

多元复合改性剂对废旧高密度聚乙烯性能的影响

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.02.007

周雷勇¹ 曾繁展¹
谭玉明¹ 陈宪宏²

1. 湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007
2. 湖南工业大学
冶金与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要: 通过共混挤出的方法制备了多元复合改性剂(MCM),并将其用于改性废旧高密度聚乙烯(WHDPE),分析了MCM添加量对WHDPE复合体系性能的影响。研究表明:随着MCM添加量的增加,复合体系的冲击强度明显增大,拉伸和弯曲强度却逐渐减小,当 $\omega_{\text{MCM}} > 10\%$ 后,复合体系的冲击强度提升的幅度及拉伸、弯曲强度下降的幅度均有所减小;随着MCM添加量的增加,复合体系的熔融指数总体呈减小趋势,但对其熔融、结晶行为以及热稳定性能没有造成明显的影响;随着MCM添加量的增加,复合体系的冲击断面出现了明显的韧性断裂特征,但当 $\omega_{\text{MCM}} > 10\%$ 后,断面出现团聚现象且韧性断裂特征逐渐消失。

关键词: 多元复合改性剂; 废旧高密度聚乙烯; 复合体系

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2018)02-0043-08

0 引言

塑料制品在人们的生产、生活中扮演了重要的角色,消耗量与日俱增^[1],但因其使用寿命较短,导致废旧塑料大量堆积^[2]。随着汽车工业的飞速发展,每年产生的废旧轮胎数量约为1 500万吨^[3]。由于废旧塑料和轮胎在自然条件下均不易分解,从而对环境造成了严重污染^[4-6]。因此,寻求既能解决由废旧橡塑引起的环境污染问题,又能将其变废为宝的方法,是摆在科研人员面前的一项重要使命。

近年来,废旧聚乙烯的改性研究越来越引起学者重视。王勋林^[7]对废旧聚乙烯膜进行共混改性,并在复合体系中添加聚丙烯接枝马来酸酐作为增容剂,研究表明,随着聚丙烯接枝马来酸酐添加量的增加,废旧聚乙烯/木粉复合体系的拉伸和冲击强度逐

渐增大。A. Collet等^[8]选用顺丁烯二酸酐作为增容剂,共混制备了废旧聚乙烯/香蕉杆纤维复合材料,研究表明,在增容剂的作用下,添加适量香蕉杆纤维可以有效缩短废旧聚乙烯的降解时间,但复合体系的强度也会有所下降。M. M. Hassan等^[9]利用滑石粉及gamma irradiation的协同作用制备了废旧聚乙烯/废橡胶/滑石粉复合材料,研究表明,在适量滑石粉以及适度gamma irradiation的协同作用下,复合体系的拉伸强度有所提升,但其断裂伸长率却随着滑石粉含量的增加而逐渐降低。

本研究以废旧塑料中占比高的聚乙烯^[10]为研究对象,针对其综合性能不足的问题,采用废旧轮胎胶粉(ground tire rubber, GTR),热塑性弹性体POE(polyolefin elastomer)及SBS(styrene-butadiene-styrene),线性低密度聚乙烯(linear low density polyethylene,

收稿日期: 2018-01-13

基金项目: 湖南省高校创新平台开放基金资助项目(16K025), 湖南省研究生创新基金资助项目(CX2017B681)

作者简介: 周雷勇(1992-),男,江苏连云港人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为高分子材料成型加工及功能化, E-mail: 68611079@qq.com

通信作者: 陈宪宏(1966-),男,湖南汨罗人,湖南工业大学教授,博士,博士生导师,主要从事高分子合成与改性及复合材料方面的教学与研究, E-mail: xianhongchen@hnu.edu.cn

LLDPE)及聚酰胺6(polyamide 6, PA6)作为改性组分, 氯化聚乙烯(chlorinated polyethylene, CPE)为增容剂, 采用双螺杆挤出机制备多元复合改性剂(multivariate composite modifier, MCM), 并且将其用于废旧高密度聚乙烯(waste high density polyethylene, WHDPE)的改性, 力求在提高其综合性能的同时, 达到变废为宝的目的; 通过分析MCM添加量对改性WHDPE复合体系力学性能、热性能、结晶行为及冲击断面形貌的影响, 以期为橡塑行业“绿色发展”提供新途径。

