 1993, 212: 19
- 黄建, 张云灿, 丁效均, 等. 阻燃性 PET/GF 复合材料的研制. 塑料工业, 2000, 28(4): 12

- 3 尹华,张师军,张薇,等.热塑性聚酯工程塑料的发展及应用进展.合成树脂及塑料,2002,19(5):65
- 4 陈玉军,何国山,侯巩.聚烯烃接枝 MAH 对 PET/PA6 性能的影响.

- 响.中国塑料,2002,16(5):5
- 5 张师军.反应型聚烯烃的制备及增容机理的研究:[博士学位论文].北京:北京化工大学,1999.

THE EFFECT OF LLDPE-g-GMA ON THE PROPERTIES OF PET/LLDPE

Zhang Shijun, Yin Hua

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, China Petroleum & Chemical Co., Beijing 100013, China)

Yu Dingsheng

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The graft polymer LLDPE-g-GMA was made by ourselves, and the effect of LLDPE-g-GMA on PET/LLDPE mechanical properties, crystallization behavior and glass transition activation energy was studied. The result showed that LLDPE-g-GMA improved the tensile, flexible and impact properties of PET/LLDPE alloy significantly. Meanwhile, the adding of LLDPE-g-GMA increased PET crystallization, there was the compatibility between each other. The DMA test proved a better compatibility between LLDPE-g-GMA and PET. LLDPE-g-GMA could be used as compatibilizer of PET/LLDPE.

KEYWORDS PET, LLDPE, LLDPE-g-GMA, alloy, reacting compatibilizer

茂金属聚合物步入高速增长期

据 Freedonia 最新研究结果表明,未来几年,全球茂金属聚合物市场将步入高速增长阶段。其中美国市场对茂金属聚合物的需求将以每年超过 20% 的速率高速增长。到 2006 年,美国国内对茂金属聚合物的需求将达到 218 万 t,比 2001 年增长一倍以上,占整个美国聚烯烃市场总量的 10%。

茂金属聚合物市场中增长速度最快的是线性低密度聚乙烯和乙烯-丙烯二烯单体橡胶。到 2006 年,美国国内 30% 的线性低密度聚乙烯、44% 的乙烯-丙烯二烯单体橡胶生产中使用茂金属催化剂。增长速度较慢的是高密度聚乙烯。

(颜丽)

我国聚碳酸酯产业将正式起步

中国蓝星(集团)总公司已与外方签订聚碳酸酯(PC)技术合作开发项目正式合同,并将很快进行实施。另外,拜耳公司与氯碱化工合资的 PC 项目计划于 2003 年第 4 季度动工。美国通用电气塑料集团原设于东京的亚太区总部已迁至上海,并收购了中山普特阳光板有限公司,从事 PC 阳光中空板的生产制造。

PC 和环氧树脂是双酚 A 两大下游产品,由于国内 PC 产业刚刚起步,因此我国双酚 A 销路单一。在上述 PC 项目建成后,不仅将使我国在这一领域实现产业化,而且将使我国 PC 产业进入蓬勃发展时期。

(苏文)

齐鲁包覆管树脂专用料广受市场青睐

2003 年 7 月中旬,在中国石化西南成品油管线项目聚乙烯防腐料的招标中,齐鲁石化股份公司树脂研究所生产的包覆管专用料独家中标。齐鲁石化树脂所自行设计、开发研制并建成了两套 1.5 万 t/a 钢管用聚乙烯防腐专用料生产装置。目前,树脂专用料的生产已形成了高、中密度,高、低温,高、低速等多个系列。包覆管树脂防腐专用料是近几年国内外使用的一种新型管道防腐材料。该专用料性能优异、

使用方便、环保清洁,被誉为新型绿色防腐料,与传统的管道防腐材料(环氧煤沥青、石油沥青等)相比,具有耐热、耐老化、强度高、清洁、使用方便的特点。国外 20 世纪 90 年代开始应用于油、气长输管道、防腐保温管道及城市燃气管网、供热管道防腐。

(尹起浩)

无光气聚碳酸酯生产工艺获绿色化学奖

Asahi Kasei 的聚碳酸酯(PC)生产工艺使用 CO₂ 作为初始原料,从而避免了中间体光气的产生,因此获得了由日本经贸产业部颁发的绿色化学奖。

该工艺于 2002 年 6 月在日台合资企业 Chimei-Asahi 的年产 5 万 t 的工厂内首次亮相。Asahi 称该工艺是第一个利用 CO₂ 作为起始原料,而许多 PC 制造商大多利用 CO 与 Cl₂ 结合形成光气。

Asahi 称光气工艺除了光气自身具有较高毒性外,还在环境及经济方面存在许多缺陷。新工艺利用环氧乙烷、CO₂ 及双酚 A 作为起始原料,可以获得高产的 PC 及乙二醇。CO₂ 的化学性质很稳定,所以不容易将它引入 PC 分子主链。

(包佳琨)

美制造出复合材料旅居拖车

美国旅居拖车制造商 Viking R V 公司最近开始采用热塑性复合材料制造旅居拖车。该公司声称,应用热塑性复合材料制造的旅居拖车的车身在使用过程中不会产生碰撞凹陷和划痕,并且抗紫外线性能也非常优良。

Viking R V 公司用于制造旅居拖车车身板的热塑性复合材料板是由 Primex 塑料公司用挤塑成型工艺制造的。制造这种热塑性复合材料板的原料是由拜耳塑料公司提供的。这种热塑性复合材料的耐久性好,用它制造的旅居拖车使用很长时间后看起来仍像新的一样。热塑性复合材料的另一个优点是表面光洁,因此不但可使旅居拖车的外观比较漂亮,还可以减少生产工序。

(王小艺)