

聚氯乙烯/聚乙烯蜡接枝马来酸酐/竹粉 复合材料制备的研究



ZHU De-qin

朱德钦, 生瑜*, 刘希荣, 徐艳蓉

(福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘 要: 用自制的聚乙烯蜡接枝马来酸酐(PEW-g-MAH)改性竹粉填充聚氯乙烯(PVC),制备 PVC/PEW-g-MAH/竹粉复合材料。通过正交设计法探讨 PEW-g-MAH 接枝率及用量、竹粉粒径及用量对复合材料力学性能的影响。结果表明,在 100 g PVC 中,加入用 0.3 g 接枝率为 1.16% 的 PEW-g-MAH 改性的 0.425 mm 竹粉 30 g,可得到力学性能较好的 PVC/PEW-g-MAH/竹粉复合材料。其拉伸强度和缺口冲击强度分别由添加等量未改性竹粉体系的 28.6 MPa 和 3.05 kJ/m² 提高到 30.01 MPa 和 3.86 kJ/m²。

关键词: 正交设计;聚乙烯蜡接枝马来酸酐;竹粉;聚氯乙烯;力学性能

中图分类号:TQ32

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2009)01-0051-04

Study on Preparation of PVC/PEW-g-MAH/Bamboo Flour Composites

ZHU De-qin, SHENG Yu, LIU Xi-rong, XU Yan-rong

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Polyethylene wax grafted maleic anhydride (PEW-g-MAH) was applied to modify bamboo flour and the composites of poly(vinyl chloride) (PVC) filled with the modified bamboo flour were prepared. The effects of bamboo flour particle size and its dosage, grafting ratio of PEW-g-MAH and its dosage on the mechanical properties of PVC/PEW-g-MAH/bamboo flour composites were studied in detail by orthogonal-design experiments. Results show that the best condition for optimal mechanical property of PVC/PEW-g-MAH/bamboo flour composite is the following: grafting ratio of PEW-g-MAH 1.16% and its dosage 0.3 g, particle size of bamboo flour 0.425 mm and its dosage 30 g. When modified bamboo flour was added, tensile strength and Charpy impact strength of the composite increased from respectively 28.6 MPa and 3.05 kJ/m² of the composite filled with equal amount of unmodified bamboo flour to 30.01 MPa and 3.86 kJ/m² respectively.

Key words: orthogonal-design; polyethylene wax grafted maleic anhydride; bamboo flour; polyvinyl chloride; mechanical properties

木塑复合材料(WPC)是以植物纤维为主要组分与热塑性塑料通过一定的成型加工方法复合而形成的一种新型材料,WPC兼具天然纤维与塑料的双重特性,能弥补两者的不足、克服木材的强度低和变异性大等使用局限性,具有价格低廉、力学性能好、耐酸碱腐蚀、可回收利用等特点,可在多种场合替代木材使用,它的研制和推广将有效缓解我国石油和森林资源供应紧缺的矛盾,减少塑料和农业废弃物焚烧对环境的污染。由于极性的植物纤维与多数热塑性树脂之间的相容性较差,导致材料的力学性能下降,因此需对植物纤维进行改性,以提高其与基体树脂之间的界面亲和力^[1-7]。本研究首次用自制的聚乙烯蜡接枝马来酸酐(PEW-g-MAH)改性竹粉以制备聚氯乙烯(PVC)/PEW-g-MAH/竹粉复合材料,采用正交设计的方法,

收稿日期:2007-09-19 修回日期:2008-06-16

基金项目:福建省科技厅重点项目(2008Y0036);福建省教育厅资助项目(JB06075);福建省大学生创新性实验计划项目(Fjnu2007-012)

作者简介:朱德钦(1965-),女,福建福州人,高级工程师,硕士生导师,硕士,主要从事聚合物基复合材料的研究

*通讯作者:生瑜,研究员,硕士生导师,博士,从事高分子功能化改性、植物材料化学与利用;E-mail:shengyu@fjnu.edu.cn。

研究了竹粉的粒径、添加量、不同接枝率的改性剂及用量对复合材料的性能影响^[1-7]。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

