

含二烯丙基双酚 A 醚相容剂对 HDPE/PC 共混体系的影响*

杨鸣波 李忠明 冯建民 李光宪

(四川大学塑料工程系 成都 610065)

摘 要 用低密度聚乙烯接枝二烯丙基双酚 A 醚(LDPE-*g*-DBAE)作为高密度聚乙烯/聚碳酸酯(HDPE/PC)共混体系的增容剂,研究了其对 HDPE/PC 共混体系的影响.通过共混物形态观察、热力学性能测试和结晶性分析,发现 LDPE-*g*-DBAE 对 HDPE/PC 共混体系有良好的增容效果,并发现了增容剂在共混物中的最佳用量为 10phr,提高增容剂的接枝率更有利于改善共混物的性能.

关键词 低密度聚乙烯接枝二烯丙基双酚 A 醚,高密度聚乙烯/聚碳酸酯共混体系,增容效果

聚烯烃塑料与工程塑料共混改性是聚烯烃塑料工程化的一条重要途径^[1].聚碳酸酯(PC)具有优异的抗冲击性和尺寸稳定性,原料易得,且价格适中,成为聚烯烃塑料共混工程化的首选工程塑料. Favis 等人^[2-3]对 PP/PC、HDPE/PC 等聚烯烃/PC 共混体系进行过研究,但由于分子链结构、形态以及粘弹性差异较大,彼此并不相容,相分散极差,相界面作用很弱,造成共混物的热性能和力学性能下降较大,因此增容成为聚烯烃共混改性的关键问题.而目前开发适合聚烯烃共混工程化用增容剂的研究报道还很少.

Endo 和 Mekhilef 等人^[4-6]分别使用了苯乙烯-乙烯-丁二烯嵌段共聚物和苯乙烯-丁二烯共聚物等作为 PC 为基体的 PC/PE 体系的增容剂,发现具有良好的增容效果.这是因为乙烯、丁二烯链段与 PE 相容,苯乙烯与 PC 相互作用大,但未详细报道该类增容剂对共混体系的力学和耐热性能的影响.针对 HDPE 为基体的 HDPE/PC 共混体系,我们合成了结构与 PC、PE 极为相似的二烯丙基双酚 A 醚接枝低密度聚乙烯(LDPE-*g*-DBAE)^[7].本工作初步考察了 LDPE-*g*-DBAE 对 HDPE/PC 共混体系的形态、结晶性和热力学性能等方面的影响,同时与马来酸酐接枝 LDPE(LDPE-*g*-MAH)的增容作用进行比较.

1 实验部分

1.1 主要实验原料

PE,型号 5000S,熔体流动指数为 0.9g/10min,中国扬子石化公司产品;PC,型号 K1300,数均分子量为 $2.8 \sim 3.5 \times 10^4$,日本帝人化学公司产品;LDPE-*g*-DBAE 与 LDPE-*g*-MAH 均为实验室自制,前后两者熔体流动指数分别为 0.86g/10min 和 0.82g/10min.

1.2 共混物及试样制备

PC 于 120℃ 下真空干燥 6h 后按一定比例与 HDPE 及增容剂初混合,将混合物加入双螺杆挤出机(转速 100rpm,最高温度 260℃)熔融共混,并挤出造粒,再将所得粒料干燥

* 1996-11-05 收稿,1998-10-14 修稿;国家自然科学基金和国家产学研资助项目

后在注塑机上注射成型为拉伸和冲击试样。

1.3 分析测试

拉伸性能、热变形温度和冲击强度分别按 GB1040、GB1634 和 GB1843 规定测试。形态观察是取冲击断裂试样,断面真空镀金,在 HITACHI×650 型扫描电子显微镜上,观察断面形貌。结晶性分析在 Perkin Elmer DSC-7 型示差扫描量热仪上进行,10℃/min, N₂ 气氛。测出共混物中 HDPE 的熔化热,再求结晶度 X_c :

$$X_c = \frac{\Delta H_x}{\Delta H_0} \times 100\%$$

式中, ΔH_x 为共混物中 HDPE 的熔化热, ΔH_0 为结晶度 100% 的 HDPE 的熔化热,取 $68.4 \times 4.18 \text{ J/g}^{[8]}$ 。结晶速率在 JJY-1A 型结晶速率仪上测试,试样为厚 0.1mm、直径 10mm 的薄膜,熔化炉 $230 \pm 5^\circ\text{C}$,结晶炉 $90 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