1 实验部分

1.1 实验原料

LLDPE, DFDA7042型, 中石油天然气股份有限公司。

GTR, 80目, 邢台凯峰橡塑制品有限公司。

POE, Engage 8150型, 美国Dow化学工业公司。

SBS, YH-792型, 中国石化集团巴陵石油化工有限公司。

PA6, XC030型, 株洲时代新材料科技股份有限公司。

WHDPE, 汨罗市东兴塑业有限公司。

CPE, Q/HKH型, 杭州科利化工股份有限公司。

白油, 赛帕汉牌26#, 苏州赛帕汉特种油品有限公司。

1.2 实验设备及仪器

双螺杆挤出机, CTE35型, 科倍隆科亚(南京)机械有限公司。

塑料注射成型机, HTF90W1型, 宁波海天集团股份有限公司。

微机控制电子万能试验机, CMT4104型, 深圳市新三思材料检测有限公司。

塑料摆锤式冲击试验机, 501B-4型, 深圳万测试验设备有限公司。

熔融指数仪, XNR-400型, 承德大华试验机有限公司。

差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC), Q20, 美国TA仪器公司。

热重分析仪(thermogravimetric analyzer, TG), STA-449C型, 德国NETZSCH公司。

扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM), JSM-6700F型, 日本电子株式会社。

1.3 MCM的制备

首先将LLDPE、PA6、GTR、POE、SBS、CPE恒温干燥7h后, 备用; 按照MCM的制备配方(见表1), 称取一定质量的LLDPE、PA6粒料, 依次添加到高速混合机中混合; 将白油(总质量的2%)以喷雾形式喷到开启的高速混合机中, 混合2min; 再加入GTR, 混合2min; 然后依次加入POE、SBS、CPE, 一起混合2min后, 备用; 最后, 将混合均匀的物料转移至双螺杆挤出机中, 在195~220℃下挤出、造粒, 即制得MCM。

表1 MCM的制备配方

Table 1 The preparation formula of MCM

原料	LLDPE	PA6	GTR	POE	SBS	CPE
质量/g	34	15	15	18	18	5

1.4 WHDPE复合体系样条的制备

将MCM、WHDPE恒温干燥7h后, 备用; 分别称取一定质量的MCM、WHDPE添加到高速混合机中, 混合5min; 再将混合均匀的物料转移至双螺杆挤出机中, 在185~215℃下挤出、造粒, 制备了MCM质量分数分别为0%、5%、10%、15%、20%、30%的WHDPE复合体系的粒料; 最后, 将各组复合体系粒料烘干后分别加入到注塑机中, 在185~195℃下注塑成测试样条。

1.5 测试与表征

冲击强度(缺口)按照GB/T 1843—2008《塑料悬臂梁冲击强度的测定》中的方法进行测定, 摆锤能量为11J。

拉伸强度按照GB/T 1040.5—2008《塑料拉伸性能的测定 第5部分: 单向纤维增强复合材料的试验条件》中的方法进行测定, 拉伸速率为20mm/min。

弯曲强度按照GB/T 9341—2008《塑料弯曲性能的测定》中的方法进行测定, 速率为2mm/min。

熔融指数按照GB/T 3682—2000《热塑性塑料熔体质量流动速率和熔体体积流动速率的测定》中的方法进行测定, 负荷质量为5kg, 温度为200℃, 测试时间间隔为30s。

DSC测试是在N₂氛围下, 先以10℃/min的速率, 从25℃升温到260℃, 恒温1min以消除热历史, 然后以10℃/min的速率降温至0℃, 记录曲线。

WHDPE复合体系的结晶度(X_c)可以通过式(1)^[11-12]计算得到。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_c \omega} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: ΔH_m 为 WHDPE 复合体系的熔融热焓, J/g;

ΔH_c 为 PE 完全结晶试样的熔融热焓, 293 J/g;

ω 为 WHDPE 复合体系中 PE 的质量分数, %。

TG 测试是在 N_2 氛围下, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率, 从 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 升温到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 。测试样品为粒料, 质量为 $7\sim 10\text{ mg}$ 。

SEM 测试前, 首先对样品断面进行干燥, 然后进行喷金处理。测试电压为 15 kV 。

2 结果与讨论

2.1 MCM 添加量对复合体系力学性能的影响

2.1.1 冲击强度 (缺口)

图 1 是 MCM 添加量对 WHDPE 复合体系冲击强度的影响曲线。

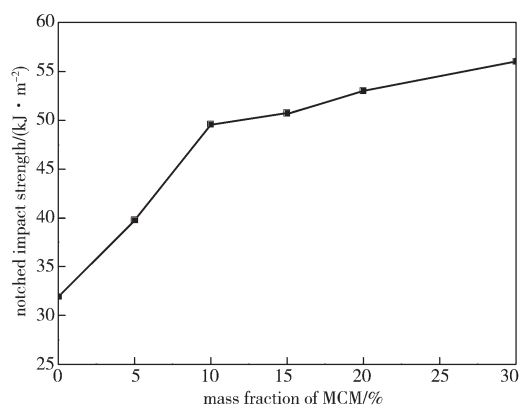


图 1 MCM 添加量对 WHDPE 复合体系冲击强度的影响

Fig. 1 Influence of MCM addition on notched impact strength of WHDPE composite system