原料:毛竹粉,由福建建阳竹木有限公司提供;聚氯乙烯(PVC),S-1000型,江苏梅兰集团;聚乙烯蜡(PEW),上海金星化工厂;马来酸酐(MAH),过氧化苯甲酰(BPO),化学纯;甲苯、丙酮,分析纯;复合稳定剂和其它助剂,工业级,均为市售。仪器:AVATAR 360型傅立叶红外光谱仪,美国 Thermo Nicolet 公司;XK-160型开放式炼胶机,上海双翼橡塑机械有限公司;yx-25(0)型半自动压力成型机,上海西玛伟力橡塑机械有限公司;LJ-5000N型机械式拉力试验机,河北承德实验机械有限公司;ZBC-4型简支梁冲击试验机,深圳新三思材料检测有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 PEW-g-MAH的合成与接枝率的测定 取一定量的PEW、MAH、BPO,溶于甲苯,置于四口烧瓶中,加热搅拌,在设定温度下搅拌反应一定时间后终止反应,冷却到室温,将其滤入丙酮中,得到大量絮状白色沉淀,用布氏漏斗抽滤得接枝粗产物PEW-g-MAH。将接枝粗产物在索氏提取器中用丙酮溶剂回流抽提8h,除去未反应的MAH、MAH低聚物。最后将洗净的样品烘干至质量恒定,得到精制的接枝物PEW-g-MAH。准确称取0.5g接枝物,将其装入三口烧瓶中,量取计量的甲苯为溶剂,在恒定温度下加热回流20min,以百里香酚蓝为指示剂,趁热用酸碱滴定法进行滴定^[8]。

1.2.2 PEW-g-MAH接枝物的红外表征 采用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行红外光谱分析,扫描范围:4000~400 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹。

1.2.3 竹粉的改性 称取定量的竹粉在110℃烘干5h,移入设定温度的高速混合机中先搅拌5min后,加入PEW-g-MAH改性剂,继续搅拌20min,使表面改性剂能充分包覆在竹粉的表面,形成一层均匀的包覆层,出料。

1.2.4 PVC/PEW-g-MAH/竹粉复合材料的制备 依次加入计量的PVC、助剂和已处理的竹粉于高速混合机中,在120℃混合10min后出料。然后把混料投入开放式炼胶机于150℃混炼5min,在压力成型机上制成片材。

将未填充竹粉的PVC材料记为0#,填充未改性竹粉的PVC复合材料记为1#,填充PEW-g-MAH改性竹粉的PVC复合材料记为2#。

1.2.5 性能测试 拉伸性能按GB/T 1040-1992进行测试,冲击性能按照GB/T 1043-1993进行测试。

2 结果与讨论

2.1 PEW-g-MAH接枝物的红外光谱分析

从图1中纯MAH的谱线可知,2360 cm⁻¹处的吸收峰是碳碳双键的伸缩振动,1786 cm⁻¹处的双重吸收峰是纯MAH中酸酐环上羰基的特征吸收峰;由接枝物PEW-g-MAH的谱线可见,在2360 cm⁻¹处的吸收峰明显减弱,且1786 cm⁻¹处的吸收峰则证明了接枝物上已拥有酸酐键^[9-10],由于样品已经提纯,故可以确定MAH已经接枝到PEW分子链上。

2.2 正交试验结果分析

从前期预实验结果可知,复合材料各项力学性能指标的主要影响因素有:竹粉粒径、改性剂的用量、改性剂的接枝率及竹粉用量,因此选定正交表L₁₆(4⁵)探索制备PVC/PEW-g-MAH/竹粉复合材料的优化工艺配方^[11] PVC 100 g,正交试验结果见表1。

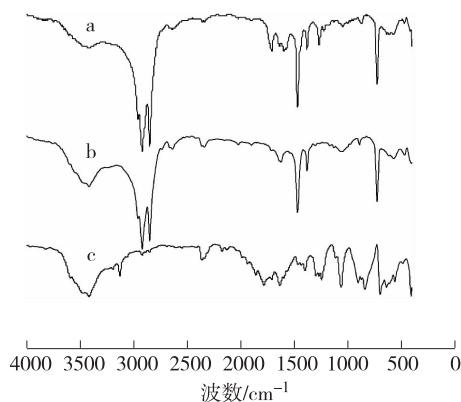


图1 PEW-g-MAH(a)、PEW(b)和MAH(c)的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of PEW-g-MAH (a), PEW (b) and MAH (c)

