http://pmse.scu.edu.cn

不同改性剂对聚乙烯树脂气体阻隔性能的影响

闫婧瑶, 何 爽, 鲁瑞瑶, 杨 涛, 刘 鹏, 薛彦虎
(天津科技大学 化工与材料学院,天津 300457)

摘要:塑料管材相比钢管具有质轻等优异性能,而且没有“氢脆”隐患,在天然气、氢气等清洁能源领域具有广阔的应用前景。气体的阻隔性能是其关键指标之一,文中从 4 种不同种类聚乙烯树脂中,选取 1 种阻隔性能良好的聚乙烯管材专用料树脂 HDPE 为原料,进一步考察了不同种类改性剂(钠基蒙脱土(Na-MMT)、硅烷偶联剂修饰改性的钠基蒙脱土(KH-MMT)、不同相对分子质量的聚烯烃弹性体和不同熔体流动速率的环烯烃树脂)在与 HDPE 共混改性过程中,对其阻隔性能的影响,探讨了阻隔机理。此外,对共混物或复合材料的力学性能和形貌进行了分析。通过对比得出,KH-MMT 的改性效果最佳,不仅使得 HDPE 树脂的气体阻隔性能得到提升,同时也改善了材料的力学性能,可为高阻隔性能管材树脂专用料的研制提供理论指导。

关键词:聚乙烯;管材;改性;阻隔性能
中图分类号:TQ325.1+2 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-7555(2025)12-0116-09

聚乙烯(PE)作为五大通用塑料之一,具有质量轻、无毒、易加工、价格相对较低等特点[1]。管材原料随着社会发展,逐渐实现“以塑代钢”,尤其在天然气、氢气等新能源领域具有广阔的发展前景。由于气体分子的扩散和渗透作用,气体在运输过程中易发生泄漏,引起安全事故,而高结晶度的聚合物材料对于气体分子具有良好的阻隔性能,且结晶度越大,材料的扩散系数与溶解系数越小,阻隔性越强[2,3]。与其他类型的聚乙烯相比,高密度聚乙烯(HDPE)对于气体分子阻隔性能更强,而且 HDPE 管材还具有良好的耐环境应力开裂、耐低温及耐化学腐蚀等特点[4],在输水、输气领域的应用日益广泛,需求量迅速攀升[5,6]。但是作为高阻隔的运输管道材料,其性能仍然有待加强。

提高 HDPE 阻隔性能的方法可分为三大类——共混改性法、多层复合法和表面处理法[7]。多层复合法可以在提高阻隔性能的同时,保持良好的力学性能及多功能性,但其加工难度较大,成本较高,且回收困难,导致应用受限。表面处理法主要作用于表面,不影响材料的内部性能,但处理的均匀性较难控制,易导致局部性能不足,且长期使用表层容易退化,对环境造成污染。共混改性是在聚合物材料中引入无机填料或阻隔性树脂,通过延长气体分子在材料中的运动路径来提高阻隔性能,由于其加工简便,成本可控,目前已有较多学者开展了大量研究[8~11]。Jiang 等[9]在制备 PA6/黏土纳米复合材料的过程中发现,气体分子的扩散和渗透受到 PA6 结晶行为的影响。Gill 等[10]将 HDPE 与一维 MWCNT、二维 GO 及三维 CB 熔融共混,研究了 HDPE 基体内填料的形貌,并探究了不同填料对复合材料阻隔性能的影响。李亚娜等[11]分别探究了不同的改性 MMT 对 HDPE 阻隔性能的影响,MMT 的二维纳米层状结构使得气体在聚合物中的扩散路径增加,大大改善了 HDPE 的阻隔性能。此外,对于阻隔改性理论层面的研究也在逐年深入。Gusev 等[12]通过有限元模拟聚合物的渗透模型,得出复合材料中纳米相

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0225
收稿日期: 2024-11-25
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22273064)
通讯联系人: 薛彦虎, 主要从事高分子材料高性能化研究, E-mail: xueyh@tust.edu.cn

分散越均匀阻隔性能越好的结论。Zheng 等[13]将相对渗透率理论与绕行理论相结合,研究得出,链约束能增强聚合物/黏土纳米复合材料的阻隔性能。石美浓等[14]利用分子动力学模拟从微观分子链取向状态探究了多层薄膜内分子链排列与阻隔性能之间关系。

本文选用典型的聚乙烯管材专用料树脂,利用多种改性剂,纳米粒子 Na-MMT、改性纳米粒子 KH-MMT、聚烯烃弹性体(POE)及环烯烃(COC)对其进行改性,通过共混改性的方法,调整共混比例,平衡各方面性能,重点探讨了不同改性剂在不同含量下对其气体阻隔性的改善效果,并对不同改性剂的协同作用机制进行了深入分析,揭示了改性的内在机理,为研制高阻隔管材专业树脂提供了理论基础,通过优化改性剂的种类和含量,有望开发出满足不同应用场景需求的高性能聚乙烯管材。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

