



反应性接枝共聚物增容 PET/mLLDPE 合金的 制备及其结构与性能研究

夏东波^{1a}, 赵永欢², 朱文祥², 姚玉元^{1b}

(1. 浙江理工大学, a. 材料科学与工程学院; b. 纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018;

2. 浙江海利得新材料股份有限公司, 浙江嘉兴 314000)

摘要: 为解决聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)之间的相容性问题并提升 PET/mLLDPE 合金的综合性能, 分别以聚烯烃弹性体接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(POE-g-GMA)和弹性体氢化丁烯苯乙烯嵌段共聚物接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(SEBS-g-GMA)为相容剂, 通过熔融共混法制备了 PET/mLLDPE 合金; 使用简支梁冲击试验机和电子万能试验机测试 PET/mLLDPE 合金的抗冲击强度及拉伸性能, 并采用扫描电子显微镜、自动电位滴定仪、差示扫描量热仪、旋转流变仪等表征了 PET/mLLDPE 合金增容前后的微观结构、PET 端羧基含量、热性能及动态流变性能的变化。结果表明: PET/mLLDPE/POE-g-GMA 合金抗冲击性能较优, PET/mLLDPE/SEBS-g-GMA 合金拉伸强度较优, POE-g-GMA 和 SEBS-g-GMA 均能改善 PET/mLLDPE 合金相容性, POE-g-GMA 对分散相 mLLDPE 的尺寸细化能力强于 SEBS-g-GMA; 增容后 PET/mLLDPE 合金的储能模量、损耗模量与复数黏度均增加, 其中 POE-g-GMA 和 SEBS-g-GMA 对 PET/mLLDPE 熔体黏性的贡献更为显著。该结果可为制备 PET/mLLDPE 塑胶地板提供理论参考。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 茂金属线性低密度聚乙烯; 反应性相容剂; 合金; 熔融共混; 流变性能

中图分类号: TQ327.9

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2025) 07-0451-10

引用格式: 夏东波, 赵永欢, 朱文祥, 等. 反应性接枝共聚物增容 PET/mLLDPE 合金的制备及其结构与性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2025, 53(4): 451-460.

Reference Format: XIA Dongbo, ZHAO Yonghuan, ZHU Wenxiang, et al. Preparation of PET/mLLDPE alloys compatibilized with reactive grafted copolymer and studies of their structure and properties[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(4): 451-460.

Preparation of PET/mLLDPE alloys compatibilized with reactive grafted copolymer and studies of their structure and properties

XIA Dongbo^{1a}, ZHAO Yonghuan², ZHU Wenxiang², YAO Yuyuan^{1b}

(1a. College of Materials Science & Engineering; 1b. National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Halead New Material Co., Ltd., Jiaxing 314000, China)

Abstract: To address the compatibility issues between polyethylene terephthalate (PET) and metallocene linear low-density polyethylene (mLLDPE) and to enhance the overall performance of PET/mLLDPE alloys, PET/mLLDPE alloys were prepared by melt blending with polyolefin elastomer-grafted methacrylic acid glycidyl ester (POE-g-GMA) and elastomeric hydrogenated styrene-butadiene block copolymer-grafted methacrylic acid glycidyl ester (SEBS-g-GMA) as compatilizers. The impact strength and tensile properties of the PET/mLLDPE alloys were tested using a simply supported beam impact testing machine and an electronic universal testing machine. The changes in microstructure, carboxyl content at the PET end, thermal properties, and dynamic rheological properties of the PET/mLLDPE

收稿日期: 2024-09-14 网络出版日期: 2024-12-04

基金项目: 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目(2022C01197, 2023C01203)

作者简介: 夏东波(1997—), 男, 安徽滁州人, 硕士研究生, 主要从事聚合物改性加工方面的研究。

通信作者: 姚玉元, E-mail: yyy0571@126.com

alloys before and after compatibilization were characterized using scanning electron microscopy, automatic potentiometric titration, differential scanning calorimetry, and rotational rheometry. The results showed that the PET/mLLDPE/POE-g-GMA alloys exhibited superior impact resistance, while the PET/mLLDPE/SEBS-g-GMA alloys showed better tensile strength. Both POE-g-GMA and SEBS-g-GMA could improve the compatibility of the PET/mLLDPE alloys, with the former being more effective in refining the size of the dispersed phase mLLDPE. After compatibilization, the storage modulus, loss modulus, and complex viscosity of the PET/mLLDPE alloys all increased, with POE-g-GMA and SEBS-g-GMA contributing significantly to the melt viscosity of the PET/mLLDPE system. These findings provide theoretical reference for the preparation of PET/mLLDPE plastic flooring.

Key words: PET; mLLDPE; reactive compatibilizer; alloy; melt blending; rheological properties

0 引言

目前,塑胶地板行业主要以聚氯乙烯(PVC)板材为主,但PVC地板环保性较差,燃烧时会释放有毒物质,如氯化氢(HCl)等,对人体健康和环境造成危害^[1]。聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)普遍应用于化学纤维和食品包装瓶等领域,具有热稳定性好、机械强度高和可回收利用等优点^[2],用PET代替PVC生产塑胶地板可以满足可持续发展的要求。然而,PET的苯环和酯基结构导致其抗冲击性能和耐水解性较差,限制了其在板材领域的应用^[3]。因此,PET的性能需要改善,以拓宽其应用领域,从而助力塑胶地板行业绿色转型。

聚乙烯(PE)材料具有良好的耐寒性、耐溶剂性和疏水性,用PE对PET进行共混改性,可以制备出综合性能较好的PET/PE复合材料。然而,PET和PE极性不同且溶解度参数相差较大,两者在热力学上不相容^[4]。目前,国内外研究者主要采用反应性相容剂的方法来提高其相容性,并探索相容剂对PET/PE共混材料力学性能、热性能及流变行为的影响。Wang等^[5]以聚乙烯接枝马来酸酐(PE-g-MAH)作为增容剂,通过熔融共混的方法制备再生PET纤维增强高密度聚乙烯(HDPE)复合材料,添加质量分数为20%的再生PET纤维,复合材料的拉伸、弯曲和冲击性能显著提高;Pan等^[6]发现,聚烯烃弹性体接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(POE-g-GMA)和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS-g-GMA)可以通过原位反应增容PET/HDPE共混物,与SBS-g-GMA相比,添加质量分数为15%的POE-g-GMA增容,共混物的力学性能最佳;Yousfi等^[7]通过熔融共混挤出制备了PET/PE共混物(质量比为80:20),并添加纳米黏土进行了增容,发现分散相PE的尺寸和共混物的延展性取决于改性黏土表面活性剂的热稳定性,且在磷有机改