2 结果和讨论

2.1 增容剂对 HDPE/PC 共混物形态的影响

图 1 是共混物的冲击断裂表面的扫描电镜(SEM)照片。可见,没有增容剂的试样(a)中,呈明显的两相结构,界面光滑;在加有 LDPE-g-DBAE 作增容剂的试样(b)中,分散相 PC 分散细小,均匀,两相界面模糊。由此说明 LDPE-g-DBAE 在 HDPE/PC 共混物体系中起到很好的增容作用。

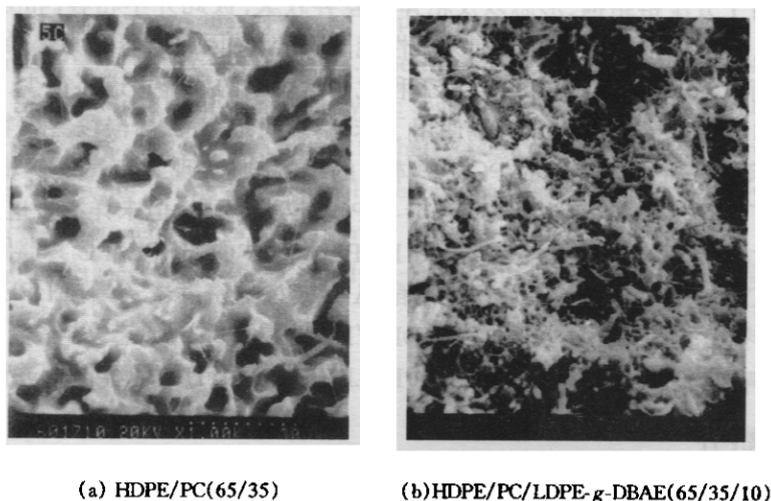


Fig. 1 Scanning electron micrographs (1000times) of impact fractured surfaces of blends

2.2 增容剂对共混物热力学性能的影响

将 LDPE-g-DBAE 和 LDPE-g-MAH 作为增容剂分别加入 HDPE/PC 共混体系中,所得共混物的各项性能列于表 1 中。可见,两种增容剂对共混物的性能均有提高,添加 LDPE-g-DBAE 的效果更好。其中,冲击强度增加近一倍,在 1.85MPa 和 0.46MPa 下分别测试的热变形温度(HDT)升高达 10℃ 和 15℃。这是由于 LDPE-g-DBAE 与 PC/HDPE 有更相似的分子链结构。

2.3 增容剂用量对共混物性能的影响

图 2 所示为共混物性能随增容剂用量的变化关系.由图可见,增容剂有一最佳用量范围,约在 10phr 左右.增容剂的作用是促进相分散均匀、细化和稳定,降低表面张力,增加界面结合力.这一效果类似乳化剂和油水体系中的作用^[9],正如乳化剂在油水体系中有一最佳用量一样.低于这一用量时,增容剂不足以起到增容效果;用量过多时,增容剂堆积在基体与分散相界面之面,起到隔离作用,而且增容剂自身力学和热性能低于体系的性能.因此,太多的增容剂反而使共混物性能下降.另外,从图 2 中还可看出 LDPE-*g*-DBAE 的效果总是比 LDPE-*g*-MAH 好.

