

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.07.025

固相接枝聚乙烯蜡及其在聚丙烯/滑石粉复合材料中应用

王亚珍¹, 段景宽², 王瑛³, 陈洁², 吴新锋³

(1. 桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西桂林 541004; 2. 宁波工程学院材料与化工学院, 浙江宁波 315211;

3. 上海海事大学海洋科学与工程学院, 上海 201306)

摘要:以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为接枝单体、过氧化苯甲酰为引发剂和甲苯为界面剂,采用固相接枝工艺制备了聚乙烯蜡(PEW)接枝MMA,将PEW接枝MMA应用到PP/滑石粉复合材料中,考察了接枝PEW用量对PP/滑石粉复合材料宏观性能的影响。研究表明,固相接枝技术可以成功制备出熔点几乎没有变化的极性PEW,接枝前后的PEW接触角分为65°和57°。制备的接枝PEW对滑石粉具有分散和包覆的作用,提高了滑石粉与PP的相容性和在PP中的分散性,进而提高和改善了PP/滑石粉复合材料的宏观性能。当接枝PEW的用量为1.5份时,PP/滑石粉复合材料的拉伸强度达到最大值,60°光泽度几乎达到最大值,分别为27.8 MPa和87.2。PP/滑石粉复合材料的断裂伸长率和缺口冲击强度则在接枝PEW为1.0份时达到最大值,分别是27%和2.8 kJ/m²。

关键词:固相接枝;聚乙烯蜡;聚丙烯;复合材料

中图分类号:TQ325.1+4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2021)07-0144-06

Solid Phase Grafting of Polyethylene Wax and Its Application in Polypropylene/Talcum Powder Composites

Wang Yazhen¹, Duan Jingkuan², Wang Ying³, Chen Jie², Wu Xinfeng³

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;

2. School of Material and Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, China;

3. College of Ocean Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The methyl methacrylate (MMA) grafted polyethylene wax (PEW) prepared by solid phase grafting technology in presence of MMA as grafted monomer, dibenzoyl peroxide as initiator and methylbenzene as interfacial agent were applied in polypropylene (PP)/talcum powder composites. The effects of the grafted PEW on macroscopic properties of PP/talcum powder composites were studied. The results show that the polar grafted PEW whose melting point basically retains the same is successfully prepared. The contact angle of the grafted and no-grafted PEW are 65° and 57°, respectively. The grafted PEW is beneficial to disperse and coat talcum powder, improve the compatibility of talcum with PP and dispersivity of talcum powder in PP, further improve the macroscopic properties of PP/talcum powder composites. When the amount of the grafted PEW is 1.5 phr, the tensile strength of PP/talcum composite reaches the maximum and the gloss almost reaches the maximum at 60°, which are 27.8 MPa and 87.2, respectively. When the amount of the grafted PEW is 1 phr, the maximum values of elongation at break and notched impact strength of PP/talcum powder composite are 27% and 2.8 kJ/m², respectively.

Keywords: solid phase graft; polyethylene wax; polypropylene; composite

聚乙烯蜡(PEW)是一种非常重要的精细化工产品,其摩尔质量一般在2 000~10 000 g/mol之间,黏度低,熔点低,硬度大,因具有好的耐磨性、耐热性、耐寒性、良好的分散性和流动性,以及耐化学药品性而广泛应用于蜡烛硬化剂、色母粒分散剂、塑

料润滑剂、油墨和涂料等方面^[1-3]。PEW的制造及其功能化是目前精细化工添加剂领域研究的新热点之一。PEW的制造主要有三种方法:一是由乙烯直接聚合成;二是聚乙烯(PE)生产装置的副产物;三是由高分子聚乙烯热裂解所得^[4-6]。很多进口PEW

通信作者:段景宽,工学博士,高级工程师,主要从事高分子材料及其助剂合成与制备

收稿日期:2021-05-04

引用格式:王亚珍,段景宽,王瑛,等.固相接枝聚乙烯蜡及其在聚丙烯/滑石粉复合材料中应用[J].工程塑料应用,2021,49(7):144-149.

Wang Yazhen, Duan Jingkuan, Wang Ying, et al. Solid phase grafting of polyethylene wax and its application in polypropylene/talcum powder composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7): 144-149.

