

马来酸酐改性聚乙烯的制备及其与尼龙的共混物*

欧玉春 蔡维真 钟 宇 刘必前 方晓萍

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码 100080)

摘 要

本文叙述了在聚乙烯-马来酸酐熔融接枝反应过程中, 伴随着聚乙烯分子之间的交联反应, 少量的己内酰胺添加剂可以有效地阻止交联反应的发生, 改善体系的流变性能, 而不明显地降低它的接枝率。这种马来酸酐化聚乙烯作为界面相容剂可使尼龙 6-聚乙烯共混物的简支梁抗冲击强度比没有界面相容剂的共混物增加近 4 倍。

关键词 马来酸酐化聚乙烯、熔融接枝、电子给体添加剂、界面相容剂

聚乙烯的功能化是较有兴趣的研究课题, 它不仅可以改善聚乙烯表面的粘结性, 而且可以改善与其它极性聚合物共混的相容性^[1]。聚乙烯在引发剂作用下与马来酸酐熔融反应是进行聚乙烯功能化的有效途径之一, 然而熔融接枝法的主要难题是聚乙烯在引发剂和马来酸酐作用下会发生聚乙烯分子之间的交联反应, 这种交联反应造成体系粘度大幅度增加, 流变性能差和挤出成型困难^[2,3]。某些电子给体添加剂对马来酸酐-聚乙烯熔融反应的影响和作用机理在文献中也作过报道^[4]。本文的目的在于研究己内酰胺作为电子给体添加剂对聚乙烯-马来酸酐熔融反应的影响和制备没有凝胶的马来酸酐化聚乙烯, 并通过红外光谱, ESCA 能谱, DSC, 接触角仪等研究接枝物的形态结构和表面性质, 以及这种接枝物作为界面相容剂在尼龙 6-聚乙烯共混物中所起的作用。

实 验 部 分

1. 原料

低密度聚乙烯, LDPE (112A-1), 粒状, 燕山前进化工厂。

尼龙 6, PA-6, 哈尔滨尼龙厂。

接枝单体: 马来酸酐。

引发剂: 二叔丁基过氧化物, DTBP。

电子给体添加剂: 己内酰胺。

2. 设备

反应设备: 上海 SJ-20A × 25 塑料挤出机, 螺杆直径 20mm, 长径比 25:1, 螺杆转速 25rpm, 驱动功率 1.5kW。

* 1989 年 12 月 7 日收到。

共混设备: 联邦德国 Brabender plasticorder.

3. 测试

(1) 接枝率测定 将样品在二甲苯中溶解后, 加入沉淀剂丙酮, 出现沉淀后, 进行过滤干燥后再把定量的样品溶解于甲苯, 冷却至 60°C 左右加入过量的氢氧化钾甲醇溶液, 充分反应后用盐酸的异丙醇溶液进行反滴, 指示剂为酚酞。

(2) 凝胶量的测定 将样品在热二甲苯中回流, 洗涤, 剩余的不溶物经真空干燥称量得到凝胶量。

(3) 热形变温度的测量 使用 RJY-80 热机分析仪。测量时使用标准样品, 升温速度为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

(4) 接触角测定 使用 JY-82 接触角测定仪, 室温下测定对水的接触角。

(5) 剥离强度(180° 剥离) 用胶带贴在聚乙烯表面, 使用 Instron 1122 万能材料测试仪, 满程 2kg, 拉伸速度 $200\text{mm}/\text{min}$ 。

(6) 电子能谱 使用 Krator AEI ES-300 谱仪。

(7) 红外光谱 使用 Perkin-Elmer 180。

(8) DSC Perkin-Elmer DSC-7。

(9) 冲击强度 使用 XJ-40A 冲击试验机, 在 0°C 下冲击, 采用 $4 \times 6 \times 50\text{mm}$ 标准小样条, 矩形缺口, 简支梁。

结 果 和 讨 论

聚乙烯-马来酸酐熔融接枝反应是在单螺杆挤出机上直接进行的, 先把聚乙烯, 马来酸酐, DTBP 引发剂和己内酰胺添加剂混合均匀, 然后注入挤出机, 挤出温度控制在 180°C , 它的接枝率和凝胶量直接受引发剂, 马来酸酐和添加剂用量的影响。

