

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.04.002

超高分子量聚乙烯固相接枝马来酸酐的研究

周开源,董淑强,钱天语,刘杰,刘春林

(常州大学材料科学与工程学院,江苏常州 213164)

摘要: 为了在超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 大分子链上引入极性基团,采用固相接枝法制备 PE-UHMW 接枝马来酸酐 (MAH)(PE-UHMW-g-MAH),以二甲苯、十氢萘和白油为界面剂,过氧化苯甲酰 (BPO) 为引发剂,用接枝单体 MAH 对 PE-UHMW 进行接枝改性。通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、酸碱滴定等测试方法对 PE-UHMW-g-MAH 进行表征。讨论了界面剂种类及用量、引发剂及接枝单体用量、反应时间、反应温度等因素对反应接枝率的影响。最终选用二甲苯作为界面剂。由 FTIR 可知, MAH 已接枝到 PE-UHMW 分子链上;当二甲苯、BPO 和 MAH 用量分别为 10,1.2,3 份,反应温度为 100℃,反应时间为 4 h 时,PE-UHMW-g-MAH 的接枝率可达 1.54%。

关键词: 超高分子量聚乙烯;固相接枝;马来酸酐;接枝率

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)04-0007-05

Study of Solid Phase Grafting of MAH onto PE-UHMW

Zhou Kaiyuan, Dong Shuqiang, Qian Tianyu, Liu Jie, Liu Chunlin

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract : In order to connect the polar groups on the ultra-high molecular weight polyethylene(PE-UHMW) macromolecular chains, maleic anhydride (MAH) was grafted on PE-UHMW by solid phase grafting method using dimethylbenzene as the interfacial agent, benzoyl peroxide(BPO) as the initiator. The grafted product was characterized by FTIR, acid-base titration methods. The effects of the amount of interfacial agent, initiator, monomer, reaction temperature and time on the grafting degree were investigated in detail. The results show that when the amount of dimethylbenzene, BPO and MAH are 10, 1.2 and 3 phr respectively, the grafting degree attain to 1.54% after carrying the reaction for 4 h at 100℃ .

Keywords : ultra-high molecular weight polyethylene ; solid phase grafting ; MAH ; graft ratio

超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 是一种分子量大于 150 万的热塑性工程塑料^[1]。极高的分子量及其相互缠绕的长链结构,赋予了 PE-UHMW 优异的性能,PE-UHMW 具有较好的耐磨性、耐低温、耐冲击性、耐腐蚀性、化学稳定性好和自润滑等性能^[2]。但由于 PE-UHMW 是非极性聚合物,表面活性低,使得 PE-UHMW 与其它聚合物间的界面结合力低,相容性差,限制了其在共混物方面的应用拓展。对 PE-UHMW 的接枝改性方法主要有光引发接枝、熔融接枝、悬浮接枝、溶液接枝、辐射接枝、固相接枝等。相对于其它的接枝聚合,固相接枝聚合具有反应温度低、基本上不破坏主链、可保持原有聚合物固有的力学性能、可常压操作、后处理简单、方便经济、高效节能等优点^[3]。目前对 PE-UHMW 固相接枝的研究鲜有报道,更多的是关于普通聚乙烯 (PE) 固相接枝的研究^[4]。普通 PE 固相接枝制备的接枝物作为增容剂,可以改善 PE-UHMW 与其它聚合

物的相容性,但普通 PE 不具备 PE-UHMW 特有的优异性能,从而影响到 PE-UHMW 共混物的性能。通过对固相接枝法制备 PE-UHMW 接枝马来酸酐 (MAH)(PE-UHMW-g-MAH) 的探索,为固相接枝改性 PE-UHMW 提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-UHMW : M- II ,粘均分子量 200 万,北京助剂二厂;

二甲苯:分析纯,江苏永丰化学试剂有限公司;

白油:75[#],工业级,运动黏度 (40℃)68.6~81.3 mm²/s,常州市长润石油有限公司;

十氢萘:分析纯,阿拉丁试剂 (上海) 有限公司;

MAH、丙酮:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

联系人:刘春林,教授,研究方向为聚合物的功能化及高性能化

收稿日期:2015-01-26

过氧化苯甲酰 (BPO): 化学纯, 上海强顺化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: STG-U40 型, 美国 Nicolet 公司;