性蒙脱石存在下,共混物的机械性能和增容效率最好。茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)作为新型PE材料,具有分子量分布较窄、抗冲击性能好、撕裂强度高和耐穿刺等优点^[8-9]。许静等^[10]以线型低密度聚乙烯接枝马来酸酐(LLDPE-g-MAH)、丙烯酸酯复合接枝苯乙烯-丁二烯弹性体为相容剂,制备了rPET/mLLDPE共混物。研究表明,相容剂的加入增强了rPET与mLLDPE的相容性,并且rPET/mLLDPE共混物的韧性相比纯rPET有了明显改善。

尽管反应性相容剂在改善相容性方面取得了一定的进展,但PET与mLLDPE的相容性和综合性仍需进一步提升。本文以POE-g-GMA和弹性体氢化丁烯苯乙烯嵌段共聚物接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(SEBS-g-GMA)为相容剂,通过熔融共混法制备了PET/mLLDPE合金;在此基础上,讨论了相容剂种类与添加量对PET/mLLDPE合金的力学性能、相容性、结晶性能及热性能的影响,并分析了加工温度条件下PET/mLLDPE合金的动态流变行为,为制备PET/mLLDPE塑胶地板提供理论参考。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

主要材料:PET瓶级切片(牌号BG802,特性黏度为0.83 dL/g)购于中国石化仪征化纤有限责任公司;mLLDPE(牌号1018 MA,190℃、2.16 kg条件下熔融指数为1 g/10 min)购于埃克森美孚公司;POE-g-GMA(牌号W5A,GMA单体接枝率为1%~1.5%,190℃、2.16 kg条件下熔融指数为3 g/10 min)购于科艾斯化学有限公司;SEBS-g-GMA(牌号AG01,GMA单体接枝率为1%~1.5%,230℃、5 kg条件下熔融指数为25 g/10 min)购于无锡镓远新材料有限公司。

主要仪器:PolyLab QC 型转矩流变仪(德国 HAAKE 公司)、QLB-25T 型平板硫化机(山东德瑞克分析仪器有限公司)、INSTRON5965 型电子万能试验机(美国 INSTRON 公司)、IT406 型简支梁冲击试验机(美国 TINIUS OLSEN 公司)、EVOMA10 型扫描电子显微镜(德国 ZEISS 公司)、AT-1 型自动电位滴定仪(上海禾工科学有限公司)、STA2500 型差示扫描量热仪(DSC 德国 NETZSCH 公司)、KYOWAGLAS-XAH-12 型 X 射线衍射仪(WXRD 日本/株式会社理学公司)和 DHR-2 型旋转流变仪(美国 TA 仪器公司)。

1.2 样品制备

将 PET 在 120 ℃ 下干燥 8 h, mLLDPE 在 80 ℃ 下干燥 4 h, POE-g-GMA 和 SEBS-g-GMA 在 60 ℃ 下干燥 4 h; 随后, 按表 1 中的质量配比, 使用转矩流变仪在 260 ℃、50 r/min 下共混 5 min, 制得 PET/mLLDPE 合金; 最后, 将该合金放入定制模具中, 通过平板硫化机在 260 ℃、10 MPa 压力下保压 5 min, 制成标准样条。

表 1 PET/mLLDPE 合金各组分质量配比 %				
样品编号	PET	mLLDPE	POE-g-GMA	SEBS-g-GMA
P0	80.0	20.0	0	0
P1	77.6	19.4	3	0
P2	75.2	18.8	6	0
P3	72.8	18.2	9	0
S1	77.6	19.4	0	3
S2	75.2	18.8	0	6
S3	72.8	18.2	0	9

1.3 测试与表征

1.3.1 力学性能测试

采用简支梁冲击试验机进行抗冲击测试。根据标准《塑料 简支梁冲击性能的测定 第 1 部分:非仪器化冲击实验》(GB/T 1843.1—2008), 制备 80 mm×10 mm×4 mm 的缺口冲击样条, 缺口角度为 45°、深度为 2 mm, 每组测试取 5 个样条的平均值。

采用电子万能试验机进行拉伸测试。根据标准《塑料 拉伸性能的测定 第 2 部分:模塑与挤塑塑料的实验条件》(GB/T 1040.2—2022), 通过自制模具制作尺寸为 170 mm×10 mm×4 mm 标准哑铃状样条。测试条件设定为跨距 150 mm、标距 50 mm、拉伸速度 50 mm/min, 每组测试取 5 个样条的平均值。

1.3.2 微观形貌观察

对冲击断裂后的样品断面进行真空喷金处理,

使用扫描电子显微镜观察其形貌。利用 Nano Measurer 软件测量分散相粒径, 每个样品统计 200~300 个粒子。

1.3.3 端羧基含量的测定

称取 1 g 样品, 放入烧杯中, 加入 50 mL 体积比为 2:3 的苯酚-三氯甲烷混合溶剂, 保持在 138 ℃ 直至样品完全溶解; 溶解后, 冷却至室温, 并加入 4~5 滴溴酚蓝作指示剂, 然后用浓度为 0.05 mol/L 的 KOH-乙醇溶液, 通过自动电位滴定仪进行滴定, 直到溶液颜色变蓝, 此时为滴定终点, 并记录消耗的滴定液体积。

PET/mLLDPE 合金中 PET 基体的端羧基含量计算如式(1)所示:

$$X=\frac{(V-V_0)\times c}{m}$$

(1)

其中: X 为样品端羧基含量, mol/t; V 为样品溶液消耗的 KOH-乙醇溶液量, L; V_0 为空白溶液消耗的 KOH-乙醇溶液量, L; c 为 KOH-乙醇溶液的浓度, mol/L; m 为样品的质量, t。

1.3.4 DSC 测试

采用差示扫描量热仪进行测试。首先进行一次升温, 以消除热历史; 随后记录降温曲线和第二次升温曲线。称取 5~8 mg 的样品, 在氮气氛围下, 设置升降温速率均为 10 ℃/min, 先从室温加热至 280 ℃ 并保温 5 min, 再降至室温并保温 3 min, 最后再次加热至 280 ℃。

PET/mLLDPE 合金中 PET 基体与分散相 mLLDPE 的结晶度计算如式(2)所示:

$$X_c/\%=\frac{\Delta H_m}{\omega\times\Delta H_m^0}\times100$$

(2)

