

聚乙烯与苯乙烯的接枝聚合研究*

陈国华 颜文礼

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 研究在过氧化苯甲酰存在下, 聚乙烯粉末与苯乙烯的接枝聚合反应. 探讨其反应时间、反应温度、单体浓度、引发剂浓度对接枝度和接枝效率的影响规律, 并用红外光谱和裂解色谱等对接枝物进行表征.

关键词 聚乙烯粉末, 苯乙烯, 接枝聚合

分类号 O 316.5

聚乙烯是塑料品种之一. 它具有质轻、无毒、透明性和耐化学性都好等优点, 广泛应用于国民经济建设的各个领域. 但是, 它也具有非极性结构的特点, 同时存在硬度小、刚性差、耐热性差、不易印刷等缺陷. 目前在已有的许多报道中, 曾用填充^[1]、共混^[2]、接枝等方法对它进行改性. 其中, 接枝改性是很受人们重视的改性方法. 通过接枝, 在非极性的聚乙烯链上引上极性基团或刚性基团, 可以有效地改善聚乙烯的各种性能. 苯乙烯是一种刚性单体, 把聚苯乙烯链引上聚乙烯, 可望改善聚乙烯材料的刚性、耐热性、印刷性等性能. 本文研究聚乙烯粉末与苯乙烯的无溶剂接枝聚合反应的基本规律, 并对其结构进行表征.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

高压聚乙烯(PE), 燕山石化总厂出品, 经甲苯溶解、丙酮沉淀后制得粉末(60目); 苯乙烯(S), 上海试剂一厂出品, 减压蒸馏除去阻聚剂; 过氧化苯甲酰(BPO), 上海中利工厂出品, 经氯仿重结晶后使用; 其它试剂均为AR级.

1.2 接枝聚合反应

把苯乙烯单体与引发剂按比例混合溶解, 倒入盛有一定重量的PE粉末的大试管内, 通N₂ 5 min以排去管内O₂, 加塞闭合, 置于超级恒温槽内. 控制一定温度和反应时间. 反应结束后, 用乙醇洗去未聚合单体, 产物用氯仿连续提取8 h至恒重, 除去聚苯乙烯均聚物.

1.3 测试仪器

1.3.1 红外光谱测定 美国P-E公司983型红外光谱仪.

1.3.2 居里点裂解气相色谱分析 102G气相层析色谱仪; XP-12居里点裂解发生器(上海

* 本文1993-08-29收到; 国家自然科学基金资助项目

分析仪器厂)。(1) 固定相为重量 20% 涂于 301 釉化担体的邻苯二甲酸二壬酯;(2) 流动相 N_2 为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, H_2 为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气为 $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;(3) 柱温 100°C , 裂解温度 700°C ;(4) 检测器为氢火焰离子化检测器。

1.3.3 熔融指数测定 XP2-400 型熔融指数测定仪 (吉林大学机械厂), 砝码重 2160 g 。

2 接枝反应机理

高压聚乙烯是乙烯在高温高压下聚合的产物。在聚乙烯的长链上, 除了直链的重复单元外, 还存在少量的支链结构及不饱和双键结构。双键易被游离基引发; 支链处的碳上的氢原子为叔氢, 较为活泼, 亦易于被引发, 接枝。接枝反应的接枝度 $n(\%)$ 和接枝效率 $\eta(\%)$ 按下式求算, 即

$$n(\%) = [\text{接枝 PE 重 (g)} - \text{反应前 PE 重 (g)}] \times 100 / \text{反应前 PE 重 (g)}$$

$$\eta(\%) = [\text{接枝 PE 重 (g)} - \text{反应前 PE 重 (g)}] \times 100 / \text{反应前 S 重 (g)}$$