表 1 正交试验结果和分析

Table 1 Results and analysis of orthogonal test

编号 No.	A	B	C	D	拉伸强度/MPa tensile strength	缺口冲击强度/ (kJ·m ⁻²) Charpy impact strength
	竹粉粒径/mm bamboo flour diameter	PEW-g-MAH 用量/g PEW-g-MAH dosage	PEW-g-MAH 接枝率/% PEW-g-MAH grafting ratio	竹粉用量/g bamboo flour dosage		
1	0.850	0.30	1.16	10	48.85	3.84
2	0.850	0.45	1.41	20	28.06	3.27
3	0.850	0.60	2.95	30	35.22	3.99
4	0.850	0.75	0.90	40	40.39	4.05
5	0.425	0.30	1.41	30	50.87	3.71
6	0.425	0.45	1.16	40	47.46	3.94
7	0.425	0.60	0.90	10	45.09	3.73
8	0.425	0.75	2.95	20	27.85	3.67
9	0.250	0.30	2.95	40	36.06	3.70
10	0.250	0.45	0.90	30	41.51	3.73
11	0.250	0.60	1.16	20	42.00	3.93
12	0.250	0.75	1.41	10	43.90	3.63
13	0.180	0.30	0.90	20	37.38	3.42
14	0.180	0.45	2.95	10	41.88	3.89
15	0.180	0.60	1.41	40	31.27	3.26
16	0.180	0.75	1.16	30	45.87	3.67
k_1	38.13	43.29	46.05	44.93		
k_2	42.82	39.73	38.53	33.82		
k_3	40.87	38.40	35.25	43.37		
k_4	39.10	39.50	41.09	38.80		
R	4.69	4.89	10.79	11.11		
k_1'	3.79	3.67	3.85	3.77		
k_2'	3.76	3.71	3.47	3.57		
k_3'	3.75	3.73	3.81	3.78		
k_4'	3.56	3.76	3.73	3.74		
R'	0.23	0.09	0.38	0.20		

由表 1 可见,对于拉伸强度指标,制备高拉伸强度复合材料的较优工艺配方是 $A_2B_1C_1D_1$,各因素影响由大到小依次为 $D > C > B > A$ 。对于缺口冲击强度指标,制备高缺口冲击强度复合材料的较优工艺配方是 $A_1B_4C_1D_3$,各因素影响由大到小依次为 $C > A > D > B$ 。从表 2 可见,因素 D 对拉伸强度指标有一定影响,针对缺口冲击强度指标,因素 C 有显著影响,A 和 D 有一定影响。结合实际生产和获得较佳综合力学性能复合材料的角度考虑,选用 $C_1A_2D_3B_1$ 作为工艺配方,即:PVC 100 g,PEW-g-MAH 接枝率 1.16%,竹粉粒径 0.425 mm,竹粉用量 30 g,PEW-g-MAH 用量为 0.3 g。

表 2 方差分析¹⁾

Table 2 Analysis of variance

因素 factors	拉伸强度 tensile strength		冲击强度 Charpy impact strength	
	S/f^2	显著因子(F) significant factor	S/f	显著因子(F) significant factor
A	17.05	误差 error	0.043	8.01
B	18.02	1.06	0.005	误差 error
C	82.99	4.87	0.117	21.63
D	100.07	5.87	0.037	6.81

1) $F_{0.05}(3,3) = 9.28, F_{0.01}(3,3) = 29.5, F_{0.1}(3,3) = 5.39$; 2) S/f 指某一因素的平均变动 S/f means average variation of the factor