其中: X_c 表示 PET 与 mLLDPE 的结晶度, %; ΔH_m 表示 PET 与 mLLDPE 的熔融焓值, J/g; ΔH_m^0 表示 PET 与 mLLDPE 完全结晶的熔融焓值, 分别为 140 J/g 与 293 J/g; ω 表示 PET 与 mLLDPE 的质量分数, %。

1.3.5 WXRD 测试

采用广角 X 射线衍射仪对 PET/mLLDPE 晶体结构进行检测。使用 Cu 靶作为光源, X 射线波长为 0.01541 nm, 扫描角度设定为 10°~30°。

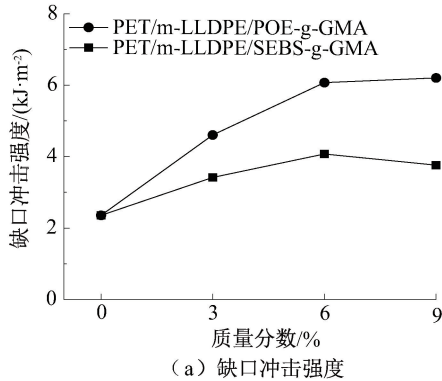
1.3.6 动态流变性能测试

使用旋转流变仪测试 PET/mLLDPE 合金的动态流变性能。制备直径 25 mm、厚度 2 mm 的圆片, 设置温度为 260 ℃, 扫描频率范围为 0.0628~628.0000 rad/s, 应变为 1%。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

图 1 为 PET/mLLDPE 合金的力学性能与相容剂质量分数的关系曲线,由图 1(a)可知,PET/mLLDPE/POE-g-GMA 合金的缺口冲击强度较优。样品 P0 的缺口冲击强度仅为 2.4 kJ/m^2 ,表现出明显的脆性。当相容剂质量分数为 6% 时,样品 P2 和 S2 的缺口冲击强度分别提升至 6.1 kJ/m^2 和 4.1 kJ/m^2 ,较样品 P0 分别增加了 154.2% 和 70.8%。这主要归因于 POE-g-GMA 和 SEBS-g-GMA 的添加降低了 PET 与 mLLDPE 之间的界面张力,增强了两相之间的结合,从而提高了合金的抗冲击性能^[11]。然而,继续增加相容剂添加量时,样品 P3 的缺口冲击强度保持不变,而样品 S3 则有所下降,这主要由于过量的相容剂会聚集形成第二分散相^[12],减少了相容剂与基体材料的相互作用,从而降低了 PET/mLLDPE 合金



的抗冲击性能。此外,由于 POE-g-GMA 与 mLLDPE 相容性更好^[13],因此 PET/mLLDPE/POE-g-GMA 合金的缺口冲击强度始终高于 PET/mLLDPE/SEBS-g-GMA 合金;图 1(b)显示:PET/mLLDPE/SEBS-g-GMA 合金的拉伸强度较优。随着相容剂的添加,PET/mLLDPE 合金的拉伸强度先增大后减小,其中样品 P0 的拉伸强度为 25.9 MPa,而样品 P2 与 S1 的拉伸强度分别达到 33.2 MPa 和 40.6 MPa。这是因为相容剂增强了 PET 与 mLLDPE 之间的界面结合力,从而提升了合金的拉伸强度^[14]。然而,POE 与 SEBS 作为热塑性弹性体^[15],过量添加会导致拉伸强度下降^[16];随着相容剂用量的增加,PET/mLLDPE 合金的断裂伸长率逐渐上升,样品 P0 的断裂伸长率仅为 3.3%,而样品 P3 和 S3 的断裂伸长率分别达到 46.4% 和 21.8%,较样品 P0 显著提升,这表明 POE-g-GMA 与 SEBS-g-GMA 能够有效增强 PET/mLLDPE 合金的韧性。

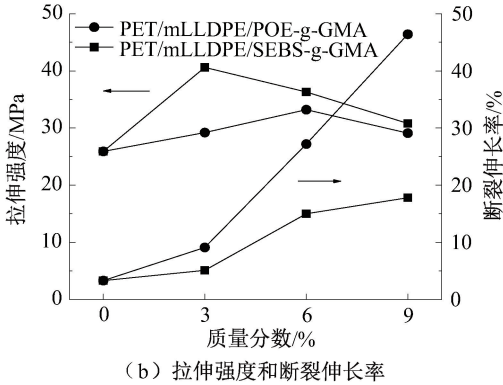


图 1 PET/mLLDPE 合金的力学性能与相容剂质量分数的关系曲线

2.2 微观形貌分析

图 2 为增容前后的 PET/mLLDPE 合金冲击断裂后的微观形貌图像。图 2(a)—(g) 显示:PET/mLLDPE 合金形成了以 mLLDPE 为分散相、PET 为连续相的“海-岛”结构形态^[17];在样品 P0 中,mLLDPE 以较大且分散不均的颗粒球状存在于 PET 基体中,相界面明显分离,表明 PET 与 mLLDPE 之间的相容性较差,界面结合力弱^[18];随着相容剂的添加,样品 P1 与 S1 中 mLLDPE 尺寸明显减小,表明 POE-g-GMA 与 SEBS-g-GMA 能够改善 PET 与 mLLDPE 的相容性,主要是通过与 PET 发生反应形成了接枝共聚物(PET-g-POE-g-GMA、PET-g-SEBS-g-GMA),降低了两相的表面张力。进一步增加相容剂的用量后,样品 P3 和 S2 中 mLLDPE 出现了拉伸变形,表明 mLLDPE 与相

容剂的相容性增强,mLLDPE 在冲击过程中吸收了能量,从而提高了 PET/mLLDPE 合金的韧性,但拉伸强度降低,这与力学性能测试结果一致。而在样品 S3 中,由于 SEBS-g-GMA 黏度较低、流动性差^[19],过量聚集抑制了 mLLDPE 在 PET 基体中的有效分散。

图 3 为分散相 mLLDPE 的平均粒径与相容剂质量分数的关系曲线。结果表明:PET/mLLDPE/POE-g-GMA 合金的分散相粒径普遍小于 PET/mLLDPE/SEBS-g-GMA 合金,说明 POE-g-GMA 对 mLLDPE 的分散效果优于 SEBS-g-GMA;在样品 P0 中,mLLDPE 平均粒径为 $4.0 \mu\text{m}$ 。当相容剂质量分数为 3% 时,样品 P1 和 S1 中的 mLLDPE 平均粒径显著降低至 $2.2 \mu\text{m}$ 和 $2.6 \mu\text{m}$ 。进一步增加相容剂至 6% 时,样品 P2 和 S2 中的 mLLDPE