1. 引发剂含量对接枝率和凝胶量的影响

在马来酸酐用量均为聚乙烯用量 10% 的情况下, 接枝率和凝胶量随引发剂含量的变化表示在图 1, 从图上可以看到随着引发剂含量的不断增加, 其接枝率也随着增高, 当达到一个最高点后又逐渐降低。而凝胶量逐渐增加, 且超过某一数值后迅速增加。这是因

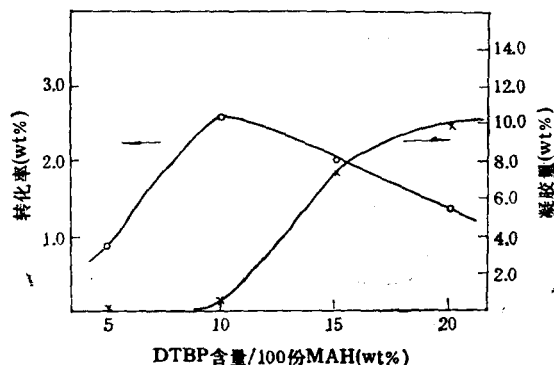


图 1 引发剂用量和接枝率, 凝胶量的关系

为接枝反应和交联反应是同时发生的,聚乙烯本身在引发剂作用下,容易发生交联反应,在引发剂用量少时,交联反应几乎不发生,接枝反应占绝对的主导地位,宏观表现就是接枝率随引发剂用量的增加而增加,凝胶量很少。当引发剂用量超过马来酸酐用量的 10% 时,接枝率随引发剂用量的进一步增加而逐渐降低,而凝胶量却迅速增加,因为这时交联反应占主导地位,接枝反应占次要地位,而且聚乙烯的交联反应是在两个聚乙烯大自由基之间进行,因此,接枝反应发生机会迅速降低。当引发剂用量达到马来酸酐用量的 20% 时,接枝率降到 1.4%,而凝胶量上升到 10%,从现象上看当引发剂用量为 15% 时,挤出物料剥皮现象严重,当引发剂用量为 20% 时,已无法进行挤出。

2. 马来酸酐含量对接枝率和凝胶量的影响

我们在考虑马来酸酐对接枝率的影响时,引发剂用量均选用马来酸酐用量的 10%,经过一系列实验得到的结果如图 2 所示,从图上可以看出,随着马来酸酐用量的增加,接枝率逐渐增加,当马来酸酐用量达到聚乙烯用量的 15% 时,接枝率的增加明显减慢,最后达到一个平衡值。而凝胶量在马来酸酐用量为 10% 之前增加缓慢,超过 10% 之后迅速增加。其原因是由于接枝反应受诸多因素和条件的制约,接枝率不可能随着马来酸酐用量的增加而无限制增加,当马来酸酐用量超过聚乙烯用量的 15% 时,马来酸酐大量分解或挥发,从而导致凝胶大量产生。