2.3 PVC/PEW-g-MAH/竹粉复合材料的力学性能

选用较佳工艺配方 $C_1A_2D_3B_1$,制备 PVC/PEW-g-MAH/竹粉复合材料 2[#],比较未添加、添加等量未

改性竹粉体系的力学性能,结果见表3。由表3可知,在其它工艺条件不变的情况下,与未添加竹粉的0[#]样品相比,复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度都有下降,但下降的幅度为1[#]>2[#];拉伸强度和缺口冲击强度分别由1[#]的28.6 MPa和3.05 kJ/m²提高到2[#]的30.01 MPa和3.86 kJ/m²。当PVC填充未改性竹粉时,由于极性的竹粉与PVC的相容性差,二者之间存在着弱界面,因此1[#]样品力学性能下降的幅度大。而2[#]中,由于PEW-g-MAH上的酞基可与竹粉中的极性羟基产生反应,形成较牢固的化学键,且它的亲油基团则与基体树脂长链发生物理缠绕,从而把表面性质不同的竹粉与PVC基体结合起来,改善了二者间的相容性,因此在添加相同量改性竹粉时复合材料力学性能可得到一定程度的提高,表现出比1[#]较好的力学性能。

3 结论

3.1 自制聚乙烯蜡接枝马来酸酐(PEW-g-MAH),红外光谱分析证明,MAH已经接枝到PEW分子链上。

3.2 正交试验结果表明,按PVC质量100 g,接枝率1.16%的PEW-g-MAH 0.3 g,竹粉粒径0.425 mm,竹粉用量30 g的配比制得的PVC/PEW-g-MAH/竹粉复合材料,其力学性能较佳。

3.3 分别添加30%(质量分数,相对PVC质量计)未改性和改性竹粉制得的PVC/PEW-g-MAH/竹粉复合材料,其拉伸强度和缺口冲击强度分别由未改性的28.6 MPa和3.05 kJ/m²提高到改性的30.01 MPa和3.86 kJ/m²。

参考文献:

- [1] XU Min, CAI Zhi. Effects of different modifiers on the properties of wood-polymer composites[J]. Journal of Forestry Research, 2004, 15(1): 77-79.
- [2] HARPER D, WOLCOTT M. Interaction between coupling agent and lubricants in wood-polypropylene composites[J]. Composites: Part A, 2004(35): 385-394.
- [3] MENGELOLU F, MATUANA L M. Foaming of rigid PVC/wood-flour composites through a continuous extrusion process[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2001, 7(3): 142-148.
- [4] GE Xiang-cai, LI Xiu-hua, MENG Yue-zhong. Tensile properties, morphology, and thermal behavior of PVC composites containing pine flour and bamboo flour[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93: 1804-1811.
- [5] 张丽, 冯绍华, 夏琳, 等. PP/竹粉复合材料的研究[J]. 合成树脂及塑料, 2007, 24(1): 55-58.
- [6] 刘涛, 洪凤宏, 武德珍. 木粉表面处理对PVC/木粉复合材料性能的影响[J]. 中国塑料, 2005, 19(1): 27-30.
- [7] 钟鑫, 薛平, 丁筠. 改性竹粉/PVC复合材料的性能研究[J]. 中国塑料, 2004, 18(31): 62-66.
- [8] 尹骏, 张军. 马来酸酐与聚烯烃接枝产物的表征[J]. 功能高分子学报, 2002, 15: 99-106.
- [9] 马宇辉, 王桂香, 禹雪晴. 熔融法聚乙烯蜡接枝马来酸酐的研究[J]. 粘接, 2003, 24(6): 1-3.
- [10] 高忠良, 陈连周, 王润衍. 聚乙烯接枝马来酸酐的研究[J]. 河北工业大学学报, 1995, 24(2): 19-26.
- [11] 中国科学院数学数学研究所数理统计组. 正交试验法[M]. 北京: 人民教育出版社, 1975: 115.

表3 PVC/PEW-g-MAH/竹粉复合材料的力学性能

Table 3 Mechanical properties of PVC/PEW-g-MAH/bamboo flour composites

样品 ¹⁾ samples	拉伸强度/MPa tensile strength	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²) Charpy impact strength
0 [#]	43.85	4.01
1 [#]	28.60	3.05
2 [#]	30.01	3.86

1) 0[#]. *m*(PVC):*m*(竹粉 bamboo floor) = 100:0; 1[#]. *m*(PVC):*m*(未改性竹粉 unmodified bamboo floor) = 100:30; 2[#]. *m*(PVC):*m*(改性竹粉 modified bamboo floor) = 100:30