

Surlyn 和 HDPE 共混增强 LDPE 的微结构及性能比较

李洪伟¹ 章彬彬¹ 杨继年^{2*} 雷 战¹

(1.安徽理工大学化学与工程学院,淮南 232001;2.安徽理工大学材料科学与工程学院,淮南 232001)

摘 要 为了改善低密度聚乙烯(LDPE)的综合性能,用离子聚合物 Surlyn 和高密度聚乙烯(HDPE)分别对 LDPE 进行共混改性,着重研究了改性聚合物的质量分数对 LDPE 共混体系的微观结构、力学性能以及热性能的影响规律。结果表明,HDPE 与 LDPE 之间具有良好的界面相容性,而 Surlyn 则呈类球形细小粒子在基体中弥散分布,且其粒径随着 Surlyn 添加量的增加而增大。虽然 Surlyn 能全面提升 LDPE 的力学性能,但其对抗拉强度和弹性模量的提升幅度要远远低于 HDPE。示差扫描量热仪(DSC)测试佐证了 LDPE 与 HDPE 的部分相容,但 Surlyn 对 LDPE 相的熔融和结晶行为影响甚微。Surlyn 的引入没有改变 LDPE 相的热分解过程,但导致了共混体系热分解温度的下降;HDPE 则使共混体系的热重曲线(TGA)在高温区右移,共混体系的热分解过程为二阶失重形式。

关键词 低密度聚乙烯,力学性能,熔融和结晶特性,热稳定性

Comparative investigation on the microstructure and property of LDPE modified with Surlyn and HDPE

Li Hongwei¹ Zhang Binbin¹ Yang Jinian² Lei Zhan¹

(1.School of Chemical Engineering,Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001;2.School of Material Science and Engineering,Anhui University of Science and Technology,Huainan 232001)

Abstract For the purpose of improving the comprehensive properties of low density polyethylene(LDPE),the ionomer(Surlyn) and high density polyethylene(HDPE) were introduced as modifiers to fabricate blends.The effects of these polymers on the morphologies, mechanical properties and thermal performances of LDPE blends were investigated.Results showed that there was good interfacial compatibility between LDPE and HDPE.However,Surlyn behaved as fine spheric-like particles,dispersing homogenously in LDPE matrix,and the particle sizes became bulky as increased Surlyn.DSC measurements demonstrated the partial compatibility between LDPE and HDPE,whereas there seemed little influences of Surlyn on the melting and crystallization behaviors of LDPE phase in the blends.The incorporation of Surlyn did not alter the thermal decomposition of LDPE,but resulted in the declined temperatures of thermal degradation.On the contrary,the presence of HDPE led to the right-shifting of TGA curves at higher temperature zone and the two-stage thermal decomposition of the blends was also observed.

Key words low density polyethylene, mechanical property, melting and crystallization behavior, thermal stability

低密度聚乙烯(LDPE)具有原料来源丰富、价格低廉、生产工艺简单且柔韧性好等特点,被广泛用于塑料导爆管的制备中,具有安全性高、经济性良好、点火能力优异且适应能力强的优点,在民用爆破行业中应用十分广泛。随着我国民用爆破行业的快速发展,对爆破器材如导爆管等也提出了更高的要求。然而,由于 LDPE 的强度和刚度较低,且耐热性较差,其导爆管产品往往不能适应在地形复杂以

及高温或严寒地区等复杂苛刻条件下爆破网络的安全连接,在很大程度上限制了其应用范围。因此,要提高塑料导爆管的性能,就需要对 LDPE 进行增强改性,以获得高性能 LDPE 材料^[1-5]。Surlyn 是一种由乙烯和甲基丙烯酸经无规共聚,并借助金属离子与高分子链通过络合而形成的热塑性弹性体,其独特的聚集态结构和离子交联微区的热可逆性,在聚合物共混改性中应用广泛^[6-10]。但目前有关 Sur-

基金项目:安徽省教育厅科学研究重大项目(KJ2015ZD18);国家自然科学基金面上项目(51775001);安徽省博士后研究人员科研项目(2014B006)

