

MAH 对 LDPE-g-MAH/PA6 共混性能的影响

黄雁

(唐山学院, 唐山 063000)

摘要: **目的** 研究 MAH 的质量分数对 LDPE-g-MAH/PA6 共混物拉伸强度的影响。**方法** 采用红外光谱分析仪和扫描电子显微镜等, 研究 MAH 质量分数分别为 0.03%, 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3% 时, 其对 LDPE-g-MAH 接枝率、粘度及形态表征的影响, 及其对 LDPE-g-MAH/PA6 共混物拉伸强度的影响。**结果** 在 MAH 质量分数为 0.1% 时, MAH 单体接枝 LDPE 的接枝程度最高, 接枝率为 4.9%, 且拉伸强度达到最大值。**结论** MAH 质量分数为 0.1% 时, LDPE-g-MAH/PA6 共混性能、拉伸强度均达到最佳。

关键词: MAH; PE; 接枝; 粘度; 拉伸强度

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)03-0015-04

Influence of MAH on the Mixing Property of LDPE-g-MAH/PA6

HUANG Yan

(Tangshan University, Tangshan 063000, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of MAH mass fraction on the tensile strength of LDPE-g-MAH/PA6 blend. When MAH mass fractions were respectively 0.03%, 0.05%, 0.1%, 0.2% and 0.3%, infrared spectroscopy and scanning electron microscope, etc. were used to research the effects of MAH mass fractions on LDPE-g-MAH grafting ratio, viscosity and morphological characterization, as well as on the tensile strength of LDPE-g-MAH/PA6 blend. The results showed that when the MAH mass fraction was 0.1%, the grafting degree of MAH monomer grafted LDPE was the highest, with the grafting ratio of 4.9%, and the tensile strength reached its maximum. From all above, the conclusion is that the mixing property and tensile strength of LDPE-g-MAH/PA6 are the best when the MAH mass fraction is 0.1%.

KEY WORDS: MAH; PE; stem grafting; viscosity; tensile strength

由 LDPE 制备而成的包装袋和包装膜被广泛应用于包装领域, 但其在力学性能方面存在明显的缺陷, 因此, 通过加入另一种聚合物, 对 LDPE 进行改性成为获得力学性能优良的包材的重要途径。目前, 利用现有的聚合物品种通过共混、共聚、填充、增强等方法来合成新型聚合物已经取代了化学方法, 成为高性能聚合物材料研究和开发的重点。例如将 LDPE 和 PA6 共混能显著改善 PA6 缺陷的同时, 也能改善 LDPE 的物理及力学缺陷, 这也成为制备 PE/PA 新型共混合金的主要途径。由于 PE 和 PA 分属非极性和极性聚合物, 两者的共混体系为不相容体系, 因此, 必须加入相容剂, 提高两者的相容性, 从而制备出共混效果良好的合金材料^[1-4]。

1 实验

1) 材料和仪器。主要材料: 低密度聚乙烯(LDPE), 1F7B, 密度为 0.92 g/cm³, 熔点为 105 °C, 熔体质流动速率为 7.0 g/(10 min) (在负荷 2.16 kg, 190 °C 下测得), 中国石油化工股份有限公司; 聚酰胺 6(PA6)、马来酸酐(MAH), 郑州化工有限公司; 过氧化二苯甲酰(BPO), 东营市海京化工有限公司^[1,5]。主要仪器: Brabender 双螺杆挤出机, KETSE20/40, 北京冠远科技有限公司; 红外光谱仪, VECTOR22, 布鲁克仪器公司(Bruker); 万能电子拉力机, CMT4503, 深圳新三思材料检测有限公司; 动态粘弹热分析仪, DMA2980, TA 仪器公司。

收稿日期: 2016-07-08

作者简介: 黄雁 (1981—), 女, 硕士, 唐山学院讲师, 主要研究方向为功能材料、复合材料。

2) MAH-g-LDPE 的制备。为使粉末状的 BPO 和 MAH 能在 LDPE 颗粒中充分混合,采用丙酮做溶剂将 BPO 和 MAH 溶解后加入 LDPE 中,并充分搅拌,在丙酮挥发后,BPO 和 MAH 的混合物可均匀地附着于 LDPE 颗粒表面。最后将混合物投入双螺杆挤出机熔融挤出。双螺杆挤出机的螺杆转速恒定在 60 r/min,挤出机从进料口至机头的 4 段温度分别为 140, 150, 160 和 150 °C。最后将挤出物通过冷水冷却并造粒。