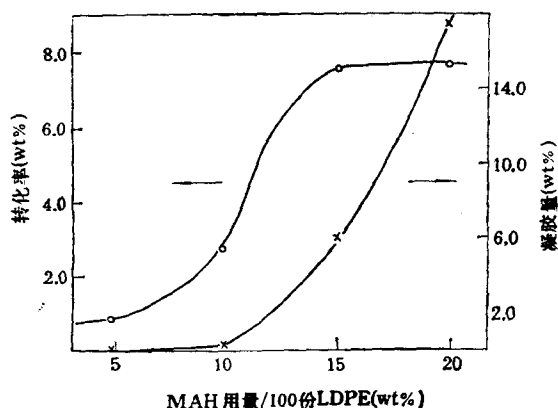


图 2 MAH 用量和接枝率,凝胶量的关系

3. 添加剂用量对接枝率和凝胶量的影响

接枝反应过程中凝胶的大量存在给加工工艺带来极大困难,为了避免凝胶的产生,我们在聚乙烯-马来酸酐熔融反应的体系中添加少量己内酰胺作为电子给体添加剂,以便阻止体系交联现象的发生。接枝率和凝胶量随添加剂用量的变化如图 3 所示。图上结果可以看到,随着添加剂含量的增加,凝胶量迅速降低,当添加剂含量为 1% 时,凝胶量变为零,同样随着添加剂含量的增加,接枝率也随着降低,但它的变化是缓慢的。因此根据引发剂和马来酸酐用量的情况,适当加入少量添加剂,就可以起到阻止凝胶的目的,而不至于明显地影响它的接枝率。这是因为这类添加剂具有多余电子对,它很容易提供电子,使链式反应的自由基终止,其作用原理如同 Norman 所描述的^[4];在聚乙烯熔融加工时,由于受剪切力的作用,聚乙烯分子开始断裂,形成大的末端自由基,这种自由基可以从别的

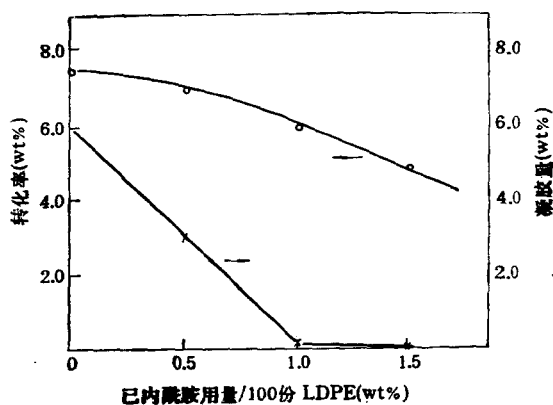


图3 添加剂用量和接枝率,凝胶量的关系

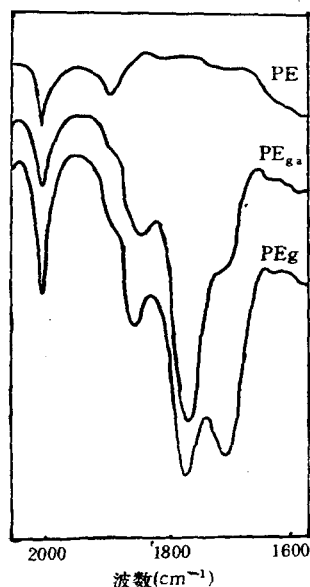


图4 纯 PE, PE + MAH 接枝物 PEg, PE + MAH + 添加剂接枝物 PEga 的红外光谱图

聚乙烯链上夺取氢原子形成大的新自由基,两个大自由基之间的偶联,就产生分子间的交联。如果在熔融的聚乙烯中有分解的过氧化物存在,它就更容易夺取聚乙烯分子上的氢原子,聚乙烯分子间交联更显著,如果在熔融的聚乙烯中有过氧化物和马来酸酐同时存在,产生交联的程度要比单有过氧化物存在时大的多。电子给体添加剂的存在可能把自己的电子给聚乙烯的末端自由基,这样就防止聚乙烯分子的交联发生。

4. 红外光谱的测定

纯聚乙烯,15%马来酸酐用量接枝的聚乙烯和15%马来酸酐用量加1%添加剂用量接枝的聚乙烯,经溶剂提取后的红外光谱鉴定结果如图4所示,从图上可以看出,在15%马来酸酐用量接枝的聚乙烯谱图上,较之纯聚乙烯谱图,出现三个新的吸收峰,1770和1850 cm^{-1} 的吸收峰是酸酐的吸收峰,1700 cm^{-1} 吸收峰是羧基的吸收峰,说明聚乙烯分子上确实接上了马来酸酐基团,同时也有少量酸酐水解物接到聚乙烯分子上。在15%马来酸酐用量加1%添加剂用量接枝的聚乙烯谱图上,较之纯聚乙烯谱图,出现二个新的吸收峰,而且1850 cm^{-1} 吸收峰也有明显的变化,说明少量添加剂的加入,不但可以阻止交联反应,而且还可以和部分酸酐和羧基反应。