大都采用合成工艺生产,这类 PEW 的分子量分布较窄,熔程短,性能稳定,但成本高,这类产品占据着高端应用市场。通过提炼和分级 PE 生产装置的副产物得到的 PEW 纯度低、热失重较大、分子量分布比较宽、熔程较宽且熔点偏低,但价格低廉,这类产品拥有巨大的中低端市场。国产的一些中等质量 PEW 大都采取 PE 热裂解工艺制得。因为原材料和生产工艺控制不同,裂解 PEW 的性能差距很大,综合性能居前两类 PEW 之间。

随着应用领域不断扩大和应用要求不断提高,市场对 PEW 提出了越来越高的要求。例如 PEW 和极性材料的相容性、PEW 对填料的包覆和分散性能、PEW 的乳化性等问题。为了改善 PEW 的性能、拓宽其使用范围,对 PEW 进行化学改性是最有效的手段之一。PEW 的化学改性通常采用共聚、氧化、接枝等化学方法,在非极性的 PEW 碳链上引入—CO, —COOH, —CONH, —COOR 等极性基团,从而改变 PEW 的性质。由于引入了极性基团,使 PEW 的溶解、乳化、分散、润滑和偶联等性能产生了明显的变化,拓宽了其应用范围^[7-9]。固相接枝技术是一种高效环保的化学改性手段,通常使用在 PE 或聚丙烯(PP)的化学改性领域,很少用到 PEW 的化学改性上^[10-12]。笔者采用固相接枝技术,对裂解 PEW 进行接枝改性,制备了甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝的功能 PEW,并考察了功能 PEW 在 PP/滑石粉复合材料中的应用情况。结果表明,MMA 成功接枝到 PE 分子上,提高了 PEW 的极性,固相接枝反应对 PEW 的熔点几乎没有影响。功能 PEW 的加入,促进了滑石粉在基料 PP 中的分散性能,改善了 PP/滑石粉复合材料的力学性能,MMA 接枝 PEW 具有分散、润滑和偶联多功能性。

1 实验部分

1.1 主要原料

PEW: TL-200,肇庆市德庆县泰利新材料有限公司;

过氧化苯甲酰: 化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

MMA: 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

甲苯: 分析纯,上海三鹰化学试剂有限公司;

丙酮: 分析纯,上海联试化学试剂有限公司;

PP: H5300,宁波甬兴化工有限公司;

滑石粉: 粒径 10 μm ,湖州市长兴晨明化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

哈克转矩流变仪: RM-200C 型,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;

傅立叶变化红外光谱(FTIR)仪: Nicolet6700 型,美国热电公司;

微机控制电子万能试验机: CMT4204 型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

摆锤冲击试验机: PTM7251-C 型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM 7401F 型,日本 JEOL 公司;

偏光显微镜: BX51 型,日本 OLYMPUS 公司;

接触角测量仪: XG-CAMB 型,上海轩准仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: 200F3 型,德国 NETZSCH 公司;

真空烘箱: DZF-6020 型,上海昕仪仪器仪表有限公司;

高速搅拌机: SHR-11A 型,张家港锦丰神马塑料机械厂;

注塑机: HMD83M65 型,宁波华美达机械有限公司;

单角度光泽度仪: CS-300 型,杭州彩谱科技有限公司。

1.3 样品制备

(1) PEW 的固相接枝。

称取 10 g MMA, 5 g 甲苯及 0.1 g 过氧化苯甲酰于 50 mL 烧杯中,混合均匀后,倒入 100 g PEW 中,混合均匀,80℃放置 24 h 后,放入 100℃真空烘箱中,常压下保持 5 h。然后抽真空至 -0.01 MPa,保持 12 h 后取出,备用。

(2) PP/滑石粉复合材料制备。

将计量的滑石粉和接枝 PEW 置于搅拌机中,边搅拌边加热。温度到达 100℃左右后,加入计量的 PP,再搅拌 10 min 出料,备用。将混合好的原料在流变仪的挤出机上造粒。用注塑机注塑成标准样条。

