



高分子材料改性丛书

通用塑料

改性技术

张玉龙 王喜梅 主编



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

76322 2
1214
2

高分子材料改性丛书

通用塑料改性技术

张玉龙 王喜梅 主编



机械工业出版社

本书重点介绍了聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS及聚甲基丙烯酸甲酯塑料的接枝与交联改性、共混与增韧改性、填充改性、增强改性及纳米改性等内容,并从制备方法、性能分析与效果评价等方面详尽介绍了每一种材料的改性技术。本书内容详实,技术可靠,是从事塑料材料研究、产品设计、制造、销售、管理及教学人员的必读之书。

图书在版编目(CIP)数据

通用塑料改性技术/张玉龙,王喜梅主编. —北京:机械工业出版社, 2006.9

(高分子材料改性丛书)

ISBN 7-111-20063-2

I. 通... II. ①张...②王... III. 通用塑料-改性 IV. TQ322.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第122921号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

责任编辑:张秀恩 版式设计:冉晓华 责任校对:李秋荣

封面设计:陈沛 责任印制:杨曦

北京机工印刷厂印刷

2007年1月第1版第1次印刷

169mm×239mm·11.625印张·453千字

0 001—4 000册

定价:32.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

本社购书热线电话(010)68326294

编辑热线电话(010)68351729

封面无防伪标均为盗版

高分子材料改性丛书编委会

主 任：张玉龙

副主任：(按姓氏笔画) 王化银 王喜梅 齐贵亮 李 萍

主 审：张广玉

编 委：(按姓氏笔画)

马守诚	王化银	王永连	王 明	王喜梅	石 磊
帅 琦	邓 丽	艾克聪	曲万春	孙志敬	刘志成
齐贵亮	齐晓声	吴光宁	陈万社	陈晓东	陈 瑞
陈瑞华	陈耀波	李 军	李传清	李迎春	李桂变
李 萍	李 强	李惠元	杨艺竹	杨 耘	杨振强
肖 冰	宋志广	张广玉	张玉龙	张丽娜	张健康
张喜生	林 娜	金川川	庞丽丽	官周国	官 洁
夏 敏	侯京陵	姜晓菊	姬荣斌	郭 斌	贾书波
贾兴华	徐亚洲	黄 晖	韩志强	韩 辉	曾泉雁
路香兰	蔡志勇	潘 辉			

前 言

通用塑料包括 PE、PP、PVC、PS、ABS 及 PMMA 等,属广泛应用的塑料,其用量占塑料整体用量的 90% 左右。然而,由于结构原因,若不对其加以改性,其应用会受到很大限制。随着近年来改性技术研究的逐步深化、发展及其在塑料中的应用,使得这类塑料的性能不断改善,在工程与功能领域的应用量不断攀升。

为了推广近年来通用塑料改性的研究与应用成果,我们在广泛收集国内外资料的基础上,结合自身的研究经验与体会,组织编写了《通用塑料改性技术》一书。

全书共 6 章,较为详细地介绍了聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚氯乙烯 (PVC)、聚苯乙烯 (PS)、ABS 及聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的接枝与交联改性、增韧与共混改性、填充改性、增强改性及纳米改性等内容;并从制备方法、性能分析、效果评价等方面,详细介绍了每一种改性技术。本书内容详实、数据可靠,是从事塑料行业人员重要的参考书。