5. ESCA 能谱的研究

纯聚乙烯,15%马来酸酐用量接枝的聚乙烯和15%马来酸酐加1%添加剂用量接枝的聚乙烯经溶剂提取后的 ESCA 能谱谱图见图5,图上结果表明,随着聚乙烯分子上马来酸酐接枝率的增加, O_{1s} 的峰值也不断升高,它们的O/C比也明显地增加,由原来的0%分别上升到16.2和7.3%,显然,马来酸酐在聚乙烯分子上接枝是确信无疑的,能谱测定的O/C比变化规律和接枝率的测量结果是完全一致的。

6. DSC 的研究

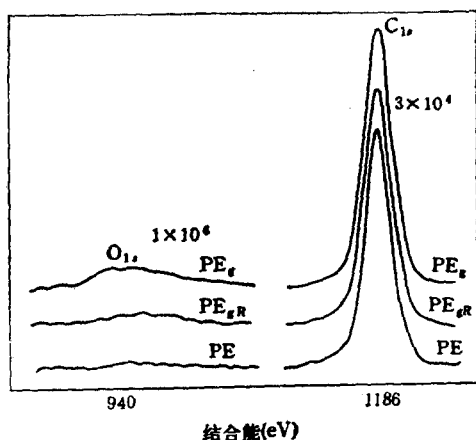


图5 PE、PEG、PEGa 的 ESCA 能谱图
PE: LDPE; PEG: LDPE + MAH 接枝物,
PEG_R: LDPE + MAH + 添加剂的接枝物

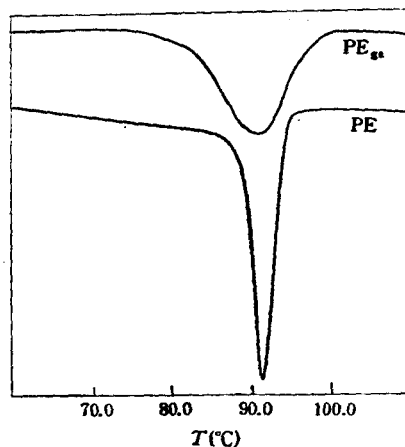


图6 PE、PEG 的 DSC 结晶谱图
图中 PE 的热焓为 76.61J/G, PEG 的热焓为
56.92J/G.

样品	峰值(°C)	热焓(J/G)
PE	91.25	76.61
PEG	90.81	56.92

为了了解马来酸酐接枝对聚乙烯结晶行为的影响,我们比较了纯聚乙烯和经溶剂提取的 15% 马来酸酐加 1% 添加剂用量接枝的聚乙烯 DSC 结晶谱图,其结果如图 6 所示。图上结果表明,经 15% 马来酸酐加 1% 添加剂用量接枝的聚乙烯 DSC 结晶谱图较纯聚乙烯的结晶谱图,其峰值没有明显的变化,只降低 1—2°C,但峰的范围变宽,变矮,而且热焓从原来的一 76J/G 减少到一 56J/G,这个结果表明经接枝后的聚乙烯结晶速度变慢,结晶过程所需时间拉长,结晶度明显降低。

7. 接触角和剥离强度的测量

为了研究经马来酸酐接枝后聚乙烯的表面性质,我们对纯聚乙烯,15% 马来酸酐用量接枝的聚乙烯和 15% 马来酸酐加 1% 添加剂用量接枝的聚乙烯对水的接触角和剥离强度进行测量,其结果列在表 1,表上结果表明,随着接枝率的增加,聚乙烯表面对水的浸润性明显增加,即 θ 值降低,经接枝后的聚乙烯的剥离强度较之纯聚乙烯的剥离强度有较大提高,但不同接枝率的聚乙烯,其剥离强度没有明显区别,这是因为聚合物表面的粘结强度与多种因素有关,如浸润性,表面粗糙度,弱表面层的存在、极性基团等,因此随着接枝率的增加它们的接触角虽有明显的变化,但剥离强度变化不大。

8. 马来酸酐化聚乙烯在尼龙 6-聚乙烯共混物中的作用

表 1 纯聚乙烯和接枝后聚乙烯对水的接触角和剥离强度

样 品	接枝率(%)	接触角(°)	剥离强度(g/cm ²)
纯 PE		95	340
15%MAH 接枝 PE	7.7	79	520
15% MAH + 1% 添加剂 接枝的 PE	5.7	90	520

