

木纤维-聚乙烯复合材料中聚乙烯改性的研究

王建军 郭文静 王 正

(中国林科院木材工业研究所 北京 100091)

摘要 本研究采用马来酸酐(MA)对线型低密聚乙烯(LLDPE)作改性处理,并找出用于木纤维-塑料复合材料的聚乙烯-马来酸酐共聚物的适宜制备工艺条件。研究结果表明,在自由基引发条件下,LLDPE-MA 共聚物的形成是可行的。红外光谱及接枝率测定显示了在非极性的 LLDPE 分子中极性基团的存在。通过改变工艺参数,MA 对 LLDPE 的接枝率有较大提高。极性共聚物对木纤维-塑料复合材料的制备具有现实意义。

关键词 聚乙烯;马来酸酐;复合材料;改性

近年来,利用聚乙烯等塑料与木纤维复合制造复合材料的研究已成为木材工业材料研究中的新领域。这种复合材料在尺寸稳定性、成型性、抗张和抗冲击方面都有优势,国外已实现工业化生产,应用于高级轿车中的内装饰件等。但由于聚烯烃塑料分子为非极性分子构成,分子量又非常大,而木纤维主要由极性分子构成,因而在一般情况下两种材料制成的复合材料其物理力学指标难以取得大的提高,必须进行适当处理。方法之一是在塑料与木纤维复合前对塑料或木纤维进行改性,增加塑料的分子极性或降低木纤维分子极性,使它们分子性质接近产生共价连接,才能明显改善塑料和木纤维之间的粘合。在众多改性剂中,马来酸酐是比较常用的一种。乙烯基衍生物顺丁烯二酸酐(马来酸酐)化学性质活泼,易于与聚乙烯分子在自由基存在下产生双键加成反应,从而将较活泼的极性基团引入非极性的聚乙烯分子之中,形成可与木纤维发生反应的改性聚乙烯材料。本研究以马来酸酐为改性剂,探讨其与线型低密聚乙烯的改性工艺,并希望结果能在高强度的木塑复合材料的研究中得到应用。

1 材料及试验方法

1.1 材料

收稿日期 1994-09-07

• 10 •

a. 线型低密聚乙烯(LLDPE),牌号 DF-DA7042,平均分子量 5×10^4 ,山东齐鲁石油化工工业公司生产。

b. 顺丁烯二酸酐(简记 MA)又称马来酸酐,熔点 $52 \sim 55^\circ\text{C}$,沸点 202°C ,含量大于 98%。

c. 过氧化苯甲酰(简记 BPO),熔点 $103 \sim 106^\circ\text{C}$,含量 75%,用工业煤油配制成 5% 的溶液。

d. 过氧化二异丙苯(简记 DCP)含量 50%,用工业煤油配制成 5% 溶液。

e. 工业煤油,截取 $190 \sim 250^\circ\text{C}$ 的馏分。

1.2 试验方法

本研究选用煤油为溶剂,在加热条件下将 LLDPE 溶解。采用正交实验法选择最佳处理工艺条件。本研究考察引发剂种类、MA 滞后引发剂加入时间、引发剂加量、反应时间、反应温度、MA 加量等六个工艺条件,进行 6 因子 3 水平的正交实验(见表 1)。

表 1 $L_{18}(2^1 \times 3^7)$ 正交实验参数水平

水平	因 子					
	A	B	C	D	E	F
1	BPO	0	1	30	140	10
2	DCP	10	2	60	160	20
3	/	20	3	120	170	30

表中:A:引发剂种类;B:MA 滞后引发剂加入的时间(min);C:引发剂加量(相对于 LLDPE 重量百分含量);D:反应时间(min);E:反应温度($^\circ\text{C}$);F:MA 加量;(相对于 LLDPE 重量百分含量)

1.2.1 数据分析

被测样品的纯化 称取 8g 上述实验中的反应产物,在 100ml 二甲苯中加热回流 0.5 hr 使样品完全溶解,然后将溶液倒入 300ml 丙酮中沉淀,抽滤去液体,将沉淀物真空加热干燥。如此将溶解-沉淀-干燥过程重复三次,以完全除去未反应的 MA 分子。