作者简介:李洪伟(1979-),男,硕士,副教授,主要研究方向为爆炸技术及应用。

联系人:杨继年(1981-),男,博士,副教授,主要研究方向为聚合物基复合材料/泡沫材料。

lyn 共混改性 LDPE 的研究还鲜有报道。本研究拟以 LDPE 为基体树脂, Surlyn 为改性聚合物, 通过熔融共混制备 LDPE/Surlyn 共混物, 考察 Surlyn 的添加量对共混物的微观形貌、力学性能以及热性能的影响规律, 并与 LDPE 的常用改性剂高密度聚乙烯(HDPE)进行比较分析, 以为此类材料的应用提供必要的基础数据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

LDPE(1I2A-1), 颗粒料, 密度为 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$, 熔体流动速率(MFR)为 $2.0\text{g}/10\text{min}$, 购自中国石化北京燕山分公司; Surlyn(Na^+ , 8940), 颗粒料, 密度为 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$, MFR= $2.8\text{g}/10\text{min}$, 美国 DuPont 公司产品; HDPE(IP-10), 粒料, 密度为 $0.96\text{g}/\text{cm}^3$, MFR= $9.0\text{g}/10\text{min}$, 美国 Dow Chemical 公司产品。3 种聚合物的力学性能如表 1 所示。

表 1 LDPE、HDPE 和 Surlyn 的力学性能

材料	拉伸强度/MPa	弹性模量/MPa	断裂伸长率/%
LDPE	12.01	103.85	203.05
HDPE	26.91	530.41	107.54
Surlyn	20.27	125.97	553.51

高速混合机(SHR-10A 型), 张家港佳诺机械有限公司; 双螺杆挤出机(SHJ-20 型), 南京杰亚公司; 立式注塑机(FT-200 型), 丰铁机械(苏州)有限公司; 场发射扫描电镜(FESEM, JSM 7600F 型), 日本株式会社; 示差扫描量热仪(DSC, Q200 型), 美国 TA 公司; 热重分析仪(TGA, Q500 型), 美国 TA 公司; 万能电子试验机(WDW-50), 深圳凯强利公司。

1.2 试样制备

首先将 LDPE、HDPE 和 Surlyn 分别在 60°C 真空干燥 24h。实验时, 按配方称取一定量的 LDPE 和 HDPE 或 Surlyn, 用 SHR-10A 高速混合机预混后, 在 SHJ-20 双螺杆挤出机进行熔融挤出和水冷造粒, 各区温度分别为 170°C 、 180°C 、 190°C 、 190°C 和 185°C ; 将所得粒料经 60°C 真空烘干 24h 后, 用 FT-200 立式注塑机($160\sim 190^\circ\text{C}$)制成哑铃型标准样条(GB/T 1040.2—2006, 1A 型)。试验中, LDPE/HDPE 共混物中 HDPE 的质量分数分别为 5%、10%、15%、20% 和 25% 样品分别记为 LDPE/HDPE(95/5)、(90/10)、(85/15)、(80/20)、(75/25)。LDPE/Surlyn 共混物中 Surlyn 的质量分数分别为 5%、10%、15%、20% 和 25% 样品分别标记为 LDPE/Surlyn(95/5)、(90/10)、(85/15)、(80/20)、

(75/25)。

1.3 性能测试

上述所有共混物试样经液氮冷冻 20min 后脆断并进行喷金处理, 用场发射扫描电镜观察断面形貌。用示差扫描量热仪和热重分析仪进行试样的热性能测试。其中 DSC 的温度历程为室温升高至 180°C , 停留 10min 后, 再降至室温, 而 TGA 则从室温升高到 800°C 。TGA 和 DSC 的升降温速率均为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛($60\text{mL}/\text{min}$)。单向拉伸试验按照 GB/T 1040.1—2006 在万能电子试验机上进行, 拉伸速率为 $50\text{mm}/\text{min}$, 结果取 5 组试样的平均值。

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

图 1 为部分改性后的 LDPE 共混体系经过液氮深冷脆断后的 FESEM 图, 并将倍率列出。从图 1(a)可以看出, 由于 HDPE 与 LDPE 具有相似的碳骨架, 两者之间具有良好的界面相容性, LDPE/HDPE 共混体系没有出现明显的相分离现象。图 1(b)显示, LDPE/Surlyn 共混体系呈现典型的“海-岛”两相分离结构, 其中 Surlyn 粒子呈类球形在 LDPE 连续相中均匀分散, 未见明显的团聚现象。图 1(c)和图 1(d)显示, Surlyn 含量的增加并没有改变 LDPE/Surlyn 共混物的微观结构, 但却使 Surlyn 粒子周围的相界面变得明显, 且在断面中观察到了较多的粗大粒子[图 1(e)]。这可能是由于 LDPE 与 Surlyn 在本质上是不相容体系, 随着 Surlyn 添加量的提高, 其在 LDPE 基体中的分散变得困难, 在熔融共混过程中分散的 Surlyn 粒子会因相互碰