本书以实例介绍为主,理论叙述从简,介绍了每一种材料的改性方法、过程与效果。若本书能为我国塑料改性技术进步及产品更新换代起到促进作用,作者将感到无比欣慰。

本书由张玉龙、王喜梅主编,参加编写工作的还有王化银、齐贵亮、李萍等。

由于水平有限,文中错误在所难免,敬请广大读者批评指正。

作 者

2006 年 10 月

目 录

前言

第 1 章 聚乙烯改性	1
1.1 简介	1
1.2 聚乙烯的接枝改性	4
1.2.1 α -甲基丙烯酸接枝改性 LDPE	4
1.2.2 马来酸酐接枝改性 LDPE	7
1.2.3 马来酸二丁酯固相接枝改性 HDPE	10
1.2.4 氯化接枝改性 HDPE	13
1.2.5 有机硅接枝改性 LDPE	15
1.2.6 不饱和硅烷熔融接枝 LDPE	18
1.3 聚乙烯的交联改性	23
1.3.1 过氧化物交联改性 PE 微孔材料	23
1.3.2 硅烷交联改性聚乙烯管材专用料	27
1.3.3 限氧辐射交联改性 HDPE	31
1.3.4 辐射交联改性聚乙烯泡沫塑料	34
1.4 聚乙烯共混(聚)改性	36
1.4.1 橡胶共混改性聚乙烯泡沫塑料	36
1.4.2 CPE 共混改性 PE 微孔泡沫塑料	41
1.4.3 EVA(乙烯-醋酸乙烯酯)共混改性茂金属聚乙烯	45
1.5 聚乙烯的填充与增强改性	51
1.5.1 木粉填充改性 PE	51
1.5.2 CaCO_3 填充改性聚乙烯塑料	55
1.5.3 蛋白石填充改性 HDPE	58
1.5.4 微晶粉填充中密度聚乙烯(MDPE)	62
1.5.5 超微细氢氧化镁填充改性 HDPE 阻燃塑料	64
1.5.6 玻璃纤维增强改性聚乙烯阻燃塑料	67
1.5.7 镁盐晶须增强改性 HDPE	69
1.5.8 聚乙烯自增强改性复合材料	72
1.6 聚乙烯的纳米改性	76
1.6.1 纳米凹凸棒石改性聚乙烯	76
1.6.2 纳米氧化锌改性 LDPE	79
1.6.3 纳米 Al_2O_3 改性 UHMWPE	83
1.6.4 纳米粘土改性 PE 阻燃材料	86

第2章 聚丙烯改性	89
2.1 简介	89
2.2 聚丙烯接枝改性	91
2.2.1 缩水甘油甲基丙烯酸酯 (GMA) 接枝改性聚丙烯	91
2.2.2 丙烯酸乙酯预辐射接枝改性 PP	95
2.2.3 马来酸酐固相接枝改性 PP	98
2.2.4 多单体熔融接枝 PP/PVC 合金	103
2.3 PP 的交联和共混改性	106
2.3.1 PP 的化学交联改性	106
2.3.2 PP/NBR 交联共混改性	109
2.3.3 PP/POE 交联共混改性	111
2.3.4 PP/SBS 交联共混改性	113
2.3.5 PVC/PP/PP-HBP 共混改性	118
2.3.6 (E/VAC)-g-MAH 与 PP/PBT 共混改性	119
2.4 聚丙烯的增韧改性	122
2.4.1 EPDM 增韧改性 PP	122
2.4.2 聚烯烃热塑性弹性体 (POE) 增韧改性 PP 汽车专用料	125
2.4.3 SBS/PE 增韧改性中空制品用 PP	129
2.4.4 硫化胶粉增韧改性 PP	133
2.4.5 重油/苯乙烯共聚物增韧改性废旧 PP	136
2.5 PP 的填充与增强改性	139
2.5.1 木粉填充改性 PP	139
2.5.2 云母填充改性 PP	143
2.5.3 硫酸钡填充改性 PP	148
2.5.4 针状硅灰石填充改性 PP (PE)	153
2.5.5 卤锑填充改性丙烯酸增容 PP 的阻燃材料	156
2.5.6 玻璃纤维增强改性 PP 汽车发动机风扇专用料	159
2.5.7 废尼龙短纤维增强改性废 PP/胶粉复合材料	163
2.5.8 竹纤维增强改性 PP	166
2.6 PP 纳米改性	168
2.6.1 纳米蒙脱土改性 PP	168
2.6.2 纳米 CaCO_3 改性 PP	170
2.6.3 镧化物处理纳米 CaCO_3 改性 POE/PP 共混物	172
2.6.4 纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 改性 PP/CPE 阻燃共混料	176
2.6.5 纳米 TiO_2 改性 PP	177
2.6.6 纳米 ZnO 改性 PP 抗菌塑料	180
第3章 聚氯乙烯改性	184
3.1 简介	184