PP/滑石粉复合材料的配方: 聚丙烯为 100 份,滑石粉为 30 份,接枝 PEW 分别为 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 份。挤出造粒温度为 180~220℃,注塑温度为 210~230℃。

1.4 性能测试

偏光显微镜测试: 将样品置于载玻片上,透射

模式测试。

FTIR 测试: 将接枝 PEW 粉末倒入丙酮中,洗涤过滤三次,然后用去离子水洗涤三次,烘干后测试。溴化钾压片,透射模式测试。

DSC 测试: 从环境温度升温到 200℃,升温速率为 10℃/min,在氮气气氛下测试。

光泽度按照 GB/T 9754-2007 测试 60° 条件下的光泽度。

接触角测试: 将样品平置于测试台上,调节好照相机焦距,然后按住滴液器,将纯净水自由落体滴在样品表面,30 s 内完成测试。按三点法计算接触角。

拉伸强度和断裂伸长率按照 GB/T 1040-2018 测试,拉伸速度为 5 mm/min。

缺口冲击强度按照 GB/T 1843-2008 测试。

冲击断面 SEM 测试: 用 SEM 测试试样冲击断面,断面喷金厚度约 10 nm,加速电压为 2 kV。

熔体型坯表观测试: 当熔体从挤出机口模挤出后,用照相机即时拍照。

2 结果与讨论

2.1 PEW 固相接枝过程及原理

固相接枝法为非均相化学接枝方法,它是以固态粉体 PEW 为基础,接枝反应在 PEW 熔点之下进行,在整个反应过程中,PEW 始终呈固体粉末状。PEW 固相接枝的过程分三个阶段,如图 1 所示,第一个阶段,接枝 MMA 单体混合物(接枝 MMA 单体、界面剂以及引发剂)均匀地分布在 PEW 粉体颗粒的表面;在第二个阶段,在一定的温度和时间下,接枝 MMA 单体混合物中的界面剂溶蚀和溶胀 PEW 颗粒表面,MMA 单体和引发剂向 PEW 颗粒内部扩散;第三个阶段,在一定温度下,引发剂受热分解产生初级自由基,初级自由基促使形成 PEW 大分子自由基,不饱和 MMA 单体与 PEW 大分子自由基生成接枝产物 PEW 接枝 MMA。

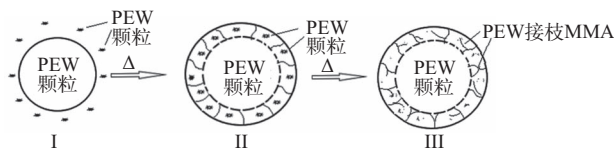
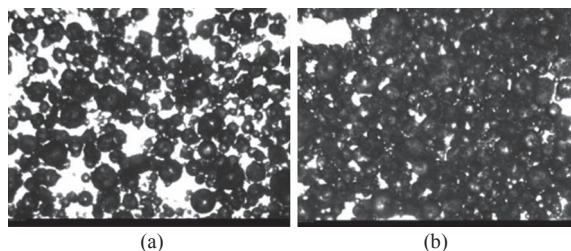


图 1 固相接枝 PEW 过程示意图

PEW 溶胀前后的形态如图 2 所示。

从图 2 可以看出,PEW 在 80℃ 放置 24 h 后,PEW 颗粒度明显大于溶胀前的 PEW 颗粒度。这是因为借助于界面剂甲苯的溶蚀,接枝单体 MMA 和



a—溶胀前的 PEW 颗粒; b—溶胀后的 PEW 颗粒

图 2 PEW 颗粒溶胀前后的形态

引发剂过氧化苯甲酰混合物融进了 PEW 颗粒内部,致使 PEW 颗粒体积增大。溶胀的程度除取决于 PEW 本身性质外,主要是溶胀温度和时间。溶胀温度可以软化 PEW 颗粒的表面,促进 PEW 分子运动,有利于接枝 MMA 单体混合物在 PEW 颗粒中的渗透速度和深度。溶胀时间越长,接枝 MMA 单体混合物在 PEW 颗粒的渗透深度越大,PEW 接枝率会越高。因此影响 PEW 接枝反应的主要因素包括:PEW 的分子结构(支化度大小、不饱和双键的数量等)、PEW 的凝聚态结构、PEW 颗粒度大小、引发剂的种类及用量、MMA 单体的种类及用量、界面剂的种类及用量、溶胀温度及时间、反应温度及时间等。

