

# 耐热聚乙烯薄膜的研究\*

林松柏 苏介生

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

**摘要** 研究低密度聚乙烯接枝甲基丙烯酸甲酯, 其接枝共聚物制成的薄膜有一定耐热性, 并用红外光谱证实接枝共聚物结构的存在. 采用正交设计法探索单体用量、引发剂用量、反应时间、反应温度和不同溶剂对接枝度的影响规律. 考察接枝度与薄膜不同处理温度、抗张强度之间的关系. 结果表明, 接枝度为 17.4%~23.0% 的薄膜耐热温度可提高至 140 °C, 其抗张强度可达到 9.2~9.8 MPa.

**关键词** 接枝共聚, 聚乙烯, 薄膜, 甲基丙烯酸甲酯

**分类号** O 631.5

低密度聚乙烯(LDPE)薄膜由于软化温度低, 耐热性能差, 不能作为蒸煮食品包装和其他耐热包装材料使用. 若在 LDPE 上接枝共聚具有耐热性能的单体, 如苯乙烯、乙烯基吡咯、甲基丙烯酸等, 或者对 LDPE 表面进行交联处理, 均能大大提高其耐热性能. 这样的 LDPE 薄膜, 可应用于蒸煮杀菌包装袋、电线电缆的隔离膜、包扎膜和热收缩包装膜等<sup>[1~3]</sup>. 接枝和交联的方法, 有化学引发、光引发、辐射处理等<sup>[4~5]</sup>. 本文采取化学接枝共聚方法, 在过氧化苯甲酰(BPO)的引发作用下, LDPE 树脂与甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体进行接枝共聚, 然后将共聚物制得薄膜. 采用正交设计的方法, 研究其反应的基本规律, 并考察其耐热性能和抗张强度.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器设备

LDPE(燕山石油化工总厂); MMA(CP 级, 经减压蒸馏提纯); BPO(CP 级, 经提纯); 甲苯、二甲苯、氯苯、乙酸乙酯均为 CP 级. XLL-100 型拉力试验机; 983 型红外光谱仪(美国 P-E 公司).

### 1.2 接枝共聚物的合成

把 10.0 g LDPE 树脂置于 250 mL 的三颈瓶中, 加入 100 mL 溶剂, 在大于 70 °C 下使 LDPE 溶解. 在反应温度下搅拌, 并依次加入一定量的 BPO 引发剂和 MMA 单体. 控制一定的反应温度(°C), 经一定时间  $t$ (h) 后停止反应. 冷却, 滤出固体, 用热的乙酸乙酯浸泡, 洗涤, 并用蒸馏水洗至中性, 于 60~70 °C 下烘干至恒重. 计算接枝度  $n$ (%) 为

\* 本文 1994-05-21 收到

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

### 1.3 薄膜的浇铸<sup>[6]</sup>

以甲苯和接枝共聚物为 100 : (16~18) 的比例制成聚合物溶液, 然后将其铺展在一块预热至 110 °C 的不锈钢板上. 待溶剂挥发后, 小心地把薄膜从板上取下来.

### 1.4 性能测试

将接枝和未接枝的 LDPE 制成的薄膜在不同温度下处理, 按 GB1040-70 方法, 以 100 mm · min<sup>-1</sup> 的拉伸速度测其抗张强度.

### 1.5 红外光谱(IR)分析

对接枝 MMA 和未接枝的 LDPE 薄膜, 分别测其红外光谱并进行比较.

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件对接枝度的影响

为了获得最佳接枝度的反应条件, 采用传统的研究方法较为繁琐. 因此, 在探索试验的基础上, 采用 5 因素 4 水平的正交设计方法  $L_{16}(4^5)$ , 对单体用量( $W_{\text{MMA}}$ ), 引发剂用量( $W_{\text{BPO}}$ ), 反应时间、反应温度和不同溶剂等反应因素, 与接枝度的关系进行研究, 条件设计见附表.