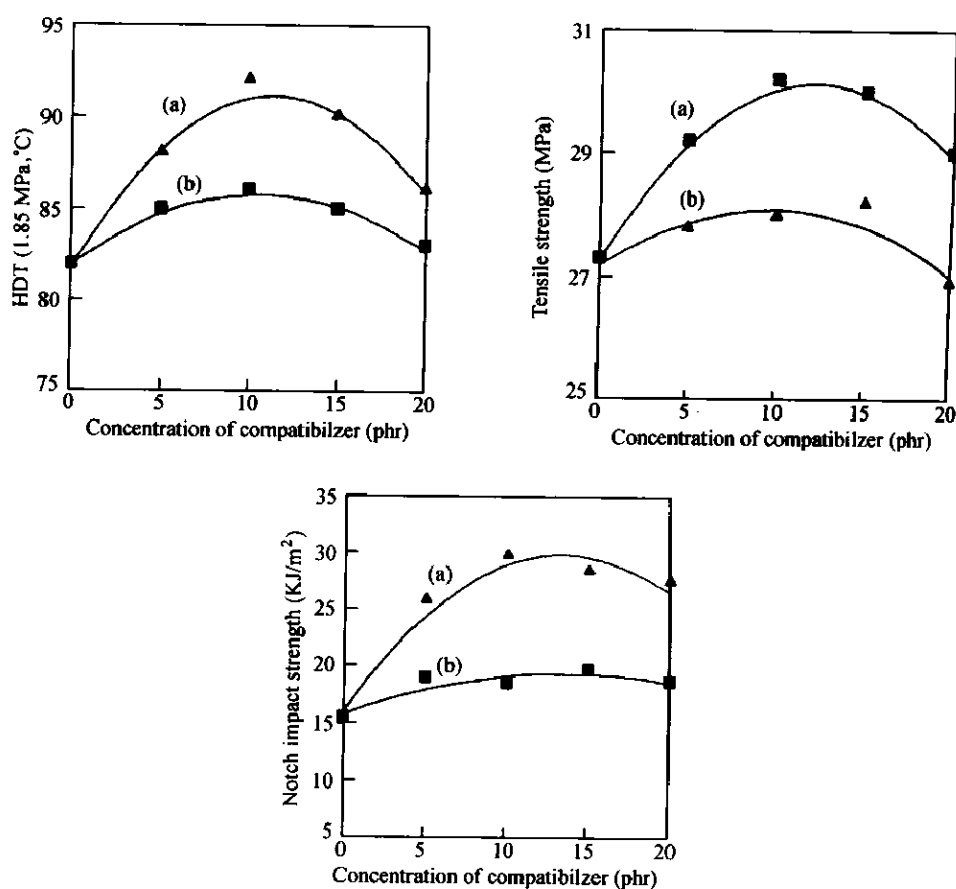


Fig. 2 Effects of compatibilizer concentration on properties of HDPE/PC (65/35) blends

2.4 不同接枝率的增容剂对共混物性能的影响

据报道,接枝共聚物作为不相容共混体系的增容剂时,并非接枝率越高越好^[10],但从表 2 中可以看出,在本研究中,增大 LDPE-*g*-DBAE 的接枝率,所列的共混物各项性能均有所增加.这可能是由于接枝率增大后,LDPE 分子链上接枝的 DBAE 支链增多,有助于改善增容效果的缘故.不过,也不能过分追求接枝率,因为合成具有较高接枝率的共聚物时,接枝反应中伴随的 LDPE 交联等副反应必定增多,反而会影响其增容效果.

Table 1 Effects of two compatibilizers on properties of HDPE/PC blends

Samples (phr)	Properties				
	HDT(℃)		Tensile strength (MPa)	Flexural strength (MPa)	Notch impact strength (KJ/m ²)
	(1.85MPa)	(0.46MPa)			
HDPE/PC (65/35)	82	110	27.3	26.8	15.5
HDPE/PC/LDPE -g-DBAE (65/35/10)	92	125	30.2	30.3	29.8
HDPE/PC/LDPE -g-MAH (65/35/10)	86	118	28.0	27.0	18.5

Table 2 Effects of graft degree on properties of blends

HDPE/PC/LDPE-g-DBAE (phr)	Graft degree of LDPE-g-DBAE	HDT(0.46MPa) (℃)	Notch impact strength (KJ/m ²)	Tensile strength (MPa)
65/35/10	5.3	114	24.4	27.2
65/35/10	16.3	122	28.5	29.8
65/35/10	18.5	125	29.8	30.2

2.5 共混物中 HDPE 的结晶性分析

由表 3 可以看出,与纯 HDPE 相比,HDPE/PC 共混物中 HDPE 的熔点和结晶度均有所下降,尤以共混物中添加 LDPE-g-DBAE 后,结晶度下降较多。