数显集热式磁力搅拌器: DF- II 型, 金坛市杰瑞尔电器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: DHG-9140A 型, 上海精宏实验设备有限公司;

真空干燥箱: DZF-6020 型, 上海鳌珍仪器制造有限公司;

三口烧瓶: 250 mL, 上海申玻仪器公司;

索氏抽提器: 250 mL, 上海申玻仪器公司。

1.3 试样制备

采用固相接枝法制备 PE-UHMW-g-MAH。将三口烧瓶置于一定温度的油浴锅中 (油浴温度分别为 80, 90, 100, 110, 120℃), 加入一定量的界面剂及 60 g 的 PE-UHMW, 3 种界面剂分别为白油、十氢萘及二甲苯 (其中, 白油和十氢萘的用量均为 10 份, 二甲苯的用量为 5, 10, 15, 20, 25 份), 加热使 PE-UHMW 溶胀, 之后加入一定量的引发剂 BPO (BPO 的用量分别为 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6 份) 和一定量的接枝单体 MAH (MAH 的用量分别为 1, 3, 5, 7, 9 份), 通入氮气保护, 反应一定时间 (反应时间分别为 1, 2, 3, 4, 5, 6 h) 后, 得到接枝产物 PE-UHMW-g-MAH。

接枝产物 PE-UHMW-g-MAH 的纯化处理。取少量接枝产物 PE-UHMW-g-MAH, 用滤纸包好, 放入索氏抽提器中, 用丙酮抽提 24 h, 以充分除去未反应的引发剂、接枝单体及可能生成的 MAH 均聚物, 将抽提后的接枝物 PE-UHMW-g-MAH 在 60℃ 烘箱中干燥 8 h, 再在真空干燥箱中干燥至恒重。

1.4 性能测试

FTIR 分析: 扫描范围 400 ~ 4000 cm^{-1} , 扫描次数 32 次, 分辨率 4 cm^{-1} 。

接枝率的测定: 称取 0.3 g 纯化后的接枝产物 PE-UHMW-g-MAH, 加入 40 mL 十氢萘, 于 135℃ 下加热回流 30 min。待 PE-UHMW-g-MAH 完全溶解后, 滴加酚酞作为指示剂, 趁热用 0.05 mol/L 的 KOH-乙醇溶液进行化学滴定至溶液呈粉红色, 接枝率按下式计算:

$$\text{接枝率} = \frac{(V_2 - V_1)NM}{20W}$$

式中: V_1 ——空白试验消耗 KOH-乙醇溶液的用量, mL;

V_2 ——滴定时消耗 KOH-乙醇溶液的用量, mL;

N ——KOH-乙醇溶液的浓度, mol/L;

M ——接枝单体 MAH 的摩尔质量, 98.06 g/mol;

W ——纯化后的 PE-UHMW-g-MAH 的质量。

2 结果与讨论

2.1 PE-UHMW-g-MAH 的 FTIR 分析

图 1 是 PE-UHMW 和抽提后的 PE-UHMW-g-MAH 的 FTIR 谱图。

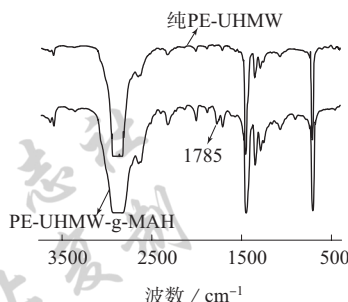


图 1 PE-UHMW 和 PE-UHMW-g-MAH 的 FTIR 谱图

由图 1 可以看出, 抽提后的接枝产物 PE-UHMW-g-MAH 在 1785 cm^{-1} 处出现了明显的酸酐特征吸收峰, 为 MAH 的 C=O 特征伸缩振动峰, 因接枝产物已经纯化处理, 证明 MAH 已接枝到 PE-UHMW 分子链上。

2.2 界面剂种类对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响

界面剂可溶胀 PE-UHMW, 增大 PE-UHMW 颗粒的比表面积, 为接枝反应提供场所, 接枝单体 MAH 与 PE-UHMW 表面接触面积增大, 有利于接枝聚合反应热的释放。