3) LDPE-g-MAH/PA6 共混物的制备。LDPE 和 PA6 均为粒料,其中 PA6 粒料挤出前放入 110 °C 真空干燥箱干燥 24 h。LDPE/PA6 和 LDPE-g-MAH/PA6 共混物均以质量比 7:3 通过双螺杆挤出机挤出制备。挤出机 4 段温度分别为 150, 215, 220 和 215 °C,螺杆转速恒定在 60 r/min。为了与共混物做性能对比,保证经过相同的加工过程,纯 PA6 也经双螺杆挤出机熔融挤出。挤出物均通过冷水冷却定型并造粒。

4) MAH 接枝率的计算。MAH 的接枝率的计算为: $\eta = m_{\text{MAH}}/m$, 式中: m_{MAH} 为 MAH 单体的质量; m 为 LDPE-g-MAH 的总质量。

5) 红外光谱分析。测试前需要对试样进行纯化处理,具体步骤为将少量接枝物在一定比例的二甲苯中回流加热,将所得沉淀物用丙酮洗涤,反复洗涤后过滤。LDPE-g-MAH/PA6 共混物则通过在酸中溶解,将不溶物离心分离后用无水溶剂及甲醇清洗,干燥后称量。干燥物再经热二甲苯多次提取后,用丙酮反复洗涤不溶物,然后在 60 °C 下真空干燥至质量不变。压制纯化后制成厚度为 0.05 mm 的薄膜,进行红外光谱分析^[1,5-7]。

6) 形态表征。通过扫描电子显微镜研究共聚物的表面形态,在液态氮中样本断裂,断裂表面做喷金处理,然后进行扫描电镜测试。

7) 流变学分析。接枝共聚物的流变性能的测试采用 Bohlin Instruments 公司 RH2000 型毛细管流变仪,在 180 °C 下进行,其中毛细管直径为 1 mm,长径比为 40,剪切速率 0 ~ 500 s⁻¹。

8) 力学性能测。共混物测试样品由注射成型机制备。按照 GB/T 2918—98^[5],将试样进行 24 h 以上状态调节,设置环境温度为 23 °C,相对湿度为 50%,取出后立即进行测试。测试按照 GB/T 1040—92^[6]和 GB/T 9341—2000^[7]的要求在万能电子拉力机上对样品进行拉伸及弯曲试验。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

对样品进行傅里叶变换红外光谱测试,结果见图 1。由图 1 可知,与 LDPE 相比较,LDPE-g-MAH 出现新

的吸收峰位于 1735 和 1783 cm⁻¹,这 2 个吸收峰分别为马来酸酐中 2 个 C=O 基团的伸缩振动。LDPE-g-MAH/PA6 的特征峰是 PA6 的吸收峰,峰值为 1646, 1541, 3302 cm⁻¹,分别为 C=O 的伸缩振动、N—H 的弯曲振动和 N—H 的伸缩振动峰。由图 1 所示,MAH 已经接枝到了 LDPE 分子链上,且其接枝物与 PA6 的分子结合^[8-9]。

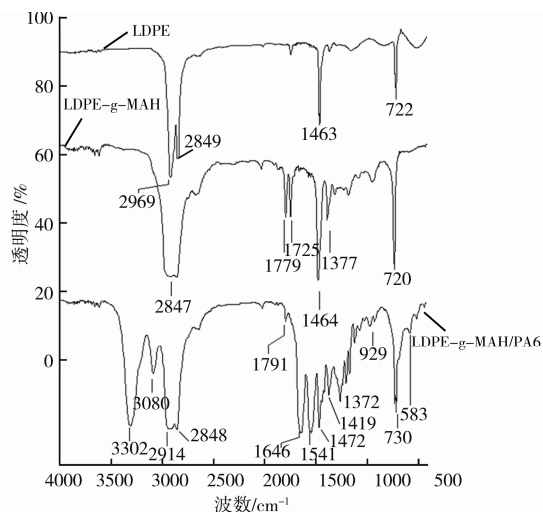


图 1 红外光谱

Fig.1 FT-IR spectra

2.2 形态表征

纯 LDPE, LDPE-g-MAH, LDPE/PA6 和 LDPE-g-MAH/PA6 的扫描电镜图片见图 2。可知,与纯 LDPE 相比较,LDPE-g-MAH 的表面极为粗糙,表明 MAH 单体已经接枝在 LDPE 上,也说明 MAH 颗粒的形状不规则。由图 2c 可以看出,LDPE 和 PA6 直接混合的界面不光滑。由图 2d 可以看出,随着 MAH 的接枝,混合物的界面粘结效果增强,表面光滑度增强。以上结果表明 MAH 的加入能够增强 LDPE 和 PA6 的共混程度。

