

# 聚乙烯与 $\alpha$ -甲基丙烯酸接枝共聚的研究

颜文礼 陈国华 石尔雅

(应用化学系)

## 摘 要

本文研究在水介质中, $\alpha$ -甲基丙烯酸在高压聚乙烯颗粒表面进行的非均相接枝共聚反应.它的接枝度随反应时间、反应温度、单体浓度及引发剂浓度的增加而提高.并用扫描电镜、红外光谱、差热分析及裂解色谱等方法,分析证实了接枝链结构的存在.

## 一、前 言

在聚乙烯链上接枝适当的极性基团,可以使原来非极性聚乙烯具有一定的极性,从而改善它与其它极性材料的填充、共混相溶性,扩大它在复合材料方面的用途;通过接枝改性,还可以把聚乙烯制成离子交换树脂、交换膜、半透膜、催化剂及生物固定化载体等功能材料<sup>[1]</sup>.众所周知,聚乙烯是一种饱和碳链结构的高聚物,链上缺乏反应点,给化学引发带来较大的困难.化学引发接枝的依据在于引发剂能拔取聚乙烯链上的少量叔碳氢或打开极少量的双键,从而产生活性点<sup>[2]</sup>.目前国外较多报道的化学引发聚乙烯方法有溶液法和熔融法<sup>[3]</sup>.前者是把聚乙烯完全溶解,再进行引发接枝,它需要大量的溶剂;后者是在较高温下使之熔融,再引发接枝,常常引起降解,二者都存在许多缺点.本文试探用一个非均相体系,在水介质中使 $\alpha$ -甲基丙烯酸单体在聚乙烯颗粒表面接枝,这样既简单、快速又经济实用.

## 二、实验部分

### 1. 原料

高压聚乙烯(PE)颗粒(粒径约3 mm),燕山石化总厂出品; $\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA),上海试剂一厂出品,减压蒸馏除去阻聚剂;过氧化苯甲酰(BPO),化学纯,上海中利化工厂出品,用甲醇重结晶一次;聚乙烯醇辛基苯基醚,化学纯,上海试剂一厂出品.

### 2. 接枝聚合反应与接枝度和接枝效率计算

把一定重量的聚乙烯颗粒,单体及引发剂及蒸馏水等按比例置于250ml的三口瓶中,在

本文1988年5月13日收到.

氮气保护下,在一定温度下搅拌一定时间,倒出并过滤,先后用热水,热稀碱,稀酸以及蒸馏水进行洗涤处理,除去表层均聚物、烘干、称量,按下式求算接枝度及接枝效率:

$$\text{接枝度} = \frac{\text{聚乙烯的重量增加值}}{\text{聚乙烯原重}} \times 100\%$$

$$\text{接枝效率} = \frac{\text{聚乙烯的重量增加值}}{\text{单体用量}} \times 100\%$$

### 3. 结构分析

1) 聚乙烯颗粒表面结构观察:样品经真空镀金,用扫描电镜观察拍照.仪器为HITACHI S-520 扫描电子显微镜.

2) 红外光谱测定:把聚乙烯或改性聚乙烯用适量二甲苯加热溶解后,在毛玻片上制膜待测.仪器为美国P-E公司的983型红外光谱仪.

3) 差热分析:(1)测试条件:量程 $R=5^{\circ}\text{C}$ ,加热速度 $v=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , $N_2$ 为36ml/min.  
(2)仪器:美国P-E公司DTA-1700.

4) 居里点裂解气相色谱分析:(1)测试条件:(i)固定相:重量20%涂于301釉化担体的邻苯二甲酸二壬脂.(ii)氮气为20ml/min,氢气为40ml/min,空气为600ml/min.(iii)柱温为 $100^{\circ}\text{C}$ ,裂解温度为 $660^{\circ}\text{C}$ .(2)启动时间:8s.(3)检测:氢火焰离子化检测器.(4)仪器:102G气相色谱仪,XP-12居里点裂解发生器(上海分析仪器厂).