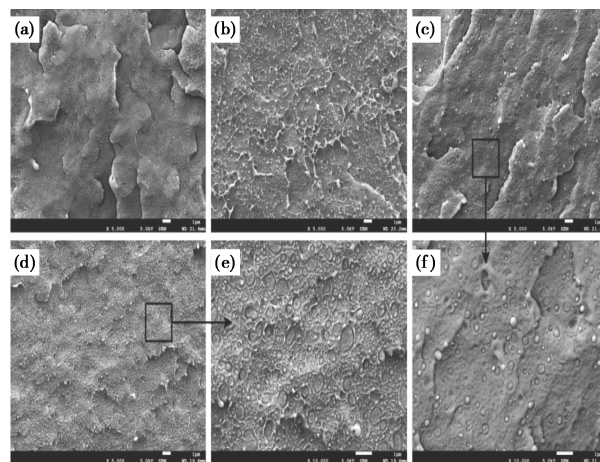


图 1 部分改性后的 LDPE 共混体系的微观结构图
[(a) LDPE/HDPE(90/10) $\times 5000$; (b) LDPE/Surlyn(95/5) $\times 5000$;
(c) LDPE/Surlyn(90/10) $\times 5000$; (d) LDPE/Surlyn(80/20) $\times 5000$;
(e) LDPE/Surlyn(80/20) $\times 10000$; (f) LDPE/Surlyn(90/10) $\times 10000$]

撞机率变大而聚集成大粒子。

2.2 力学性能测试

图2展示了改性后的LDPE共混物的抗拉强度、弹性模量以及断裂伸长率随Surlyn或HDPE含量的变化趋势。由图可见,随着Surlyn或HDPE的含量增加,LDPE共混物的抗拉强度和弹性模量逐渐上升,但断裂伸长率却呈现截然不同的变化趋势。从图1(a)和图1(b)明显可见,HDPE对LDPE的强度和模量的提升幅度要远远高于Surlyn。当HDPE的添加量增加到25%时,LDPE/HDPE共混体系的抗拉强度和弹性模量分别为14.64MPa和204.67MPa,较纯LDPE分别提升了21.9%和97.1%;而同质量分数的Surlyn仅能使共混体系的抗拉强度和弹性模量分别提升4.2%和28.9%。对两相共混体系而言,其力学性能变化与两相材料本身的力学性能及界面相容性密切相关。在本试验中,由于HDPE的强度和刚度都要明显高于Surlyn(如表1所示),因此HDPE的加入必然会导致共混体系具有更高的强度和刚度,且两者之间良好的界面相容性也对获得较高力学性能具有促进作用。另外,图1(c)显示,共混体系的断裂伸长率随着Surlyn含量的增加而逐渐增大;但在HDPE加入量增加时(>15%),共混体系的断裂伸长率却显著下降。这主要是由于Surlyn具有较大的断裂伸长率,

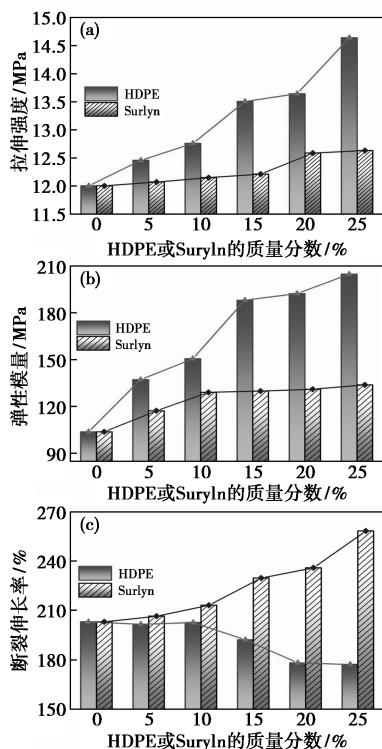


图2 改性后LDPE共混物体系力学性能
[(a)拉伸强度;(b)弹性模量;(c)断裂伸长率]

