

分类号 _____ 学校代码: 10561
UDC^{注1} _____ 密级 _____ 学 号: 91120

华南理工大学学位论文

聚乙烯接枝改性及其应用

樊 晓 红

指导教师姓名 沈 家 瑞 教 授 _____

申请学位级别 硕士 专业名称 高分子化工 _____

论文提交日期 1994. 3 论文答辩日期 1994. 3 _____

学位授予单位和日期 华南理工大学 _____

答辩委员会主席 _____

论文评阅人 _____

1994年3月5日

注1: 注明《国际十进分类法UDC》

摘 要

本文首先对高密度聚乙烯溶液法接枝马来酸酐进行了系统研究。对反应机理进行了探索,并讨论了影响接枝效果的主要因素,如反应氛围、引发剂用量、反应时间、单体浓度、树脂类型等。实验结果表明:①氧气的存在有利于接枝反应的进行,在本实验条件下,HDPE被氧化得到活泼的过氧化氢或其它过氧化基团;②接枝率与引发剂用量关系呈“S”型曲线,对所用原料、试剂进行精制能提高BPO的引发效率;③马来酸酐浓度与接枝率的关系曲线中出现一峰值,不同体系中,峰值对应的MAH浓度各异,其值主要受反应温度、引发剂浓度的影响。因此,可在一定范围内控制峰值对应的MAH浓度,使在该浓度下体系的接枝效率亦较高;④一般情况下,马来酸酐由于其空间位阻不易自聚,但在相对低温、马来酸酐浓度较高的情况下,也有可能自聚,形成长链的马来酸酐接枝侧链;⑤接枝率与反应时间关系曲线亦呈“S”型,超过某一时间点后,再延长反应时间对接枝效果的提高无贡献。通过合理选择各反应参数,其接枝率可高达26.7%。

其次,固相接枝法是一个崭新的研究领域,它具有反应条件温和、无需回收处理溶剂、无须特殊设备、适应面广、高效节能等特点。用固相接枝技术获得了粉末状的高密度聚乙烯—丙烯酸共聚物,红外光谱测试证实了该接枝反应的成功。研究结果表明:①

该反应体系活化能高,对温度变化反应灵敏,合理的升温是提高接枝率的强有力手段;②随着HDPE颗粒分散度增大,其表面自由焓 g^s 增加,化学活性升高,导致了接枝效果的明显提高。这将是首次报道颗粒度大小对固相接枝聚合的影响;③加入少量界面活性剂能对聚乙烯粉末起到一定的润湿和溶胀作用。而接枝基体、接枝单体、引发剂和其它助剂在界面活性剂中的溶解性能直接影响着它的界面活性作用大小;④X光衍射数据表明:接枝后的HDPE结晶度稍有下降。因此该接枝应当只发生在无定形区域和晶区表面或晶体缺陷上。固相接枝法制得HDPE-g-AA,其接枝率可高达15.92%,再次证实了固相接枝是一种颇具理论价值及实用价值的方法。用固相接枝技术对聚烯烃进行改性在国内还未见报道。

最后,研究了接枝物LDPE-g-MAH对LDPE/淀粉体系的增容效果,利用扫描电子显微镜(SEM)对共混体系的相界面、形态进行了观察,发现接枝物LDPE-g-MAH对LDPE/淀粉共混体系有较好的增容作用。

关键词:聚乙烯、溶液法接枝、固相法接枝、接枝率、增容效果

目 录

1. 前言	1
2. 文献综述	3
3. 实验部份	14
3.1 主要原料	14
3.2 实验内容	14
3.3 分析测试	16
4. 结果与讨论	17
4.1 HDPE/MAH、LDPE/MAH 溶液接枝共聚	17
4.1.1 接枝反应的证明	17
4.1.2 反应机理探讨	18
4.1.3 溶液接枝共聚反应之影响因素	22
4.2 HDPE/AA 固相接枝共聚	31
4.2.1 接枝反应的证明	32
4.2.2 固相接枝共聚反应之影响因素	34
4.2.3 界面活性剂的作用	36
4.2.4 接枝对基体中晶区的影响	37
4.3 PE-g-MAH 接枝物对 PE/淀粉复合物 相容性探讨	40