## 三、结果与讨论

1. 本接枝反应主要发生在颗粒表面,但由于热胀作用及聚乙烯颗粒存在的孔隙或裂缝(图1),单体及引发剂也可能渗透到聚乙烯表面内进行接枝或均聚反应.本文采用热水、热稀碱及稀酸,最后用蒸馏水对产物进行处理,直至恒重,除去游离的和表层内可能含有的均聚物.这时颗粒的增重部分即是接枝上去的聚甲基丙烯酸(PMAA)的重量.图2、3分别表示接枝度和接枝效率与反应时间、反应温度、单体浓度及引发剂浓度的关系.从这些图可清楚看到反应时间的延长、反应温度的提高或单体浓度、引发剂浓度的增加都有利于接枝反应的进行.但是,单体浓度增加到一定程度,将引起接枝效率的下降.



图1 未改性聚乙烯颗粒表面结构( $\times 1500$ )

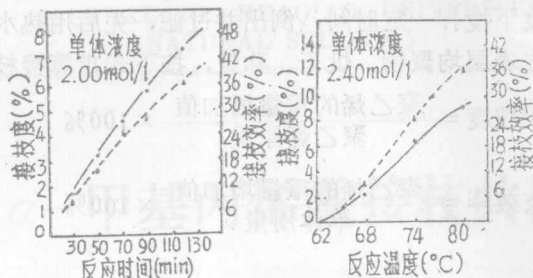


图2 接枝度、接枝效率与反应时间、反应温度的关系  
——接枝度，.....接枝效率(图3同)；反应时间90min(右图)，  
反应温度74℃(左图)，BPO为0.050g，PE为30.00g

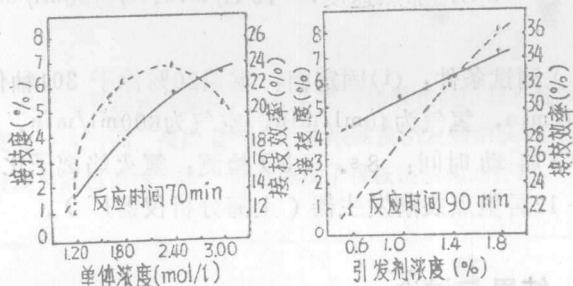


图3 接枝度、接枝效率与单体浓度、引发剂浓度(引发剂与单体的重量比)的关系(反应温度74℃，单体浓度2.00mol/L(右图)，BPO为0.050g(左图)，PE为30.00g)



图4 接枝改性聚乙烯颗粒表面结构(×1500)

2. 未接枝的聚乙烯颗粒表面凸凹不平，并有一些尖锐的片状结构或裂痕(图1)。经过接枝改性后，颗粒表面则覆盖着一层线状结构，如图4所示。若把聚乙烯颗粒置于不含引发剂的反应体系中，于一定温度下搅拌一定时间，所得产物的表面结构特征与未反应颗粒的表面结构特征相似，说明接枝改性颗粒表面的线状结构是由于接枝聚甲基丙烯酸引起，而不是由于颗粒在反应过程中与介质摩擦等其它原因引起的。

3. 经处理过的接枝聚乙烯在1709cm<sup>-1</sup>处有一较强的吸收峰(图5)，而聚乙烯没有这个吸收峰，它是接枝聚甲基丙烯酸链上的羰基的特征吸收。

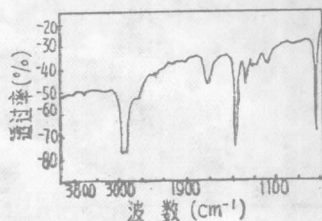


图5 接枝聚乙烯红外光谱图  
(接枝度2%)