由图 1 可知, 复合体系的冲击强度随 MCM 添加量的增加而增大。这主要是因为 POE、SBS 及 GTR 在 MCM 中占有很高的比例, 使 MCM 具有优异的冲击性能^[13]。

在复合体系中, 当 MCM 的质量分数 $\omega_{\text{MCM}} \leq 10\%$ 时, 其冲击强度增大的幅度尤为明显; 相比纯 WHDPE, $\omega_{\text{MCM}}=10\%$ 时复合体系的冲击强度提高了约 55.0% 。这是因为 MCM 中的 POE、SBS 及 LLDPE 均与 WHDPE 有良好的相容性^[14], 同时 POE 与 SBS 的存在还可以改善 GTR 在复合体系中的分散性; 另一方面, 增容剂 CPE 的存在, 改善了 PA6 与基体间的黏结性, 从而避免了两相间出现明显的相分离现象^[15]; 此外, 由于 MCM 的添加量相对较少, 在基体中分散比较均匀, 当复合体系受到外力作用时, 会促使 MCM 与 WHDPE 之间产生大量的银纹

和剪切带, 从而消耗一定的能量^[13, 16]。当 $\omega_{\text{MCM}} > 10\%$ 时, 冲击强度增加的幅度明显变小, 这主要是因为随着 MCM 添加量的不断增大, 不仅导致 MCM 在基体中的分散性逐渐变差, 团聚现象愈发严重, 还致使 MCM 粒子间距逐渐变小, 粒子间基体带变薄, 对银纹和剪切带造成了不同程度的破坏^[13]; 此外, MCM 添加量的增大, 对各相界面之间的黏结造成了严重的弱化, 从而导致了冲击强度增大幅度的减小^[4]。

2.1.2 拉伸和弯曲强度

图 2 是 MCM 添加量对 WHDPE 复合体系拉伸和弯曲强度的影响曲线。

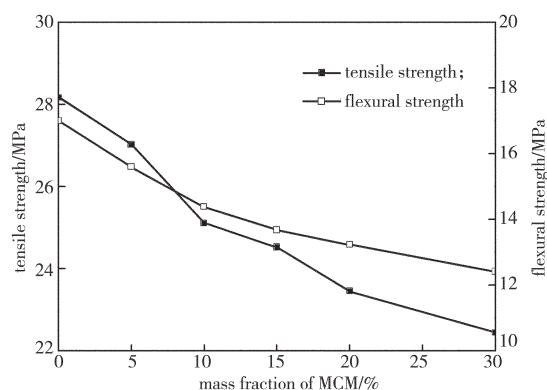


图 2 MCM 添加量对 WHDPE 复合体系拉伸和弯曲强度的影响

Fig. 2 Influence of MCM addition on tensile strength and flexural strength of WHDPE composite system

由图 2 可知, 随着 MCM 添加量的增大, 复合体系的拉伸和弯曲强度均有所下降。当 $\omega_{\text{MCM}} \leq 10\%$ 时, 其拉伸和弯曲强度下降幅度较大, 这是因为: 一是 MCM 本身拉伸和弯曲强度明显低于 WHDPE; 二是 MCM 中的 GTR 粒子、部分 PA6 与基体间的黏结性较差, 两相界面边缘会产生缺陷, 甚至出现孔洞, 当受到外力作用时, 这些孔洞会进一步变成较大的裂缝^[17-18]。当 $\omega_{\text{MCM}} > 10\%$ 时, 复合体系的拉伸和弯曲强度下降的幅度有所减小, 这主要是因为随着 MCM 添加量的不断增大, 复合体系中的 PA6 以及由 GTR 引入的炭黑含量均明显增加, 对复合体系强度的下降起到了良好的抑制作用^[17]。

2.2 MCM 添加量对复合体系熔融指数的影响

图 3 是 MCM 添加量对 WHDPE 复合体系熔融指数的影响曲线。由图 3 可知, 随着 MCM 添加量的增大, 复合体系的熔融指数总体呈减小趋势。当 $\omega_{\text{MCM}} \leq 5\%$ 时, 复合体系的熔融指数下降幅度最为明显, 相比于纯 WHDPE, $\omega_{\text{MCM}}=5\%$ 时复合体系的

