



衣康酸接枝 LLDPE/HDPE 的制备与性能

赵梓年, 庞净芬

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以线性低密度聚乙烯(LLDPE)和高密度聚乙烯(HDPE)为基体树脂,过氧化二异丙苯(DCP)为引发剂,衣康酸(ITA)为主接枝单体、苯乙烯(St)为共接枝单体,进行熔融接枝反应制备衣康酸接枝 LLDPE/HDPE 共混物.利用红外光谱表征了接枝反应,并探究了 LLDPE/HDPE 不同配比、引发剂及接枝单体添加量对接枝产物的熔体流动性、与钢板的黏结性以及热性能的影响.通过红外光谱测试分析,表明衣康酸确实接枝到了 PE 大分子链上;研究结果表明:将 LLDPE 和 HDPE 以一定配比作为基体树脂,HDPE 质量分数为 40%~60%时,获得的接枝物的流动性、黏结性和耐热性等综合性能较好;确定了最佳的接枝配方为 HDPE 质量分数为 50%的 LLDPE/HDPE, $m(\text{ITA}) : m(\text{St}) = 1 : 1$ 的 ITA/St 复配接枝单体添加量为 1.50%,DCP 添加量为 0.15%,所制备的 PE 接枝产物的熔体流动性和黏结性能较佳.

关键词: LLDPE; HDPE; 衣康酸; 接枝

中图分类号: TQ325.12

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2013)05-0047-04

Preparation and Performance of Itaconic Acid Grafted LLDPE/HDPE

ZHAO Zinian, PANG Jingfen

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: By selecting LLDPE and HDPE as matrix resin, DCP as an initiator, ITA as the primary grafting monomer, and styrene as the co-grafting monomer, the grafted LLDPE/HDPE blend was made via melting grafting reaction method. Using infrared spectroscopy, the grafting reaction was characterized and evaluated. The effects of the different content of the initiator, the monomer and the different ratio of matrix resin LLDPE/HDPE on the melting flow rate, plate bonding strength and thermal performance were evaluated. The infrared spectroscopic analysis showed that the ITA did graft on PE macromolecules. With a certain ratio of LLDPE/HDPE as a matrix resin, when the content of HDPE is 40%~60%, the comprehensive performance is better. The optimum formulation is that the LLDPE/HDPE is 50/50, the complex grafted monomer content of ITA/St = 1/1 is 1.50%, and the content of DCP is 0.15%, under which the melting flow and the bonding strength of the PE grafted product is better.

Key words: LLDPE; HDPE; Itaconic Acid; graft

聚乙烯(PE)是常见的通用塑料,产量大、性能良好且价格低廉.但是,由于 PE 的非极性和表面惰性限制了其应用范围^[1].近来,通过接枝的方法,在非极性的 PE 分子链上引入极性基团使其极性化,可以有效地改善 PE 与其他极性聚合物、无机填料之间的相容、黏结等性能.接枝改性后的 PE,由于带有了强极性或反应活性基团,可作为金属、陶瓷、玻璃之间的界面黏结剂,并在铝塑复合管以及钢带管专用热

熔胶^[2-3]等方面得到了广泛的应用.

参与接枝的单体主要是一些含有极性基团的物质,如马来酸酐^[4]、丙烯酸^[5]、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)^[6]、衣康酸(ITA)^[7]等.

目前,国内外对单一种类的线性低密度聚乙烯(LLDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)以及高密度聚乙烯(HDPE)进行接枝改性的研究较多.但是单一种类的 PE 由于受自身性能的局限,很难满足实际应用中对

多方面性能的要求. 因此, 近来工业上已经开始采用几种不同种类的 PE 混合物进行接枝, 以达到产品的使用要求. 如李璐等^[8]采用一定配比的 HDPE 和 LLDPE 作为基体树脂, 与混合单体(马来酸酐/丙烯酸)进行熔融接枝共聚, 制备的热熔胶与铝箔具有较好的热黏结性能. 阳范文等^[9]对 HDPE/LDPE 熔融接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯进行了研究, 期望制备出一种介于 HDPE、LDPE 性能之间的增容剂.