附表  $L_{16}(4^5)$  正交设计条件表

水平	$W_{\text{MMA}}/\text{mL}$	$W_{\text{BPO}}/\text{g}$	$t/\text{h}$	$\theta/^\circ\text{C}$	溶剂
1	2.5	0.40	2	80	甲苯
2	4.5	0.60	3	85	二甲苯
3	6.5	0.80	4	90	氯苯
4	8.5	1.00	5	95	混合 <sup>①</sup>

① 甲苯 : 二甲苯为 7 : 3

每次实验用 10.0 g LDPE, 100 mL 溶剂, 实验结果见图 1. 由图可知, 甲苯溶剂对接枝度

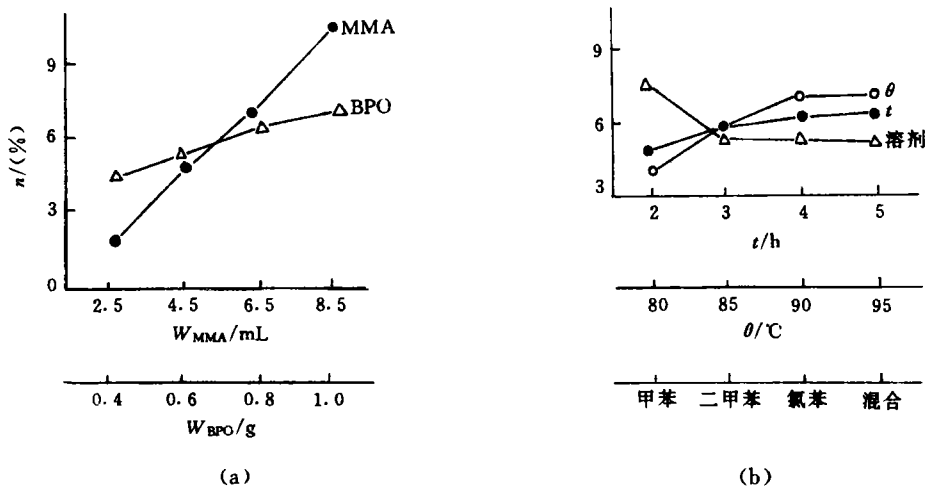


图 1 正交实验 5 个因子与接枝度  $n$  的关系

的提高贡献较大,引发剂用量、反应时间、反应温度对接枝度的影响不明显,并且接枝度随单体用量的增加而显著提高.实验结果获得较高接枝度的最佳反应条件为:甲苯作溶剂,8.5 mL MMA 单体,1.00 g BPO 引发剂,反应时间为 4 h,反应温度为 90 ℃.

从图 1 的极差分析表明,单体用量对接枝度的影响最大,因此可用固定其他因素条件,进一步考察单体量对接枝度的影响.图 2 表明,单体量从 8 mL 增加到 18 mL,接枝度随之增加;当单体量大于 12 mL 时,增加的趋势更大.当单体量为 18 mL 时,接枝度可达到 39.5%.

## 2.2 接枝度对薄膜性能的影响

接枝共聚物可将主链聚合物的特性充分发挥,而支链聚合物又赋予它新的特性.在 LDPE 主链接上的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)支链,将导致 LDPE 性能发生变化,其实验结果见图 3.接枝共聚物薄膜的抗张强度( $\sigma$ )均比未接枝的薄膜大.

