

马来酸酐和聚乙烯的接枝 反应及与硅灰石共混*

林 松 柏

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 研究在甲苯溶剂中以有机过氧化物为引发剂,马来酸酐单体和聚乙烯的接枝共聚反应.用正交设计方法探讨接枝度受单体、溶剂、引发剂、反应时间、反应温度等因素影响的规律,并用红外光谱证实接枝物的存在.然后将接枝物与硅灰石进行共混,考察接枝度及硅灰石填充量对抗张强度的影响规律.

关键词 接枝反应,马来酸酐,聚乙烯,复合材料

分类号 O 631.5

低密度聚乙烯(LDPE)具有质轻,耐腐蚀,电绝缘性好,透明度高,加工方便等多种优点,因而发展迅速.但在应用上,由于结构上无极性基团,其耐热性、粘接性、染色性均较差,机械强度也低,又不易与刚性的无机物和极性的有机物共混,因而应用受到一定的限制.为此必须对LDPE进行改性.目前,有大量的研究工作是通过接枝共聚进行的.通过接枝,在非极性的LDPE主链上接入极性基因,可以有效地提高LDPE的耐热性和粘接性^[1,2],又可以大大提高LDPE与极性有机物和刚性无机物的共混性^[3,4].马来酸酐(MAH)是一种极性大的单体,虽然它的特殊结构决定了不易均聚^[5],难于获得高接枝度的接枝物,但其低接枝度仍然可望改善LDPE与刚性无机物的共混性.基于这点,本文研究了LDPE树脂在甲苯溶解下与MAH进行溶液接枝共聚,它与熔融接枝^[6]相比不易出现凝胶现象.同时,制备了接枝物与硅灰石的共混物,着重研究了共混物抗张强度的变化规律.结果表明,接枝MAH的LDPE与硅灰石的相容性大大提高,共混物的抗张强度也随之提高.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

LDPE,燕山石油化工总厂;MAH(CP级),上海化学试剂厂;过氧化二异丙苯(DCP),经提纯;甲苯、氯苯、苯、乙醚均为CP级;硅灰石,工业品.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 型红外光谱仪.

1.2 接枝共聚反应

* 本文 1994-12-26 收到;福建省自然科学基金资助项目

在 500 mL 三口瓶中,加入 10.0 g LDPE,以甲苯为溶剂,加热至 LDPE 全部溶解. 通入 N_2 ,加入 MAH 和 DCP,在搅拌下升温至 105 $^{\circ}C$ 使反应 2.5 h. 冷却至室温,抽出溶剂,依次用苯、乙醚重复洗涤数次,于 80 $^{\circ}C$ 烘箱中烘至恒重. 按下式计算接枝度(n)为

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

1.3 红外光谱(IR)测定

将接枝物用氯苯溶解,其溶液铺展在经净化又预热的不锈钢板上,制成薄膜并用红外光谱测定.