2.2 FTIR 分析

纯 PEW 固相接枝前后的 FTIR 谱图如图 3 所示。

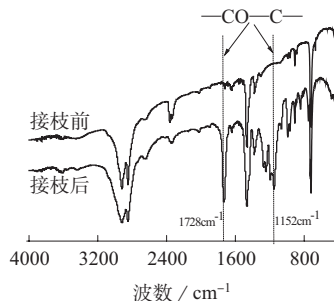


图 3 PEW 接枝前后的 FTIR 谱图

从图 3 可以清楚地看出,PEW 接枝产物在 1728 cm⁻¹ 和 1152 cm⁻¹ 处有较强的振动吸收峰,这是来自 MMA 中酯基的特征峰^[13-14]。由此可证明,MMA 已被接枝到 PEW 基体上,得到了 PEW 接枝 MMA。

2.3 DSC 分析

PEW 接枝前后的 DSC 曲线如图 4 所示。

从图 4 可以明显看出,接枝前 PEW 的熔点是 113℃,接枝后的 PEW 的熔点也在 113℃,说明固相接枝反应几乎不影响 PEW 的熔融性能。固相接枝后的 PEW 从 94.5℃ 开始有个放热峰,放热峰最高温度为 100℃。这个放热峰很有可能是残留的引发

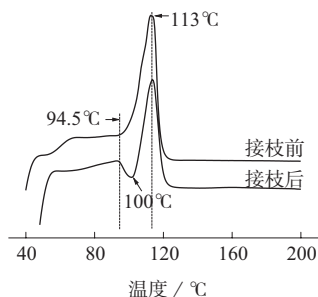
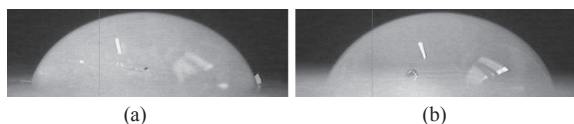


图4 PEW接枝前后的DSC曲线

剂过氧化苯甲酰分解所致,故在固相接枝PEW过程中,引发剂的用量不能过量,否则会引起PEW交联副反应,造成PEW分子量提高,影响其润滑性能。

2.4 接触角分析

PEW接枝前后的水接触角如图5所示。



a—接枝前;b—接枝后

图5 PEW接枝前后的接触角

从图5可以看出,PEW接枝前的水接触角为 65° ,经过接枝后的PEW的水接触角为 57° 。由此可以证明固相接枝改性可以有效提高PEW的极性,亲水性明显改善,将有利于接枝PEW对无机填料的包覆。