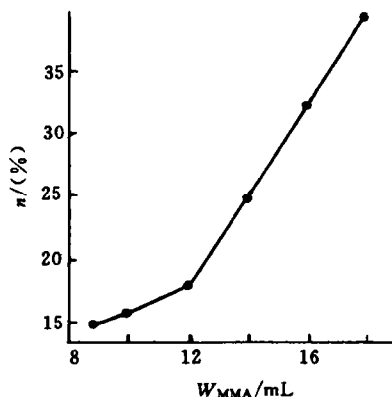


图 2 单体用量  $W_{MMA}$  与接枝度  $n$  的关系

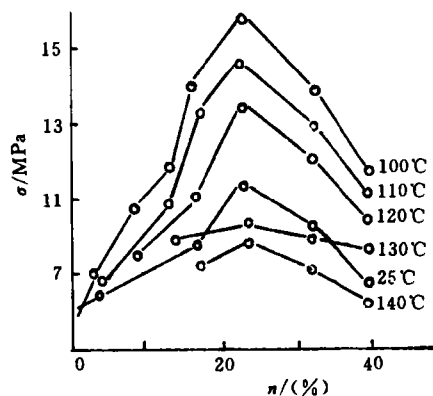


图 3 接枝度与抗张强度  $\sigma$  的关系

接枝度小于 23.0%,抗张强度均随接枝度的增加而增加;接枝度大于 23.0%,抗张强度则随接枝度的增加而降低.这可能是 LDPE 接枝 MMA 后,增加了 LDPE 分子链刚性和分子链间相互作用力,致使抗张强度增大;接枝度达到 23.0% 时,主链、支链的性能柔和在一起,故抗张强度最大;接枝度大于 23.0% 时,支链的性能充分显露出来,这时由于聚集态结构发生变化,使薄膜抗张强度下降.从图 3 也可看出,未接枝的 LDPE 薄膜在室温(25 ℃)下抗张强度为 8.1 MPa,当加热至 100 ℃ 时开始软化,抗张强度降为 7.6 MPa,再加热至 110 ℃ 则已经熔化.然而,接枝 MMA 的 LDPE 薄膜的耐热性能反而提高,其接枝度在 17.4%~39.5% 的薄膜加热至 140 ℃ 仍有一定的抗张强度.

## 2.3 红外光谱分析

图 4 是未接枝 LDPE 薄膜和 MMA 接枝 LDPE 薄膜的红外光谱图. MMA 接枝 LDPE 薄

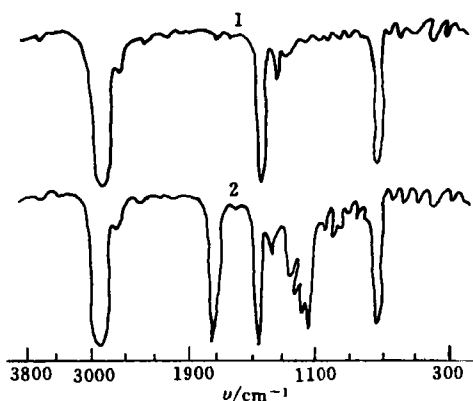


图 4 LDPE 和 LDPE 接枝 MMA 红外光谱图  
1. LDPE; 2. LDPE-MMA 接枝

膜时,出现了羰基特征吸收峰为  $1\,725\text{ cm}^{-1}$ ,且未发现  $\text{C}=\text{C}$  特征吸收峰.这就证明了 MMA 接枝物的存在.

### 3 结束语

(1) 采用正交设计方法,可获得反应条件的单体用量、引发剂用量、反应时间、反应温度和不同溶剂,对接枝度的影响规律.同时,得到最佳接枝度的反应条件.

(2) 接枝 MMA 的 LDPE 薄膜可提高耐热性能.接枝度为  $17.4\%\sim 23.0\%$  的薄膜加热至  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,其抗张强度可达到  $9.2\sim 9.8\text{ MPa}$ ,因此本薄膜可用作耐热包装材料.

### 参 考 文 献

- 1 钱仲裕,夏秀荣.光化学交联聚乙烯薄膜.中国塑料,1990,4(1):28~31
- 2 林松柏,苏介生.聚乙烯薄膜接枝甲基丙烯酸的研究.塑料工业,1990,(4):26~28
- 3 Okamoto Y, kauda M. Photosensitized grafting on polyolefin films in vapor and liquid phases. J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 1981, 19(9):457~462
- 4 Mukherjee A K, Gupta B D. Graft copolymerization of vinyl monomers onto polypropylene. J. Macromol. Sci-Chem., 1983, A19(7):1069~1086
- 5 Gaglord N G, Mehta R. Peroxide-catalyzed grafting of maleic anhydride onto molten polyethylene in the presence of polar organic compounds. J. Polym. Sci., 1988, A26(4):1189~1198
- 6 布劳恩 D,切尔德龙 H,克恩 W 著.聚合物合成和表征技术.黄葆同等译.北京:科学出版社,1981.113~114

## A Study of Heat-Resistant Polyethylene Film

Lin Songbai      Su Jiesheng

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

**Abstract** Polyethylene in low-density was grafted with methyl methacrylate to form a graft copolymer which was confirmed by infrared absorption spectrum. The film made of the graft copolymer was heat-resistant. With the help of orthogonal design method, the effects of monomer consumption, initiator consumption, reaction time, reaction temperature, and different solvents on graft degree were investigated. The relation between graft degree and different degree of heat treatment and tensile strength of the film was inspected. The film with a graft degree of  $17.4\%\sim 23\%$  keeps heat-resistant up to a temperature of  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  and shows a tensile strength up to  $9.2\sim 9.8\text{ MPa}$ .

**Keywords** graft copolymerization, polyethylene, film, methyl methacrylate