图 2 为界面剂种类对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响。

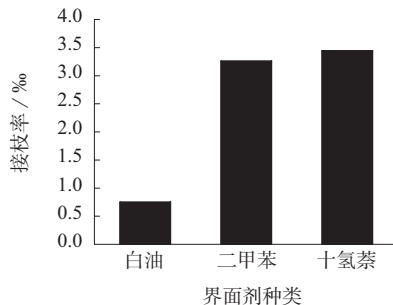


图 2 界面剂种类对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响

由图 2 可知, 以十氢萘作为界面剂时, PE-UHMW-g-MAH 的接枝率最大, 但十氢萘的毒性大,

可麻醉皮肤粘膜,吸入后可引起呼吸道刺激、头晕、头痛,且刺激眼睛,价格也较贵。以二甲苯作为界面剂时,接枝产物 PE-UHMW-g-MAH 的接枝率远高于以白油作为界面剂时的接枝率,且二甲苯的毒性低于十氢萘,其价格也只有十氢萘的 10% 左右,故选取二甲苯作为固相接枝的界面剂。

2.3 界面剂用量对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响

在其它反应条件一定的情况下,选用二甲苯作为反应界面剂并改变其用量进行实验,二甲苯用量对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响如图 3 所示。

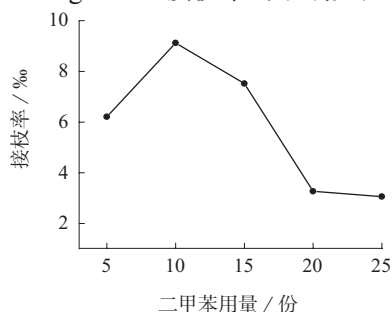


图3 二甲苯用量对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响

由图3可以看出,接枝产物 PE-UHMW-g-MAH 的接枝率随二甲苯用量的增加呈先上升后下降的趋势,当二甲苯的用量为 10 份时,其接枝率达到最大值。这是由于当界面剂用量较少时,二甲苯不能完全润湿 PE-UHMW 表面,对 PE-UHMW 的溶胀效果有限,无法进一步增大 PE-UHMW 的比表面积,而固相接枝反应主要发生在 PE-UHMW 表面的非晶区及无定形区,PE-UHMW 比表面积的大小直接影响到 MAH 与 PE-UHMW 表面的碰撞几率,导致过多的 PE-UHMW 大分子自由基不能与 MAH 发生接枝聚合,从而降低了 PE-UHMW 的接枝率。当界面剂用量过多时,过量的界面剂无法使 PE-UHMW 进一步溶胀,不能有效增加 PE-UHMW 的比表面积,且过多的界面剂降低了接枝单体 MAH 的浓度,影响接枝单体 MAH 与 PE-UHMW 大分子自由基的接触,且引发剂 BPO 分解出的部分初级自由基及由链转移生成的 PE-UHMW 大分子自由基始终处于过量界面剂包围中,无法与接枝单体 MAH 接触而发生接枝反应,所以界面剂用量过多反而使得 PE-UHMW-g-MAH 的接枝率降低。