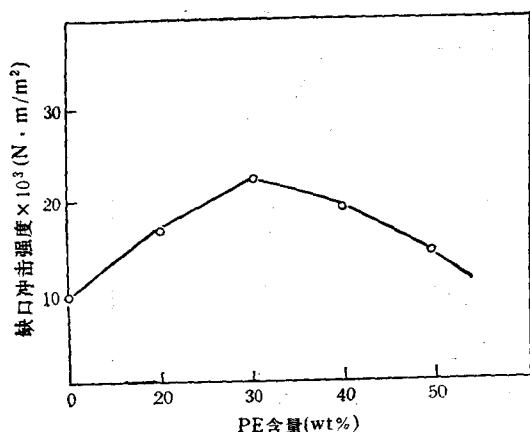


图7 PE + PA + PEg 的抗冲击强度与 PE 含量的关系

其中 PEg 的用量均为 PE 用量的 20%

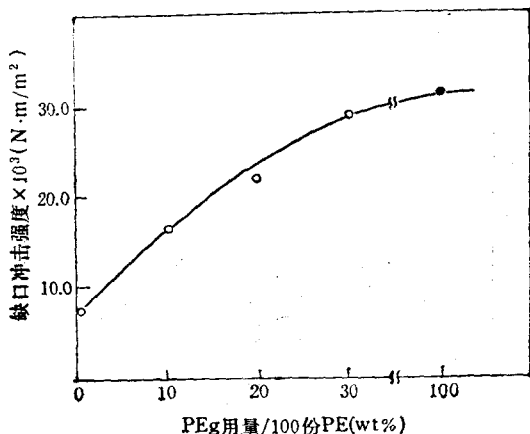


图8 PE + PA + PEg 的抗冲击强度与 PEg 用量的关系

PA 和 PE 的比例均为 70:30, —○—DEg 接枝率为 5.7%, —●—PEg 接枝率为 2.6%.

不相容的两种聚合物共混涉及到复合材料界面的许多基础问题,如分散相大小与分布,分散相与基质相的界面结合等。这些因素直接影响着共混材料的力学性能,因此在共混物的加工过程中,必须有意识地控制这些因素,以便获得最佳的材料力学性能,其中重要问题是界面相容剂的研究,马来酸酐化聚乙烯作为界面相容剂,在尼龙 6-聚乙烯共混体系中具有重要的作用。

(1) 简支梁抗冲击强度的测量 在相同的加工条件下,当马来酸酐化聚乙烯为聚乙烯用量 20% 时,不同比例的尼龙 6-聚乙烯共混物,在 0℃ 时的简支梁缺口抗冲击强度的变化情况见图 7,从图上结果可以看到,抗冲击强度随聚乙烯含量的增加逐渐增加,当聚乙烯含量为体系总量 30% 时,其抗冲击强度达到最大值,然后逐步下降,这是因为随着聚乙烯含量的不断增加,马来酸酐化聚乙烯的偶联作用使尼龙和聚乙烯互容性增大,使共混体系的抗冲击强度增加,当聚乙烯含量超过 30% 以后,有一部分聚乙烯和尼龙之间由于相容剂的相对减少而没有相互作用,即仍然存在界面,使共混体系的抗冲击强度降低。当尼龙和聚乙烯的比例均为 70:30 时,共混物的抗冲击强度随马来酸酐化聚乙烯含量的变化结果如图 8 所示,图上结果表明,随着相容剂含量的增加共混物的抗冲击强度不断上升,当相容剂含量为聚乙烯用量的 30% 时,共混物的抗冲击强度上升到 28.5 kg/cm²,比纯尼龙 6 的抗冲击强度提高近 3 倍,比没有相容剂的尼龙 6-聚乙烯共混物的抗冲击强度提高近 4 倍。