平均粒径分别减小至 $1.9\ \mu\text{m}$ 和 $2.3\ \mu\text{m}$, 较样品 P0 分别减少了 52.5% 和 42.5%。然而, 继续增加相容剂的量后, mLLDPE 粒径减小幅度不再显

著, 这是因为相容剂用量存在临界点, 过量使用会导致聚集, 从而降低 mLLDPE 进一步分散效果。

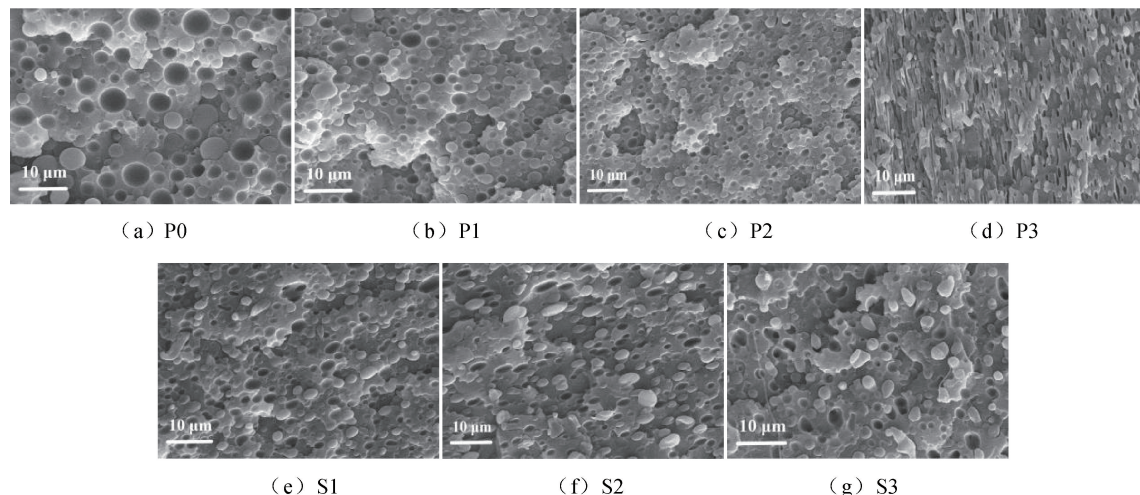


图 2 PET/mLLDPE/相容剂合金冲击断裂面的微观形貌图像

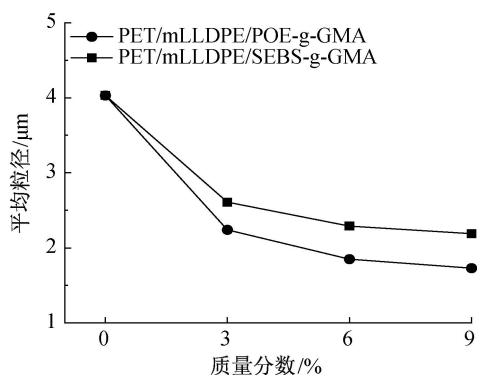


图 3 分散相 mLLDPE 的平均粒径与相容剂质量分数的关系曲线

2.3 端羧基含量分析

图 4 为 PET/mLLDPE 合金中 PET 相的端羧基含量与相容剂质量分数的关系曲线, 图 4 显示: 样品 P0 的 PET 端羧基含量为 $39.2\ \text{mol/t}$, 添加相容剂后, 样品 P1 和 S1 中 PET 端羧基含量分别降至 $26.8\ \text{mol/t}$ 和 $28.0\ \text{mol/t}$, 下降幅度分别为 31.6% 和 28.6%, 这是由于 POE-g-GMA 和 SEBS-g-GMA 与 PET 端羧基发生了反应^[20]。进一步增加相容剂的用量, 样品 P2 与 P3 的 PET 端羧基含量下降至 $25.4\ \text{mol/t}$ 和 $23.0\ \text{mol/t}$, 而样品 S2 和 S3 的含量为 $26.9\ \text{mol/t}$ 和 $26.0\ \text{mol/t}$, 变化幅度较小, 这主要是因为 POE-g-GMA 与 SEBS-g-GMA 与 PET 端羧基反应已趋于平衡^[21]。

2.4 DSC 分析

图 5 是 PET/mLLDPE 合金增容前后的 DSC 曲线, 表 2 和表 3 列出了其热性能参数。

图 5(a) — (b) 显示: 随着 POE-g-GMA 和 SEBS-g-GMA 添加量的增加, PET 相的结晶峰向低温方向移动, 显示出 PET 的结晶能力受到抑制。由表 2 可知: 样品 P0 的 PET 结晶温度 T_c 为 $205.8\ ^\circ\text{C}$, 而样品 P3 降至 $193.4\ ^\circ\text{C}$, 降低幅度为 $12.4\ ^\circ\text{C}$ 。同时, 结晶焓 ΔH_c 从 $39.3\ \text{J/g}$ 降至 $27.8\ \text{J/g}$, 结晶度 X_c 也显著降低, 最低仅为 26.3%。原因在于 POE-g-GMA 与 PET 发生反应形成了接枝共聚物, 限制了 PET 分子链的运动, 从而抑制其结晶能力^[22]。在 PET/mLLDPE/SEBS-g-GMA 合金中, 样品 S3 的 PET 相 T_c 为 $202.4\ ^\circ\text{C}$, ΔH_c 和 X_c 分别为 $32.6\ \text{J/g}$ 和 27.9%。与样品 P3 相比, PET/mLLDPE/SEBS-g-GMA 合金中 PET 的 ΔH_c 和 X_c 的降低幅度较小, 表明 POE-g-GMA 对 PET 相结晶能力的抑制作用强于 SEBS-g-GMA; 作为半结晶聚合物的 mLLDPE, 其结晶峰在 PET/mLLDPE 合金中也向低温方向移动。表 3 显示: 添加 POE-g-GMA 和 SEBS-g-GMA, 分散相 mLLDPE 的 T_c 和 X_c 也有所下降, 原因在于相容剂的 PE 链结构与 mLLDPE 相似, 而其他聚合物链段的存在阻碍了 mLLDPE 的结晶能力。此外, S3 样品中 mLLDPE 的 T_c 与 X_c 降低幅度小于 P3 样品, 说明 SEBS-g-GMA 对 PET 相结晶能力的抑制作用强于 POE-g-GMA, 从而表明 POE-g-GMA 与 mLLDPE 的相容性优于 SEBS-g-GMA。