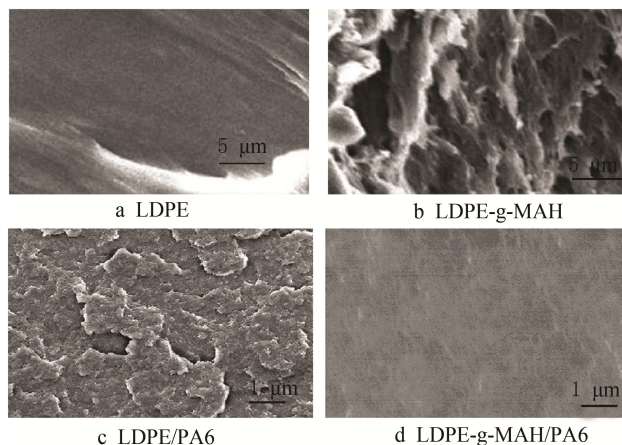


图 2 扫描电镜

Fig.2 SEM photograph

2.3 MAH 的用量对接枝率的影响

当 MAH 质量分数分别为 0.03%, 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3% 时, LDPE-g-MAH 的接枝率分别为 0.5%, 0.9%, 4.9%, 2.2%, 0.8%, 可见, 随着 MAH 质量分数的增加, 接枝率呈先上升后下降的趋势, 在 MAH 的质量分数为 0.1% 时, 接枝率达到最大值 4.9%。这是因为随着马来酸酐用量的增加, 其发生自聚的可能性也相应增加, 使得接枝产物中含有一定量的马来酸酐自聚物, 进而导致接枝率的下降。

2.4 MAH 的用量对 LDPE-g-MAH 和 LDPE-g-MAH/PA6 的影响

MAH 质量分数对 LDPE-g-MAH 的粘度和 LDPE-g-MAH/PA6 的拉伸强度的影响见图 3, 可见, 随着 MAH 用量的增加, LDPE-g-MAH 的粘度也呈增加的趋势。此外, MAH 对共混物的拉伸强度有显著的影响, LDPE-g-MAH/PA6 共混物的拉伸强度随着 MAH 浓度的增加呈先上升后下降的趋势, 其中在 MAH 质量分数为 0.1% 时拉伸强度最大。这是因为 MAH 中的酸酐基团与 PA6 的分子链上的酰胺基团发生了反应^[10-15], 从而增强了 LDPE-g-MAH 和 PA6 共混物界面间的强度, 且提高了共混物的力学性能。然而, 继续增加 MAH 的用量时, MAH 会产生自聚, 其多个分子自聚后接枝到 LDPE 分子链上的接枝方式变得复杂, 接枝过程中的反应变得复杂, 分子间空隙加大, 而接枝物的接枝侧链加长, 导致共混时接枝物与 PA6 反应更加困难, 从而表现出相容性变差, 共混物的拉伸强度开始下降。

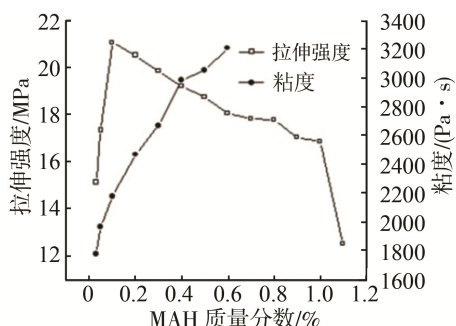


图3 MAH 的质量分数对 LDPE-g-MAH 的粘度和 LDPE-g-MAH/PA6 的拉伸强度的影响

Fig.3 Effect of MAH mass fraction on the viscosity of LDPE-g-MAH and the tensile strength of LDPE-g-MAH/PA6

3 结语

通过红外光谱图分析, MAH 已经接枝到了 LDPE 分子链上, 且其接枝物与 PA6 也形成了有效的分子结合, 通过适当地选择加工条件, 接枝率最高可达到 4.9%。添加 MAH 和引发剂后, LDPE/PA6 共混物的界面粘结效果增强, 表面光滑度增强。

随着 MAH 用量的增加, LDPE-g-MAH 的粘度也

呈增加的趋势。此外, MAH 对共混物的拉伸强度有显著的影响, LDPE-g-MAH/PA6 共混物的拉伸强度随着 MAH 用量的增加呈先上升后下降的趋势, 其中在 MAH 质量分数为 0.1% 时拉伸强度最大。然而, 继续增加 MAH 的用量时, 会降低共混物的力学性能。