接枝率的测定 准确称取干燥好的样品 0.5g 于 50ml 二甲苯中加热回流 30min,待其全部溶解后冷却 10min,准确加入 0.1N 氢氧化钾-乙醇标准溶液 10ml,加热回流 10min,稍冷加入 3 滴酚酞指示剂,用 0.1N 的乙酸-二甲苯标准溶液滴定至无色,加入少量蒸馏水后,再用氢氧化钾-乙醇标准溶液反滴至终点。换算成 MA 分子数/100 个乙烯链节(CH_2-CH_2)。

按下式计算接枝率:

$$G_x = 1.4M_s / (W - 0.05M_s)$$

式中: M_s 为样品消耗氢氧化钾的毫摩尔数, W 为样品质量(g)。以 MA 和 PE 物理共混样品为空白实验。

1.2.2 IR 光谱图分析

根据正交实验接枝测定结果,选择一接枝率较高的样品,将此样品多次纯化后在 150℃ 的条件下压制成薄膜打 IR 光谱。将反应后样品的 IR 图谱与未反应的原材料 IR 谱图进行分析对比,给出结论。

2 结果与讨论

2.1 LLDPE 用 MA 改性的基本反应

在自由基引发剂存在的溶液中,LLDPE 和 MA 发生接枝反应。DeVito^[2]等人认为聚烯烃同 MA 发生的是官能化反应。接上去的是一个单环酞基团。反应过程如(1)~(4)。但在 LLDPE 与 MA 接枝的反应中,存在着许多副反应,严重地影响着 LLDPE 和 MA 的接枝,例如(5)~(6)。见图 1。

2.2 反应前后材料的 IR 光谱分析

图 2 为 MA 原料的 IR 光谱图,图 3、图 4 分别为 LLDPE 的原料和改性样品的 IR 光

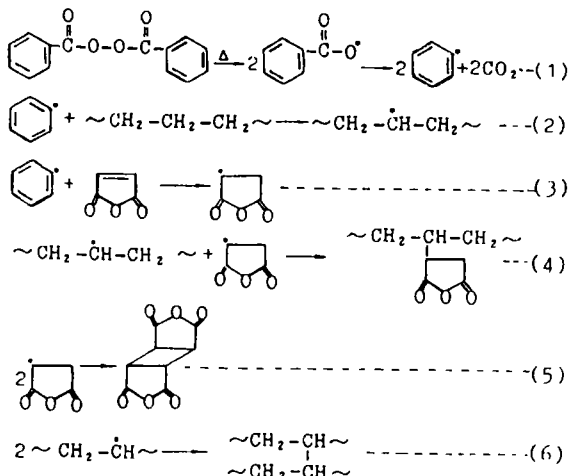


图 1 LLDPE 与 MA 的接枝反应

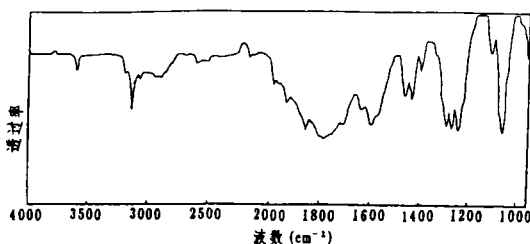


图 2 MA 原料 IR 图谱(kR_r)

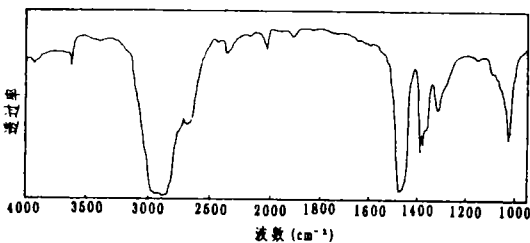


图 3 LLDPE 空白样品的 IR 图谱(压制薄膜)

