

# 聚丙烯和马来酸酐接枝及与高岭土共混

苏介生 林松柏

(应用化学系)

**摘要** 本文用二甲苯为溶剂,有机过氧化物为引发剂,在135℃采用马来酸酐单体和聚丙烯的溶液接枝方法进行共聚,接枝物的红外吸收光谱,在 $1862\text{cm}^{-1}$ 和 $1787\text{cm}^{-1}$ 处,出现了特征吸收峰,证明其接枝物确实存在;同时发现马来酸酐单体的用量对接枝度有明显的影  
响,最后考察接枝物与高岭土共混,并着重对其抗张强度进行研究,得到满意的结果。

**关键词** 聚丙烯,接枝,马来酸酐,复合材料

## 0 前言

由于聚丙烯(PP)的结构上无极性基团,其粘接性、涂装性、染色性、抗静电性均不佳,与极性物质共混很不理想,因而应用受到一定限制.为此必须对其进行改性.这一方面的工作,已成为很有吸引力的一个领域.通过接枝共聚,可以导入预期的某些特殊性质,而不改变原聚合物的基本结构特性.由于马来酸酐的特殊结构难以均聚<sup>[1]</sup>,因此接枝马来酸酐单体获得高接枝度聚合物是很困难的.专利文献<sup>[2]</sup>采用干法所得接枝度虽然只有1.8%,但由于接枝上去的单体大都是直接与PP主链相联结,所以接枝点较多,对PP的影响较大.它与接枝其它单体接枝度较大的相比较,对性能的改善,在许多方面具有显著的优越性.PP接枝马来酸酐后,对玻璃、钢材具有较强的粘接力,其接枝度为1.8%的PP对玻璃的粘接力,是接枝度为4.9%接枝甲基丙烯酸甲酯单体的PP对玻璃粘接力的9—10倍.它的抗热水作用也很好,在沸水中经500h其抗张强度基本不变,而接枝其它单体的抗张强度则下降很大.它与尼龙共混后也显示了它的优越性.少量的马来酸酐接枝PP能使尼龙的抗张强度、抗冲击强度等成倍增强<sup>[3]</sup>.它与其它极性材料共混也显示出它的长处<sup>[4]</sup>.本文进行PP接枝马来酸酐接枝改性的研究、实验中采用较易控制的溶液接枝方法,成功地获得不同接枝度的产物,再与高岭土共混,并着重对其抗张性能进行研究获得不同接枝度的PP共混物与抗张强度的变化规律.为今后更扩大PP的应用范围,

\* 本文1990-02-22收到.

及开发综合利用我国极端丰富的高岭土提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 接枝聚合物的合成

将50.00gPP树脂置于1000ml的三口瓶中,加入二甲苯加热至全部溶解,通入氮气,加入经提纯的马来酸酐和过氧化二异丙苯引发剂,后升温至135℃,在搅拌下进行回流2h,冷却至室温,抽去溶剂,依次用苯、乙醚洗涤,重复数次,于80℃烘箱中烘至恒重。根据下式计算

$$\text{接枝度} = \frac{\text{接枝 PP 的重量(g)} - \text{反应前 PP 的重量(g)}}{\text{反应前 PP 的重量(g)}}$$

### 1.2 接枝 PP 聚合物的红外光谱鉴定

将二块冲洗干净平板玻璃中间夹有少量的 PP 接枝共聚物,用封闭式电炉缓慢加热至熔融,压成薄膜冷却取出,测定其红外光谱。

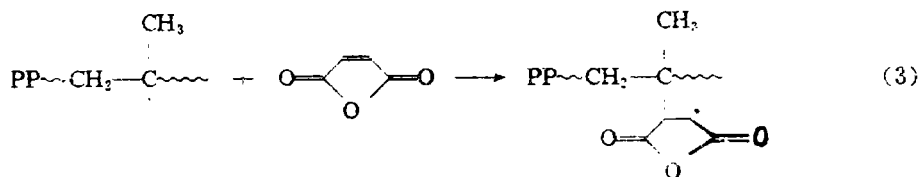
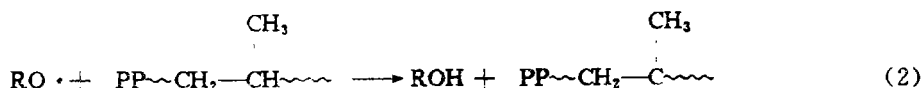
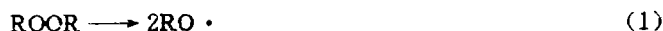
### 1.3 接枝共聚物与高岭土共混及其抗张强度的测试

将接枝 PP 共聚物和经过200孔目过筛的高岭土粉末混合,在电动双辊筒混炼机中控制温度在135℃左右充分混炼,后于注塑机热塑成型,(按国际标准 GB1040-70)在 XL-100A 型拉力测试机上于室温、速度为50mm/min,测其抗张强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 接枝共聚原理