参考文献:

- [1] 田世雄. 低密度聚乙烯/尼龙 6 共混合金的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2007.
TIAN Shi-xiong. Study on Low Density Polyethylene/Polyamide 6 Blending Alloy[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2007.
- [2] AGRAWAL P. Influence of Reactive Compatibilizers on the Theometrical and Mechanical Properties of PA6/LDPE and PA6/HDPE Blends[J]. Journal of Materials Scienc, 2010(5): 496—502.
- [3] 何新快, 吴璐烨, 袁志庆, 等. 改性纳米 SiO₂/尼龙复合塑料性能的研究[J]. 包装工程, 2010, 31(5): 1—4.
HE Xin-kuai. WU Lu-ye, YUAN Zhi-qing, et al. Studies on Properties of Modified Nano-SiO₂/PA6 Composite Plastics[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(5): 1—4.
- [4] LA F P, CANFORA M L, DINTCHEVA N T. Filmability and Properties of Compatibilized PA6/LDPE Blends [J]. Polymer Engineering and Science, 2005, 45(9): 1297—1302.
- [5] GB/T 2918—1998, 塑料试样状态调节和试验的标准环境[S].
GB/T 2918—1998. Plastic Sample Status to Adjust and Test Standard Environment[S].
- [6] GB/T 1040—92, 塑料拉伸性能试验方法[S].
GB/T 1040—92, Plastic Tensile Performance Test Methods[S].
- [7] GB/T 9341—2000, 塑料弯曲性能试验方法[S].
GB/T 9341—2000, Plastic Bending Performance Test Methods[S].
- [8] 田世雄, 车庆浩, 侯茂奇, 等. MAH 对 LDPE-g-MAH/PA6 性能的影响[J]. 塑料工业, 2007, 35(10): 15—17.
TIAN Shi-xiong, CHE Qing-hao, HOU Mao-qi, et al. Effect of MAH on Property of LDPE-g-MAH/PA6[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(10): 15—17.
- [9] IQBAL M, CHUAI C Z, MAHMOOD K. Preparation of Ethylcellulose Latex by Aqueous Dispersions: Importance of the Particle Size and Plasticizer[J]. Chemical Society of Pakistan, 2011, 33(5): 634—639
- [10] 董欣. 聚乙烯/尼龙共混阻隔材料的制备及其性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2011.
DONG Xin. Preparation and Performance Study of Polyethylene/Polyamide Blending Barrier Materials [D]. Changchun: Changchun University of Technology,

- 2011.
- [11] 李树才, 董保健, 梁方, 等. POE-g-MAH 对 PP/PET 共混合金性能的影响[J]. 塑料科技, 2011, 39(11): 55—58.
LI Shu-cai, DONG Bao-jian, LIANG Fang. Effect of POE-g-MAH on Properties of PP/PET Blends[J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(11): 55—58.
- [12] 许军, 朱晨. PP/PET/EPDM-g-GMA 共混合金 ESEM 形貌和力学性能的研究[J]. 中国民航大学学报, 2007, 25(1): 55—60.
XU Jun, ZHU Chen. Study on ESEM Morphology and Mechanical Properties of PP/PET/EPDM-g-GMA Alloy[J]. Journal of Civil Aviation University of China, 2007, 25(1): 55—60.
- [13] 朱金唐, 付中玉. 熔融共混制备尼龙 6/纳米 SiO₂ 复合材料与性能研究[J]. 北京服装学院学报, 2006, 26(4): 12—17.
ZHU Jin-tang, FU Zhong-yu. Preparation of PA6/ nano-SiO₂ Composite by Melting-extruded Method and Study of Its Properties[J]. Journal of Beijing Institute of Clothing Technology, 2006, 26(4): 12—17.
- [14] 杜拴丽, 李迎春. 有机化纳米 SiO₂ 填充改性尼龙 6 复合材料的研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(8): 25—27.
DU Shuan-li, LI Ying-chun. Study on Property of Nylon 6/Nano-meter Organo-SiO₂ Composite[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(8): 25—27.
- [15] 徐翔民, 张予东, 李宾杰, 等. 尼龙 66/SiO₂ 纳米复合材料的界面结构与性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2009(2): 41—44.
XU Xiang-min, ZHANG Yu-dong, LI Bin-jie, et al. Study on Interface Structure and Properties of PA66/ SiO₂ Nanocomposites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009(2): 41—44.