低密度聚乙烯(LDPE):(PE-1#和 PE-2#),640S 和 230M,陶氏化学;HDPE:(PE-3#和 PE-4#),N3000 和 4808,中国石油独山子石化分公司;钠基蒙脱土(Na-MMT):S42017,源叶生物;硅烷偶联剂:KH570,国药集团;聚烯烃弹性体(POE-1#):8669,美国陶氏公司;聚烯烃弹性体(POE-2#):8150,美国陶氏公司;环烯烃树脂(COC-1#):8007,宝理/大赛璐 TOPAS;环烯烃树脂(COC-2#):5013,宝理/大赛璐 TOPAS。

转矩流变仪:RTOI-06/02,广州市普同公司;热压机:R3202,武汉启恩公司;塑料破碎机:TMD-020,统益公司;压差法气体渗透仪:Basic201,济南兰光机电技术有限公司;电子万能试验机:美特斯(中国);摆锤冲击试验机:深圳市新三思公司;扫描电子显微镜:JSM-6380LV,日本电子株式会社;傅里叶变换红外光谱仪:iCAN9,天津市能谱科技有限公司。

1.2　实验过程

1.2.1　KH-MMT 的制备:首先将钠基蒙脱土粉末在无水乙醇(质量比为 4∶1)中超声波分散处理 30 min,再加入一定量的硅烷偶联剂 KH570(Na-MMT 质量的 5%)。在 85 ℃恒温水浴中磁力搅拌 60 min,待无水乙醇完全挥发后继续搅拌 30 min 得到改性的蒙脱土(KH-MMT)。

1.2.2　共混物的制备:按照实验设计的配方比例,依据质量分数精确称量各原料组分,将其转移至烧杯中,利用机械搅拌桨在 300 r/min 速度下进行预混合与搅拌,然后在共混设备中进行熔融共混,温度为 200 ℃,转子转速 30 r/min,共混时间 10 min;最后使用破碎机将块状共混物破碎,得到颗粒状共混样品。

1.3　测试与表征

1.3.1　傅里叶变换红外光谱分析:将蒙脱土样品研磨成细粉。使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对样品的化学结构进行测试。扫描分辨率为 2 cm^{-1},扫描范围 400~4000 cm^{-1}。

1.3.2　力学性能测试:拉伸性能测试按照国标 GB/T 1040.2—2006 进行,样条为 1 BA 哑铃型,宽度×厚度为(5±0.5) mm×2 mm。标距为 25 mm,拉伸速度为 50 mm/min。

简支梁缺口冲击强度测试按照国标 GB/T 1043.1—2008 进行,每组样品分别测试 5 个样条,取数据平均值作为该组样品的简支梁缺口冲击强度。缺口断面的截面积为无缺口截面的 0.8 倍。冲击强度计算公式与文献中相同[15]。

1.3.3　气体阻隔性能测试:选用氧气为渗透气体,采用压差法测试原理,将预先处理好的试样放置在上下测试腔之间夹紧。首先对低压腔(下腔)进行真空处理,然后对整个系统抽真空;当真空度达到 27 Pa 以下后,关闭测试下腔,向高压腔(上腔)充入 1×10^6 Pa 的试验气体,保证在试样两侧形成恒定的压差,通过对低压侧内压强的监测处理,得出所测试样的气体阻隔性参数。其中样品厚度分别为 1 mm,2 mm 和 3 mm,模具直径为 97 mm,压制温度为 200 ℃,预热 7 min,保压 10 min。

1.3.4　扫描电镜分析:选取冲击测试后的断裂样条,对样条的冲击断面进行喷金处理,利用扫描电子显微镜(SEM)观察其不同放大倍数下的断面微观形貌。

2　结果与讨论

2.1　聚乙烯树脂原样的阻隔性能

选取 4 个不同种类的聚乙烯树脂,PE-1#和 PE-2

#为不同力学性能的 LDPE,其中 PE-2#具有更高的冲击强度(1#和 2#样品分别为 50.2 kJ/m^2 和 64.2 kJ/m^2);PE-3#为加入炭黑的 HDPE;PE-4#为适用大口径管材的专用料 HDPE。分别考察了在不同厚度下每种原料的气体阻隔性能。Fig.1 为不同种类聚乙烯的气体阻隔性随厚度的变化。由 Fig.1 可知,随着厚度的增加,不同种类聚乙烯的氧气透过量均有所减小,即气体阻隔性均增加,这主要是因为厚度的增加延长了气体分子在材料中的运动路径。此外,PE-4#在任一厚度下均表现出良好的气体阻隔性。因为 HDPE 分子链排布规整且链上没有支链,具有较高的结晶度,气体分子一般只能在非晶区进行溶解和扩散[16],因此,HDPE 的高结晶度提高了其气体阻隔性。而 LDPE(PE-1#和 PE-2#)由于分子链中含有支链,导致其结晶度较低,进而降低了阻隔性能,所以,2 个 HDPE 树脂(PE-3#和 PE-4#)比 2 个 LDPE 树脂(PE-1#和 PE-2#)的阻隔性好。此外,PE-4#树脂是适用大口径管材的专用料,在升温淋洗分级(TREF)结果中表明其具有更多高温 TREF 级分和较高分子量组分,分子链间和分子链内之间缠结更强,所以其阻隔性也更好[16]。