(2) 拉伸强度的测量 纯尼龙 6,尼龙 6-聚乙烯共混物和尼龙 6-聚乙烯加相容剂共混物的拉伸强度测量结果如图 9 所示,从图中可以看出,纯尼龙 6 的拉伸强度最高,但韧性较差,尼龙 6-聚乙烯共混物的拉伸强度低且韧性较纯尼龙 6 更差,没有屈服点,呈脆性断裂,而尼龙 6-聚乙烯-相容剂共混物的拉伸强度,略低于纯尼龙,高于尼龙 6-聚乙烯共混物的拉伸强度,其韧性也明显提高,这和抗冲击强度的测量结果是一致的。这是因为尼龙 6-聚乙烯共混物的两相界面之间没有结合,所以在拉伸时,相当于缺陷而产生应力集

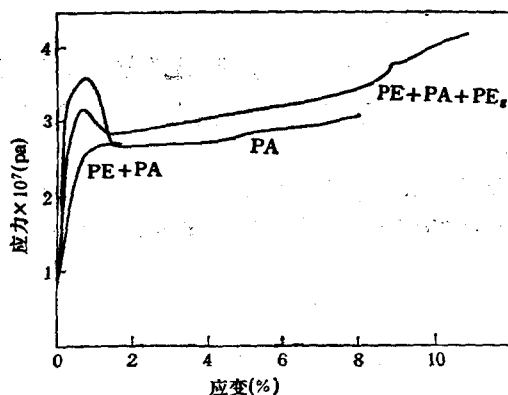


图9 PA、PA + PE、PA + PE + PEg 的应力-应变图

中,从而发生破坏,因而尼龙6-聚乙烯共混物的拉伸强度不高,韧性也不好。尼龙6-聚乙烯-相容剂共混物的两相界面有很强的界面相互作用,相容性也好,在应力作用下产生取向,结晶,而且晶粒细化,因此在图中就表现为出现屈服后,其强度又逐渐增加。同时从图上还可以看出,几条拉伸曲线在开始时的直线部分,其斜率没有什么明显的差别,说明其模量没有明显的变化。热形变温度测量结果,纯尼龙6的热形变温度为185℃,而尼龙6-聚乙烯-相容剂共混物的热形变温度为182℃,说明加入30%聚乙烯和相容剂后,不明显地影响共混物的热形变温度。

参 考 文 献

- [1] Hobbs, S. Y. *Polym. Eng. Sci.*, 1983, 23, 7. 380—389.
- [2] Gaylard, Normang. *J. Polym. Sci, Polym. Lett. Ed.*, 1982, 20, 481.
- [3] 张明善, 塑料, 1988, 17, 2, 23—26.
- [4] Gaylard. Normang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989, 38, 359—371.
- [5] Wong, Chun. *S. U. S. P.* 1986, 4, 612, 155.
- [6] Tabor, Rickey, L. *U. S. P.* 1987, 4, 684, 576.
- [7] Han, Chang, Dae. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, 30, 2431—2474.
- [8] Chuang, Hsiao-ken, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, 30, 165.
- [9] Macknicht, W. J. *Polym. Eng. Sci.*, 1985, 25, 18. 1124.

MOLTEN GRAFTING OF THE POLYETHYLENE AND ITS EFFECT ON THE NYLON-POLYETHYLENE BLEND

OU Yuchun, CAI Weizhen, ZHONG Yu, LIU Biqian and FANG Xiaoping

(*Institute of Chemistry Academia Sinica, Beijing, Post code 100080*)

ABSTRACT

In this paper a process for the preparation of maleic anhydride-containing polyethylene is stated. When the reaction of maleic anhydride with molten polyethylene in the presence of radical catalyst is in progress, the crosslinking reaction between the polyethylene molecules is simultaneously produced. This crosslinking reaction will increase the viscosity of the melts and give rise to bad rheological property.

The addition of some special additive can effectively prevent the crosslinking reaction, but not affect evidently the graft rate of maleic anhydride on the polyethylene, it can ameliorate the rheological property and the processing property of the system.

The maleic anhydride-containing polyethylene not only can be compatible with the polyethylene, but also can be coupled with nylon, as an excellent interface compatibilizer. It can make notched Izod impact strength at 0°C of the nylon 6-polyethylene blend increase 4 times over the blend without the additive.

Key words Maleic anhydride-containing polyethylene, Molten reaction, Electron donor additive, Interface compatibiliser