2.5 PEW接枝对PP/滑石粉复合材料性能的影响

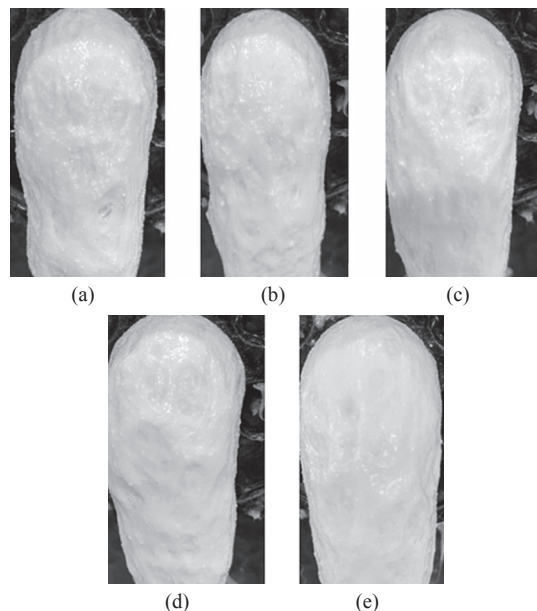
(1) 对滑石粉分散性能的影响。

不同接枝PEW用量的PP/滑石粉复合材料挤出熔体型坯的外观照片如图6所示。

图6中PP/滑石粉复合材料挤出熔体型坯表面的白色斑点是滑石粉团聚体。未加接枝PEW的PP/滑石粉复合材料熔体型坯表面呈现尺寸大且多的颗粒斑点。很显然,滑石粉在PP中产生了明显团聚现象。这是源于滑石粉填料的表面能低,而PP熔体强度高,两者相容性差所导致。随着接枝PEW加入量的增多,PP/滑石粉复合材料挤出熔体型坯表面的白色斑点数量越来越少,白斑尺寸明显降低^[15-16]。说明加入接枝PEW有助于滑石粉在PP中的分散。其原因是PEW接枝了MMA后,分子的极性增大,与滑石粉作用力增强,对滑石粉颗粒有了包覆作用,避免了滑石粉在加工过程中的团聚。

不同接枝PEW用量的PP/滑石粉复合材料冲击断面的SEM照片如图7所示。

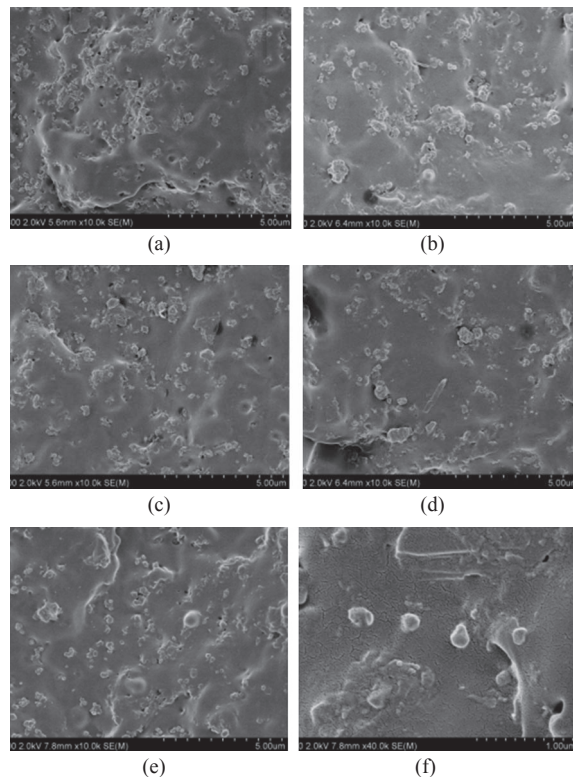
从图7可以看出,无接枝PEW的PP/滑石粉复合材料断面表现为脆性断裂特征,无机滑石粉团



接枝PEW用量:a—0份;b—0.5份;c—1.0份;d—1.5份;e—2.0份

图6 不同用量接枝PEW的PP/滑石粉

复合材料挤出熔体型坯外观照片



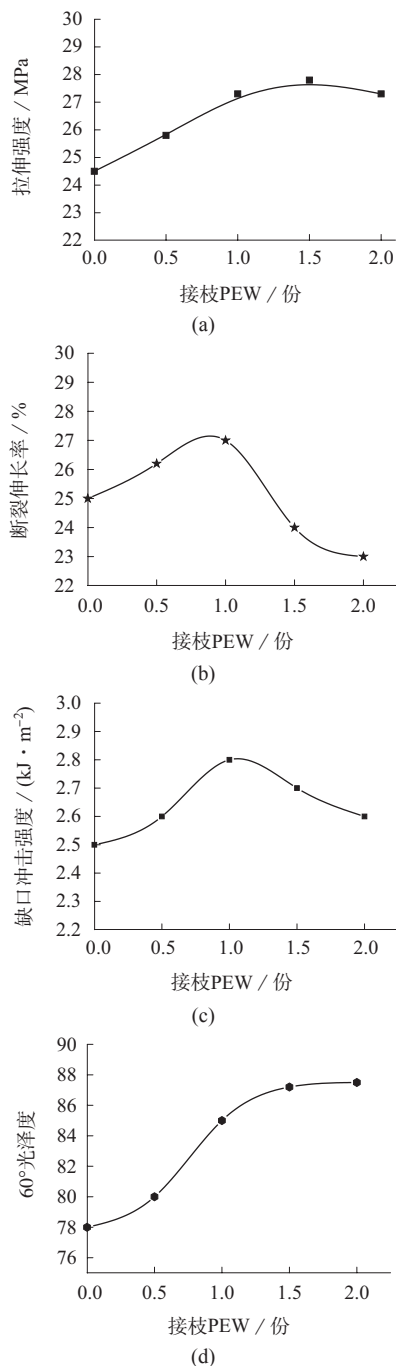
接枝PEW用量:a—0份,放大10000倍;b—0.5份,放大10000倍;
c—1.0份,放大10000倍;d—1.5份,放大10000倍;
e—2.0份,放大10000倍;f—e图局部放大图,放大40000倍