熔融指数下降了约 24.4%。这主要是因为 MCM 中的 GTR 属于交联聚合物，在共混挤出过程中不熔融，从而导致复合体系黏度增大；其次，GTR 颗粒具有不规则的外观形状，在流动剪切力的作用下，易发生旋转，损耗流动能量，从而使复合体系的熔融指数减小^[19]。当 $5\% < \omega_{\text{MCM}} \leq 20\%$ 时，复合体系的熔融指数趋于稳定，这主要是因为体系中的弹性体 POE 和 SBS 具有柔顺的分子链及较大的相对分子质量，并且会以小聚集体的形式分散于基体中；当基体发生剪切流动时，复合体系中的弹性体易产生弹性形变，从而使体系的熔融指数增大，进而弥补了 GTR 带来的熔融指数损失。当 $\omega_{\text{MCM}} > 20\%$ 时，复合体系的熔融指数又呈现出了一定幅度的下降。这是因为随着复合体系中的 MCM 添加量的进一步增大，MCM 在基体中的分散性变差，团聚现象加重，从而使体系的表现黏黏增大^[20]；此外，随着体系中 PA6 含量的增加，测试温度为 200 °C 时，PA6 没有完全熔融，阻碍了熔体的流动，使体系的熔融指数进一步减小^[21]。

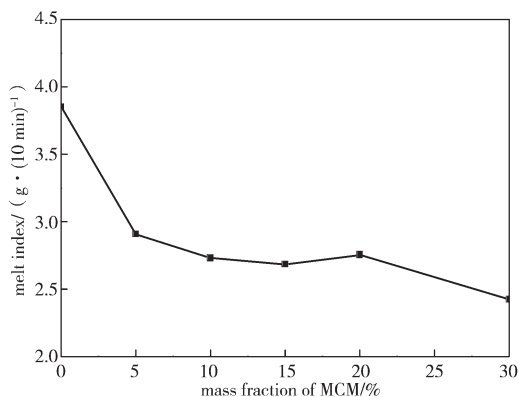


图3 MCM 添加量对 WHDPE 复合体系熔融指数的影响
Fig. 3 Influence of MCM addition on melting index of WHDPE composite system

2.3 DSC 分析

图 4 是各组 WHDPE 复合体系的熔融和结晶曲线图。由图 4a 可知，复合体系的熔融曲线在 128, 161 °C 左右出现了 2 个熔融峰，分别与 HDPE 和 PP 的熔融温度相对应，这表明 WHDPE 基体中含有 HDPE 和 PP；再从其峰面积分析可知，WHDPE 基体中主要成分是 HDPE。由图 4b 可知，复合体系在 118 °C 附近出现的结晶峰是 HDPE 的结晶峰，同时并没有观察到 PP 的结晶峰，这是因为复合体系中的 PP 含量较少，也可能是因为 PP 的结晶温度区间和 HDPE 的发生了重叠。

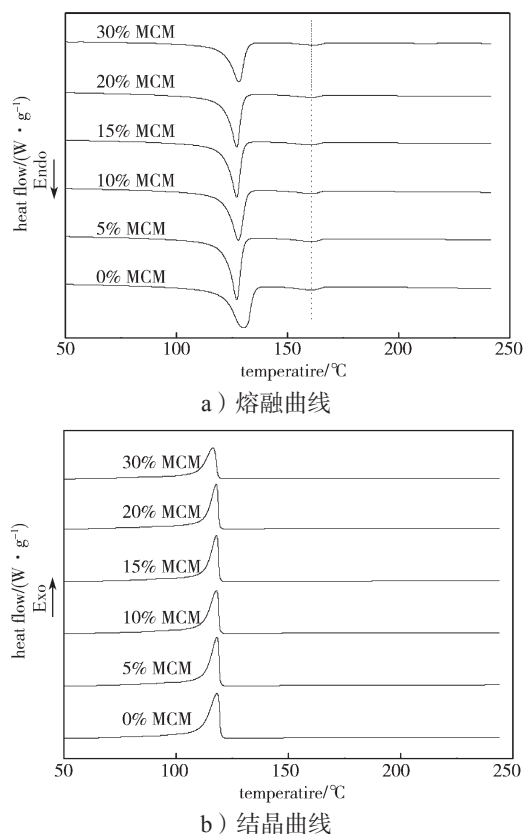


图 4 MCM 添加量对 WHDPE 复合体系熔融与结晶行为的影响

Fig. 4 Influence of MCM addition on melting and crystallization behavior of WHDPE composite system

表 2 是各组 WHDPE 复合体系组分在熔融和结晶过程中的热性能参数。由表 2 可以看出，随着 MCM 的添加，WHDPE 相的熔融温度均略有下降，这是因为 MCM 的添加对复合体系的结晶规整性造成了一定的破坏。此外，复合体系的结晶温度 T_c 变化不明显，这说明 MCM 的添加对复合体系的 T_c 影响较小。从复合体系的结晶度分析，随着 MCM 添加量的增加，结晶度呈先增大后减小的趋势。当 $\omega_{\text{MCM}} = 5\%$ 时，复合体系的结晶度略有提高，这主要是因为此时 MCM 的添加量较少，其在复合体系中分散较均匀，起到了异相成核的作用，促进了晶体的形成，从而导致复合体系的结晶度增大^[11]；当 $\omega_{\text{MCM}} > 5\%$ 时，复合体系的结晶度有小幅下降，这主要是因为随着 MCM 添加量的增加，MCM 在复合体系中的分散性变差，并且会以小聚集体的形式分散于基体中，体系中非晶态的 POE 含量也随之增加，其含有聚乙烯链结晶区及一定量的辛烯，会破坏复合体系中聚乙烯分子链的规整性，进而导致体系的结晶度有所下降^[22-23]。