3.2 聚氯乙烯交联改性	185
3.2.1 PVC 紫外光交联改性	185
3.2.2 PVC/EVA 辐射交联改性	188
3.2.3 PVC 泡沫塑料的化学交联改性	192
3.2.4 亚乙基硫脲 (ETU) 化学交联改性 PVC 与 PVC/ENR 合金	194
3.2.5 双马来酞胺酸交联改性 PVC	197
3.3 PVC 增韧改性	202
3.3.1 CPE 增韧改性 PVC 木塑复合材料	202
3.3.2 丙烯酸 (ACR) 冲击改性剂增韧改性 PVC	204
3.3.3 AG-50 核壳结构冲击改性剂增韧改性 PVC	207
3.3.4 粉末丁腈橡胶增韧改性 PVC 鞋底专用料	212
3.3.5 MBS 树脂增韧改性 PVC	216
3.3.6 SBS 与 Elvaloy741 增韧改性 PVC	219
3.3.7 石油树脂增韧改性 PVC	222
3.3.8 有机刚性粒子增韧改性 PVC	225
3.4 PVC 的填充与增强改性	228
3.4.1 矿土填料填充改性非硫化橡胶/PVC	228
3.4.2 钙镁泥填充改性 PVC	231
3.4.3 改性高岭土填充改性 PVC	234
3.4.4 CaCO_3 填充改性 PVC 自行车手柄	238
3.4.5 玻璃纤维增强改性 PVC	242
3.4.6 尼龙短纤维增强改性 PVC	245
3.4.7 非木纤维填充改性 PVC	247
3.4.8 辉绿岩纤维增强改性 PVC	250
3.5 PVC 纳米改性	254
3.5.1 磷酸酯处理纳米 CaCO_3 改性 PVC	254
3.5.2 纳米 SiO_2 改性 PVC	258
3.5.3 无铅、无镉纳米稳定剂改性 PVC 电缆专用料	260
3.5.4 纳米水滑石改性 PVC 阻燃材料	265
3.5.5 纳米有机膨润土/NBR 改性 PVC	268
3.5.6 纳米 AlOOH 改性 PVC 阻燃材料	272
第 4 章 聚苯乙烯改性	275
4.1 简介	275
4.2 聚苯乙烯接枝改性	276
4.2.1 马来酸酐接枝改性 PS	276
4.2.2 聚丙烯固相接枝改性 PS	279
4.2.3 LDPE 悬浮聚合接枝 PS	282
4.3 PS 共混改性	285

4.3.1 PS/LDPE/ESI 共混改性	285
4.3.2 反应性挤出母粒改性 PC/PS 共混物	288
4.4 聚苯乙烯的增韧改性	291
4.4.1 茂金属聚苯弹性体增韧改性聚苯乙烯	291
4.4.2 不同烷氧基钛掺杂增韧聚苯乙烯	293
4.4.3 SBS (SBR 或 BR) 增韧聚苯乙烯	296
4.4.4 回收聚苯乙烯泡沫的增韧	298
4.5 聚苯乙烯的纳米改性	301
4.5.1 纳米 SiO_2 改性 PS 复合材料	301
4.5.2 纳米 TiO_2 /SBS/PS 复合材料	305
4.5.3 纳米 CaCO_3 热塑弹性体改性 PS 复合材料	308
第 5 章 ABS 树脂改性	311
5.1 简介	311
5.2 ABS 树脂接枝改性	312
5.2.1 ABS 熔融接枝丙烯酸及在无卤阻燃 ABS 中的应用	312
5.2.2 马来酸酐接枝 ABS 的增容改性	315
5.3 ABS 填充与增强改性	317
5.3.1 十溴联苯醚等阻燃改性 ABS	317
5.3.2 短玻璃纤维增强 ABS 复合材料	320
5.3.3 长玻璃纤维增强 ABS 复合材料	323
5.4 ABS 的纳米改性	324
5.4.1 碳纳米管/ABS 雷达波吸收材料	324
5.4.2 ABS/纳米 Sb_2O_3 复合材料	327
5.4.3 纳米 CaCO_3 /ABS 复合材料	329
第 6 章 聚甲基丙烯酸甲酯改性	332
6.1 简介	332
6.2 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 增韧改性	334
6.2.1 硅橡胶增韧改性 PMMA 互穿网络聚合物 (IPN)	334
6.2.2 ABS 增韧改性 PMMA	336
6.3 PMMA 的填充与增强改性	340
6.3.1 玻璃纤维/羟基磷灰石 (HA) 增强改性 PMMA	340
6.3.2 三维编织 PE-UHMWPE 纤维增强改性 PMMA	342
6.3.3 剑麻纤维增强改性 PP/PMMA 复合材料	346
6.4 PMMA 纳米改性	348
6.4.1 采用插层法悬浮制备纳米蒙脱土改性 PMMA	348
6.4.2 纳米 SiO_2 改性 PMMA	352
6.4.3 石墨/PMMA 纳米复合材料	354
参考文献	358

第 1 章 聚乙烯改性

1.1 简介

聚乙烯 (PE) 树脂, 是以乙烯单体聚合而成的聚合物。聚乙烯分子是长链线形结构或支链结构, 为典型的结晶聚合物。在固体状态下, 结晶部分与无定形部分共存。结晶度视加工条件和原处理条件而异。一般情况下, 密度越高, 结晶度就越大。LDPE 结晶度通常为 55% ~ 65%, HDPE 结晶度为 80% ~ 90%。PE 具有优良的机械加工性能, 但其表面呈惰性和非极性, 造成印刷性、染色性、亲水性、粘合性、抗静电性能, 以及与其他极性聚合物和无机填料的相容性较差, 而且其耐磨性、耐化学药品性、耐环境应力开裂性及耐热等性能不佳, 限制了其应用范围。通过改性可提高其性能, 扩大其应用领域。