1.4 共混物制备

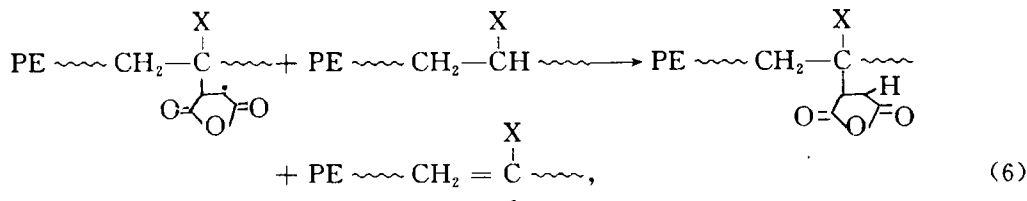
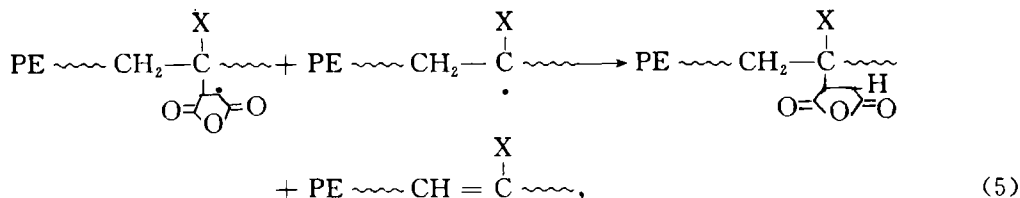
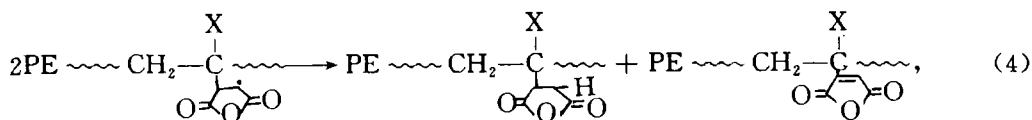
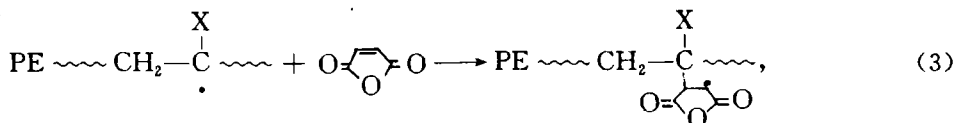
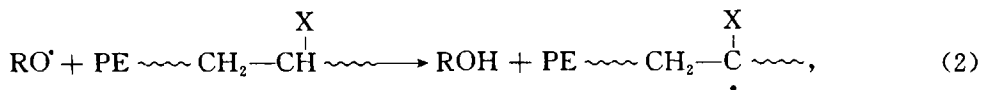
将接枝物与硅灰石在炼胶机中共混炼均匀,然后在注塑机中于 160~180 $^{\circ}C$ 下注塑成型,即得共混物.

1.5 抗张强度测定

根据 GB 1040-70 标准方法,将共混成型材料于拉力试验机上,采用拉伸速度为 50 mm \cdot min $^{-1}$ 测定其抗张强度(σ).

2 接枝共聚反应机理

LDPE 主链上存在着少量支链(X)及不饱和双键结构,其叔氢原子和烯丙基上的氢原子易被引发剂引发而产生大分子自由基. 然后接枝单体 MAH,其反应按连锁反应机理进行. 即



由于式(3)的大分子自由基因空间位阻不能进行偶合终止,所以按歧化终止(式(4),(5))或链转移方式(式(6))进行.同理,发生在烯丙基上的接枝共聚的反应历程也类似上述所示.

3 结果与讨论

3.1 反应条件对接枝度的影响

化学接枝反应的单体用量(W_{MAN})、甲苯溶剂用量(V_{s})、引发剂用量(W_{DCP})、反应时间(t)和温度(θ)对接枝度都有直接的影响.对于这种受多种因素影响的实验,采用正交设计方法可缩短试验周期,并能得到较准确的研究结果.选择 $L_{16}(4^5)$ 五因素四水平的正交设计方法,探索上述因素对接枝度的影响.条件设计见附表,实验结果见图 1.

附表 $L_{16}(4^5)$ 正交设计表^①

水 平	因 素				
	W_{MAH}/g	V_{s}/mL	W_{DCP}/mg	t/h	$\theta/(\text{℃})$
1	2.5	180	200	3.0	95
2	2.0	120	110	2.0	100
3	1.5	160	140	3.5	105
4	1.0	140	170	2.5	90