5. 结 论.....	44
致 谢.....	46
参考文献.....	47

1. 前言

九十年代聚乙烯工业的发展趋势是进一步提高生产效率、降低能耗、提高质量、增加品种、开拓应用领域。聚乙烯作为通用塑料最大品种，具有优良的机械加工性能，但它是一种非极性聚合物材料，其表面的惰性和憎水性导致劣等的粘接性、可湿性以及与非极性高聚物的相容性，大大限制了聚乙烯的使用范围。各国科研人员在对聚乙烯改性方面做了大量的工作，取得了很大进展。根据实际应用的需要对聚乙烯进行改性，方法、途径众多，各有利弊，但都不外乎达到以下目的：a，增加表面的粗糙度和结晶性能；b，调节聚合物表面能；c，增加聚合物表面的极性化程度；d，消除制品表面薄的弱界面层。

聚烯烃的表面改性方法主要有化学处理法⁽¹⁾⁽²⁾、火焰及热处理法⁽³⁾、等离子体处理法⁽⁴⁾⁽⁵⁾、光化学处理法⁽⁶⁾⁽⁷⁾、添加表面改性剂法以及接枝共聚法⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾六大类。其中等离子体处理法已广泛用于聚烯烃、聚酯及其它高聚物的改性。这种处理将引起链裂解、烧蚀和交联，其典型的氧化深度为50—500Å。而在聚乙烯基质上接枝极性单体的表面改性法是最引人注目的领域，也是本论文的研究方向。接枝法导入极性基团的功能化技术已在工业中得到广泛采用，用于接枝的单体主要有马来酸酐、丙烯酸、丙烯腈、丙烯酰胺、乙烯醇羟基硅烷、甲基丙烯酸酯类等极性不饱和单体。接枝后聚乙烯主链几乎不变，因而其优点可以保持。用接枝共聚实现聚乙烯的功能化的方法简便经济。功能化的聚乙烯除作塑料合金相容剂外，还可用作阻隔包装材料粘结层、提高材料的抗菌性、

促进放射性废物的固化。使用功能性聚乙烯回收 PET 瓶的工作也正在研究进行。

随着塑料制品广泛的使用,塑料垃圾给环境造成污染,依靠再生回收、焚烧处理或掩埋的方法都难以解决。特别是废弃的地膜,因其不能分解而残留地层,影响耕种,已引起世界各国的关注。为根除隐患,自1988~1989年起,美国和日本分别将开发和应用生物降解性塑料摆上议事日程,日本为此拨出专款,加强开发和应用研究。近年来,我国亦重视生物降解性塑料,特别是淀粉塑料的技术工艺研究和生产发展工作。如果淀粉塑料今后能大量生产,制成的农用地膜或食品包装膜销售价格将与现用膜相当或更低廉,取代现行的一次性使用塑料薄膜是完全可行的,而且一定会深受用户欢迎。

在聚烯烃主链中导入极性基团的功能化技术除LDPE外,尚处于研究阶段。本论文在国内外对LDPE和PP接枝改性的研究基础上,针对HDPE/MAH、LDPE/MAH溶液接枝,特别是粉末状HDPE/AA固相接枝开展了研究工作,并获得相当可喜进展。此外,就接枝LDPE在LDPE/淀粉共混体系中的应用也进行了探索。

2. 文献综述

接枝共聚是高聚物改性技术中最易实现的一种化学方法。由于接枝聚合物是由两种不同的聚合物分子链分别组成骨架主链和接枝侧链，因此它们具有引人注目的特殊性能，很快就受到高分子科学工作者的注意和重视。有关接枝聚合物的合成方法、物理力学性能和应用方面的研究都开展得十分活跃。到目前为止接枝技术已经发展成为对聚合物材料进行改性的基本方法之一。接枝对象也几乎遍及整个高分子领域。不论是天然高分子（例如，淀粉、羊毛、丝绸和天然橡胶等），还是合成高分子（包括各种合成橡胶、合成纤维和塑料等）都可以进行接枝处理。此外，连一些无机材料（例如，炭黑、硅胶和一些金属氧化物等）也可以进行接枝。它的主要优点在于实施接枝时的技术要求不苛刻，因而成本也就相对低得多；此外，接枝的技术方案可以变化多端〔1〕〔33〕，足以适应多方面的改性目的并使产品满足不同的用途。