2.4 引发剂 BPO 用量对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响

在确定界面剂二甲苯用量为 10 份、其它反应条件一定的情况下,改变引发剂 BPO 的用量进行实

验,引发剂 BPO 用量对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响如图 4 所示。

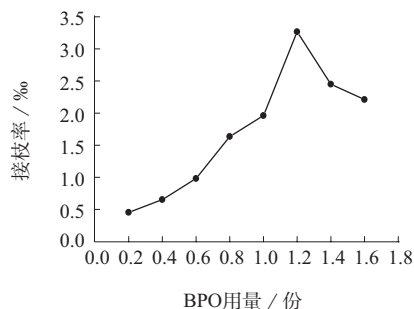


图4 引发剂 BPO 用量对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响

由图4可知,随着引发剂 BPO 用量的增加,接枝产物 PE-UHMW-g-MAH 的接枝率呈先上升后降低的趋势,当引发剂 BPO 的用量为 1.2 份时,PE-UHMW-g-MAH 的接枝率达到最大值。这是由于 BPO 用量较少时,过氧化物生成的初始自由基浓度低,由链转移生成的 PE-UHMW 大分子自由基数目少,相应与 MAH 反应生成的接枝产物少,接枝率低;随着 BPO 用量的增加,产生的初始自由基数目增多,由链转移生成的 PE-UHMW 大分子自由基数目增加,PE-UHMW 大分子链上形成的活性点增多,MAH 与之碰撞的几率增加,接枝率提高;随着引发剂 BPO 用量的继续增加,因 PE-UHMW 的比表面积一定,由链转移生成的 PE-UHMW 大分子自由基数目不会随着引发剂 BPO 用量的增加而继续增大,反而由于 BPO 用量的增加,由 BPO 分解生成的初始自由基浓度过高,自由基耦合终止反应加快,使得由链转移生成的 PE-UHMW 大分子自由基数目降低,PE-UHMW 大分子链上形成的活性点减少,MAH 与之碰撞的几率降低,接枝产物 PE-UHMW-g-MAH 的接枝率随之减小。

2.5 接枝单体 MAH 用量对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响

在确定界面剂二甲苯和引发剂 BPO 的用量分别为 10 份和 1.2 份、其它条件一定的情况下,改变接枝单体 MAH 的用量进行实验,接枝单体 MAH 用量对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响如图 5 所示。

由图5可知,随着接枝单体 MAH 用量的增加,接枝产物 PE-UHMW-g-MAH 的接枝率呈先上升后趋于平缓的趋势,当接枝单体 MAH 的用量为 3 份时,PE-UHMW-g-MAH 的接枝率达到最大值。因 MAH 用量较少时,且部分 MAH 升华,能与由链

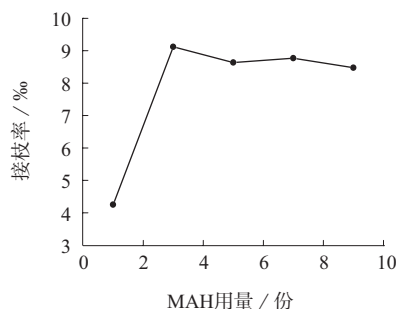


图5 接枝单体 MAH 用量对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响

转移生成的 PE-UHMW 大分子自由基发生反应的 MAH 有限,过多的自由基未引发接枝反应,便发生偶合终止或歧化终止,导致 PE-UHMW-g-MAH 的接枝率低;随着 MAH 用量的增加,即使部分 MAH 升华,但体系中接枝单体 MAH 的浓度仍增大,MAH 与 PE-UHMW 大分子自由基的碰撞几率增加,接枝产物 PE-UHMW-g-MAH 的接枝率随之增大;而随着 MAH 用量的继续增加,因 PE-UHMW 的比表面积一定,过量的接枝单体 MAH 不能与 PE-UHMW 表面的大分子自由基发生碰撞,无法发生接枝反应,使 PE-UHMW-g-MAH 的接枝率随着 MAH 用量的进一步增加而趋于平缓。

2.6 反应温度对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响

在确定界面剂二甲苯、引发剂 BPO 和接枝单体 MAH 的用量分别为 10,1.2 份和 3 份,其它条件一定的情况下,改变反应温度进行实验,反应温度对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响如图 6 所示。

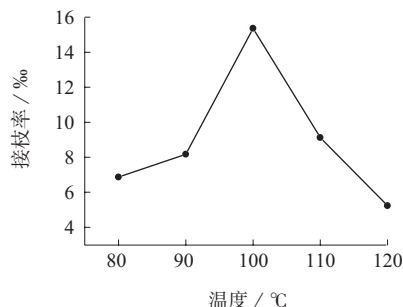


图6 反应温度对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响

由图 6 可知,随着反应温度的升高,接枝产物 PE-UHMW-g-MAH 的接枝率呈先上升后降低的趋势,当反应温度达到 100℃ 时,接枝产物 PE-UHMW-g-MAH 的接枝率达到最大值。这是由于反应温度较低时,引发剂 BPO 的分解速率慢,产生的初始自由基数目少,相对的由链转移生成的 PE-UHMW 大分子链自由基数目也较少,且反应温度较低时,PE-UHMW 的溶胀效果差,使得 PE-UHMW 的比