表 2 WHDPE 复合体系组分的热性能参数

Table 2 Thermal analysis data of WHDPE composites components

$\omega_{\text{MCM}}/\%$	$T_{\text{m1}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{m2}}/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{m}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
0	130.5	161.4	118.2	111.9	38.2
5	127.1	161.8	118.2	112.5	39.7
10	127.9	161.6	118.0	99.3	36.3
15	127.1	161.3	118.0	96.4	36.5
20	127.1	161.7	117.9	93.1	36.6
30	128.1	162.7	116.3	85.4	36.3

注: T_{m1} 为 WHDPE 相的熔融温度; T_{m2} 为 PP 相的熔融温度; T_c 为复合体系的结晶温度。

2.4 TG 分析

图 5 和图 6 为各组 WHDPE 复合体系 TG 曲线及关键分解温度曲线。

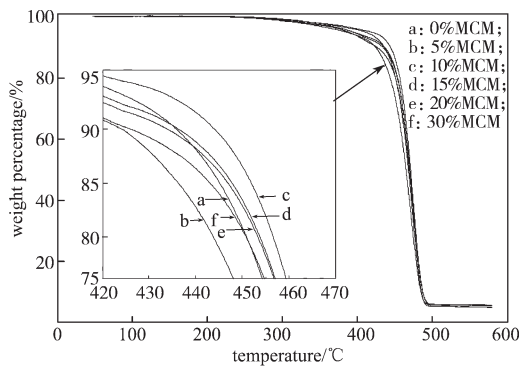


图 5 WHDPE 复合体系的 TG 曲线

Fig. 5 The TG curves of the WHDPE composite system

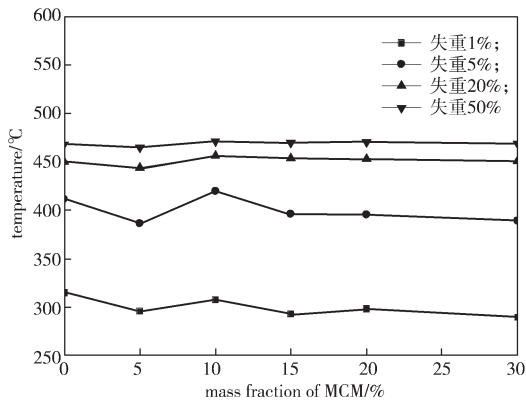


图 6 MCM 添加量对 WHDPE 复合体系 TG 关键分解温度的影响曲线

Fig. 6 The influence of MCM addition on key temperature of TG of WHDPE composite system

由图 5 可知, MCM 的添加并没有对复合体系的热稳定性能造成明显的影响。结合图 5~6 可以发现, 若将复合体系失重 1% 时的温度定为起始分解温度, 则各复合体系在 289.6 °C 之前均未出现明显的分解^[24]。

相比之下, 纯 WHDPE 和 $\omega_{\text{MCM}}=10\%$ 时复合体系的起始分解温度较高, 分别为 314.9, 307.4 °C; 失重 5% 及 20% 时, $\omega_{\text{MCM}}=10\%$ 时复合体系的分解温度最高, 分别为 419.9, 456.6 °C; 失重 50% 时, 各组复合体系的分解温度都较为接近, 大约为 470.0 °C。

综上所述, 添加 MCM 质量分数为 10% 时, 复合体系的热稳定性能最好。这主要是因为该复合体系中 MCM 的添加量相对较少, 其在复合体系中的分散性较好, 且各组分之间有着良好的协同效应, 所以该复合体系中各相间黏结较为紧密^[1]。