接枝聚合物的传统制备方法主要有：本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法、光化学处理和高能辐射合成法等。

R·Murthy〔28〕、W·Gabara〔17〕、K·Yamada〔9〕等对低密度聚乙烯薄膜同马来酸酐的溶液接枝聚合展开了研究。其中R·Murthy的结果见表1。

表1 Preparation of Maleated PE(MPE)^a

Code	Feed (% W/W)		Solvent	Reaction time (h)	Degree of substitution (% W/W)
	MAH	BPO			
MPE-1 ^b	5	5	CCl ₄	6	0.67
MPE-2 ^c	5	5	CCl ₄	6	0.69
MPE-3	3	2	XYlene	1	0.27
MPE-4	3	2	XYlene	3	0.35
MPE-5	3	2	XYlene	5	0.40
MPE-6	3	2	XYlene	6	0.45
MPE-7	3	2	XYlene	8	0.47
MPE-8	3	2	XYlene	24	0.42
MPE-9	3.5	2	CCl ₄	5.5	0.22
MPE-10	5	2	CCl ₄	2	0.55
MPE-11	5	2	CCl ₄	3.5	0.45
MPE-12	10	2	CCl ₄	6	1.13
MPE-13	15	2	CCl ₄	6	1.67

^aPE=100 parts; Solvent quantity=1000ml

^bpurified PE

^cunpurified PE

他的工作显示正庚烷和甲苯作反应介质对接枝不利。而二甲苯、四氯化碳是LDPE接枝MAH的最佳溶剂；在开始反应的六小时内，接枝率随着时间的延长而提高，其后几乎持平。所得接枝率虽然低。

但他认为足以达到提高其抗油脂性及降低透氧率的目的。

G. De vito^[34]等以无水二甲苯为溶剂、BPO 为引发剂，比较了不同单体在乙烯—丙烯共聚物(EPM)上的接枝效果。研究了该自由基反应机理。结果显示，马来酸酐具有较高的接枝反应活性。且在能促进链转移反应形成自由基的溶剂介质中，EPM不易功能化。通过优化反应因素，能使EPM在不发生过多降解情况下获得理想接枝效果。

K. Olafsen^[35]将丙烯酸气态单体成功地接枝到经电晕处理过的聚乙烯膜上。Hasegawa^[30]研究了在自由基引发剂作用下LDPE/MAH的熔融接枝及各影响因素。Kodak^[37]在325℃下，探讨了PE的高温热接枝情况。

Chee-cha Wang^[56]研究了经辉光放电处理的线性低密度聚乙烯(LLDPE)薄膜与丙烯酸的接枝反应，LLDPE膜分别在氩气和氧气中进行等离子体预处理，其IR谱图及ESCA CIS谱图显示表面氧化形成C=O或O-C-O基团。在一定温度下，这些氧化基团易分解形成活泼的大分子自由基并引发丙烯酸进行接枝共聚反应，反应过程见图1。研究发现，随着等离子体处理时间增加，接枝量提高，氩气和氧气两种等离子体对LLDPE表面性能改善相似，只是作用细节不同，氩等离子体形成的高能电子束直接进攻PE膜表面形成自由基。而氧等离子体形成的是单个氧原子，它进攻PE