1. 接枝改性

接枝聚合物几乎不改变聚乙烯骨架结构, 同时又将具有各种功能的极性单体接枝到 PE 主链上, 既保持了 PE 原有特性, 又增加了新的功能, 是一种简单而行之有效的 PE 极性功能化方法。

接枝反应实施方法主要有溶液法、熔融法、固相法以及辐射接枝法等。

(1) 溶液法 使用甲苯、二甲苯、氯苯等作为反应介质, 在液相中进行反应。PE、单体、引发剂全部溶解在反应介质中, 体系为均相。介质的极性和对单体的链转移常数对接枝反应影响很大。

(2) 固相法 将 PE 粉末直接与单体、引发剂、界面活性剂等接触反应。与传统实施方法相比, 固相法具有反应温度适宜、常压、基本保持聚合物固有物性、无需回收溶剂、后处理简单、高效节能等优点。

(3) 熔融法 在熔融状态下, 通过引发剂热分解产生自由基, 从而引发大分子链产生自由基, 在接枝单体的存在下发生自由基共聚反应, 然后在聚合物大分子链上接枝侧链。

(4) 辐射接枝法 辐射接枝表面改性包括 γ 射线、 β 射线、电子束等辐照方法。其原理是利用聚合物被辐照后产生游离基, 游离基再与其他单体进行接枝聚合反应, 从而达到表面改性的目的。辐射接枝改性主法有: 共辐照法、预辐照法、过氧化物法。

2. 交联改性

交联改性使 PE 的物理性能大大提高, 并显著改善其耐环境应力开裂性、耐

腐蚀性、抗蠕变性及耐候性，从而拓宽了其应用范围。已商品化的 PEX（铝塑复合管）就是 PE 交联的典型应用。交联改性有辐射交联、化学交联、硅烷交联。

(1) 辐射交联 将聚乙烯置于辐射场中，在 高能射线（主要是 γ 射线、X 射线和电子束等）作用下，可以在 固态聚合物中形成多种活性粒子，引发一系列化学反应，从而可以在 聚合物内部形成交联的三维网络结构。

(2) 化学交联 由过氧化物或偶氮化合物分解所生成的自由基，与 PE 分子中不饱和点生成活性中心，通过单体把这些活性中心连接起来就成为化学交联聚乙烯。

(3) 硅烷交联 使含有不饱和乙烯基和易于水解的烷氧基多官能团的硅烷接枝到 PE 主链上，然后在水及硅醇缩合催化剂作用下，发生水解并缩合成 Si—O—Si— 交联键，即得硅烷交联聚乙烯。

3. 共混（聚）改性

(1) 共聚改性 聚乙烯的共聚改性包括：①配位共聚合，如乙丙橡胶（EPR）、三元乙丙橡胶（EPDM），以及乙烯同 1-丁烯、1-戊烯的共聚物；②聚乙烯的自由基共聚合，如乙烯-醋酸乙烯酯共聚物（EVA）；③离子型共聚合，如乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甘油酯（EGMA）的共聚物等。通过共聚反应，可以改变大分子链的柔顺性，或使原来的基团带有反应性官能团，可以起到反应性增容剂的作用。

(2) 共混改性 共混改性是用其他树脂、橡胶或热塑性弹性体与 PE 共混，以改善 PE 的韧性、抗冲击性、印刷性、对油类阻隔性等性能。

1) 高低密度 PE 共混改性。低密度 PE 较柔软，强度较低；而高密度 PE 强度大，韧性较差。两者共混，可取长补短，制得硬度相异的 PE 材料。HDPE/LDPE 共混体系中加入 LLDPE（线性低密度 PE）或 VLDPE（极低密度 PE），则由于 LLDPE 或 VLDPE 与 HDPE 共晶，与 LDPE 部分共晶，而达到改善其性能的目的。

2) PE 与 CPE（氯化聚乙烯）共混改性。CPE 与 PE 共混后，共混物中引入氯原子，可以改进 PE 的阻燃性。选用适当的相容剂，可改善两者的相容性，避免其他阻燃方法可能造成的制品性能下降。另外，PE 与 CPE 共混还可改善 PE 的印刷性、韧性。

3) PE 与 EVA 共混改性。PE 与 EVA（乙烯-醋酸乙烯酯）共混物具有优良的柔韧性、透明性、较好的透气性和印刷性，受到广泛的重视。但同时制品的机械强度有所下降。