本文以 LLDPE 和 HDPE 为基体树脂, 与衣康酸和苯乙烯(St)复配单体进行熔融接枝反应, 研究了接枝产物熔体流动性、黏结性和热性能. 为接枝 PE 用作热熔胶的基体树脂的制备提供依据.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

HDPE, 牌号 DMDA-8007, 熔体流动速率(MFR)为 8.4 g/10 min, 神华化工有限公司; LLDPE, 牌号 222 WT, MFR 为 2.0 g/10 min, 中沙(天津)石化有限公司; 衣康酸, 工业级, 市售; 过氧化二异丙苯(DCP), 分析纯, 天津化学试剂二厂; 丙酮、二甲苯、无水乙醇, 分析纯, 市售.

HAAKE PolyLabR · 300 P 型转矩流变仪, 德国 Thermo Electron 公司; FTIR-650 型傅里叶变换红外光谱仪, 天津港东科技发展有限公司; RL-Z₁B₁ 型熔融流动速率仪, 上海思尔达科学仪器有限公司; R-3202 型热压机, 武汉启思科技发展有限公司; CMT4503 型微机控制电子万能试验机、ZWK 型维卡软化点测定仪, 深圳市新三思材料检测有限公司.

1.2 接枝物的制备及纯化

首先将 ITA、DCP 溶解于分散剂无水乙醇中, 待全部溶解后加入到 LLDPE、HDPE 的混合物中, 再加入不同量的苯乙烯复配接枝单体及其他助剂混合均匀, 待乙醇完全挥发后, 加入到预热好的 HAAKE 流变仪中进行熔融接枝反应. 反应工艺条件: 转速 30 r/min, 温度(175 ± 1) °C, 反应时间 10 min.

将接枝物在 85 °C 下真空干燥 12 h, 产物表层未反应的衣康酸单体因升华被除去. 将经干燥处理过的 2 g 接枝物样品放入三口烧瓶中, 加入 150 mL 二甲苯, 140 °C 下加热回流 2 h, 使其全部溶解. 然后再将热溶液立刻缓慢倒入搅拌下的未加热的丙酮中, 待沉淀析出后进行过滤、干燥、碾碎. 所得纯化产物在 90 °C 下真空干燥 12 h, 使其质量恒定.

1.3 表征及性能测试

1.3.1 红外光谱表征

用热压机将纯化后的 PE 接枝物压片, 温度 165 °C, 压力 20 MPa, 加压时间 8 min, 将所得的薄膜进行傅里叶红外光谱分析.

1.3.2 熔体流动性

样品的熔体流动性按 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》进行测定, 荷重 2 160 g, 温度 190 °C.

1.3.3 剥离强度

将 100 mm × 25 mm × 5 mm 钢片 2 片与 PE 接枝物在 165 °C 的热压机上热压复合, 压力 6 MPa, 保压时间 5 min, 自然冷却并放置 12 h. 在拉力机上按照 GB/T 2790—1995《胶粘剂 180°剥离强度试验方法·挠性材料对刚性材料》进行 180°橡胶与塑料剥离实验, 拉伸速率为 50 mm/min.

1.3.4 维卡软化点

用制样机压制出 80 mm × 10 mm × 4 mm 的样条, 再用刀片裁成 10 mm × 10 mm × 4 mm 的小试样, 在维卡软化点测定仪中测定, 升温速率为 50 °C/h. 同时开启搅拌, 记录穿透试样 1 mm 时的温度.

2 结果与讨论

2.1 接枝反应表征

不同样品的红外光谱图如图 1 所示.