基于上述结果,选用管材专用料 PE-4#(HDPE)作为主要研究对象,进一步考察了不同种类改性剂对其阻隔性能的影响,探讨了进一步提高树脂阻隔性的方法。

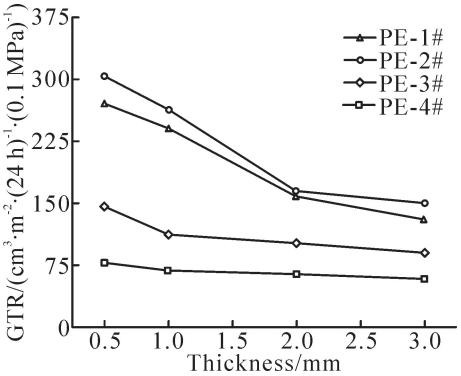


Fig. 1 Trend of oxygen permeability of different polyethylene along with thickness variation

2.2 MMT 和 KH-MMT 对 HDPE 的改性

蒙脱土是共混改性中典型的无机填料。探讨了蒙脱土和改性后的蒙脱土及其含量对 HDPE 树脂(PE-4#)气体阻隔性能、力学性能等的影响。首先,从 Fig.2 明显看出,经过 KH570 改性处理的蒙脱土,2960 cm^{-1} 和 2840 cm^{-1} 处出现了 KH570 的甲基(—CH_3)和亚甲基(—CH_2)伸缩振动吸收峰,在 1721 cm^{-1} 和 1639 cm^{-1} 处出现了碳氧双键(—C═O)和碳碳双键(—C═C—)伸缩振动吸收峰,此外,在 1298 cm^{-1} 附近存在 Si—O 键的非对称伸缩振动峰[17]。说明硅烷偶联剂在钠基蒙脱土上成功地实现了插层或接枝,即成功得到了硅烷偶联剂 KH570 修饰的钠基蒙脱土。

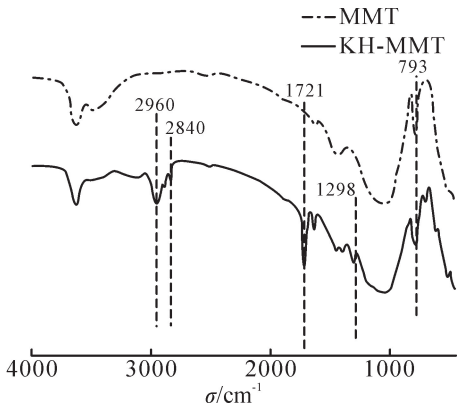


Fig. 2 FT-IR spectra of MMT and KH-MMT samples

2.2.1 气体阻隔性能:Fig.3 为 1 mm 厚度下经 MMT 和 KH-MMT 改性后共混物的氧气透过量随改性剂含量变化的趋势图。随着改性剂含量增加,共混物的阻隔性呈现下降的趋势,且加入 KH-MMT 的共混物下降趋势更明显,这是因为蒙脱土含有层状结构,有助于形成气体障碍,使得气体分子的扩散路径增大。而加入硅烷偶联剂可以使蒙脱土与 HDPE 基体更好地结合,形成更为有效的阻隔层,从而提高材料的气体阻隔性能。

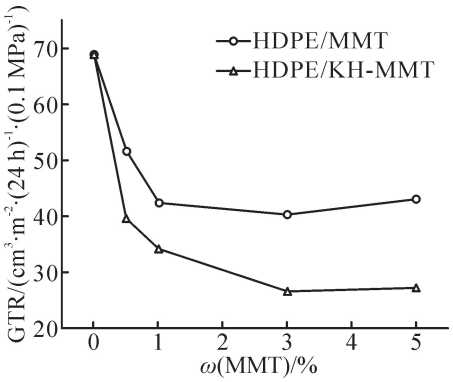


Fig. 3 Oxygen transmission rate of two blends of 1 mm thickness with different MMT contents