4) PE 与橡胶共混改性。HDPE 与橡胶类物质（如丁基胶、天然胶、丁苯胶、乙丙胶等）共混，可显著提高其冲击性能。

5) PE 与 PA (聚酰胺) 共混改性。将 PA 掺入 PE, 可提高 PE 对氧及烃类溶剂的阻隔性; 但由于分子结构的差异, PA 与 PE 的相容性差。徐僊等通过紫外线辐射, 使 PE 分子链上引入 $C=O$, $-COOH-$, $-OH$ 等极性基团。在与 PA 熔融共混过程中, 引入的极性基团与 PA 分子链上酰胺基或端胺基发生化学反应, 增强了 HDPE 与 PA 的界面相互作用。

4. 填充改性

填充改性是在热塑性树脂基质中加入无机粒子, 使塑料制品的原料成本降低并达到增重的目的, 或使塑料制品的性能有明显改变。虽然牺牲某些性能, 但使另一些性能得到明显的提高。

为论述方便, 将填充改性分为一般性填充和功能性填充。

(1) 一般性填充改性 一般性填充仅限于 PE 力学性能的变化。填充 PE 的无机填料有碳酸钙、滑石粉、高岭土、硫酸钡、硅酸钙及二氧化硅等。

碳酸钙填充 PE 复合材料可以降低制品成本, 提高刚性、耐热性、尺寸稳定性。但无机填料碳酸钙与非极性高聚物 PE 界面粘合性差, 导致材料力学性能、流动性能下降。通过加入偶联剂, 或用 MPEW (马来酸酐接枝聚乙烯齐聚物) 对碳酸钙进行包覆处理, 可以改善界面粘合性。

填充 PE 常用有机填料有稻草纤维, 木粉纤维等。

(2) 功能性填充改性 填充改性主要是改善塑料在光、电、磁、燃烧等方面的效果, 而不仅仅是力学性能的变化, 则称这类填充改性为功能性填充。功能性填充聚乙烯包括生物降解聚乙烯、导电聚乙烯和阻燃聚乙烯等。

1) 生物降解聚乙烯将淀粉经变性处理后加入 PE 中, 可制得淀粉塑料。埋入土壤后, 由于淀粉的存在, 具有微生物可降解性。研究表明, PE/淀粉降解塑料, 不但可以直接作为碳源被微生物利用, 并能为微生物次代谢物所腐蚀。

2) 导电聚乙烯绝缘的聚乙烯树脂与导电填料 (如炭黑、金属粉) 复合, 可得导电性新型功能材料。这类材料具有重要的理论研究价值, 而且在抗静电、导电、自由控制面发热体、电磁屏蔽等诸多领域有极为广泛的应用前景。

3) 阻燃聚乙烯 PE 的阻燃方法有: ①添加卤素阻燃剂, 并与三氧化二锑配合使用; ②添加有机酸、磷酸铵、三溴苯等; ③添加有阻燃作用的无机填料, 如 $Al(OH)_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 等。

5. 增强改性

具有增强效果的填充改性称为增强改性。所选用的增强材料有玻璃纤维、合成纤维、晶须等。为论述方便, 将自增强改性也并入此类。

(1) 自增强改性 这种增强改性, 并不加入任何填充材料, 而是通过特殊的成型加工方法和模具流道的特殊设计, 使 PE 熔融体流动速度梯度增大, 造成分子链的平行取向, 有助于伸直链晶体的生成, 从而充分挖掘材料的内在潜力,

开发出力学性能堪与工程塑料媲美的聚乙烯制品。由于未加任何填充材料,不需考虑聚乙烯与填充材料的相容性问题。

(2) 玻璃纤维增强聚乙烯改性 利用价廉易得并具有高强度的玻璃纤维增强 PE, 以提高其机械强度和耐热性, 使其成为工程塑料。研究表明, 在复合过程中加入界面反应试剂及其与 PE 接枝而形成的接枝物, 可与玻璃纤维表面及其硅烷发生化学作用或交联, 显著提高复合材料界面粘接性能和力学性能。

(3) 合成纤维增强聚乙烯改性 合成纤维比玻璃纤维密度小, 强度更高。可用于 PE 改性的合成纤维有聚丙烯腈纤维、聚酰胺纤维、聚乙烯醇纤维、芳香族聚酰胺纤维等。

(4) 晶须增强聚乙烯改性 晶须作为一种新型材料, 具有强度高、模量高、隔热性能好等优点, 同时与基体相容性较好, 因此也可作增强剂使用。常用的有碳酸钙晶须、钛酸钾晶须等。