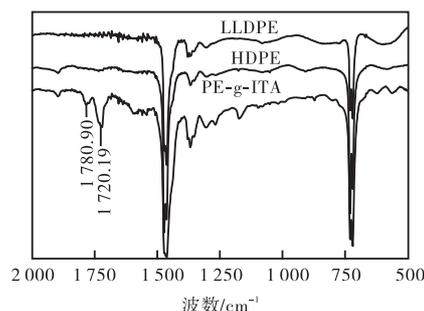


图 1 不同样品的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of different samples

由图 1 可知, 与 LLDPE 和 HDPE 的红外光谱图相比, 接枝产物在 1720.19 cm⁻¹ 处出现了明显的振动吸收峰, 这是羰基的特征吸收峰. 由于样品经过了纯化, 所以观察到的波数为 1720.19 cm⁻¹ 处吸收峰只能是已接枝上的衣康酸的 C=O 特征吸收峰. 同时还发现在 1780.90 cm⁻¹ 处也有一特征吸收峰, 这是酸酐的特征吸收峰, 表明样品在放置过程中或在反应

过程中部分衣康酸脱水转化成酸酐. 因此, 可以表明衣康酸确实以化学键连接到 PE 分子链上, 而不是简单的混入.

2.2 不同 LLDPE/HDPE 配对接枝产物性能的影响

由于 LLDPE 分子链中的支化度较高, 含有更多的叔碳原子, 易形成接枝点, 因此 LLDPE 与衣康酸的接枝反应比较容易进行, 故本文采用 LLDPE 作为接枝反应的主要基体原料. 另外, 鉴于 LLDPE 的内聚能密度较低, 接枝物的耐热性差, 并且黏结强度很难得到保证, 故将适量的 HDPE 与 LLDPE 混合后进行接枝反应, 更好地满足实际应用中对 PE 接枝产物的黏结性、熔体流动性、加工性等的要求^[10].

以 LLDPE/HDPE 的质量为基准, $m(\text{ITA}) : m(\text{St}) = 1 : 1$ 的 ITA/St 的添加量为 2.00%, 添加 0.10% 的 DCP 作为引发剂, 研究 HDPE 在 LLDPE/HDPE 基体树脂中的质量分数对接枝产物的性能影响. 由图 2 可知, 随着 HDPE 比例的增加, 接枝产物的维卡软化点呈上升的趋势. 为满足 PE 接枝改性后在实际应用中对耐热性的要求, 选择 HDPE 的质量分数在 40% 以上. 不同配比的 LLDPE/HDPE 在熔融接枝反应过程中对接枝产物的流动性和黏结性的影响如图 3 所示.

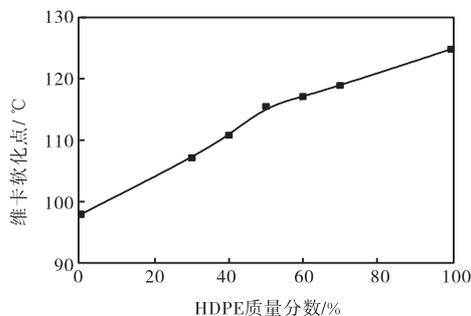


图 2 HDPE 质量分数对接枝物维卡软化点的影响

Fig. 2 Effect of the mass fraction of HDPE on vicat softening temperature

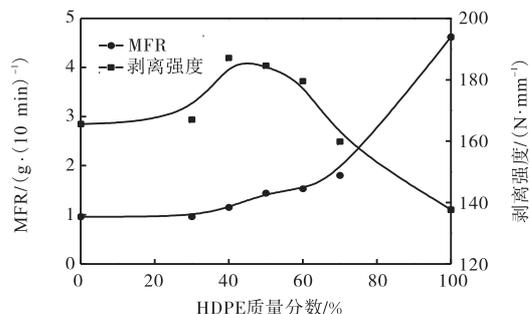


图 3 HDPE 质量分数对接枝物的 MFR 和黏结性的影响

Fig. 3 Effect of the mass fraction of HDPE on MFR and adhesion

随着 HDPE 用量的增加, 产物的 MFR 呈上升的趋势, 而剥离强度则呈先升后降的趋势, 在 HDPE 质量分数为 40%~60% 时达到较高值. 综合考虑 PE 接枝产物的性能以及在实际应用中的要求, 在 LLDPE/HDPE 基体中 HDPE 质量分数以 40%~60% 为宜.