其在LDPE基体中的存在有利于改善共混体系的断裂伸长率。以上分析显示,HDPE有利于提高LDPE的强度和刚度,而Surlyn能显著改善其断裂韧性。考虑到导爆管在实际使用过程中,若弹性模量过高会导致其弹性过大,不利于管线布置,而韧性过低又会导致拉伸断裂而失效。因此,在后续的研究中,将考虑进一步进行两者的优化配比,利用Surlyn与HDPE的协同效应来改善LDPE共混物的综合性能。

2.3 DSC测试

图3为各原料及改性后LDPE共混物体系DSC谱图。从图3(a)可以看出,LDPE和HDPE只有一个熔融峰,分别为113.7℃和133.6℃。而LDPE/HDPE(90/10)共混体系则出现了两个熔融峰,分别位于115.2℃和127.1℃处。相对于纯树脂,共混体系的熔融峰相互靠近,表明两者呈现部分相容的现象。尽管Surlyn在92.3℃出现了熔融峰(位于46.4℃的吸热峰反映了Surlyn中多重离子或离子簇的解离过程^[11]),但在LDPE/Surlyn(90/10)共混体系中仅表现出了单一的熔融峰(113.3℃),这可能是由于Surlyn的含量较少且熔融峰较弱,在共混体系中被LDPE的熔融峰掩盖所致。图3(b)中的LDPE/HDPE(90/10)共混物的结晶峰的变化趋势与其熔融峰相一致,同样佐证了两者的部分相容。而LDPE/Surlyn(90/10)共混物的结晶温度与纯LDPE几乎一致,显示Surlyn对LDPE的结晶过程几乎没有影响,这可能与Surlyn在冷却过程中并没有出现结晶峰有关(56.1℃处的放热峰为凝固点)。这一点与吴唯等^[8]提出的Surlyn能促进聚对苯二

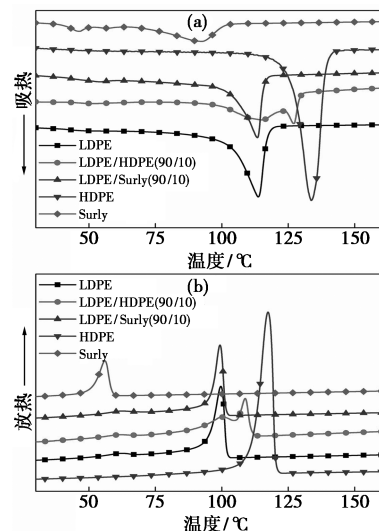


图3 原料及改性后LDPE共混物体系DSC测试谱图
[(a)升温;(b)降温]

甲酸乙二醇酯/聚萘二甲酸乙二醇酯共混物结晶的结论不同。

2.4 TGA 分析

图 4 为 LDPE、HDPE、Surlyn 以及 LDPE 共混物的 TGA 和 DTG 曲线。由图可见, LDPE 的热分解过程为一阶失重, 其起始分解温度(5%失重, T_0)为 428.9℃, 最大分解温度[图 4(b)中的峰值温度, T_p]为 470.3℃。Surlyn 的引入没有改变 LDPE 的热分解行为, LDPE/Surlyn(90/10)共混物仍呈一阶失重形式, 但其 T_0 (418.8℃)和 T_p (467.3℃)较 LDPE 分别向低温区偏移了 10.1℃和 3.0℃, 这主要归因于 Surlyn 的 T_0 和 T_p 均要低于 LDPE 的缘故。相较而言, HDPE 对共混物热分解的影响却有所不同。虽然 LDPE/HDPE(90/10)共混物的 T_0 (411.8℃)要低于 LDPE, 但其 TGA 曲线在高温区发生了右移, T_p 值(472.2℃)要高于 LDPE, 这主要归结于 HDPE 主链分子的热分解温度(482.1℃)要明显高于 LDPE 的缘故。另外, 在 DTG 曲线的 484.6℃左右还观察到一个肩峰, 对应于 LDPE/HDPE(90/10)共混物中 HDPE 相的热分解, 显然 HDPE 的引入使共混体系的热分解过程呈现二阶失重模式, 提高了材料的热稳定性。