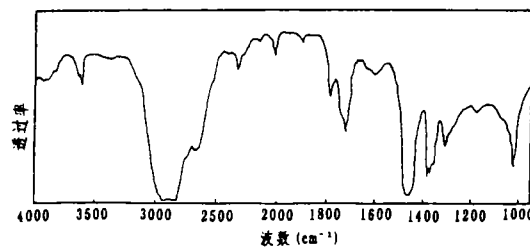


图 4 MA 改性 LLDPE 样品的 IR 图谱(压制薄膜) 谱图。从 3、4 二个谱图中可以看到,尽管在 3600cm^{-1} 谱带都有一个很小且窄的吸收峰(O-H 伸缩振动),但很可能是由于杂质引

起的。

图 2 的 1860cm^{-1} 和 1790cm^{-1} 峰为顺丁烯二酸酐的两个羰基振动耦合吸收峰,前者相应于酐基的反对称耦合振动,后者相应于酐基的对称耦合振动。在图 4 中 1790cm^{-1} 和 1720cm^{-1} 两个吸收峰(在空白的 LLDPE 样品中没有这两个峰), 1790cm^{-1} 为酸酐中 $\text{C}=\text{O}$ 反对称耦合振动,说明 MA 分子在 PE 链上的存在。在图 4 中, 1860cm^{-1} 处未显示出酸酐对称耦合振动峰,可能是由于环状酸酐中羰基取向,使 $\text{C}=\text{O}$ 的对称耦合振动强度减弱的缘故。图 4 中的 1720cm^{-1} 为羧酸中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动。说明改性样品在精制处理时部分接枝到 LLDPE 链上的马来酸酐分子接枝后转变为羧酸。另外,从图 4 中 $3600\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 谱带的增强也可以证实这一点。表 2 为改性聚乙烯与原料的特征吸收峰对照。

表 2 样品中重要化学键在 IR 光谱中的吸收频率

波数 cm^{-1}	化学键	图 2	图 3	图 4
3700~3500	O—H	*	*	**
2925~2850	—CH ₂	—	*****	*****
1850~1790	C=O	***	—	**
1725~1700	C=O	—	—	*
1650~1580	$\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$	*	—	—

2.3 正交实验的结果与讨论

表 3 正交实验结果

	A	B	C	D	E	F
ω_1	0.0123	0.0402	0.0327	0.00989	0.00231	0.01639
ω_2	0.0123	0.0217	0.0335	0.00976	0.00325	0.03934
ω_3	/	0.0186	0.0007	0.0001	0.0009	0.0557

平均接枝率 $\mu=0.1170$

2.3.1 引发剂种类的影响

从实验数据看,引发剂以选用 DCP 为好,DCP 的接枝率高于平均接枝率 0.0123,认为主要是由于同一温度下 DCP 的半衰期比 BPO 长得多,如在 140°C 和 180°C 时 BPO 的半衰期分别为 25s 和 1s 而 DCP 的半衰期分别为 3000s 和 50s。DCP 能在较长时间内稳定的向反应提供自由基。

2.3.2 引发剂加入时间的影响

实验设计时,考虑到反应(2)为最慢的一步,且 MA 受热易升华,所以在正交实验中选择了引发剂和 MA 同时加入或 MA 滞后 10、20min 加入三个条件,MA 和引发剂同时加入反应釜的接枝率高出平均接枝率 0.0402,MA 滞后加入反应釜时接枝率则低于平均接枝率,说明自由基反应速度较快,当反应中提前加入引发剂时,自由基引发聚乙烯发生交联反应,反应式(6),在实验中加入引发剂后体系粘度迅速增大证明了这一点。由于聚乙烯分子量的增大所产生的位阻效应,加大了聚乙烯与 MA 接枝反应的难度,同时消耗了反应中的自由基,从而使接枝率降低。由此看来引发剂提前加入并不能提高接枝率,相反在引发剂分解速度较快时引发剂与 MA 同时加入得到了较高的接枝率。

2.3.3 引发剂加量的影响

本实验用引发剂量为 LLDPE 量的 1%、2%、3%三个水平。实验结果表明,加入 2%时接枝率最高,高于平均接枝率 0.0335;而加 1%和 3%时都低于平均值。分析原因如下:引发剂加量过低(1%),产生的自由基数量不够;加量过高(3%)则副反应(反应式(5)、(6))加剧,从而使接枝率降低。