2.2.2 力学性能:Tab.1 为不同含量 MMT 和 KH-MMT 改性后 HDPE 力学性能数据。可以看到,随着添加量的增加,改性后蒙脱土与未改性的蒙脱土对材料的冲击强度都一定改善,KH-MMT 对拉伸强度也有改善,但是没有改性的 MMT 表现为先增加后减小的趋势。这是因为在共混时,受到剪切力的作用可能出现 MMT 片层剥离或插层的情况,可以起到应力传递的作用,因此提高了冲击强度,而硅烷偶联剂处理不仅使得 MMT 片层更易剥离,且能够扩大 MMT 的层间距,较大的层间距能使 HDPE 更容易插入到 MMT 中,从而改善填料与树脂之间的相容性。然而随着改性剂含量增加,共混物的冲击强度逐渐减小,这是因为 MMT 用量逐渐增多后,难以在聚合物中分散均匀,出现了团聚现象,使得力学性能降低。

Tab. 1　Mechanical properties of HDPE/MMT and HDPE/KH-MMT blends

Sample	w(MMT)/%	Impact strength/(kJ·m^{-2})	Tensilestrength/MPa	Elongation at break/%
HDPE/MMT	0	5.0±0.34	20.7±0.97	27.7±1.11
	0.5	7.5±0.41	23.1±1.35	32.4±2.22
	1.0	7.3±0.97	22.8±0.78	20.0±2.38
	3.0	6.7±0.67	16.2±2.69	17.4±2.00
	5.0	4.7±0.60	15.5±2.15	14.7±2.79
HDPE/KH-MMT	0	5.0±0.34	20.7±0.97	27.7±1.11
	0.5	8.3±0.71	20.6±1.42	33.8±1.10
	1.0	7.5±0.48	23.2±1.36	42.7±1.49
	3.0	7.2±0.61	26.5±1.31	37.3±1.68
	5.0	5.8±0.54	25.9±1.60	36.4±1.95

2.2.3 HDPE/MMT 共混物及 HDPE/KH-MMT 共混物的断面形貌分析:Fig.4 为不同改性剂含量下 2 种共混物 SEM 图像。可以看到,未改性的 MMT 聚集在一起形成了尺度约为 100~800 nm 的颗粒,而 HDPE/KH-MMT 体系中 KH-MMT 粒子的尺度明显减小,两相的界面也变得模糊,且可以看出,HDPE/MMT 共混物的断面更粗糙,进一步说明纯的 MMT 和 HDPE 基体的相容性不及改性后的 KH-MMT。SEM 结果与力学性能测试结果一致。

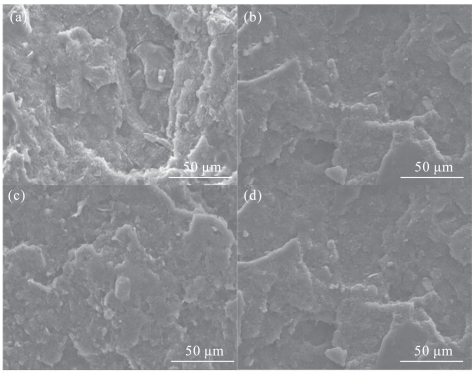


Fig. 4　SEM images of HDPE/MMT and HDPE/KH-MMT blends
(a) HDPE/MMT-1%; (b) HDPE/MMT-5%; (c) HDPE/KH-MMT-1%; (d) HDPE/KH-MMT-5%

2.3　不同相对分子质量 POE 对 HDPE 的改性

聚烯烃弹性体是近年发展起来的新品种,由于其与其他聚烯烃树脂之间良好的相容性,在增韧改性中已有广泛应用,例如汽车保险杆,鞋材等领域。本文选取高低 2 种不同相对分子质量的聚烯烃弹性体树脂 POE-1#($\overline{M}_w = 7.95\times10^4$) 和 POE-2#($\overline{M}_w = 14.29\times10^4$),探究了不同相对分子质量 POE 及其含量对 HDPE 气体阻隔性能、力学性能等的影响。

2.3.1 气体阻隔性能:Fig.5 为 1 mm 厚度下 HDPE/POE 共混物氧气透过量随 POE 含量变化趋势图。由图可以看出,加入 POE 对 HDPE 的阻隔性均有所改善,且阻隔性随着 POE 含量的增加而增加。根据自由体积理论和气体小分子在聚合物基体中的透过模型,气体小分子在聚合物基体中只能从聚合物分子链之间的空隙中穿过。POE 和 HDPE 具有良好的相容性以及 POE 本身的高流动性使其在 HDPE 基体中均匀分散,使得聚合物基体的自由体积减小,体系内部微结构更加紧密,进而改善了阻隔性能。此外,相对分子质量较低的 POE-1#对 HDPE 的气体阻隔性能改善效果更好,可能是由于低分子量的 POE

