

低密度聚乙烯接枝马来酸酐 及与高岭土复合

苏介生 林松柏

(应用化学系)

摘要 研究低密度聚乙烯接枝马来酸酐,其接枝物用红外光谱证实.用正交设计法研究接枝物的接枝度与单体、溶剂、引发剂、反应时间和温度的影响规律,找出最佳接枝条件.对接枝物与定量高岭土进行复合,初步探讨它们与抗张强度的关系.

关键词 低密度聚乙烯,马来酸酐,复合材料

0 前言

LDPE(低密度聚乙烯)由于软化温度低,耐热性差,机械强度不高,不易染色,一般不适于作硬质结构材料,因而其应用受到限制.若能通过与一种刚性无机物或有机物共混复合,则可能改善其缺陷.然而,两种物质是否共混达到较稳定体系,取决于它们的相容性.聚烯烃为非极性物质与极性的无机物不能达到上述目的,因此必须对其改性,目前大量的研究工作是通过接枝共聚进行的.例如,聚丙烯的接枝改性及刚性的有机或无机物共混复合,作为增强复合材料,已有较广泛的报道^[1,2].而应用聚乙烯改性共混复合,至今国内外文献报道极少.基于这点,本文使用LDPE,利用其主链上存在少量支链及烯丙基氢,用化学接枝法,接枝单体马来酸酐而在LDPE主链上引入极性基团,用红外光谱证实接枝物的存在.使用正交设计法探索其接枝度受马来酸酐、溶剂、引发剂、反应时间及温度因素影响的规律,找到最佳接枝度的反应条件.其接枝物与价格便宜,来源丰富的高岭土共混复合,探讨它们与抗张强度的关系.实验结果表明,使用正交设计法研究接枝物合成方法较简便且经济,又可迅速得到结果;另外在LDPE接上极性单体,可以大大提高它与高岭土的相界面的亲和性及它们的互容性,从而提高它们的抗张强度.

本文于1992-10-30收到.

1 实验部分

1 原料与仪器设备

LDPE,燕山石油化工总厂,熔融指数 $[MI]_2$;马来酸酐,C.P.;氯苯,C.P.;引发剂,经提纯;高岭土,经300目过筛粉末.SXK160×320炼塑炼胶机,SZ-2-30注塑机,XLL-100型拉力试验机,美国P-E公司983型红外光谱议.

1.2 接枝共聚物合成

将5.00g LDPE树脂置于500ml三口瓶中,以氯苯为溶剂,在 N_2 保护下加入马来酸酐和有机过氧化物,然后在搅拌下升温至118-120℃反应3h,冷却至室温,抽去溶剂,用苯、乙醚重复洗涤数次,以洗去氯苯和未反应的马来酸酐,在80℃烘箱中烘干至恒重,按下式计算其接枝度DG(%)为

$$DG(\%) = \frac{\text{接枝 LDPE 重(g)} - \text{反应前 LDPE 重(g)}}{\text{反应前 LDPE 重(g)}} \times 100.$$

1.3 马来酸酐接枝 LDPE 的红外光谱

以氯苯为溶剂制成接枝聚合物溶液,后将其铺展在经净化又予热的不锈钢板上,制成薄膜测定红外光谱.

1.4 共混复合注塑成型

将接枝聚合物和高岭土在炼塑炼胶机中共混炼,后在注塑机中于160-180℃下注塑成型.

1.5 抗张强度测试

应用XLL-100型拉力试验机,根据GB1040-70,拉伸速度为50mm/min,测定其抗张强度.

2 结果与讨论

2.1 反应条件对接枝度的影响

LDPE的化学接枝,由于马来酸酐不易自聚,所以要获得高接枝度的聚合物是困难的,同时其接枝度也与单体量,引发剂,溶剂、反应时间和时间有关.为了获得较高接枝度产物,若使用传统的研究方法较繁琐.因此,采用正交设计方法探索上述条件对接枝度的影响,条件设计见表1,实验结果见图1.

表1 $L_{16}(4^5)$ 正交设计条件表*

| 水 平 | 单体(g) | 氯苯(ml) | 反应时间(h) | 反应温度(℃) | 引发剂(mg) |
|-----|-------|--------|---------|---------|---------|
| 1 | 0.10 | 140 | 1 | 100 | 50 |
| 2 | 0.25 | 160 | 2 | 110 | 100 |
| 3 | 0.50 | 180 | 3 | 120 | 150 |
| 4 | 1.00 | 200 | 4 | 130 | 200 |

* 每次实验用LDPE 5.00g.