从表 4 可知,HDPE 中引入部分 PC 后,结晶速率减慢,当共混物中再加入增容剂 LDPE-g-DBAE 时,结晶速率进一步减慢。

Table 3 Data obtained from DSC analysis of the blends

	Samples		
	Neat HDPE	HDPE/PC (65/35)	HDPE/PC/LDPE-g-DBAE (65/35/10)
Melting point (℃)	139	135.96	135.99
Crystal enthalpy (cal/g)	50.11	29.66	26.76
Converted crystal enthalpy(cal/g)	50.11	45.63	41.17
Degree of crystallinity %	73.3	66.8	60.0

HDPE 属于典型的结晶性高聚物,结晶度较高,结晶速率较快.但 HDPE 中引入无定型 PC 后,PC 会阻碍 HDPE 分子链在结晶过程中的迁移运动和规整排列,从而影响 HDPE 的结晶度和结晶速率.尤其是共混体系中加入 LDPE-g-DBAE 后,LDPE-g-DBAE 会增大 HDPE 与 PC 两相之间的相互作用,从而进一步阻碍 HDPE 分子链的迁移和有序排列,因此,增容后的共混物中 HDPE 的结晶度和结晶速率下降更多,但从表 4 还可发现,以 LDPE-g-MAH 作增容剂时,共混物中 HDPE 的结晶速率反而有所加快,类似起到

Table 4 The crystallizing rate* of HDPE in HDPE/PC blends

	HDPE/PC					
	100/0	95/5	90/10	85/15	75/25	65/35
No compatibilizer	10	41	40	39	37	43
LDPE-g-DBAE/10phr		48	48	45	50	50
LDPE-g-MAH/10phr		14	15	16	19	19

* specified by half crystallizing time ($t_{1/2}$)

成核剂的作用,具体造成该现象的机理如何,有待进一步研究.

REFERENCES

- 1 Xu Xi (徐僖). Recent Advances in Studies on Polyolefine Based Engineering Plastics (聚烯烃工程化的研究进展). Preprints of '93 National Symposium on Special Engineering Plastics Applications and Technology ('93 全国特种工程塑料应用技术研讨会论文集), Chengdu (成都), 1993. 4~8
- 2 Favis B D, Therien D. *Polymer*, 1991, 32:1474~1480
- 3 Fisa B, Favis B D, Bourgeois S. *Polym Eng Sci*, 1990, 30:1051~1062
- 4 Mekhilef N, Ait-Kadi A, Aji A. *Polym Eng Sci*, 1992, 32:894~898
- 5 Eindo S, Min K, White J L, Kyu T. *Polym Eng Sci*, 1986, 26:45~53
- 6 Teijin Ltd. Japan Patent, 40-13663. 1974-05-07
- 7 Li Zhongming (李忠明), Yang Mingbo (杨鸣波), Feng Janmin (冯建民). *Polym Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 1997, 13(6):114~119
- 8 Wunderlich B. *Macromolecular Physics*, 3rd. New York: Academic Press, 1980. 175~176
- 9 Willis J M. *Polym Eng Sci*, 1998, 28:146~156
- 10 Lin Mingde (林明德). *Plastics Industry (塑料工业)*, 1990, (1):15~20

THE INFLUENCES OF THE COMPATIBILIZER WITH DIALLYL BISPHEENOL A ETHER ON HDPE/PC BLEND SYSTEM

YANG Mingbo, LI Zhongming, FENG Janmin, LI Guangxian

(Department of Plastics Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The paper dealt with the influences of the o, o'-diallyl bisphenol A ether (DBAE) grafted low density polyethylene (LDPE-g-DBAE) as a compatibilizer on HDPE/PC blend system. The efficient compatible effects of LDPE-g-DBAE on HDPE/PC blends were confirmed through morphology observation, thermal and mechanical properties test, as well as crystalizing behavior. Data showed that the HDT of the 65/35 HDPE/PC blend in the presence of 10phr LDPE-g-DBAE was 92°C and tensile strength 30.2MPa, notched impact strength 29.8kJ/m², while the HDT of the same composition blend with no compatibilizer was only 82°C and tensile strength 27.3MPa, notched impact strength 15.5kJ/m². The optimal concentration of the compatibilizer was 10phr and it was of benefit to improving properties of HDPE/PC blends with increasing the graft degree of LDPE-g-DBAE.

Key words Dially bisphenol A ether grafted LDPE, HDPE/PC blend system, Compatible effects