表面形成的是高聚物的过氧化物。所以，经氩等离子体的处理效果优于氧等离子体。

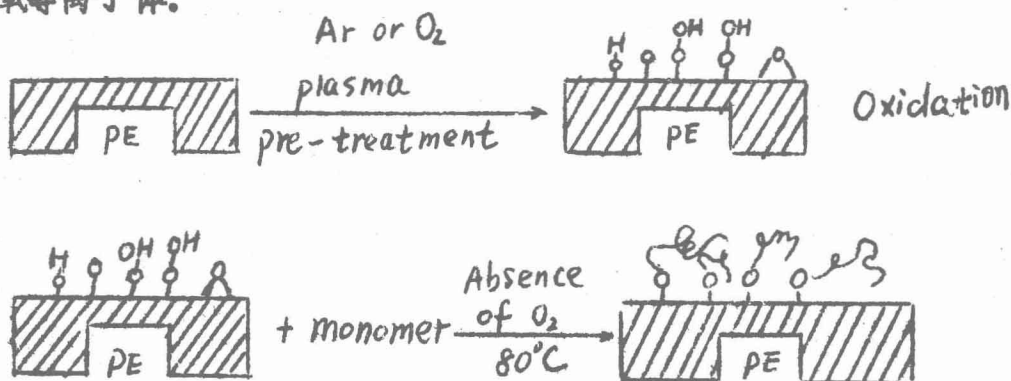


图1 PE表面改性过程示意图

聚乙烯粉末常在与其它聚合物溶液或树脂混合后，作为涂料、视听音带、橡胶或塑料复合材料。在混合过程中，聚乙烯粉末的分散性和与其它树脂的粘合性对获得性能优良之产品至关重要。

N. Inagak⁽⁵⁵⁾开发出一种独特的粉状聚乙烯(100—200目)表面改性途径。他将PE粉末置于垂直放置的多孔反应板上，氩气与四氟乙烯(TFE)的混合气体从反应器底部注入，并上行穿过多孔板，当混合气流量超过某临界值时，聚乙烯粉末开始移动分散，直至成为完全悬浮于气流中的颗粒。这种状态称作流化态

(Fluidization)。流化态下的聚乙烯粉末不再呈堆积重叠状，而呈单个独立分散状。这种状态对接枝反应极有利。经辉光放电等离子体处理后，在粉末表面接枝上了含氟聚合物，主要含CH，CF和CF₃基团。研究表明接枝效果主要与混合气中TFE浓度、等高

子处理时间相关。总之，采用流化和等离子处理相结合的技术，能有效地对PE粉末进行表面改性。但这种新方法对设备的要求较高。

王益龙^[57]等人进行了反应性挤出粉料HDPE接枝MAH的研究。在高速混合机中，均匀混合HDPE粉料、马来酸酐和过氧化二异丙苯(DCP)，然后在单螺杆挤出机中进行挤出反应。挤出机各段温度严格控制在：第一段：110℃，第二段：160℃，第三段：180℃，第四段：150℃。得到PE接枝MAH的样品。反复用二甲苯溶解，经丙酮沉淀后，红外光谱表明，如上处理2~3次可完全除去未反应的MAH。经二次挤出，产物的接枝率和熔融指数变化很小，说明一次挤出后PE-MAH中无残留过氧化物。研究表明：接枝率随MAH用量增加而增大，但当MAH超过一定量后，接枝率不再提高。对于熔融指数(MI)高的HDPE，因熔体粘度小，MAH和DCP更易于均匀分散在其中，因而反应较易，产物的接枝率较大。

Akron大学的Rengarajan^{(38)、(39)}进行了全同立构聚丙烯固相接枝马来酸酐的工作。他们对聚丙烯颗粒大小有较高要求，将PP在低温冷冻下磨碎成粉后，筛选出粒径在150目以上的参加反应。MAH也须磨成粉末状，粒径越小，比表面越大，越有利于颗粒间的碰撞和反应。该过程具有反应条件温和、无须回收溶剂、反应时间短、适应面广等优点。并研究了引发剂与助催化剂、