与 HDPE 之间缠结较少,相容性更好,分散得也更为均匀。

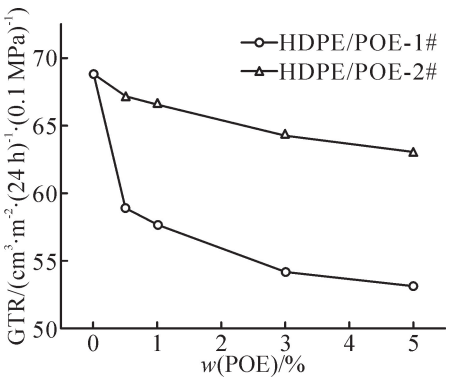


Fig. 5 Oxygen transmission rate of two blends of 1 mm thickness with different POE contents

2.3.2 力学性能:Tab.2 为不同相对分子质量的 POE 对 HDPE 力学性能的影响。可以看出,随着 POE 含量的增加,共混物的力学性能较 HDPE 树脂均有较大改善。其中 POE-2#的改性效果最明显,冲击强度由 5.0 kJ/m^{2}增大到 12.1 kJ/m^2,涨幅达到 142.0%,而 2 个体系的拉伸强度均随着 POE 含量的增加呈现减小的趋势。主要是由于 POE 与 HDEP 相容性较好,常用作聚烯烃类高聚物的改性剂,而对于高分子量的 POE-2#而言,POE 在分子内部更易形成缠结点和网络结构,受力时能够吸收较多能量,在不同相对分子质量 POE 对 PP 改性研究体系中也获得类似结果[18]。此外,低分子量的 POE-1#的熔体流动速率比高分子量的 POE-2#大,可以更均匀地分散于 HDPE 基体中,因而在共混时具有更好的分散性。

Tab. 2 Mechanical properties of HDPE/POE-1# and HDPE/POE-2# blends

Sample	w(POE)/%	Impact strength/(kJ·m^{-2})	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
HDPE/POE-1#	0	5.0±0.34	20.7±0.97	27.7±1.11
	0.5	6.6±0.56	25.4±0.92	209.3±5.55
	1.0	6.7±0.32	25.6±0.68	305.8±5.98
	3.0	7.0±0.46	24.2±0.92	541.3±5.05
	5.0	7.9±1.07	23.7±1.23	732.2±4.89
HDPE/POE-2#	0	5.0±0.34	20.7±0.97	27.7±1.11
	0.5	5.6±0.19	25.1±0.53	209.1±2.44
	1.0	6.6±0.39	25.4±0.48	296.0±4.37
	3.0	9.7±0.46	23.4±0.90	424.9±4.24
	5.0	12.1±0.51	22.4±0.78	701.2±5.11

2.3.3 HDPE/POE-**1#**共混物及 HDPE/POE-**2#**共混物的断面形貌分析:Fig.6 为不同 POE 含量共混物的 SEM 图像。可以看到,由于 POE 与 HDPE 基体间的相容性好,两相间无明显界限。HDPE/POE-1#共混物的断面平整且 POE 相均匀地分散在 HDPE 基体中。当 POE-1#含量增加时,在弹性体相间处有明显的微纤相连,表明共混物的断裂由脆性断裂往韧性断裂发展[19]。在 HDPE/POE-2#共混体系中可以看出,随着 POE-2#含量的增加,体系中出现部分海岛结构,“岛相”为分散在 HDPE 基体中的 POE 粒子。当受到外力作用时,POE 粒子被拉伸成微纤,所以可以看到明显的拉丝现象,由此解释了 HDPE/POE-2#共混物冲击强度的提高。

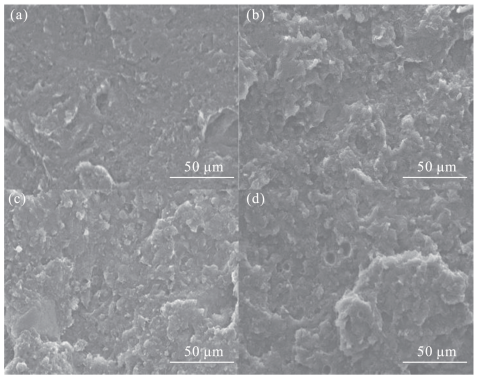


Fig. 6　SEM images of HDPE/POE-1# and HDPE/POE-2# blends
(a) HDPE/POE-**1#-1**%; (b) HDPE/POE-**1#-5**%; (c) HDPE/POE-**2#-1**%; (d) HDPE/POE-**2#-5**%

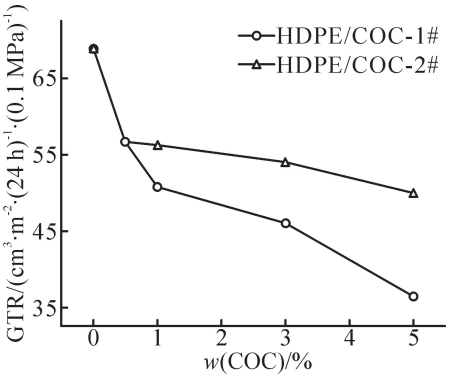


Fig. 7　Oxygen transmission rate of two blends of 1 mm thickness with different COC contents