3 结果与讨论

3.1 各反应条件对接枝度、接枝效率的影响

本接枝反应是在无溶剂情况下进行的, 体系中仅有聚乙烯粉末、苯乙烯和引发剂 3 种组分。因此, 影响该反应的因素除了反应的温度(θ)、时间(t)外, 还有引发剂用量 (W_{BPO}) 和苯乙烯用量 (W_s)。图 1~4, 分别为各因素对接枝反应的影响关系图 (反应中聚乙烯用量 W_{PE} 均为 2.00 g) 从图 1, 2 看出, 温度越高, 反应的能量越足, BPO 分解越快, 游离基浓度越高, 因而接枝度、接枝效率随之提高; 反应时间延长, 接枝点数目大且接枝链长, 因而接枝

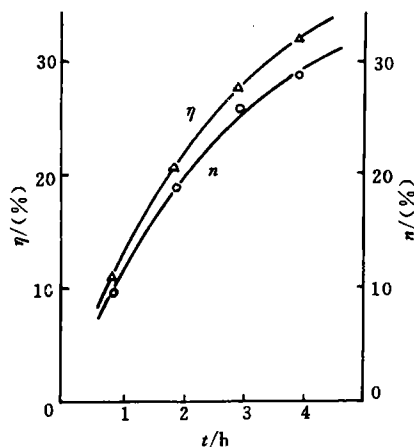


图 1 接枝度和接枝效率与反应时间的关系

W_{BPO} 为 0.04 g ; W_s 为 1.90 g ; θ 为 85°C

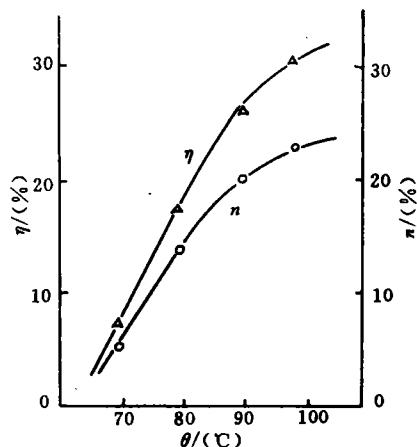


图 2 接枝度和接枝效率与反应温度的关系

W_{BPO} 为 0.04 g ; W_s 为 1.50 g ; t 为 2 h

度和接枝效率也提高。图 3 表引发剂与聚乙烯的用量比, 对接枝反应的影响较平稳。单体与

聚乙烯用量之比例对反应的影响较为明显,如图4所示.当单体用量少时,接枝度小,自聚

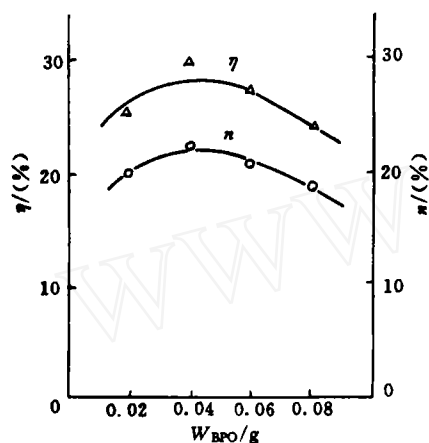


图3 接枝度和接枝效率与引发剂用量的关系

W_1 为 1.50 g; θ 为 85℃; t 为 3 h

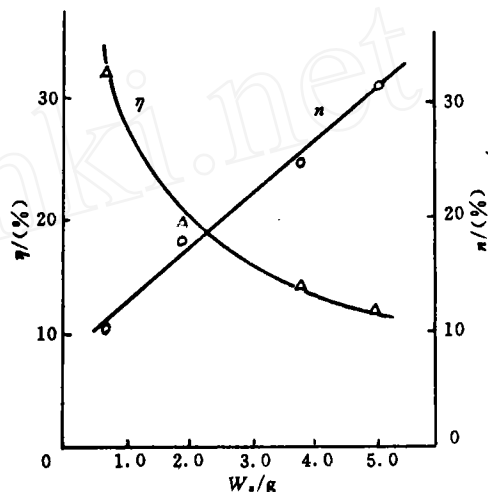


图4 接枝度和接枝效率与单体用量的关系

W_{BPO} 为 0.04 g; θ 为 85℃; t 为 2 h

的比例也小,因此接枝效率高;当单体用量大时,接枝度提高,自聚的比例也大,因此接枝效率降低.