图7 不同用量接枝PEW的PP/滑石粉复合材料断面的SEM照片
聚严重,分散不均匀。加入接枝PEW的PP/滑石粉复合材料断面明显呈现韧性断裂特征,随着接枝PEW用量的增加,滑石粉分散越来越趋于均匀。从

图 7f 可以看出,添加接枝 PEW 后,滑石粉与 PP 基体之间的界面明显模糊,滑石粉被包埋在 PP 基体中。因此,接枝 PEW 能够提高无机滑石粉在 PP 中的分散,是一种对无机填料起到润滑和分散作用的助剂,可以预测,接枝 PEW 对复合材料的宏观性能必将有所改善和提高。

(2) 对复合材料宏观性能的影响。

不同接枝 PEW 用量的 PP/滑石粉复合材料的宏观性能如图 8 所示。



a—拉伸强度;b—断裂伸长率;c—缺口冲击强度;d—60° 光泽度

图 8 不同用量接枝 PEW 的 PP/滑石粉复合材料的宏观性能

从图 8 可以看出,随着接枝 PEW 含量的增加,PP/滑石粉复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度呈先增大后减小的趋势,而 60° 光泽度呈增大趋势。当接枝 PEW 用量为 1.5 份时,PP/滑石粉复合材料的拉伸强度达到最大值,60° 光泽度几乎达到最大值,分别达到 27.8 MPa 和 87.2,再继续增加接枝 PEW 用量,两个性能变化不大。PP/滑石粉复合材料的断裂伸长率和缺口冲击强度则在接枝 PEW 为 1.0 份时达到最大值,分别是 27% 和 2.8 kJ/m²。接枝 PEW 在接枝过程中发生了两种变化:一是极性单体 MMA 接枝到 PEW 分子上,使 PEW 具有了极性,极性 PEW 起到了分散和包覆滑石粉的作用;二是 PEW 接枝和复合材料加工过程中,过氧化物引发剂会使 PEW 发生交联,致使 PEW 分子量增加,复合材料的黏度也会增加,促进了滑石粉的分散。综上所述,固相接枝 PEW 在 PP/滑石粉复合材料加工过程中,起到了润滑、分散和包覆滑石粉的多种功能。

3 结论

以 MMA 为接枝单体、过氧化苯甲酰为引发剂、甲苯为界面剂,采用固相接枝工艺制备出了接枝 PEW,接枝过程对 PEW 的熔点几乎没有影响。在 PP/滑石粉复合材料加工过程中,接枝 MMA 的 PEW 对滑石粉起到了分散和包覆的作用,提高了滑石粉和 PP 的相容性和在 PP 中的分散性。当接枝 PEW 用量为 1.5 份时,PP/滑石粉复合材料的拉伸强度和 60° 光泽度分别达到 27.8 MPa 和 87.2,再增加接枝 PEW 用量,两个性能变化不大。PP/滑石粉复合材料的断裂伸长率和缺口冲击强度在接枝 PEW 为 1.0 份时达到最高,分别是 27% 和 2.8 kJ/m²。复合材料的宏观性能变化与接枝 PEW 自身特点和滑石粉在 PP 基体中的分散状况息息相关。