图 5(c) — (d) 显示: 增容前后的 PET/mLLDPE

合金中,PET 相均存在熔融双峰,这主要是由于分子链的缠结和反应性增容生成的共聚物阻碍了 PET 链的运动,导致其结晶不完全^[23]。较于 PET/mLLDPE/SEBS-g-GMA 合金,随着 POE-g-GMA 添加量的增加,PET 相的熔融双峰趋向融合,表明经 POE-g-GMA 增容的 PET/mLLDPE 合金更具均一性^[24];此外,POE-g-GMA 对 mLLDPE 的熔融温度影响不大,而 SEBS-g-GMA 的添加则略微降低了 mLLDPE 的熔融温度,显示出 SEBS-g-GMA 对 mLLDPE 结晶能力的抑制作用强于 POE-g-GMA。

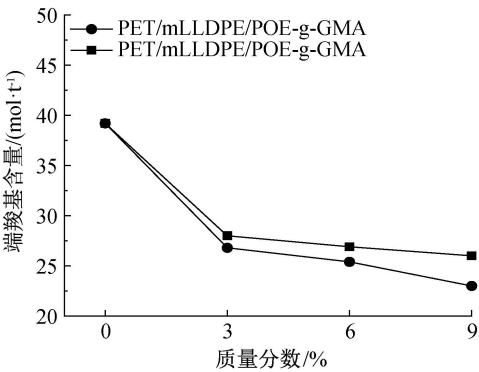


图 4 共混物中 PET 相的端羧基含量与相容剂质量分数的关系曲线

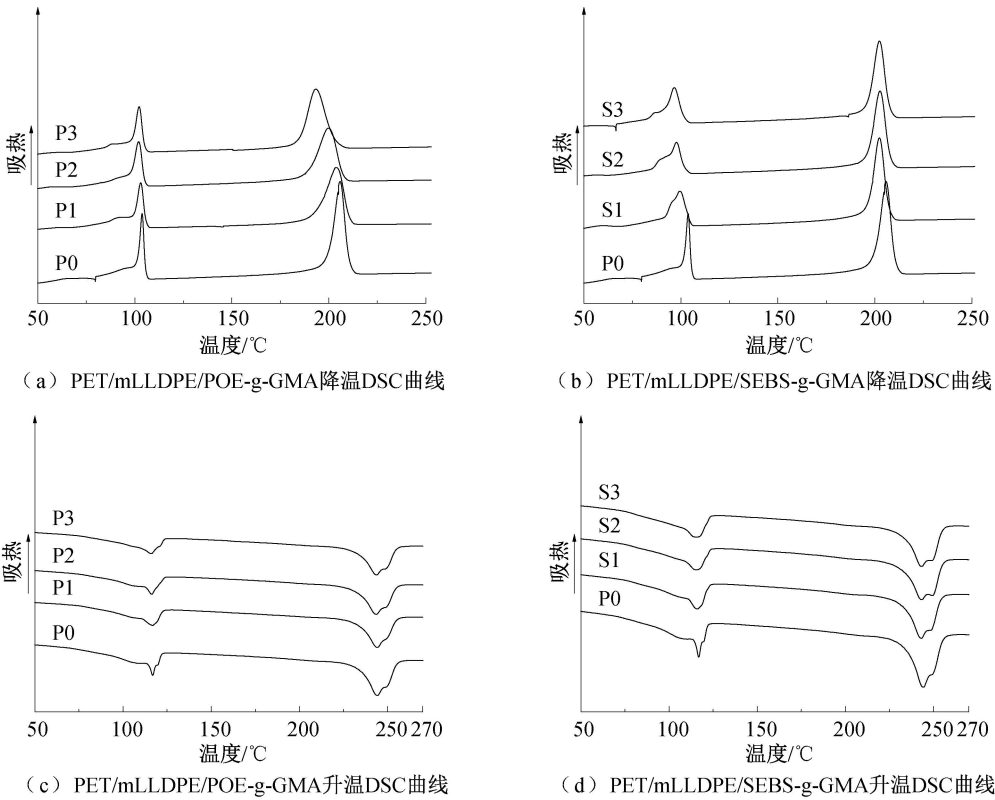


图 5 PET/mLLDPE 合金增容前后的 DSC 曲线

表 2 PET/mLLDPE 合金中 PET 热性能参数表

样品编号	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{m1}/^\circ\text{C}$	$T_{m2}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
P0	205.8	39.3	244.1	249.7	42.3	37.8
P1	203.8	34.0	244.1	249.5	35.3	31.5
P2	198.2	31.6	243.6	249.4	30.4	27.1
P3	193.4	27.8	243.7	249.2	29.5	26.3
S1	202.4	35.0	243.0	248.7	36.6	32.7
S2	202.7	33.0	243.4	249.7	35.3	31.5
S3	202.4	32.6	243.3	249.5	31.3	27.9

2.5 非等温结晶动力学分析

为了进一步研究共混物中 PET 相的结晶过程,使用 Avrami 方程^[25]描述 PET/mLLDPE 合金中

PET 相的非等温结晶动力学,由图 5(a)—(b) 的 DSC 降温曲线拟合可以得到任意时刻温度 T 与相对结晶度 X_T 的关系,如式(3)所示:

表 3 PET/mLLDPE 合金中 mLLDPE 热性能参数表

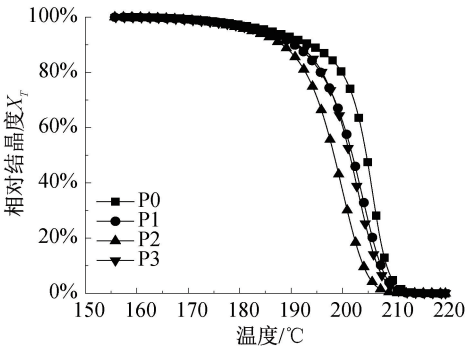
样品编号	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
P0	103.8	39.3	116.8	24.0	40.1
P1	101.3	34.0	116.6	20.7	35.3
P2	101.7	31.6	116.2	21.4	36.5
P3	102.1	27.8	116.0	21.4	36.5
S1	99.5	18.7	115.8	21.0	36.2
S2	97.8	17.6	114.9	20.4	35.2
S3	96.5	20.7	115.1	21.3	36.7

$$X_T = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT} \quad (3)$$

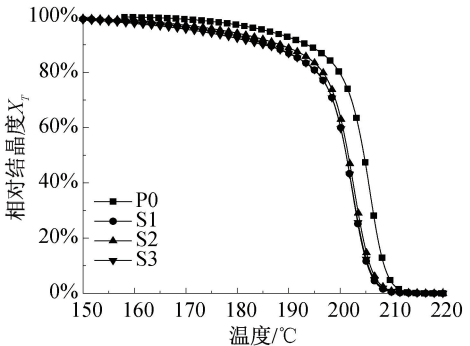
其中: T_0 表示 PET 结晶开始温度, $^\circ\text{C}$; T 表示 PET 任意时刻的结晶温度, $^\circ\text{C}$; T_∞ 表示 PET 结晶终止温度, $^\circ\text{C}$; dH_c 表示 PET 在无穷小温度范围 dT 内释放的结晶焓, J/g 。