2.3.4 反应时间和反应温度的影响

正交实验的反应时间为 30、60、120min,温度为 140°C 、 160°C 、 170°C ,从结果上看,这几个条件下的接枝率并无大的变化,说明反应温度 140°C (高于 LLDPE 熔融温度)以上、时间在 30min 以内时选用上述两种引发剂可完成接枝反应。

2.3.5 MA 加量的影响

MA 加量分别占 LLDPE 的 10%、20%、和 30%,其中以加 20%MA 的接枝率为最高,高出平均接枝率 0.03934,加 30%MA 的接枝率反而低于平均接枝率 0.0557,这可解释为,随着 MA 加量的增加,MA 与 LLDPE 的接枝反应和 MA 的均聚反应(反应式(5))速度同时增加,MA 的均聚反应增加的速率

远远高于接枝反应增加的速率,所以当 MA 增加到一定程度,MA 自身之间形成大量聚合物,阻止了单个 MA 与 LLDPE 发生官能化接枝反应,使接枝率降低。

2.3.6 正交实验显著性因素

从正交实验结果看,在所选择的众多因子中,以 MA 加量、MA 加入时间及引发剂加量等因子的影响最为显著。

2.3.7 最佳实验条件的选择

根据正交实验结果,选择出下列条件为最佳实验条件:A:DCP; B:0min; C:2%; D:30min; E:140℃ F:20%。此参数下测得接枝率为 0.3924,高于正交实验的平均接枝率 0.1170。

3 结论

3.1 在本实验条件下,采用自由基引发共聚

工艺形成 LLDPE-MA 共聚产物是完全可行的。红外光谱图已证实带有极性基团的 LLDPE 分子的存在。

3.2 在自由基引发条件下,MA 易发生自聚反应(6),从而降低接枝率。因而在 MA 与 LLDPE 的接枝反应中,MA 的加量不宜过多。

4 参考文献

- 1 王益龙、蹇锡高等. 高分子材料科学与工程. 1993(1)
- 2 蹇锡高、张鸣金等. 合成树脂与塑料. 1990(1)
- 3 R. C. Raj, B. V. Kokta, D. Maldas and C. daneault . J. Appl. Polym. sci. , Vol. 37(1989)
- 4 N. G Gaylord , M. Mehta. Lett. Ed. Vol. 20(1992)
- 5 董庆年主编. 红外光谱法. 化学工业出版社, 1979
- 6 魏文德主编. 有机化工原料大全. 化学工业出版社, 1989
- 7 桂一枝. 高分子材料有机助剂. 人民教育出版社, 1981
- 8 维苏·珊著,徐定宇等译. 塑料测试技术手册. 中国石化出版社, 1991

Study on Modified PE for Wood Fiber-plastic Composite Manufacture

Wang Jianjun Gou Wenjing Wang Zheng

(Research Inst. of Wood Industry, CAF, Beijing 100091)

Abstract Modification of linear low density polyethylene (LLDPE) with maleic anhydride (MA) was studied and suitable conditions for LLDPE-MA copolymer preparation in the manufacture of wood fiber-plastic composites were found. The test data of infrared spectra (IR) and graft-rate determination showed the existence of polar groups in the non-polar LLDPE-MA molecule. The results also showed the formation of LLDPE-MA copolymer can be obtained by free group initiation and the extent of reaction of MA to LLDPE can be improved by changing process conditions. The copolymer obtained in this study would be very useful for making wood fiber-plastic composite.

Keywords Polyethylene; Maleic anhydride; Composite; Modify

· 新书推荐 · 《中密度纤维板生产工艺学》

南京林业大学徐咏兰主编, 25 万字, 定价 12.60 元

本书主要以干法工艺为中心, 从实际生产的角度介绍中密度纤维板制造工艺。内容包括: 原料分析及其制备、纤维分离、纤维施胶、纤维干燥、纤维阻燃及防腐处理、铺装成型、热压及后期处理; 非木材中密度纤维板制造及其特点、中密度纤维板性质、质量分析及有关标准等。

1995 年 3 年出版, 开始征订。请将书款汇至本刊编辑部(需邮寄者请另附邮挂费 1.4 元)