表面积小,表面非晶区及无定形区能够提供生成的 PE-UHMW 大分子链自由基的面积有限,接枝单体 MAH 与 PE-UHMW 大分子链自由基的碰撞几率小,所以反应温度较低时,接枝产物 PE-UHMW-g-MAH 的接枝率低;随着反应温度的增加,引发剂 BPO 的分解速率加快,产生的初始自由基数目增加,由链转移生成的 PE-UHMW 大分子链自由基数目也相应增加,且随着反应温度的升高,PE-UHMW 可进一步充分地溶胀,使得 PE-UHMW 的比表面积增大,PE-UHMW 表面非晶区及无定形区能够提供更多生成 PE-UHMW 大分子链自由基的面积,另外反应温度的升高,PE-UHMW 大分子链的运动更加剧烈,提高了接枝单体 MAH 与 PE-UHMW 大分子链自由基的碰撞几率,所以随着反应温度的升高,接枝产物 PE-UHMW-g-MAH 的接枝率增大;而随着反应温度的进一步升高,生成自由基的速率远大于接枝反应的速率,BPO 分解产生的初始自由基易发生终止或歧化等反应,从而降低了接枝产物 PE-UHMW-g-MAH 的接枝率。

2.7 反应时间对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响

在确定界面剂二甲苯、引发剂 BPO 和接枝单体 MAH 的用量分别为 10,1.2 份和 3 份,反应温度为 100℃ 的条件下,改变反应时间进行实验,反应时间对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响如图 7 所示。

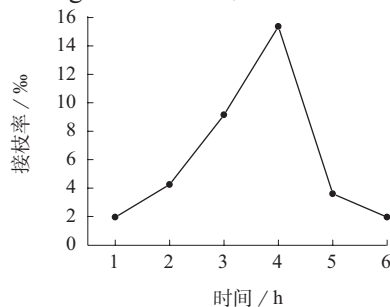


图7 反应时间对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响

由图 7 可知,随着反应时间的增加,接枝产物 PE-UHMW-g-MAH 的接枝率呈先上升后降低的趋势,当反应时间达到 4 h 时,接枝产物 PE-UHMW-g-MAH 的接枝率达到最大值,为 1.54%。这是由于反应时间较短时,引发剂 BPO 不能充分分解,产生的初始自由基数目少,由链转移生成的 PE-UHMW 大分子链自由基数目有限,故 PE-UHMW-g-MAH 的接枝率低;随着反应时间的延长,引发剂 BPO 分解趋于完全,生成的 PE-UHMW 大分子链自由基数目随之增加,且反应时间的增加,PE-UHMW 可更

充分地溶胀,使得 PE-UHMW 的比表面积增大, PE-UHMW 表面非晶区及无定形区能够提供更多生成 PE-UHMW 大分子链自由基的面积,与 MAH 碰撞的几率提高, PE-UHMW-g-MAH 的接枝率也随之增大;而随着反应时间的进一步延长, BPO 已分解完全,不能有效地引发接枝反应的进行,反而引起 PE-UHMW 大分子断链降解、接枝单体 MAH 自聚等副反应的产生,导致 PE-UHMW-g-MAH 的接枝率下降。

3 结论

(1) 通过对纯化后的接枝产物 PE-UHMW-g-MAH 的 FTIR 分析, MAH 已接枝到 PE-UHMW 的大分子链上。

(2) 比较 3 种界面剂对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响,最终选用二甲苯作为实验用界面剂。

(3) 用酸碱滴定方式测定界面剂二甲苯、引发剂 BPO 及接枝单体 MAH 的用量,反应时间和反应温度对 PE-UHMW-g-MAH 接枝率的影响,当二甲苯、BPO 及 MAH 用量分别为 10, 1.2, 3 份,反应温度为