2.3 ITA/St 复配接枝单体的添加量对接枝产物性能的影响

目前越来越多地使用复配接枝单体 (通常加入富电子单体) 来接枝聚烯烃. 它们在少量添加的情况下就可大幅度地提高共聚物的接枝效率和接枝率. 苯乙烯为使用最多的第二单体. 段良福等^[7]在低密度聚乙烯反应挤出接枝衣康酸的研究中指出: 随着 St 的加入, 接枝率逐渐增大, 当 $m(\text{ITA}) : m(\text{St}) = 1 : 1$ 时, 接枝物的接枝率最大. 当 St 用量继续增加时, 衣康酸趋于反应完全, 接枝率逐渐降低.

因此以 HDPE 质量分数为 50% 的 LLDPE/HDPE 复配基体树脂质量为基准, 添加 0.10% 的 DCP 作为引发剂, 选用 $m(\text{ITA}) : m(\text{St}) = 1 : 1$ 的 ITA/St 作为复配接枝单体. 研究 ITA/St 复配接枝单体的添加量对接枝产物的熔体流动性和黏结性的影响, 结果如图 4 所示.

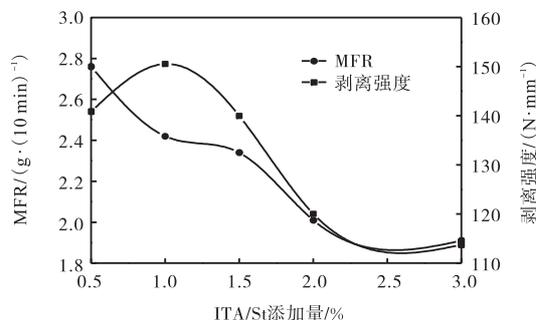


图 4 ITA/St 复配接枝单体添加量对 MFR 和黏结性的影响

Fig. 4 Effect of the content of ITA/St on MFR and adhesion

由图 4 可知, 随着复配接枝单体 ITA/St 添加量的增加, 接枝产物的熔体流动速率呈逐渐下降的趋势, 剥离强度呈先升后降的趋势. 因此, ITA/St 的添加量宜选 1.50%, 其综合性能较好. 这是由于当引发剂 DCP 浓度一定时, DCP 分解产生的初级自由基进攻聚烯烃大分子链, 进攻所产生的接枝点数相对固定, 在接枝单体添加量较低时, 随着接枝单体添加量的增加, 它与大分子自由基的碰撞几率增加, PE 接枝率增加, 使得 PE 接枝物的极性增强, 宏观表现为黏结性即剥离强度增大. 但是, 当复配接枝单体的添加

量超过 1.00% 后,过多的接枝单体与自由基碰撞的频率增加,产生屏蔽效应以及一连串的竞争反应,使得引发效率降低,从而导致接枝产物的剥离强度下降.另一方面,随着接枝单体添加量的增加,体系中大分子自由基浓度逐渐增大,偶合终止反应几率增加,交联反应逐渐占主导地位,使得接枝物的流动性逐渐下降.

2.4 引发剂 DCP 添加量对接枝产物性能的影响

以 HDPE 质量分数为 50% 的 LLDPE/HDPE 复配基体树脂质量为基准, $m(\text{ITA}) : m(\text{St}) = 1 : 1$ 的 ITA/St 的添加量为 1.50%, 研究 DCP 添加量对产物的熔体流动性和黏结性的影响,结果如图 5 所示.