3.2 红外光谱测试

聚乙烯接枝之后 (n 为 26%),样品制成薄膜,经红外光谱测试(图5),除了出现原有聚乙烯特征峰外,在 1365 cm^{-1} , 1297 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , 1055 cm^{-1} , 585 cm^{-1} , 558 cm^{-1} 处出现聚苯乙烯的特征谱带.

3.3 居里点裂解气相色谱分析

聚乙烯接枝聚苯乙烯在高温裂解时,显示出聚乙烯裂解与聚苯乙烯裂解的加和.即 $\text{PE-g-PS} \rightarrow \text{PE} \cdot + \text{PS} \cdot$ 其中 $\text{PE} \cdot \rightarrow$ 低温物(乙烯,乙烷等), $\text{PS} \cdot \rightarrow$ 苯乙烯单体(解聚).由图6可见,接枝PE在20 min处,出现苯乙烯的特征峰.

3.4 熔融指数测定

从附表可知,接枝聚乙烯的熔融指数(n 为 15%)比相同温度下的未接枝聚乙烯的熔融指数小,初步可说明接枝改性后,聚乙烯的耐热性能得到改善.

附表 聚乙烯、接枝聚乙烯在不同温度(℃)的熔融指数

材 料	190	220	240	250
PE	2.5	5.2	6.8	9.0
PE-g-PS	0	2.0	4.2	6.2

4 结论

本接枝反应采用无溶剂体系,进行苯乙烯对聚乙烯的接枝是可行的,它可方便地得到接枝度低于30%的接枝聚乙烯.

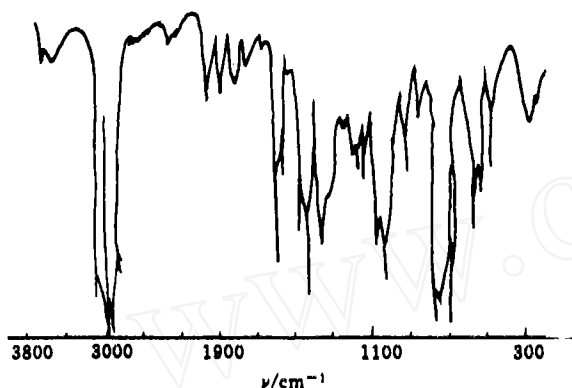


图5 PE-g-PS 红外光谱图

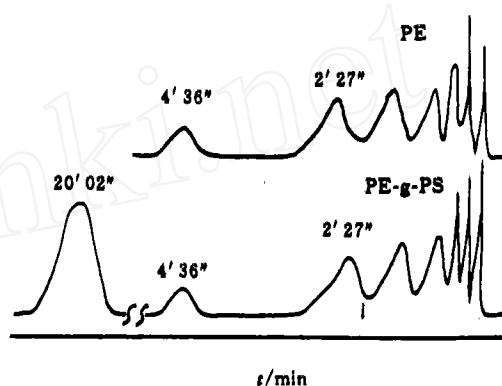


图6 热裂解气相色谱图

参 考 文 献

- 1 陈国华, 颜文礼, 石尔雅. 接枝改性聚乙烯在复合材料中应用研究. 塑料工业, 1988, (3): 43~46
- 2 孟宪德, 陈克强, 徐 僖. 聚乙烯/氯化聚乙烯/聚氯乙稀共混体系研究. 高分子材料科学与工程, 1986, 2(5): 65~71
- 3 陈国华, 颜文礼, 龚惠仁. 聚烯烃接枝改性综述. 华侨大学学报(自然科学版), 1988, 9(1): 41~47

The Graft Copolymerization of Polyethylene and Styrene

Chen Guohua Yan Wenli

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou.)

Abstract In the presence of benzoyl peroxide, the graft copolymerization of styrene on the surface of polyethylene powder was investigated. The influences of reaction time, reaction temperature, monomer concentration and initiator concentration on the graft degree and the grafting efficiency were discussed with reference to their regular pattern; the graft copolymer was characterized by its infrared absorption spectrum and pyrolysis gas chromatograph.

Keywords polyethylene powder, styrene, graft copolymerization