①每个实验用 10.0 g LDPE,表中次序为随机安排

由图 1 可知,接枝度随单体用量的增加而提高,尤其用量在 1.0 ~ 2.0 g 之间呈直线上升,

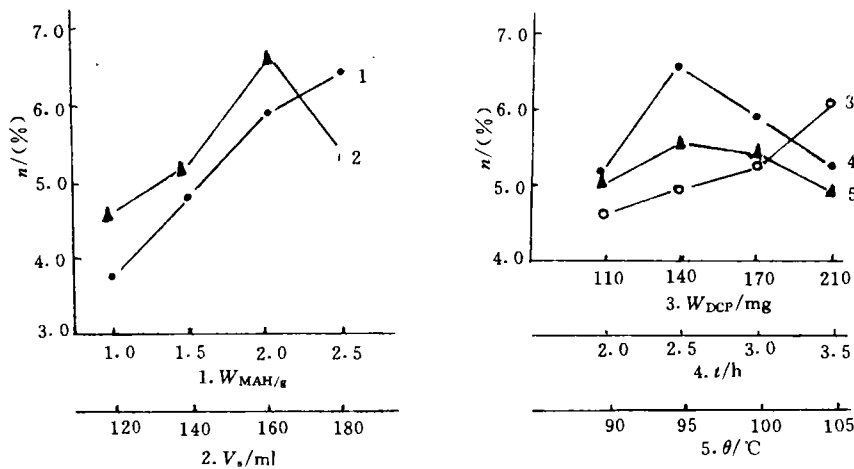


图 1 正交设计五个因素与接枝度的关系

当用量超过 2.0 g 后才有所缓和.接枝度还随着溶剂用量或引发剂用量的增加而升高至一定值,尔后又呈现下降.当溶剂为 160 mL 和引发剂为 140 mg 时,其值最佳.当反应时间为 2.5 h 时,接枝度最好,随后呈下降趋势.接枝度随温度的提高而逐渐提高且选 105 ℃ 为宜,此时可从实验看出在溶液中的接枝聚合不易产生凝胶现象.通过实验结果的极差分析可知,单体用量是影响接枝度最大的反应条件.所以,选择其他四种影响因素的最佳条件,以便进一步考察单体用量.由图 2 得知,单体用量在 2.0 g 之后,接枝度的提高开始缓慢.

3.2 接枝物的红外光谱分析

由图 3 表明,MAH 接枝 LDPE 的接枝物出现了五元环酸酐的特征吸收峰,其波数(ν)为 1

862 cm^{-1} 和 1783 cm^{-1} . 没有发现 >C=C< 和 >C=O 共轭特征吸收峰,从而证实 MAH 接枝物的存在.

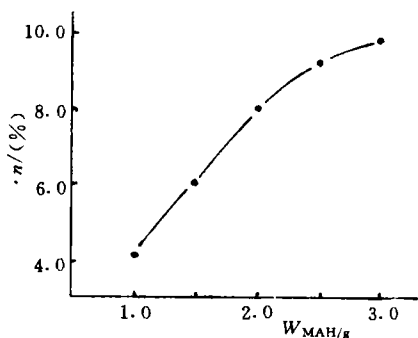


图2 单体用量与接枝度的关系

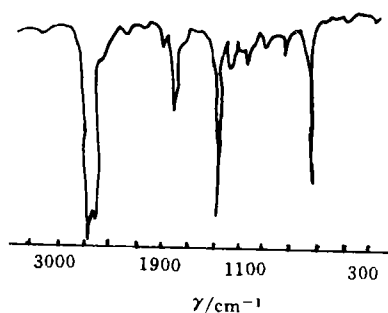


图3 LDPE-g-MAH 红外光谱图

3.3 接枝度对抗张强度的影响

将未接枝的 LDPE 和不同接枝度的 LDPE 接枝物分别与 20% 的硅灰石进行共混. 由图 4 可知, 抗张强度随接枝度的增加而提高. 这是因为未接枝的 LDPE 为非极性材料, 它与极性的无机物硅灰石相容性差. 而接枝 MAH 的 LDPE 增加了极性基团, 使它与硅灰石的相容性得到改善, 共混物的抗张强度也随之提高. 同时, 接枝度愈大, LDPE 上的接枝点增多, 接枝物的极性愈强, 它与硅灰石的相容性就愈好. 所以, 共混物的抗张强度呈上升趋势, 这也很好地说明抗张强度的递变规律.