图 6 是增容前后的 PET/mLLDPE 合金中 PET 相的相对结晶度 X_T 与温度 T 的关系曲线。从图 6(a)中可以看出:随着 POE-g-GMA 添加量增加,PET 相的结晶开始温度和最大 X_T 峰值对应的结晶结束温度均有所降低,这表明,接枝共聚物抑制了 PET 分子链的运动能力,从而降低 PET 相的结晶能力。特别是,当 POE-g-GMA 添加质量分数为 6%时,PET 相的结晶能力下显著下降。随着 POE-g-GMA 添加量进一步增加,PET 相的结

晶开始温度和最大 X_T 峰值对应的结晶结束温度均有所上升,这可能是由于过量的 POE-g-GMA 与 mLLDPE 相容性较强,导致其与 PET 相的反应程度降低^[26]。从图 6(b)可以观察到,当添加质量分数为 3% 的 SEBS-gGMA 时, PET/mLLDPE/SEBSg-GMA 合金中的 PET 相的结晶开始温度与和最大 X_T 峰值对应的结晶结束温度均减小,这与前述现象相似。然而,随着 SEBS-g-GMA 添加量的继续增加,其对 PET 相的结晶开始温度和与最大 X_T 峰值对应的结晶结束温度的影响不再显著,这可能是由于过量的 SEBS-g-GMA 发生了聚集。综上所述,PET/mLLDPE/POE-g-GMA 合金中 PET 相的结晶过程受到的抑制程度明显高于 PET/mLLDPE/SEBS-g-GMA 合金。这表明,POE-g-GMA 在提高 PET/mLLDPE 合金的相容性和调节结晶行为方面的效果优于 SEBS-g-GMA。



(a) PET/mLLDPE/POE-g-GMA 合金



(b) PET/mLLDPE/SEBS-g-GMA 合金

图 6 增容前后的 PET/mLLDPE 合金中 PET 相的相对结晶度与温度的关系曲线

2.6 WXR D 分析

图 7 为 PET/mLLDPE 合金增容前后的 WXR D 曲线。从图 7 中可以看出:在 16.4°、17.7°、21.5°、22.7°和 26.1°衍射角处,出现的衍射峰分别对应于 PET 的[011]、[010]、[111]、[110]和[100]晶面^[27]。添加 POE-g-GMA 和 SEBS-g-GMA 后,WXR D 曲线未出现新的衍射峰,且原有衍射峰的位置没有明显变化,表明相容剂的加入未改变 PET 相

的晶体结构^[28];然而,增容后的 PET/mLLDPE 合金中 PET 相的衍射峰强度略有降低,这可能是由于相容剂与 PET 反应生成了大分子接枝共聚物,进而抑制了 PET 分子链的运动能力,这与 DSC 分析结果相一致。

2.7 动态流变性能分析

图 8(a)—(d)显示了在 260 °C 条件下,PET/mLLDPE 合金增容前后的储能模量 G' 和损耗模量

G'' 随角频率 ω 变化的流变行为曲线。与未增容 PET/mLLDPE 合金相比,添加 POE-g-GMA 和 SEBS-g-GMA 后,共混物的 G' 和 G'' 均有所提高,且随着相容剂添加量的增加,这一趋势愈加明显。 G' 反映了聚合物的弹性特性,而 G'' 则代表其黏性特性^[29]。结合微观形貌的分析结果:发现加入相容剂后,细化了分散相的尺寸,增强了两相界面的结合力,从而导致 G' 与 G'' 的增加。此外,共混体系在低频区的 G' 出现“第二平台”^[30],这表明颗粒具有高取向结构,并且新生成的长支链结构延缓了分子链的弛豫时间。

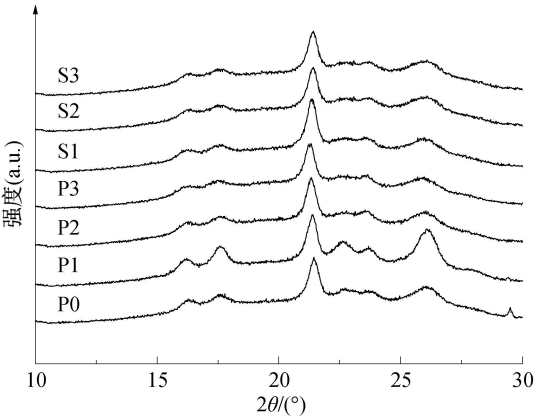
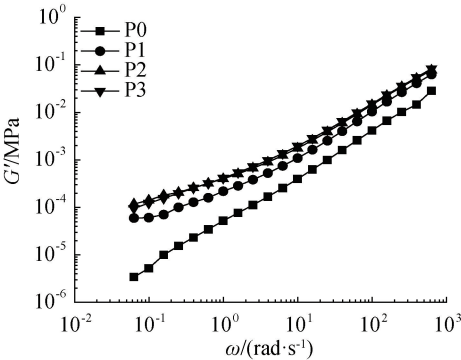


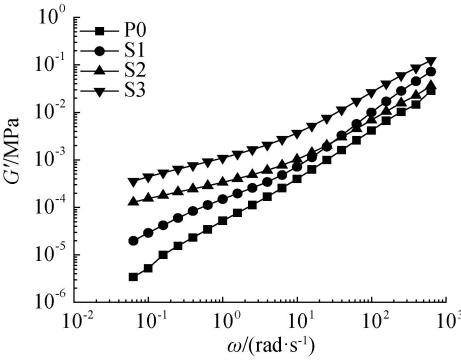
图 7 PET/mLLDPE 合金增容前后的 WAXRD 曲线

图 8(e)—(f) 显示了 PET/mLLDPE 合金增容前后的复数黏度 η^* 随 ω 变化的流变行为曲线。从图中可以看出:PET/mLLDPE 合金的 η^* 随 ω 的增加逐渐降低,表现出明显的剪切变稀现象,这是典型的非牛顿流体特征^[31];随着相容剂添加量的增加,剪切变稀行为更加显著,表明共混物熔体的非牛顿性增强;添加不同质量分数的 POE-g-GMA 和 SEBS-g-GMA 增容后,PET/mLLDPE 合金的 η^* 均有所提高,尤其在低频区最为明显。这是因为 POE-g-GMA 和 SEBS-g-GMA 与 PET 中的端羧基反应生成了接枝共聚物,导致分子链之间的缠结作用随相容剂用量的增加而增强。