从图1可见单体量对接枝度的影响较大,尤其是在0.10-0.50g之间,接枝度几乎随单体量用量的增大而直线上升.而溶剂则在180ml较适宜,反应温度可选择118-120℃,反应时间则

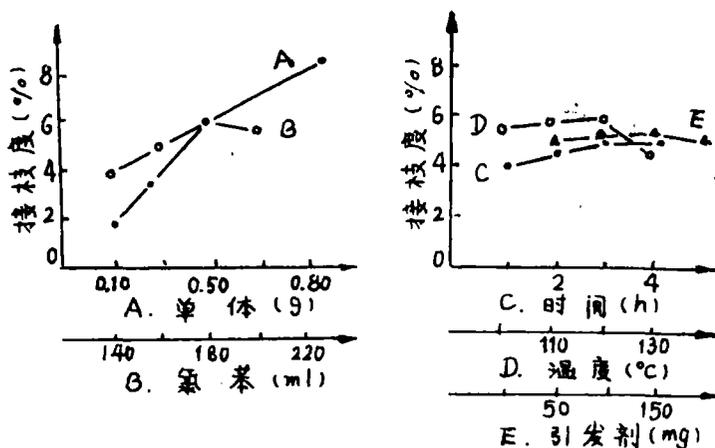


图1 正交实验结果图

在3h后趋于平缓. 综上所述, 可以得知上述反应因素影响规律, 从而获得较好接枝度的最佳条件. 在正交设计试验中, 直接从极差值得知单体因素影响最大, 增加单体用量可获得较好的接枝度, 但进一步增加单体用量, 反应会出现凝胶现象.

2.2 接枝物的红外光谱分析

图2表明, LDPE 接枝马来酸酐的红外光谱中出现了五元环酸酐的特征吸收峰, 一个较弱的峰在 1862cm^{-1} 处, 一个较强的峰在 1783cm^{-1} 处, 图中未发现 $>\text{C}=\text{C}<$ 及 $>\text{C}=\text{O}$ 共轭吸收峰, 从而证实马来酸酐接枝物确系存在.

2.5 接枝物与高岭土复合

据文献报道, 对聚烯烃接枝马来酸酐后, 可以大大提高其粘接性能^[3]以及力学性能. 因此, 将所得接枝物与高岭土进行共混复合, 可望得到相容性较好体系, 成为一种机械强度较好的材料, 于是我们将不同接枝度的 LDPE 与10% (重量比) 高岭土进行复合, 在炼塑炼胶机中混炼均匀后在注塑机中热塑成型, 再测其抗张强度. 结果由图3可见, 接枝聚合物比未接枝聚合物与高岭土的复合物, 其抗张强度有明显的提高, 且抗张强度随接枝度的增加而增大. 这可以说明未接枝 LDPE 是非极性的材料, 它与极性的无机物高岭土共混相容性差, 因而表现其抗张强度较差, 而当 LDPE 接上马来酸酐后, 其相容性得到改善, 它们互相作用力增强, 并且随接枝度增加而增大, 这已很好说明抗张强度的递增规律.

3 结束语

用 LDPE 接枝极性单体马来酸酐, 可以大大提高它与无机填料高岭土的相容性, 虽然马来酸酐的接枝度不高, 但对抗张强度的提高却很明显. 并且用正交设计法可较易找到较佳接枝反应条件. 这为扩大 LDPE 作为硬质材料的应用寻求新的途径.

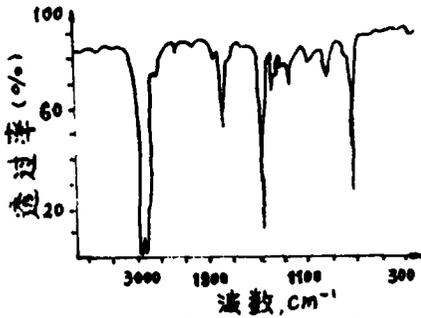


图2 LDPE 接枝马来酸酐共聚物的红外光谱

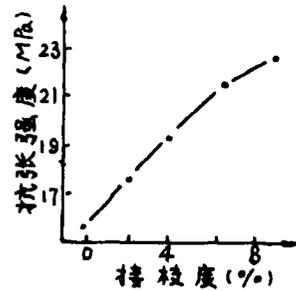


图3 接枝度与抗张强度的关系

参 考 文 献

- [1] Tabaddor, S. H. *J. Macromol. Sci.-chem.*, A19,7(1983), 1069—1099.
 [2] Weiss, R. A., *Polym. Compos.*, 2(1981), 89.
 [3] Russell, K. E., *J. polym. sci.*, A26, (1988), 2273.

The Graft Copolymer of Low-Density Polyethylene with Maleic Anhydride and Their Polyblend with Kaolin

Su Jiasheng Lin Songbai
 (Department of Applied Chemistry)

Abstract low-density polyethylene was grafted with maleic anhydride to form a graft copolymer which was indicated by infrared absorption spectra. For finding the optimal grafting conditions, the grafting degree of this graft copolymer and the effects of monomer, solvent, initiator, reaction time, and temperature on it were studied with the help of orthogonal design. This graft copolymer was then blended with kaolin in a definite amount. An initial inquiry was made into the relation between the modification and the tensile strength of materials.

Key words low-density polyethylene, maleic anhydride, composite material