6. 纳米粒子对 PE 的改性

纳米材料指平均粒径在 100nm 以下, 颗粒尺寸处于原子簇和宏观物体交接区域内的材料。由于表面效应、体积效应等因素, 纳米粒子具有许多新异的物理化学性质。以聚合物为基体的聚合物/无机纳米粒子复合材料具有良好的机械、光、电、磁等特性, 可形成重要的多功能新材料。纳米技术对聚合物进行改性已成为材料科学研究的前沿。

纳米改性 PE 材料中有: 纳米蒙脱土改性 PE、纳米氧化锌改性 PE、纳米氧化铝改性 PE 及纳米黏土改性 PE 等。

下面将从接枝、交联、填充/增强、共混/聚、纳米改性五方面对 PE 的改性以实例的形式进行阐述。

1.2 聚乙烯的接枝改性

1.2.1 α -甲基丙烯酸接枝改性 LDPE

1. 选材

- 1) LDPE, 2100TN00, 齐鲁石化公司塑料厂产品。
- 2) MAA, 天津化学试剂厂产品。
- 3) MAH, 天津市化学试剂厂产品。
- 4) 二甲基甲酰胺 (DMF), 天津市化学试剂三厂产品。
- 5) 丙酮, 天津市化学试剂二厂产品。
- 6) 过氧化苯甲酰 (BPO), 湖北大学化工厂产品。
- 7) AA, 天津市化学试剂研究所产品。

8) 过氧化二异丙苯 (DCP), 中国医药 (集团) 上海化学试剂公司产品。

9) 二甲基乙酰胺 (DMAC), 天津市化学试剂二厂产品。

10) 二甲基亚砷 (DMSO), 天津南开环宇精细化工研究所产品。

2. 接枝物制备

将 PE、单体、引发剂及其他助剂充分混合, 然后加入到 PLE-330 型 Brabender 塑化仪中挤出、造粒。挤出机各段温度分别控制在 100°C , 150°C , 180°C , 170°C 。

3. 性能分析

(1) 接枝物鉴定 从 LDPE 及 LDPE-g-MAA 的红外光谱图中, 可见接枝产物在 1720cm^{-1} 处出现了羧酸 ($-\text{COOH}$) 的吸收峰, 表明 MAA 确已接枝到了 LDPE 的大分子链上。

(2) 各因素对接枝率 (G_x) 及熔体流动速率的影响

1) 单体。由图 1-1 可知, 随 MAA 用量的增加, 单体与引发剂的碰撞几率增多, PE-g-MAA 的接枝率增加, 当 MAA 量增至 5 质量份时, 由于引发剂的量一定, MAA 接枝率增加趋缓。同时, 随单体用量增加, 处于激发态的大分子自由基增多, 由于激发态较易与大分子自由基偶合终止, 使交联反应增加, 从而导致熔体流动速率下降。

2) 引发剂。由图 1-2 可知, 随着引发剂用量增加, 熔体流动速率有较大幅度的下降。这说明在 MAA 存在下, 引发剂对 LDPE 的交联反应有较程度的影响; 而 MAA 接枝率在引发剂用量为 0.2 ~ 0.4 份之间有一个最佳点。当引发剂量继续增加时, 由于引发了较多的交联反应而使接枝率有所下降。但从总体来看, 引发剂的用量对于本接枝体系接枝率 (G_x) 的影响较小。这可能是由于 MAA 的 Q 值较大, 容易引发进行接枝共聚, 使引发剂引发效率提高, 因此, 当增加引发剂量时, MAA 接枝率变化不大。

3) 复配单体。由表 1-1 可知, 当接枝体系中加入 25% 的 AA 单体后, 接枝率和熔体流动速率都有所提高, 这主要是由于 MAA 与 AA 容易发生交替共聚, 使接枝链变长, 从而提高了接枝效果, 同

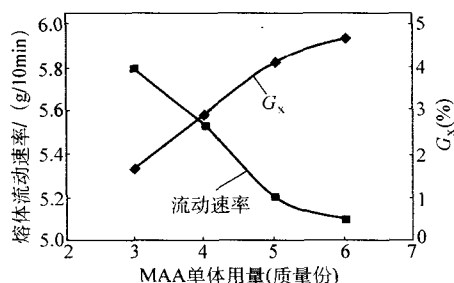


图 1-1 MAA 用量对接枝率 (G_x) 及熔体流动速率的影响

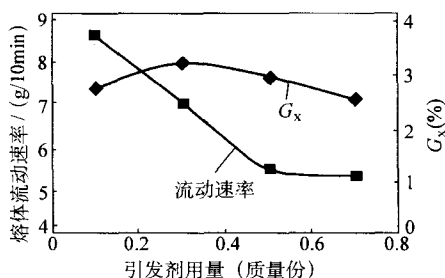


图 1-2 引发剂用量对接枝率及熔体流动速率的影响

时 AA 的引入也使交联程度有所降低。而加入 MAH 单体后, 接枝率没有提高, 当 MAH 加入量为 25% 时, 接枝率反而下降。这可能是因为 MAA 与 MAH 的 Q 值相差较大, 并有一定的位阻效应, 两者较难进行共聚反应的缘故, 同时 MAH 的加入, 使熔体流动速率也有所下降。