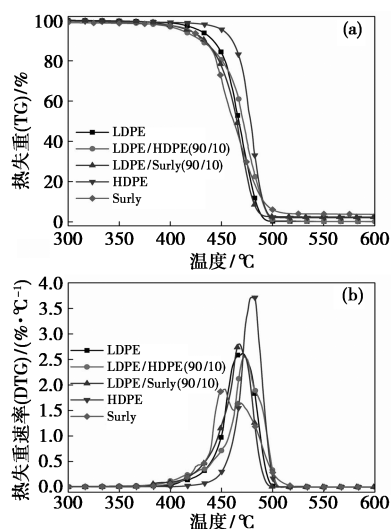


图 4 原料以及 LDPE 共混物的 TGA(a)和 DTG(b)曲线

3 结论

(1) Surlyn 呈细小粒子在 LDPE 基体中均匀分散, 呈现典型的“海-岛”两相结构, 其粒径随含量上升而增大; 而 HDPE 与 LDPE 相容性较好, 没有明显的相界面。

(2) Surlyn 的引入能够全面地改善 LDPE 共混

物的力学性能, 但 HDPE 仅能提高 LDPE/HDPE 共混物的抗拉强度和弹性模量, 却使断裂伸长率降低。相较而言, HDPE 对 LDPE 强度和模量的提升幅度要远高于 Surlyn。

(3) DSC 测试佐证了 LDPE/HDPE 的部分相容, 而 Surlyn 的存在对 LDPE 相的熔融和结晶过程影响甚微。

(4) Surlyn 的引入没有改变 LDPE 相的热分解过程, LDPE/Surlyn 共混物仍呈一阶失重形式, 但使其起始分解温度和最大分解温度均降低; HDPE 的存在使 LDPE/HDPE 共混物呈现二阶失重模式, 提高了材料在高温区的热稳定性。

参考文献

- [1] Karami S, Ahmadi Z, Nazockdast H, et al. Thermally stable low-density polyethylene/polyhydroxybutyrate pairs: synergy between organomodified nanoclay and LDPE-g-MAH [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(9): 45922.
- [2] Liu Q, Feng R, Hua J, et al. A novel superhydrophobic surface based on low-density polyethylene/ethylene-propylene-diene terpolymer thermoplastic vulcanizate [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(1): 302-309.
- [3] Rahmaoui F E Z, Mederic P, Hocine N A, et al. Contribution of the organo-montmorillonite/graphene pair to the rheological and mechanical properties of polyethylene matrix based nanocomposites [J]. Applied Clay Science, 2017, 150: 244-251.
- [4] Trongsatitkul T, Chaiwong S. In situ fibre-reinforced composite films of poly(lactic acid)/low-density polyethylene blends: effects of composition on morphology, transport and mechanical properties [J]. Polymer International, 2017, 66(11): 1456-1462.
- [5] Yamak H B, Altan M, Altindal A. Electrical, morphological, thermal and mechanical properties of low density polyethylene/zinc oxide nanocomposites prepared by melt mixing method [J]. Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 2016, 10(11-12): 925-934.
- [6] 刘佑习, 张有勇. 离聚物 Surlyn 对 PBT 结构与性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(2): 55-58.
- [7] 刘佑习, 黄永青, 赵春花. 离聚物 Surlyn 对 PET/PA-6 共混物的相容性及形态结构的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(5): 134-137.
- [8] 吴唯, 吴仁, 陈玉洁, 等. 离聚物 Surlyn 对聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚萘二甲酸乙二醇酯共混物结晶性能和力学性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(1): 48-52.
- [9] 张静漪, 丁永红, 俞强, 等. 离聚物 Surlyn 对 PET/PA66 共混物性能的影响 [J]. 中国塑料, 2011, 25(11): 22-26.
- [10] 吴唯, 李宁, 张禄冲, 等. 离聚物对热塑性聚酯酯基吸水膨胀弹性体吸水性能和力学性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(4): 68-74.
- [11] 姜润喜, 梁伯润, 戴承渠, 等. PET/离聚物共混体系的相容性及形态结构 [J]. 中国纺织大学学报, 1995, 21(3): 46-56.

收稿日期: 2018-01-27