2.4　不同熔体流动速率 COC 对 HDPE 的改性

环烯烃树脂具有优异的阻隔性,光学透明性等特点,在医疗疫苗包装和光学镜头等领域具有广泛的应用。选取 2 类不同熔体流动速率的环烯烃 COC-1#和 COC-2#,考察了不同熔体流动速率的 COC 及其含量对 HDPE 气体阻隔性能、力学性能等的影响。

2.4.1　气体阻隔性能:Fig.7 为 1 mm 厚度的 HDPE/COC 共混物氧气透过量随 COC 含量变化趋势图。随着 COC 添加量增加,共混物的阻隔性得到明显改善。而熔体流动速率低的 COC-1#更容易分散,能够在 HDPE 中形成更有效的阻隔层,故 HDPE/COC-1#共混物的阻隔性能更好。

2.4.2　力学性能:Tab.3 为不同熔体流动速率的 COC 对共混材料力学性能的影响。可以看出,改性后共混物的力学性能整体均有所提升,其中改性剂含量在 1%时,冲击强度达到最大,分别由 5 kJ/m^{2}增加到 7.3 kJ/m^2 和 6.7 kJ/m^2,但是随着含量继续增加,冲击强度有所降低。这是因为低含量的 COC 分散在 HDPE 基体中可以很好地相容,但随着 COC 含量的提高,由于无定形的 COC 在 HDPE 基体中无法有效传递作用力,使缺口处的应力集中,共混物的冲击强度开始下降[20]。2 种共混物的拉伸强度较原始树脂均有所提高,同时,断裂伸长率随 COC 含量的增加也均有提高,其中 HDPE-COC-1#改性的共混物提高更为明显。

Tab. 3　Mechanical properties of HDPE/COC-1# and HDPE/COC-2# blends

Sample	w(COC)/%	Impact strength/(kJ·m^{-2})	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
HDPE/COC-1#	0	5.0±0.34	20.7±0.97	27.7±1.11
	0.5	6.0±0.45	27.0±1.10	47.1±2.16
	1.0	7.3±0.56	27.7±1.26	70.8±2.20
	3.0	5.3±0.34	29.2±1.38	76.0±2.33
	5.0	5.1±0.18	29.8±1.31	131.2±2.43
HDPE/COC-2#	0	5.0±0.34	20.7±0.97	27.7±1.11
	0.5	6.1±0.49	26.8±1.31	40.3±2.53
	1.0	6.7±0.22	26.8±1.06	49.0±2.83
	3.0	3.8±0.17	27.7±1.02	50.5±2.38
	5.0	3.0±0.26	28.7±1.07	69.6±2.47

2.4.3 HDPE/COC-**1#**共混物及 HDPE/COC-**2#**共混物的断面形貌分析：Fig.8 为不同 COC 含量共混物的 SEM 图像。可以看到，在低含量 COC-1#的共混体系中，两相界面模糊，分散较好，随着 COC 含量增加，体系呈现“海岛”相，而且熔体流动速率低的 COC-1#共混体系中分散更均匀，这与前面测得力学性能的结果一致。

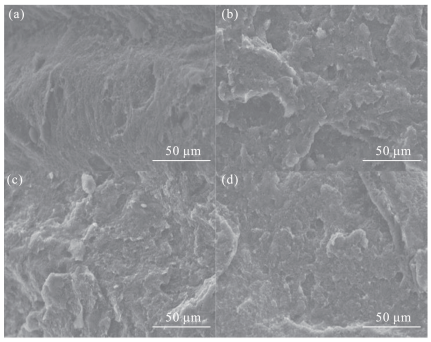


Fig. 8 SEM images of HDPE/COC-1# and HDPE/COC-2# blends
(a) HDPE/COC-1 #-1%; (b) HDPE/COC-1 #-5%; (c) HDPE/COC-2#-1%; (d) HDPE/COC-2#-5%

2.5 不同改性剂改性 HDPE 的气体阻隔性对比

Fig.9~Fig.11 为同一厚度下不同改性剂改善 HDPE 气体阻隔性的对比图。综合对比下可以看出，KH-MMT 的改性效果最显著。主要原因是由于 HDPE 基体能够插入 MMT 层状结构中，并且部分剥离的 MMT 片层在 HDPE 基体中有序分散，气体分子的扩散路径变得更长，从而延长了气体分子运动的路径和时间，提高了复合材料的阻隔性。而硅烷偶联剂的加入使得 MMT 的片层更易剥离，从而更好地分散在 HDPE 基体中，并且还能优化层间结构的排列，使得共混物的阻隔性得到明显改善。