参考文献

- [1] 宋坤,钟柳,高海洋. 聚乙烯蜡的合成及应用[J]. 橡塑技术与装备,2020,46(4):34-37.
Song Kun, Zhong Liu, Gao Haiyang. Synthesis and application of polyethylene wax[J]. China Rubber / Plastics Technology and Equipment, 2020, 46(4):34-37.
- [2] 曹宏星,贾明印,彭昭宇. 挤出裂解工艺对聚乙烯蜡性能的影响[J]. 塑料,2020,49(1):101-104.
Cao Hongxing, Jia Mingyin, Peng Zhaoyu. Influence of process conditions on the properties of polyethylene wax produced by extrusion-pyrolysis[J]. Plastics, 2020, 49(1):101-104.
- [3] Guo Liwei, Zhu Dongzhi, Zhang Wenjuan, et al. Remote dibenzo-

- cycloheptyl-substitution of an iminotrihydroquinoline-nickel catalyst as a route to narrowly dispersed branched polyethylene waxes with alkene functionality[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 107:315–328.
- [4] 曹宏星. 单螺杆挤出热裂解聚乙烯蜡的制备及其性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- Cao Hongxing. Research on the properties of polyethylene wax produced by thermal cracking in single-screw extruder reactor[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [5] 王玉珏. 氧化聚乙烯蜡的制备与性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- Wang Yujue. Preparation and properties of oxidized polyethylene wax[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2019.
- [6] 毛亚琴. 聚乙烯蜡的种类和应用研究发展 [J]. *塑料助剂*, 2019, 134(2):18–21, 60.
- Mao Yaqin. Classification of polyethylene waxes and their application research development[J]. *Plastics Additives*, 2019, 134(2):18–21, 60.
- [7] 闫霜. 射流等离子体处理聚乙烯木塑复合材料的表面时效性研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2019.
- Yan Shuang. Surface ageing of polyethylene wood plastic composites treated by jet plasma[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2019.
- [8] 姜易虹, 魏铭, 刘辉. 丙烯酸固相接枝制备高稳定性改性聚乙烯蜡微乳液 [J]. *化工进展*. 2016, 35(9):2 941–2 944.
- Jiang Yihong, Wei Ming, Liu Hui. Preparation of modified polyethylene wax micro-emulsion with high stability by solid phase grafting of acrylic acid[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(9):2 941–2 944.
- [9] 吴迪. 聚乙烯蜡的亲水改性及乳化研究 [D], 长春: 长春工业大学, 2018.
- Wu Di. Study on the hydrophilic modification of polyethylene wax and its emulsification[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2018.
- [10] Akishino J K, Cerqueira D P, Silva G C, et al. Morphological and thermal evaluation of blends of polyethylene wax and paraffin[J]. *Thermochimica Acta*, 2016, 626:9–12.
- [11] Gao Jinlong, Zhang Le, Alam F, et al. Synthesis of PE wax by chromium complexes bearing NP ligands[J]. *Chemistry Select*, 2018, 3(23):6 468–6 472.
- [12] Lee S J, Kim I T. Study on the polymerization of polyethylene wax using metallocene catalysts and its physical properties[J]. *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, 2016, 33(4):698–705.
- [13] 张莹双. 基于聚丙烯酸酯二元醇制备水性聚氨酯的研究 [D]. 合肥: 安徽大学, 2020.
- Zhang Yingshuang. Study on the synthesis of waterborne polyurethane based on polyacrylate diols[D]. Hefei: Anhui University, 2020.
- [14] 叶辉, 席涛, 姚路路, 等. 甲基丙烯酸甲酯共聚改性水性聚氨酯膜制备及膜性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(7):144–149.
- Ye Hui, Xi Tao, Yao Lulu, et al. Preparation and properties of methyl methacrylate modified waterborne polyurethane membrane[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2017, 33(7):144–149.
- [15] 段景宽, 程波, 姚利辉, 等. 新型分散剂在 PP/玻璃纤维/硅灰石复合材料中的应用 [J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(5):120–125.
- Duan Jingkuan, Cheng Bo, Yao Lihui, et al. Application of novel dispersants in polypropylene / glass fiber / wollastonite composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(5):120–125.
- [16] 段景宽, 王瑛, 吕夏菁, 等. 新型偶联剂合成及其在聚丙烯/硅灰石复合材料中应用 [J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(9):127–132.
- Duan Jingkuan, Wang Ying, Lyu Xiajing, et al. Synthesis of new coupling agent and its application in polypropylene / wollastonite composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(9):127–132.