表 1-1 复配单体对接枝率及熔体流动速率的影响

	G_m	熔体流动速率/ (g/10min)		G_m	熔体流动速率/ (g/10min)
MAA = 4	0.88	5.53	MAA/MAH = 3/1	0.80	3.35
MAA/AA = 3/1	0.99	5.82	MAA/MAH = 1/1	0.89	3.89

注: 单体总量为 4 份, DCP 量为 0.5 份。

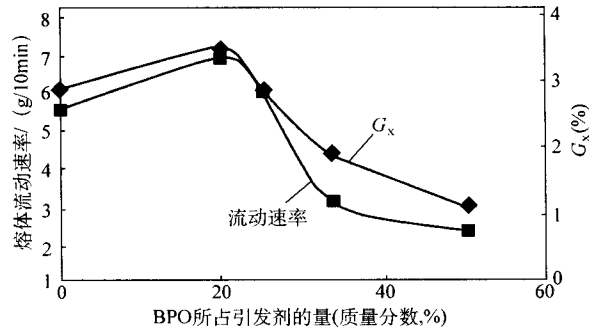


图 1-3 复配引发剂对接枝率及熔体流动速率的影响

4) 复配引发剂。由于挤出机各段温度不同, 当用单一引发剂 DCP 只能到挤出的第三段才能有效引发接枝, 而 BPO 在第二段即可引发接枝 (如表 1-2)。由图 1-3 可知, 当 BPO 的加入量为 20% 时, 接枝率和熔体流动速率均处于最高点。这主要是因为加入了适量的 BPO 后, 增加了接枝反应时间, 并均匀分配了各时间段中的引发剂浓度, 减少了交联反应, 从而使接枝率和熔体流动速率均有所提高。当 BPO 量再增多时, 接枝率和熔体流动速率均下降。这是由于较多 BPO 快速分解, 使自由基浓度过大, 引发了较多的交联反应, 从而降低了接枝率。

表 1-2 BPO 与 DCP 在不同温度下的半衰期 (单位: min)

引发剂品种	133℃	150℃	171℃	引发剂品种	133℃	150℃	171℃
BPO	1	0.2	0.017	DCP	138	9	1

5) 阻聚剂。由表 1-3 可知, 用 DMF 作阻聚剂具有较高接枝率, 但熔体流动速率较低。用 DMAC 后, 由于 DMAC 上两个乙基的影响, 使 DMAC 的供电子性增强, 这样更易给出电子, 消除大分子链上的激发态, 使其难以与其他大分子自由基偶合终止, 从而有效地降低了 LDPE 的交联反应; 而给电子性的增强, 同

时也会消除单体激发态,从而使接枝率下降。DMAC 与 DMSO 均有较强的供电子性,但 DMSO 对单体激发态影响较大,因此接枝率下降较多。

表 1-3 阻聚剂对接枝率及熔体流动速率的影响

阻聚剂品种	G_X (%)	熔体流动速率/(g/10min)	阻聚剂品种	G_X (%)	熔体流动速率/(g/10min)
DMF	2.91	5.53	DMAC	1.98	7.47
DMSO	1.59	6.57			

注:单体总量为 4 质量份,引发剂总量为 0.5 质量份,阻聚剂用量为 0.5 质量份。

4. 效果评价

1) 单体 MAA 量增多,接枝率上升,熔体流动速率下降;引发剂量增加,对接枝影响不大,但熔体流动速率有较大幅度的下降。

2) 当加入 AA 共聚单体时,接枝率和熔体流动速率均有所提高,而加入 MAH 时,接枝率和熔体流动速率反而有所下降。

3) BPO 与 DCP 的量为 1/4 时,接枝率和熔体流动速率均提高。

4) DMAC 和 DMSO 比 DMF 阻交联效果好,但接枝率有所下降。

1.2.2 马来酸酐接枝改性 LDPE

1. 选材

1) 低密度聚乙烯 (LDPE), 齐鲁石化股份有限公司塑料厂产品, 牌号 2100TN00。

2) 马来酸酐 (MAH), 天津市化学试剂厂产品。

3) 丙酮, 天津市化学试剂二厂产品。

4) 过氧化苯甲酰 (BPO), 天津市化学试剂研究所产品。

5) 过氧化二异丙苯 (DCP), 湖北大学化工厂产品。

6) 丙烯酸 (AA), 中国医药 (集团) 上海化学试剂公司产品。

2. 接枝物制备

将 PE、单体、引发剂及其他一些助剂充分混合, 然后加入到德国产 PLE-330 型 Brabender 塑化仪中挤出、造粒。挤出机各段温度分别控制在 100℃, 150℃, 180℃, 170℃。