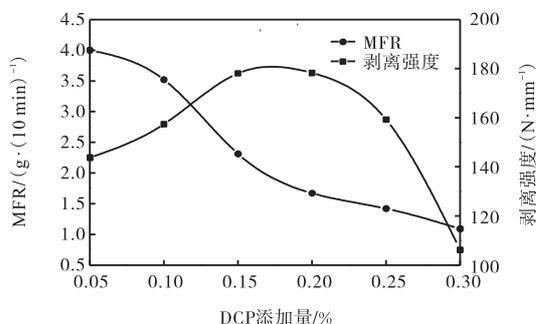


图 5 DCP 的添加量对 MFR 和黏结性的影响

Fig. 5 Effect the content of DCP on MFR and adhesion

由图 5 可以看出,随着 DCP 添加量的增加,熔体流动速率明显下降,剥离强度先增加后又迅速下降,当 DCP 添加量为 0.15% 时,剥离强度达到最大值.这主要是由于引发剂 DCP 受热分解形成初级活性自由基,并迅速夺取聚乙烯大分子链上的活泼氢形成大分子自由基,在 DCP 添加量较少时,随着 DCP 添加量的增加,衣康酸与自由基碰撞的几率增加,接枝率就会提高,故 PE 的极性就会增强,进而剥离强度逐渐增强.但是,当 DCP 添加量超过 0.20% 后,随着 DCP 添加量增大,形成的大分子自由基的密度增加,由于接枝单体的添加量是一定的,导致产生交联反应的几率增加,交联倾向更加明显,因而接枝率降低,接枝物的剥离强度也就降低.同时,随着大分子自由基的生成和交联程度的增大,使得接枝产物的流动性变差.因此,综合考虑引发剂的添加量在 0.15% 较为适宜.

3 结论

(1) 根据红外光谱图和接枝率的测定,表明衣康酸确实接枝到了 PE 上.

(2) 将 LLDPE 和 HDPE 以一定配比作为基体树脂,HDPE 质量分数为 40%~60% 时,获得的接枝物的流动性、黏结性和耐热性等综合性能较好.

(3) 最佳接枝配方 HDPE 的质量分数为 50% 的 LLDPE/HDPE 复配基体树脂, $m(\text{ITA}) : m(\text{St}) = 1 : 1$ 的 ITA/St 添加量为 1.50%, DCP 添加量为 0.15%, 所制备的 PE 接枝产物熔体流动性和黏结性能较佳.

参考文献:

- [1] 白景美,李树材. 聚乙烯熔融接枝马来酸酐的研究[J]. 塑料,2005,34(2):53-55.
- [2] 张广成,杨青芳,李剑,等. 铝塑复合管专用热熔胶的研制[J]. 建筑材料学报,2000,3(3):246-251.
- [3] 许荣鹏. PE 钢塑复合管热熔胶的制备[J]. 当代化工,2008,37(5):462-464.
- [4] 蒋东升,孙莉,钟明强. 聚乙烯与马来酸酐熔融接枝及对铝片接枝性能研究[J]. 浙江化工,2007,38(10):1-3.
- [5] 徐钰珍,方征平,朱彦,等. 高密度聚乙烯与丙烯酸的热熔接枝研究[J]. 中国塑料,2004,18(2):26-30.
- [6] 高茜斐,赵耀明,阳范文. 高密度聚乙烯接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯的研究[J]. 合成材料老化与应用,2001(4):17-19.
- [7] 段良福,李炳海. 低密度聚乙烯反应挤出接枝衣康酸的研究[J]. 塑料科技,2007,35(2):40-43.
- [8] 李璐,武建勋,李波,等. 铝塑复合管用接枝型聚乙烯类热熔胶的制备及性能研究[J]. 中国胶粘剂,2009,18(6):40-45.
- [9] 阳范文,赵耀明,高倩斐,等. HDPE/LDPE 混合物熔融接枝 GMA 的研究[J]. 中国塑料,2001,15(7):58-61.
- [10] 王宁,王益龙,邵淑芳,等. LLDPE/HDPE 的反应挤出接枝及其热粘合性能[J]. 塑料,2008,37(2):25-28.

责任编辑:周建军