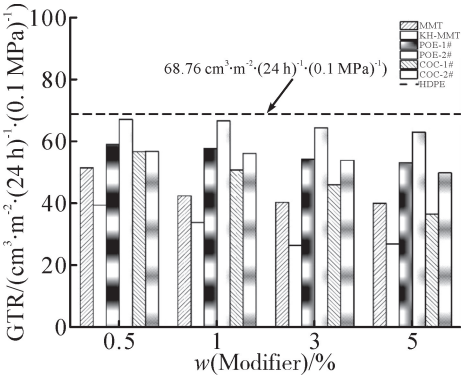


Fig. 9 Trend of oxygen transmission rate of blends with different modifier content at a thickness of 1 mm

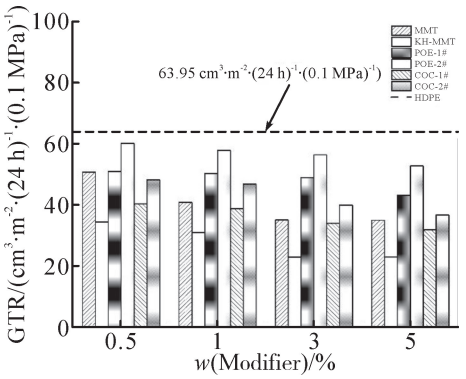


Fig. 10 Trend of oxygen transmission rate of blends with different modifier content at a thickness of 2 mm

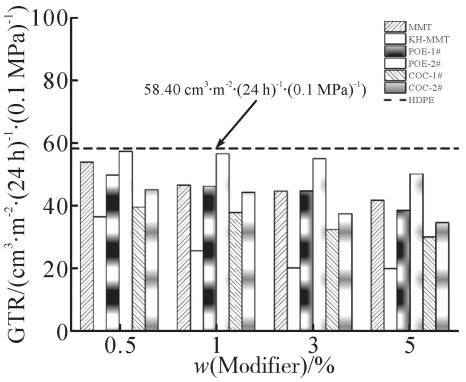


Fig. 11 Trend of oxygen transmission rate of blends with different modifier content at a thickness of 3 mm

3 结论

通过对比不同种类聚乙烯树脂的阻隔性，选择了 1 种阻隔性良好的聚乙烯管材专用料树脂 HDPE 为基础树脂原料，详细探讨了不同改性剂对共混物的气体阻隔性能、力学性能、微观形貌等影响，得出如下结论。

(1)HDPE 树脂中加入不同的改性剂，共混物的气体阻隔性能随着厚度和改性剂含量的增加而增强。改性剂中，改性后的蒙脱土 KH-MMT 阻隔性能最好，在添加量为 5% 且厚度为 3 mm 时，氧气透过量为 20.02 $cm^3/(m^2 \cdot 24\ h \cdot 0.1\ MPa)$；而 POE 改性后阻隔性能最不好，相对分子质量较大的 POE-2#的改性效果最差(氧气透过量为 50.16 $cm^3/(m^2 \cdot 24\ h \cdot 0.1\ MPa)$)，与改性前原树脂差别不大；环烯烃 COC 改性共混物的阻隔性介于改性蒙脱土和 POE 之间。

(2)共混物的力学性能，随着改性剂含量的增加，冲击或拉伸强度有一定改善。其中，POE 树脂对

于共混物的冲击强度改善最为明显,当 POE-2#含量为 5% 时,共混物冲击强度由 5.0 kJ/m^2 增大到 12.1 kJ/m^2,断裂伸长率也有增加。环烯烃 COC 对共混物的拉伸强度有提高,但是对于冲击强度产生不利影响;蒙脱土系列,改性后的 MMT 对于力学性能有一定增强,介于 POE 和 COC 之间,主要还是体现在对于阻隔性能改善明显。因此,在实际加工改性中需要权衡各项指标以确定最佳的添加种类和添加量。

参考文献:

[1] Cecon V S, Da S P F, Vorst K L, *et al*. The effect of post-consumer recycled polyethylene (PCRPE) on the properties of polyethylene blends of different densities[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 190: 109627.

[2] Hsu C H, Lin C Y, Wang H Y, *et al*. Single-file diffusion and its influence on membrane gas separation: a case study on UTSA-280[J]. Journal of Membrane Science, 2024, 706: 122920.

[3] González N R, Padilla H, Kee D D, *et al*. Barrier properties of polyamide-6/high density polyethylene blends[J]. Polymer Bulletin, 2001, 46: 323-330.

[4] Zha S, Lan H Q, Lin N, *et al*. Degradation and characterization methods for polyethylene gas pipes after natural and accelerated aging[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 208: 110247.

[5] 骆宏伟, 胡德源. 国内聚乙烯燃气管专用料的开发现状及市场[J]. 化工管理, 2021(12): 1-2.
Luo H W, Hu D Y. Development status and market of PE special material for gas pipe in China[J], Chemical Engineering Management, 2021(12): 1-2.