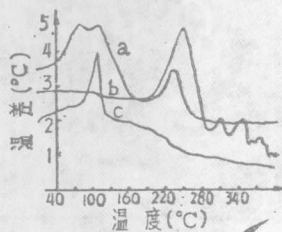
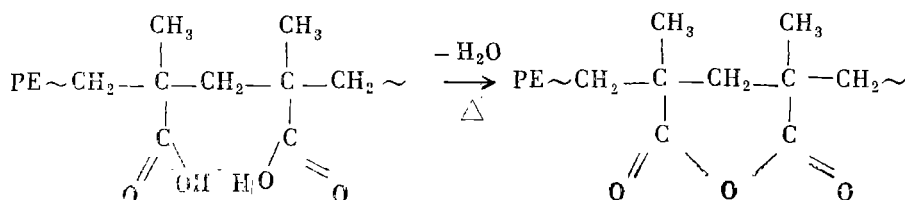


图6 三种聚合物的DTA谱图  
a为PE-g-PMAA，  
b为PMAA，c为PE

4. 从图6的DTA谱图可以看到, 经处理过的接枝聚乙烯谱图a基本上是聚乙烯谱图c与聚甲基丙烯酸谱图b的叠加。但谱图a在82℃处也呈现吸热峰, 这可能由于接枝链破坏了聚乙烯的部分规整性, 使部分聚乙烯的软化点下降, 因而出现低软化点峰。在106℃处的吸热峰是聚乙烯的软化点峰。在230—240℃间的强吸热峰可能是聚甲基丙烯酸链上相邻羧基间的脱水峰<sup>[4]</sup>。



图中还可看到接枝聚乙烯在280℃以上的热效应很稳定。

5. 从图7的聚乙烯、接枝聚乙烯及聚甲基丙烯酸的居里点裂解气相色谱图可以看到, 由于接枝链的存在, 使接枝聚乙烯的裂解更加复杂, 它所呈现的碎片峰的峰数及保留时间与聚乙烯及聚甲基丙烯酸不同, 其裂解谱图并不是两种均聚物谱图的简单叠加。

6. 综上所述, 高压聚乙烯颗粒在水介质中与 $\alpha$ -甲基丙烯酸接枝共聚是可行的, 而且简便地获得接枝度在8%以内的接枝聚乙烯。它为我们进一步利用改性聚乙烯研制复合材料等的实际应用, 提供了有利的基

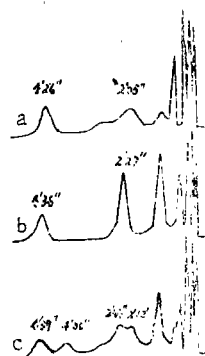


图7 三种聚合物的裂解色谱图  
a为PMAA; b为PE;  
c为PE-g-PMAA

扫描电镜为厦门大学测试中心代测, 红外光谱为本系红外光谱室代测, 差热分析为本校材料物化研究室代测, 谨表谢意。

## 参 考 文 献

- [1] Mukherjee, A.K. and Gupta, B.D., J. Macromol. Sci.-Chem., A19, 7(1983), 1069—1099.
- [2] 上海市合成树脂研究所, 塑料工业, 石油化学出版社, (1978), 106—108.
- [3] 陈国华、颜文礼、龚惠仁, 华侨大学学报(自然科学版), 9, 1(1988), 41—47.
- [4] Eyfe, C.A. and Mekinnon, M.S., Macromolecules, 19, 7(1986), 1907—1912.

## Study on the Graft Copolymerization of Polyethylene and $\alpha$ -Methylacrylic Acid

Yan Wenli Chen Guohua Shi Erya

### Abstract

The heterogeneous graft copolymerization of  $\alpha$ -methylacrylic acid on the surface of H-pressure polyethylene granules was investigated in a medium of water.

The grafting degree increases with the concentration of monomer, initiator, reaction time and temperature. The presence of grafted polymethacrylic acid chain structure was verified and analysed by SEM, DTA, infrared absorption spectroscopy, pyrolysis gas chromatography, etc.