2.5 SEM 分析

图 7 为各组 WHDPE 复合体系冲击断面的 SEM 图片。

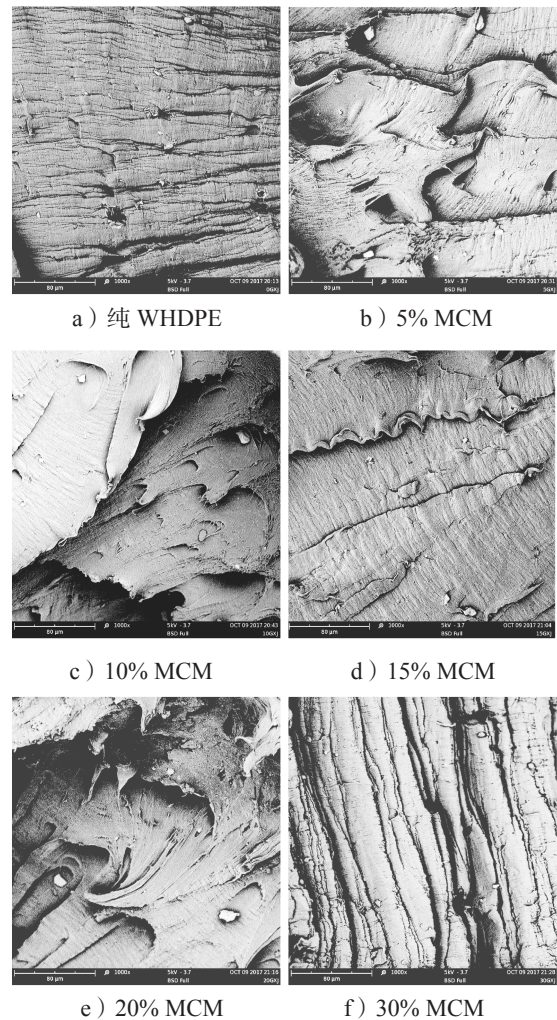


图 7 WHDPE 复合体系冲击断面形貌的 SEM 图片

Fig. 7 SEM photos of the WHDPE composite system

纯 WHDPE 的冲击断面整体比较平整、光滑, 基体间存在明显的间隙及部分颗粒状杂质 (见图

7a)。当添加 MCM 的质量分数为 5% 时, 复合体系冲击断面块状结构边缘出现了少量细纤维状结构, 且在受力的情况下, 复合体系冲击断面初步出现了迁移现象^[25](见图 7b)。当添加 MCM 的质量分数增加到 10% 时, 复合体系冲击断面连续块状结构边缘上的细纤维状结构明显增多, 且出现了明显的粗纤维状结构及薄片状结构; 此外, 复合体系冲击断面的迁移程度增加, 呈现出明显的韧性断裂特征^[26](见图 7c)。这主要是因为此时的 MCM 添加量较少, 在复合体系中分散性较好, 对复合体系起到显著的增韧作用, 力学上表现为复合体系的冲击强度得到显著提升。当添加 MCM 的质量分数增加到 15% 时, 复合体系冲击断面的细纤维状结构明显减少, 冲击断面趋于平整(见图 7d)。当添加 MCM 的质量分数增加到 20% 时, 复合体系冲击断面开始出现少量的 GTR 团聚现象(见图 7e)。当添加 MCM 的质量分数进一步增加到 30% 时, 复合体系冲击断面的韧性断裂特征变得模糊不清, 同时出现了少量的孔洞(见图 7f)。这是因为在复合体系中, 随着 MCM 添加量的增大, GTR 颗粒在基体中的分散性进一步变差, 其团聚现象明显增加, 力学上表现为复合体系的冲击强度提升幅度明显减小。

3 结论

本研究以 WHDPE 为研究对象, 针对其综合性能不足的问题, 采用 GTR、POE、SBS、LLDPE 及 PA6 作为改性组分, 以 CPE 为增容剂, 在双螺杆挤出机中制备多元复合改性剂 MCM, 将其用于改性 WHDPE, 并研究了 MCM 的添加量对 WHDPE 综合性能的影响, 得到如下结论。

1) 随着 MCM 添加量的增加, WHDPE 复合体系的冲击强度明显增大, 拉伸和弯曲强度却逐渐减小。当 $\omega_{\text{MCM}} > 10\%$ 时, 复合体系冲击强度提升的幅度与拉伸、弯曲强度下降的幅度均明显减小。

2) 随着 MCM 添加量的增加, 复合体系的熔融指数总体呈减小趋势。当 $\omega_{\text{MCM}} \leq 5\%$ 时, 复合体系的熔融指数下降幅度最为明显; 当 $5\% < \omega_{\text{MCM}} \leq 20\%$ 时, 其熔融指数趋于稳定; 当 $\omega_{\text{MCM}} > 20\%$ 时, 其熔融指数又呈现出了一定幅度的下降, 加工流动性能亦逐渐变差。

3) MCM 的添加对 WHDPE 复合体系的熔融、结晶行为及热稳定性能没有造成明显的影响。

4) 从复合体系冲击断面的 SEM 分析可知, 当 $\omega_{\text{MCM}} \leq 10\%$ 时, 随着 MCM 的添加, 复合体系的冲击断面出现了较为显著的韧性断裂特征; 当 $\omega_{\text{MCM}} > 10\%$ 后, 断面出现团聚现象且韧性断裂特征逐渐消失。

参考文献:

- [1] EL-NEMR K F, KHALIL A M. Gamma Irradiation of Treated Waste Rubber Powder and Its Composites with Waste Polyethylene[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2011, 17(1): 58-63.
- [2] HASSAN M M, ALY R O, HASANEN J A, et al. Influence of Talc Content on Some Properties of Gamma Irradiated Composites of Polyethylene and Recycled Rubber Wastes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(4): 2428-2435.
- [3] RAMARAD S, KHALID M, RATNAM C T, et al. Waste Tire Rubber in Polymer Blends: A Review on the Evolution, Properties and Future[J]. Progress in Materials Science, 2015, 72: 100-140.
- [4] SULCIS R, LOTTI L, COIAI S, et al. Novel HDPE/ Ground Tyre Rubber Composite Materials Obtained Through In-Situ Polymerization and Polymerization Filling Technique[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(10): 376-418.
- [5] KIM J C, RYU S H, CHANG Y W. Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Waste Rubber Powder/HDPE Composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77: 2595-2602.
- [6] BEKHTA P, LYUTYY P, HIZIROGLU S, et al. Properties of Composite Panels Made from Tetra-Pak and Polyethylene Waste Material[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2016, 24(2): 159-165.
- [7] 王勋林. 废旧聚乙烯膜回收料的改性应用[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2010, 31(6): 608-612. WANG Xunlin. Modification and Applications of Recycled Polyethylene from Recycling Waste Film[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2010, 31(6): 608-612.
- [8] COLLET A, FLACH M V, SILVA P A D, et al. Recycling of Post-Consumer HDPE Drug Packaging with Banana Pseudostem Fiber[J]. Macromolecular Symposia, 2016, 367(1): 119-125.
- [9] HASSAN M M, ALY R O, HASANEN J A, et al. Influence of Talc Content on Some Properties of Gamma Irradiated Composites of Polyethylene and Recycled

- Rubber Wastes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(4): 2428-2435.
- [10] ACHILIAS D S, ROUPAKIAS C, MEGALOKONOMOS P, et al. Chemical Recycling of Plastic Wastes Made from Polyethylene(LDPE and HDPE) and Polypropylene(PP)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149(3): 536-542.
- [11] FORMELA K, PISZCZYK L, HAPONIUK J T, et al. Interfacial Adhesion Evaluation in (Low-Density Polyethylene)/Elastomer Blends[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2016, 22(4): 492-500.
- [12] 赵华山, 姜胶东, 吴大诚. 高分子物理学[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1982: 470.
ZHAO Huashan, JIANG Jiaodong, WU Dacheng. Polymer Physics[M]. Beijing: Textile Industry Press, 1982: 470.
- [13] 胡益兴, 史军华, 杜亚平, 等. 复合增韧改性剂对废旧聚乙烯性能的影响研究[J]. 包装学报, 2016, 8(2): 1-7.
HU Yixing, SHI Junhua, DU Yaping, et al. Study on Effects of Toughening Modifier on Properties of Recycled Polyethylene [J]. Packaging Journal, 2016, 8(2): 1-7.
- [14] 柏晓红, 于静, 张艳玲. PP/POE 共混体系交联增韧的研究[J]. 炼油与化工, 2005, 16(2): 16-17.
BAI Xiaohong, YU Jing, ZHANG Yanling. Study on Cross-Linking Plasticizing Effect of PP/POE Blending System[J]. Refining and Chemical Industry, 2005, 16(2): 16-17.
- [15] 赖铭, 陶国良, 俞卫忠, 等. 废胶粉填充改性 RHDPE 增容研究[J]. 现代塑料加工应用, 2008, 20(3): 31-34.
LAI Ming, TAO Guoliang, YU Weizhong, et al. Study on Interface of Reclaimed High Density Polyethylene Modified by Waste Rubber Powder[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2008, 20(3): 31-34.
- [16] WU J S, GUO B H, CHAN C M, et al. Synergistic Toughening Effect of SBS and HDPE on the Fracture of the PS/HDPE/SBS Blends[J]. Polymer, 2001, 42(21): 8857-8865.
- [17] ABADCHI M R, ARANI A J, NAZOCKDAST H. Partial Replacement of NR by GTR in Thermoplastic Elastomer Based on LLDPE/NR Through Using Reactive Blending: Its Effects on Morphology, Rheological, and Mechanical Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(4): 2416-2422.
- [18] LI Y, ZHANG Y, ZHANG Y X. Structure and Mechanical Properties of SRP/HDPE/POE (EPR or EPDM) Composites[J]. Polymer Testing, 2003, 22(8): 859-865.
- [19] 陶国良, 孙明, 任明. HDPE/硫化胶粉共混材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(10): 14-16.
TAO Guoliang, SUN Ming, REN Ming. Study on HDPE/Vulcanized Rubber Powder Blend[J]. Engineering Plastics Application, 2001, 29(10): 14-16.
- [20] 白娟, 樊卫华, 周俊峰, 等. 两类增韧 HDPE 的力学性能及熔体流动性[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(6): 15-18.
BAI Juan, FAN Weihua, ZHOU Junfeng, et al. Mechanical Properties and Melt-Flowability of Two Kinds of Toughened HDPE[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(6): 15-18.
- [21] 孙永锋, 王益龙, 王爱平. HDPE/PA6 原位微纤共混物的制备与性能[J]. 现代塑料加工应用, 2013, 25(3): 5-8.
SUN Yongfeng, WANG Yilong, WANG Aiping. Preparation and Properties of HDPE/PA6 in Situ Micro-Fibrillar Blend[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2013, 25(3): 5-8.
- [22] 王艺霏, 丁雪佳, 苏昱, 等. HDPE-g-MAH 和 POE-g-MAH 对 HDPE/PA6 共混物性能的影响[J]. 化工进展, 2013, 32(9): 2170-2174.
WANG Yifei, DING Xuejia, SU Yu, et al. Effects of HDPE-g-MAH and POE-g-MAH on the Properties of PE100/PA6 Blend[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(9): 2170-2174.
- [23] CHEN Y H, LIN Y. Structure and Properties of PP/POE/HDPE Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(2): 1013-1022.
- [24] 邱玉超, 徐东军, 王丰, 等. 废旧聚乙烯复合材料的制备与性能研究[J]. 再生资源与循环经济, 2011, 4(7): 32-36.
QIU Yuchao, XU Dongjun, WANG Feng, et al. Study on Preparation and Properties of Waste Polyethylene Composites[J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2011, 4(7): 32-36.
- [25] 何继辉, 庞纯, 叶华, 等. PP/LLDPE/SBS 交联共混体系增韧机理的研究[J]. 塑料工业, 2004, 32(12): 36-39.
HE Jihui, PANG Chun, YE Hua, et al. Study on Toughening Mechanism of Crosslinking PP/LLDPE/SBS Blends[J]. China Plastics Industry, 2004, 32(12): 36-39.
- [26] ALY R O. Influence of Gamma Irradiation on Mechanical and Thermal Properties of Waste Polyethylene/Nitrile Butadiene Rubber Blend[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9(S2): 1547-1554.