3. 性能分析

(1) 接枝物的鉴定 在以 LDPE 及 LDPE-g-MAH 的红外光谱图中, 接枝产物在 1705 cm^{-1} 处出现了酸酐的特征吸收峰, 表明 MAH 确已接枝到了 LDPE 的大分子链上。

(2) MHA 用量对接枝率的影响 将引发剂 DCP 质量分数固定为 0.4%, 改变单体 MAH 用量, MAH 用量与接枝率的关系如图 1-4 所示。MAH 质量分数在 5%左右, 接枝率 (D.G.) 出现最大值; 当 MAH 的质量分数小于 5%时, 随着

MAH 的质量分数增加, 接枝率逐渐增加; 当 MAH 的质量分数大于 5% 时, 接枝率下降。这可能因为当引发剂用量一定时, MAH 的质量分数 $< 5\%$, 引发剂大量过剩, 交联反应为主要反应, 因此接枝率值较低; 随着 MAH 量增加, 接枝反应开始成为主要反应, 交联反应程度下降, 所以接枝率逐渐增加; 当单体 MAH 超过一定量后, 均聚反应趋势增加, 从而导致 MAH 的用量大于 5% 时, 接枝率下降。

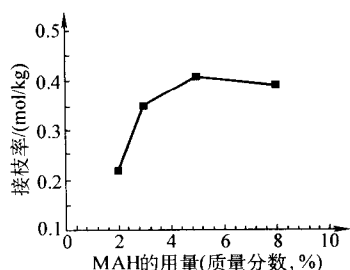


图 1-4 MAH 用量与接枝率的关系

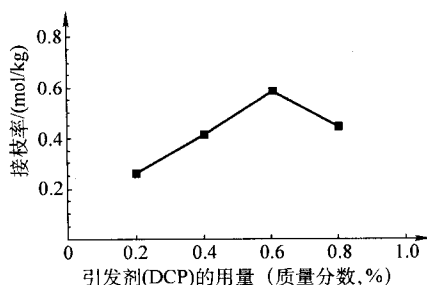


图 1-5 引发剂 DCP 用量对接枝率的影响

(3) 引发剂 DCP 用量对接枝率的影响 单体 MAH 质量分数为 5%, 改变引发剂 DCP 用量, 制备了系列接枝共聚物。由图 1-5 可知, 接枝率在引发剂质量分数为 0.6% 有一个最佳点。当引发剂质量分数小于 0.6% 时, 随着引发剂用量增加, 接枝率逐渐增加, 说明在接枝共聚反应体系中, 大分子游离基浓度增加, 有利于接枝聚合主反应发生。当引发剂质量分数超过 0.6% 时, 由于引发了较多的交联反应而使接枝率有所下降。这是因为引发剂质量分数超过 0.6% 时, 处于激发态的大分子自由基增多, 由于激发态较易与大分子自由基偶合终止, 使交联副反应增加, 接枝率下降, 这与 N.G. Gaylord 的观点一致。

(4) 复配单体对接枝率的影响 用 MAH 和 AA 作为复配单体, 引发剂质量分数固定为 0.4%, 研究复配单体中 AA 用量对接枝率的影响。结果由图 1-6 可知, 当接枝体系中加入 20% 的 AA 单体后, 接枝率有所提高, 这主要是由于 AA 具有较高的活性, 容易与 MAH 发生交替共聚, 从而使接枝链长增加, 提高了接枝效果, 同时 AA 的引入也使交联程度有所降低。当 AA 质量分数超过 20% 时接枝率下降, 这可能是因为由于 AA 过多, 易产生均聚。

(5) 复配引发剂对接枝率的影响 由于挤出机各段温度的不同, 用半衰期较长的引发剂 DCP 只能到挤出机的第三段才能有效引发接枝; 而半衰期较短的引发剂 BPO 在第二段即可引发接枝 (如表 1-4), 可以预测, 对于本接枝反应体系, 用复配引发剂效果较好。由表 1-5 可知, 当用 DCP 和 BPO 作为复配引发剂, 且复配引发剂中 BPO 的质量分数为 25% 时, 接枝率较高, 这主要是因为加入了