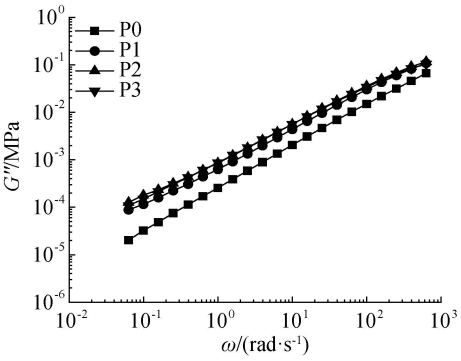
图 8(g)—(h) 为 PET/mLLDPE 合金增容前后的 Han 曲线(即 $\lg G' - \lg G''$ 曲线),从图中可以看出:在高频区,随着相容剂添加量的增加,PET/mLLDPE 合金的 Han 曲线斜率保持基本不变。而在低频区,增容体系的 Han 曲线斜率逐渐减小,表明相容剂对 PET/mLLDPE 熔体黏性的贡献强于弹性^[32],这有利于材料的挤出成型;相较于 PET/mLLDPE/SEBS-g-GMA 合金,PET/mLLDPE/POE-g-GMA 合金的 Han 曲线斜率更小,显示出对熔体黏性的贡献更强,证明了 POE-g-GMA 在提高 PET/mLLDPE 合金韧性方面的效果优于 SEBS-g-GMA。



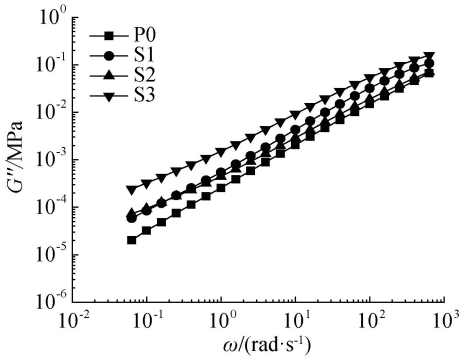
(a) PET/mLLDPE/POE-g-GMA 储能模量



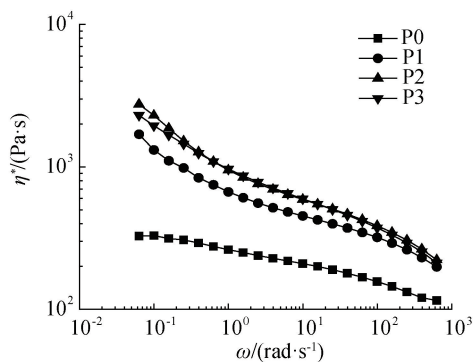
(b) PET/mLLDPE/SEBS-g-GMA 储能模量



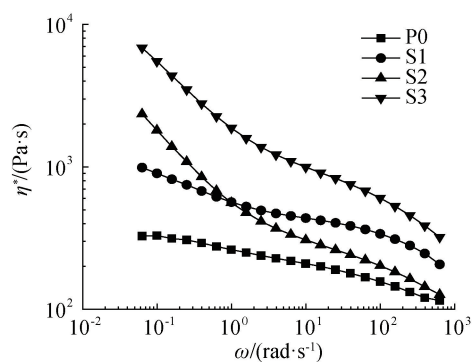
(c) PET/mLLDPE/POE-g-GMA 损耗模量



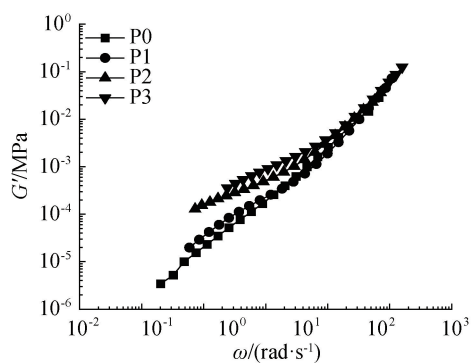
(d) PET/mLLDPE/SEBS-g-GMA 损耗模量



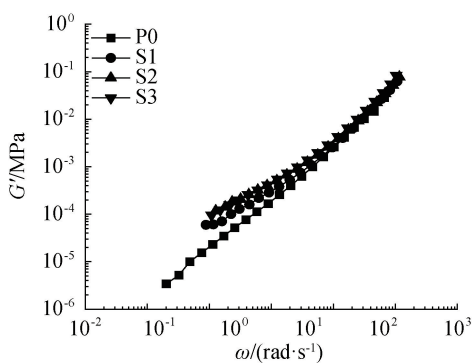
(e) PET/mLLDPE/POE-g-GMA复数黏度



(f) PET/mLLDPE/SEBS-g-GMA复数黏度



(g) PET/mLLDPE/POE-g-GMA的Han曲线



(h) PET/mLLDPE/SEBS-g-GMA的Han曲线

图 8 PET/mLLDPE 合金增容前后的动态流变曲线

3 结 论

本文通过添加反应性相容剂 POE-g-GMA 和 SEBS-g-GMA 增容制备了 PET/mLLDPE 合金,并研究质量比对该合金的力学性能、相容性、结晶性能及热性能的影响,同时考察了在 260 ℃ 加工温度下 PET/mLLDPE 合金的动态流变行为,主要结论如下:

a) POE-g-GMA 和 SEBS-g-GMA 均能有效增容 PET/mLLDPE 合金。添加质量分数 6% 的 POE-g-GMA 和 SEBS-g-GMA 后,分散相 mLLDPE 尺寸分别减小 52.5% 和 42.5%,分散效果显著改善。增容后,PET 相中的端羧基显著降低,表明 POE-g-GMA 和 SEBS-g-GMA 与 PET 发生了反应。

b) 添加相容剂显著提高了 PET/mLLDPE 合金的韧性。当添加 6% 质量分数的相容剂时,PET/mLLDPE/POE-g-GMA、PET/mLLDPE/SEBS-g-GMA 的缺口冲击强度分别为 6.1 kJ/m² 和 4.1 kJ/m²,较未增容合金提升了 154.2% 和 70.8%,当相容剂质量分数增加到 9% 时,断裂伸长率均达到最大值,分别为 46.4% 和 21.8%。

c) POE-g-GMA 和 SEBS-g-GMA 的添加未改变 PET 相的晶型,但抑制了 PET 相的结晶,随着相容剂添加量的增加,PET/mLLDPE 合金的储能模