聚丙烯骨架上的叔碳上氢原子,可用物理、化学等方法<sup>[5]</sup>,如用有机过氧化物引发剂,拔取其氢原子得到大分子自由基,按连锁反应机理进行如下所示



式(3)大分子自由基再拔取一个氢原子即得接枝产物。由于式(3)的大分子自由基不能进行偶合<sup>[6]</sup>,故终止反应按岐化反应或链转移的方式进行。

### 2.2 接枝共聚物的红外光谱分析

图1表明,接枝马来酸酐 PP 的红外光谱中,出现了五员环酸酐的特征吸收峰;一个较弱的于1862cm<sup>-1</sup>处和一个较强的在1787cm<sup>-1</sup>处;从而证实马来酸酐接枝物的存在。

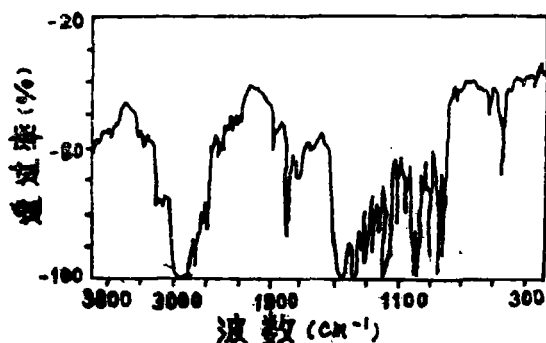


图1 聚丙烯接枝马来酸酐共聚物的红外光谱

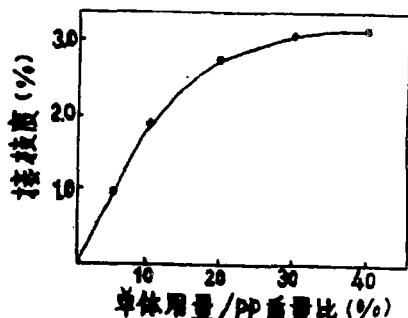


图2 接枝度与单体/PP 的关系

### 2.3 马来酸酐单体用量对接枝度的影响

采用实验部分1.1的方法,改变马来酸酐单体的用量,经上面实验同法处理,得到不同接枝度马来酸酐的PP接枝物。由图2,可看出接枝马来酸酐PP的接枝度随单体用量的增加而增大,但增长的幅度逐渐减少,单体对PP的用量在20%以内,接枝度增长比较显著,但超过20%以后接枝度逐渐趋于平衡。

### 2.4 接枝的马来酸酐聚丙烯与高岭土共混

聚丙烯有一个很重要的应用,就是通过改性共混制成复合材料,近年来已引起了许多研究者的关注<sup>[1]</sup>,我们将不同接枝度的马来酸酐PP接枝物与其重量10%的高岭土共混,测试其共混物的抗张强度。

图3显示出,在较低接枝度的范围内,共混物的抗张强度,随接枝度的增加呈直线上升。这是因为PP接枝的马来酸酐含有多羰基的极性基团,而其中的碳氧键,与高岭土中的极性键、硅氧键、铝氧键等之间在结构上有一定的相似性,因而增加它们之间的相容性,同时使接枝的PP的连续相与高岭土界面之间的极性键互相作用,导致抗张强度线性增强。另外,我们还将未接枝的PP与高岭土在同样的条件下进行共混比较,发现了未接枝PP树脂与高岭土色泽间呈分离现象,共混物中有明显的高岭土聚集微粒,说明它们的相容性很差。

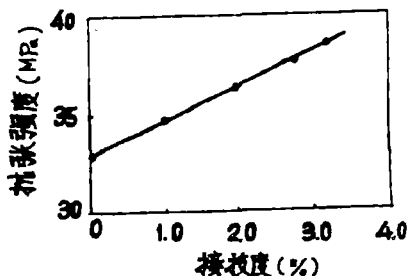


图3 共混物抗张强度与接枝度的关系

### 参 考 文 献

- [1] Russell, K. E., *J. polym. sci.*, A26, (1988), 2273.
- [2] Fujii, M., *Japanese patent*, 75,77493(1975).
- [3] 日特公昭, 56-109213.
- [4] 吴培熙等, 聚合物共混改性原理及工艺, 轻工业出版社, (1984).
- [5] Mukherjee, A. K., Gupte, B. P., *J. Macromol. sci. - chem.*, A19, (1983) 1069.

- [6] Gaglord, N. G. , Mehta, R. , *J. polym. sci.* , A26, (1988), 1187.  
[7] Weiss, R. A. , *polym. compos.* , 2(1981), 89.

## The Graft Copolymer of Polypropylene with Maleic Anhydride and Their Polyblend with Kaolin

Su Jiesheng    Lin Songbai

(*Department of Applied Chemistry*)

**Abstract** Polypropylene was graft polymerized with maleic anhydride at 135°C , with xylene as solvent and organic peroxide as initiator. The existence of graft copolymer was indicated by its infrared absorption spectrum. It shows a characteristic absorption peak at  $1862\text{cm}^{-1}$  and  $1787\text{cm}^{-1}$ . The degree of grafting was found to be affected significantly by the amount of maleic anhydride monomer added. The polyblend of graft copolymer with kaolin was considered finally, with emphasis on its tensile strength. The results were satisfactory.

**Key words** polypropylene, graft, maleic anhydride, composite materials