[6] Habel C, Tsurko E S, Timmins R L, *et al*. Light weight ultra-high-barrier liners for helium and hydrogen[J]. ACS Nano, 2020, 14: 7018-7024.

[7] Honaker K, Vautard F, Drzal L T. Influence of processing methods on the mechanical and barrier properties of HDPE-GNP nanocomposites[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 4: 492-504.

[8] 刘国. 聚乙烯基复合材料的制备及其阻气性和力学性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
Liu G. Thepreparation of polyethylene-based composites and study on their gas barrier properties and mechanical properties[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2022.

[9] Jiang T, Wang Y H, Yeh J T, *et al*. Study on solvent permeation resistance properties of nylon6/clay nanocomposite[J]. European Polymer Journal, 2005, 41: 459-466.

[10] Gill Y Q, Jin J, Song M. Comparative study of carbon-based nanofillers for improving the properties of HDPE for potential applications in food tray packaging[J]. Polymers and Polymer Composites. 2020, 28: 562-571.

[11] 汪钰文, 李亚娜, 林勤保, 等. 高密度聚乙烯基高阻隔性包装膜的研究[J]. 塑料科技, 2021, 49(10): 1-5.
Wang Y W, Li Y N, Lin Q B, *et al*. Research of high barrier packaging film based on high density polyethylene[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49(10): 1-5.

[12] Gusev A A, Lusti H R. Rational design of nanocomposites for barrier applications[J]. Advanced Materials, 2001, 13: 1641-1643.

[13] Xu B, Zheng Q, Song Y H, *et al*. Calculating barrier properties of polymer/clay nanocomposites: effects of clay layers[J]. Polymer, 2006, 47: 2904-2910.

[14] 张超, 石美浓, 张有忱, 等. 基于分子动力学模拟研究聚合物链排列对多层聚合物薄膜阻隔性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(2): 90-97.
Zhang C, Shi M N, Zhang Y C, *et al*. Effect of polymer chains arrangement on barrier properties of multilayer polymer films: a molecular dynamics simulation[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(2): 90-97.

[15] 刘鹏, 何爽, 张振康, 等. 聚烯烃弹性体的熔体流动速率和含量对聚丙烯树脂改性的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(10): 68-79.
Liu P, He S, Zhang Z K, *et al*. Effect of polyolefin elastomer melt flow rate and content on polypropylene resin modification[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(10): 68-79.

[16] Barikloo H, Ahmadi E, Ahmadi S. Evaluation of PE/POE/PA6 blends containing silica and clay toward nano composite packaging film[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2021, 15: 2297-2308.

[17] He S, Liu P, Yang T, *et al*. Comparison of chain structures between special polyethylene resins for natural gas pipes by preparative temperature rising elution fractionation and cross-fractionation[J], Journal of Polymer Research, 2024, 31: 1-12.

[18] Wang R, Han K, Li Y, *et al*. A novel anti-clay silane-modified polycarboxylate superplasticizer: preparation, performance and mechanism[J]. Construction and Building Materials, 2022, 331: 127311.

[19] Kheradmandkeysomi M, Salehi A, Jalali A, *et al*. Achieving super-tough high-density polyethylene with promising foamability using silane crosslinked polyolefin elastomer nanofibrils network[J]. Composites Science and Technology, 2024, 251: 110576.

[20] 王玲维. COC 用量对 HDPE/COC 复合材料的性能影响研究[J]. 塑料科技, 2020, 48(9): 73-76.
Wang L W. Study on theeffect of COC content on the properties of HDPE/COC composites[J]. Plastics Science and Technology, 2020, 48(9): 73-76.

Effect of Different Modifiers on the Gas Barrier Properties of Polyethylene Resins

Jingyao Yan, Shuang He, Ruiyao Lu, Tao Yang, Peng Liu, Yanhu Xue
(*College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China*)

ABSTRACT: Compared to steel pipes, plastic pipes offer many advantages such as reduced weight and avoid the risk of "hydrogen embrittlement", which have a wide application in the field of natural gas, hydrogen and others. Gas barrier performance is a critical parameter for these pipes. In this study, a high-density polyethylene (HDPE) resin was selected from a range of polyethylene resins. The effects of various additives including sodium-based montmorillonite (Na-MMT), a compatibilizer (KH570), modified montmorillonite (KH-MMT), polyolefin elastomers (POE) with different molecular weight, and cyclic olefin copolymers (COC) with different melt flow rates, about the blending and modification processes were discussed. In addition, it was also analyzed the barrier mechanism, mechanical properties and microstructure of the blend materials. By comparison, the modified KH-MMT has the most significant improvements, especially in the gas barrier characteristics performance. These results offer valuable insights for the development of high-performance pipe resins.

Keywords: polyethylene; pipe; modification; barrier property