3.4 硅灰石填充量对抗张强度的影响

为了进一步考察硅灰石填充量对抗张强度的影响规律, 选择接枝度为 6.0% 的 LDPE, 分别与不同填充量的硅灰石(相对 LDPE 百分量), 进行共混制成共混物并测其抗张强度. 由图 5 可知, 硅灰石填充量小于 20% 时, 抗张强度随填充量的增加而提高; 填充量大于 20% 时, 抗张强度随填充量的增加而降低; 填充量在 20% 时, 抗张强度最大. 这是因为硅灰石填充量超过一定值后, 接枝的 LDPE 与硅灰石相互间的作用力被削弱, 相容性变差, 所以抗张强度降低.

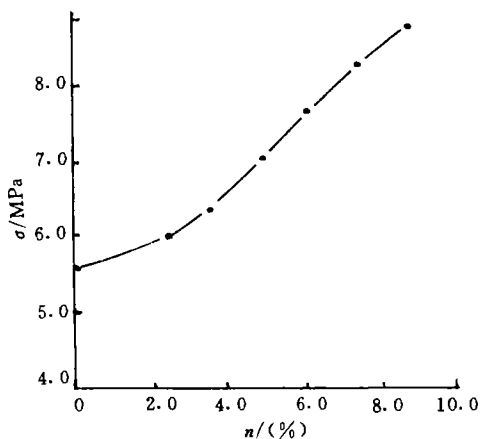


图4 接枝度与抗张强度的关系

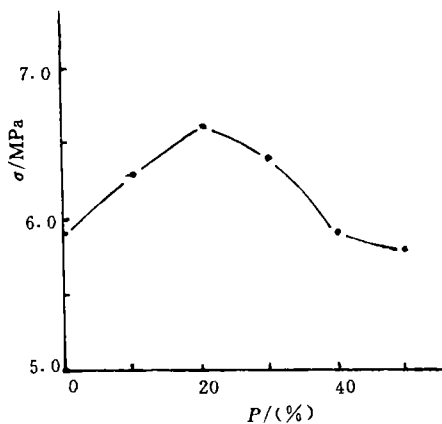


图5 硅灰石填充量 P 与抗张强度的关系

4 结束语

(1)以甲苯为溶剂,MAH 接枝 LDPE 的方法是可行的.当 MAH 量为 LDPE 的 30%时,接枝度可达 9.87%.

(2)接枝的 LDPE 与硅灰石共混而研制得到的新型复合材料,它在强度上大大超过未接枝的 LDPE.研究获得接枝度对抗张强度的影响规律,即抗张强度随着接枝度的提高而递增.

(3)研究获得硅灰石填充量对抗张强度的影响规律,且接枝度为 6.0%的 LDPE 与 20%硅灰石共混物抗张强度最大可达 6.6MPa.

参 考 文 献

- 1 林松柏,苏介生.耐热聚乙烯薄膜的研究.华侨大学学报(自然科学版),1994,15(4):397~400
- 2 林松柏,苏介生.马来酸酐接枝改性聚乙烯热熔胶粘剂的研究.化学世界,1992,33(9):400~403
- 3 苏介生,林松柏,邓 萍.LDPE 接枝复合材料的研究.华侨大学学报(自然科学版),1990,11(1):32~35
- 4 林松柏,苏介生.LDPE 接枝 MMA 及与高岭土共混.塑料工业,1994,(4):7~9
- 5 Russell K E. Grafting of maleic anhydride to *n*-eicosane. J. Polym. Sci., 1988,26(8):2 273~2 280
- 6 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):1 189~1 198

Grafting Reaction of Maleic Anhydride and Their Polyblend with Wollastonite

Lin Songbai

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

Abstract A study was made on the graft copolymerization of maleic anhydride onto polyethylene in toluene solvent, with organic peroxide as initiator. The effects of monomer, solvent, reaction time and reaction temperature on graft degree were investigated by the method of orthogonal design. The existence of graft copolymer was indicated by infrared spectrum. This graft copolymer was then blended with wollastonite. The effects of graft degree and wollastonite content on the tensile strength of this polyblend were inspected.

Keywords grafting reaction, maleic anhydride, polyethylene, composite material