量、损耗模量及复数黏度均有所上升,Han 曲线显示,POE-g-GMA 对 PET/mLLDPE 熔体黏性的影响更为显著。

参考文献:

- [1] Dai B B, Huo R L, Wang K, et al. Study on bending creep performance of GFRP-reinforced PVC-based wood-plastic composite panels[J]. *Polymers*, 2022, 14(22): 4789.
- [2] 许江菱. 2021—2022 年世界塑料工业进展(Ⅱ): 工程塑料和特种工程塑料[J]. *塑料工业*, 2023, 51(4): 13-24.
- [3] 瞿陈涛, 廖秋慧, 唐宇泽, 等. PET 材料改性及加工应用[J]. *轻工机械*, 2024, 42(1): 80-84.
- [4] Pon Kumar R, Wadgaonkar K, Mehta L, et al. Enhancement of mechanical and barrier properties of LLDPE composite film via PET fiber incorporation for agricultural application [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30(5): 1251-1258.
- [5] Wang Z G, Xi W H, Zhou J B, et al. Preparation and properties of recycled PET fibers filled polyethylene composites [J]. *Materials Science Forum*, 2016, 848(7): 89-93.
- [6] Pan Y, Wu G F, Ma H F, et al. Improved compatibility of PET/HDPE blend by using GMA grafted thermoplastic elastomer[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2020, 59(17): 1887-1898.
- [7] Yousfi M, Soulestin J, Vergnes B, et al. Morphology and mechanical properties of PET/PE blends compatibilized by nanoclays: Effect of thermal stability of nanofiller organic modifier

[J.]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(5): 2766-2778.

[8] 刘爱民, 李连鹏, 于航, 等. 国内茂金属聚乙烯发展概况[J]. 弹性体, 2023, 33(4):86-90.

[9] Cui W, Zhang G X, Yang S, et al. High wear resistance of metallocene polyethylene with long-chain branch for artificial joints[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 31(1): 3629-3641.

[10] 许静, 张华集, 张雯, 等. 相容剂对 rPET/mLLDPE 共混物性能的影响[J]. 塑料科技, 2010, 38(10):91-95.

[11] Tahmasebi F, Jafari S H, Farnia S M F. SbB-g-GMA copolymer as a dual functional reactive compatibilizer and impact modifier for potential recycling of PET and PS via melt blending approach [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2023, 31(7): 3106-3119.

[12] Jiang G J, Wu H, Guo S Y. A study on compatibility and properties of POE/PS/SEBS ternary blends[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2007, 46(3): 533-545.

[13] Song W J, Guo K, Li Z Z, et al. Enhancing mechanical properties of high-density polyethylene/polydopamine-modified basalt fiber composites via synergistic compatibilizers [J]. Polymer Composites, 2022, 43(2): 1136-1146.

[14] Merijs Meri R, Jablonskis I, Zicans J, et al. Deformational properties of irradiated composite materials based on PET and PE[J]. Mechanics of Composite Materials, 2004, 40(3): 247-252.

[15] 谭志勇, 刘世纯, 崔秀丽, 等. 环氧官能化弹性体增韧 PET 的研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(7):22-26.

[16] 潘洋. PET/HDPE 增容共混物的制备及表征[D]. 长春:长春工业大学, 2020: 20-50.

[17] 贾鹏飞, 程书文, 薛峰, 等. 相容剂对 LLDPE/PET 共混材料性能的影响[J]. 塑料, 2017, 46(3):39-42,46.

[18] 白晓康. 改性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)挤出加工特性研究 [D]. 北京:北京化工大学, 2023: 48-80.

[19] 梁正晨, 李贝贝, 王选伦. HDPE/PA6/UHMWPE 复合材料的制备与性能研究[J]. 橡塑技术与装备, 2023, 49(5):9-14.

[20] 郭银涛, 王勇军, 吕汪洋. 单体和低聚物的含量对聚酰胺 6 切片性能的影响[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(2):174-179.

[21] Jiang W, Li Q Y, Wu C F. Toughening modification on self-reinforced composite of the rPET fibers/rPETG[J]. Polymer Bulletin, 2024, 81(7): 5909-5924.

[22] Becker O, Simon G P, Rieckmann T, et al. Phase separation, physical properties and melt rheology of a range of variously transesterified amorphous poly (ethylene terephthalate)-poly (ethylene naphthalate) blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(7): 1556-1567.

[23] Liu Y. A further study on the crystallization and melting behavior of liquid crystalline copolyesters based on modified Poly[(p-hydroxybenzoic acid)-co-(ethylene terephthalate)][J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2001, 202(11): 2300-2305.

[24] Kaizu K, Alexandridis P. Effect of surfactant phase behavior on emulsification[J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2016, 466(10):138-149.

[25] Gaonkar A, Murudkar V, Deshpande V D. Isothermal crystallization, melting behavior and mechanical properties of polyethylene terephthalate (PET) and reorganized PET (RPET) [J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2023, 62(3): 1-24.

[26] Sheikh Nezhad Moghadam A, Rafizadeh M, Afshar Taromi F. Non-isothermal crystallization kinetics of polyethylene terephthalate: A study based on Tobin, Hay and Nakamura models[J]. Iranian Polymer Journal, 2023, 32(2): 125-137.

[27] Mosavi-Mirkolaei S T, Najafi S K, Tajvidi M. Physical and mechanical properties of wood-plastic composites made with microfibrillar blends of LDPE, HDPE and PET[J]. Fibers and Polymers, 2019, 20(10): 2156-2165.

[28] 徐延勤, 林妍妍, 孙杨, 等. X 射线衍射技术在聚酯研究中的应用[J]. 聚酯工业, 2021, 34(6):32-35.

[29] 林新土, 陈庆华, 钱庆荣, 等. POE-g-MAH 对 r-PET/PP 共混体系相形态及流变行为的影响[J]. 中国塑料, 2013, 27(12):34-40.

[30] Zhu N G, Shen C, Zeng X B, et al. Enhancing the foaming properties of polypropylene/basalt fiber composites by altering their rheological and crystallization behavior via polyethylene-octene blending modification[J]. Polymer Composites, 2023, 44(11): 7631-7642.

[31] 徐涛, 王勇军, 林启松, 等. 聚丁二酸丁二醇酯熔融缩聚增黏特性 [J]. 化工进展, 2024, 43(10): 5663-5670.

[32] 朱丽莎, 王梓冲, 吴亮, 等. 二步共混法制备 PBAT/PGA 材料及其性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(8):30-38.

(责任编辑:张会巍)