100 ℃,反应时间为 4 h 时, PE-UHMW-g-MAH 的接枝率最大,可达 1.54%。

参考文献

- [1] 赵志鸿,张廷友,吕召胜,等.超高分子量聚乙烯加工改性研究进展[J].工程塑料应用,2012,40(1):99-102.
Zhao Zhihong, Zhang Tingyou, Lü Zhaosheng, et al. Processing modification research development of PE-UHMW[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(1):99-102.
- [2] Enomoto I, Katsumura Y, Kudo H. The role of hydroperoxides as a precursor in the radiation-induced graft polymerization of methyl methacrylate to ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, 79(6):718-724.
- [3] 祝宝东,王鉴,董维超,等.氧化聚丙烯的存储与固相接枝研究[J].高校化学工程学报,2012,26(6):1 043-1 047.
Zhu Baodong, Wang Jian, Dong Weichao, et al. Storage and solid-phase grafting of oxidized polypropylene[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2012, 26(6):1 043-1 047.
- [4] 马磊,邵荣,董锐,等.LDPE 固相接枝 MAH 及其产物在 PA66 / LDPE 共混物中的应用[J].化工新型材料,2011,39(2),123-125.
Ma Lei, Shao Rong, Dong Rui, et al. MAH grafted LDPE by solid phase and application of its product in PA66 / LDPE blend[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(2):123-125.

塑料助剂有利可图,发展适应性强

据报道,至 2020 年,全球塑料助剂市场预计将达 500 亿美元,期间复合年增长率为 3.8%。因较低的劳动力和原料成本,印度和我国将是两个有利可图的市场。增塑剂是塑料助剂中收益最大的一个领域,市场价值达 214 亿美元。紧随其后的是阻燃剂,2013~2020 年期间其复合年增长率预计将达 5.4%。随着医疗保健行业需求的增大,抗菌剂也将稳步增长。塑料助剂行业是能源和资本密集的行业,其中油气是主要的原材料。塑料助剂使用方便,应用领域广泛,使其成为一个适应性非常强的行业。

从价值、用量、生产和消费情况来看,亚太地区是全球塑料助剂市场的领导者,主要推动因素是汽车和基础设施行业的迅速发展。此外,2014~2020 年期间,我国和印度汽车行业预计将分别增长 8% 和 14%。

塑料助剂可分为增强纤维、偶联剂、稳定剂、着色剂、填充剂、加工助剂、阻燃剂、防腐剂、抗静电剂等。稳定剂又可分为卤素稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂和生物防腐剂。同时还有一些加工助剂,如润滑剂和流动控制剂。

塑料助剂的终端应用于塑料行业及其制品。比如,阻燃剂被添加到塑料中,使其难燃。紫外线吸收剂被加入种植园中的塑料罐中,能使其具备抵抗紫外线的能力。抗菌剂也可以用于这样的塑料罐或其它产品中,用于抑菌和杀菌。润滑剂能将塑料摩擦力最小化,帮助脱模提高模流。填充剂用于增加塑料体积,使其更具成本效益。同时,助剂还能提高塑料的耐温性。塑料助剂在国防、航空航天、汽车、家用电器、

日用品、涂料涂层、快速消费品和包装行业中的应用非常广泛。

塑料助剂生产商目前正聚焦于亚太等发展中经济体。在 2013 年,亚太地区塑料助剂市场收益占全球的 40% 左右,至 2020 年这一数据将达 60%。保护有限自然资源意识的提高促进了亚太地区塑料助剂市场的发展。塑料助剂市场增长前景非常广阔,很多市场人士不断投资并关注这个行业的创新。全球塑料助剂大型生产商主要包括巴斯夫、科聚亚、埃克森美孚、科莱恩、拜耳和钟渊化学等。(工程塑料网)

日本开发出玉米芯制 PET 技术

日本群馬大学一个研究小组最新公布的成果显示,他们开发出了利用农业废弃物玉米芯高效制备聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的技术。

群馬大学助教率领的研究小组利用玉米芯内含有的半纤维素制作出糖醛,然后利用催化剂将其转变为对苯二甲酸。研究小组检测发现,对苯二甲酸的碳元素完全来自生物质。然后,他们将对苯二甲酸与用于石油脱硫等的 6 种催化剂组合在一起,实现了化学反应,最终制成 PET 树脂。

目前,虽然存在利用可食用生物质资源制造 PET 树脂的技术,但会大量消耗粮食。此外,也有利用转基因微生物、植物的茎等制备生物燃料和化学品的技术,但是生产效率很低。而上述新研发技术则很容易实现工业化生产。

利用生物质资源生产 PET 树脂,将有助于固定二氧化碳,从而为解决气候变暖作出贡献。这一方法如果实现产业化,日本每年可固定约 97 万 t 二氧化碳。(工程塑料网)