The Influence of Multivariate Composite Modifier on Properties of Waste High Density Polyethylene

ZHOU Leiyong¹, ZENG Fanzhan¹, TAN Yuming¹, CHEN Xianhong²

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. School of Metallurgy and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Multivariate composite modifier (MCM) was successfully prepared by blending out method and was used to modify waste high density polyethylene (WHDPE), while the effect of MCM addition on comprehensive performance of WHDPE composite system was studied. The results showed that the impact strength of composite system increased significantly, and the tensile and bending strength decreased with the increase of MCM addition. The increase amplitude of impact strength and the decrease amplitude of stretch and flexural strength were both reduced when MCM added quality score was over 10%. Melt index of composite system was generally in the trend of decrease with the increase in MCM addition, but the increase of MCM addition had no obvious influence on the fusion, crystallization behavior and thermal stability of composite system. The impact section of composite materials had obvious ductile fracture characteristics with the increase of MCM addition. However, with more than 10% of added MCM, reunion phenomenon occurred in the section and the characteristics of ductile fracture gradually began to disappear.

Keywords: multivariate composite modifier; waste high density polyethylene; composite system

.....
(上接第7页)

Preparation and Characterization of Water-Soluble Chitooligosaccharides Produced by a Facile Method

HUANG Haibo^{1,2}, ZENG Guangsheng^{1,3}, CHEN Yi^{1,3}, LI Zhihan^{1,2,3}

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, Nanning Guangxi 530004, China;

3. Hunan International Scientific and Technological Cooperation Base of Biopolymer Fiber Materials and Application, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In view of the fact of natural chitosan being insoluble in water, chitosan was rapidly oxidized and degraded by microwave assisted H₂O₂/UV system in experiment, with different low molecular weight water-soluble chitooligosaccharides prepared, while the molecular weight, molecular structure and water solubility of chitooligosaccharides were characterized. The experimental results showed that natural chitosan degraded rapidly within 5 min in the microwave-assisted H₂O₂/UV system. The prepared chitooligosaccharides had good water solubility in a wide range of pH. FTIR results indicated that the chemical structures and functional groups of the water-soluble chitooligosaccharides were consistent with the chitosan raw materials; XRD results showed that H₂O₂ played a significant role in destroying the crystalline structure of chitosan and improved the water solubility of chitooligosaccharides. TG results showed that the thermal stability of the water-soluble chitosan crystallization zone was deteriorated after it had been destroyed.

Keywords: chitooligosaccharides; microwave-assisted H₂O₂/UV system; structure characterization; water-soluble evaluation