反应温度对接枝效果的影响。见图 2，图 3。

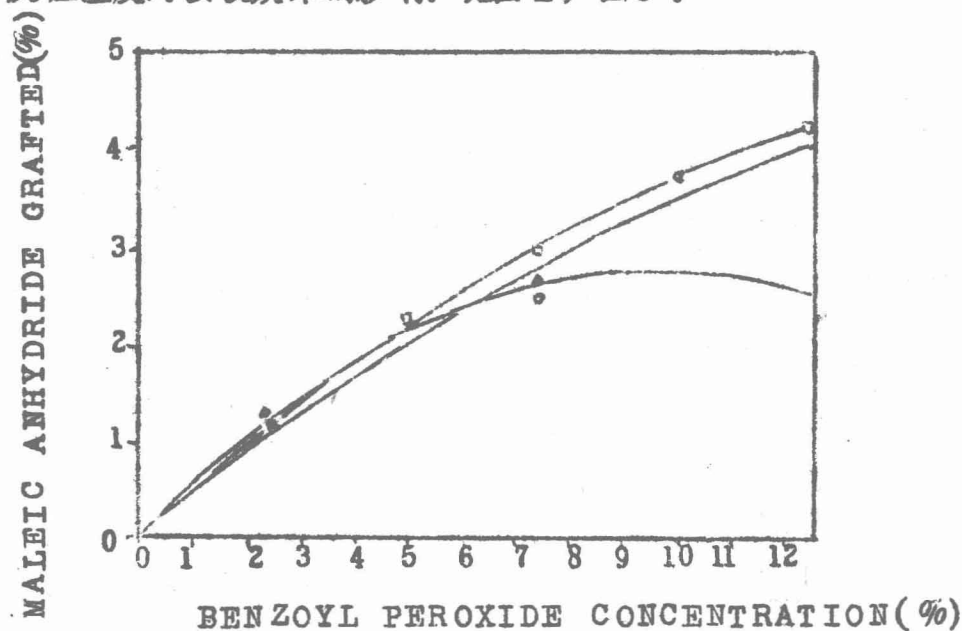


图 2 100°C下引发剂浓度与接枝率关系

(Δ) 无催化剂 (○) 2%催化剂 (□) 5%催化剂

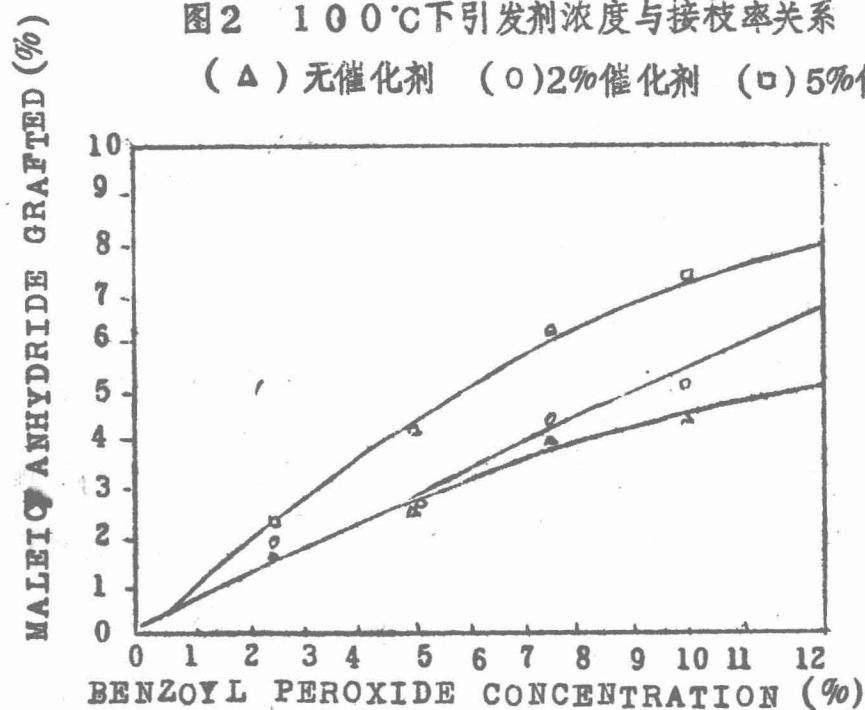


图 3 120°C下引发剂浓度与接枝率关系

(Δ) 无催化剂 (○) 2%催化剂 (□) 5%催化剂

可见，少量助催化剂的使用有利于接枝效果的提高，增加引发剂的浓度、合理提高反应温度，均能使接枝率上升。

在以乳液聚合法将MMA接枝到PB的系统研究中，M·P·Merkel [40] 发现了MMA接枝率随种子胶乳比表面增大而提高，且呈直线关系，见图4，这个结果证明该接枝反应是发生在胶乳的表面上的。虽然这规律是在乳液聚合法中发现的，但它对我们将要进行的固相接枝反应有很大的启示。

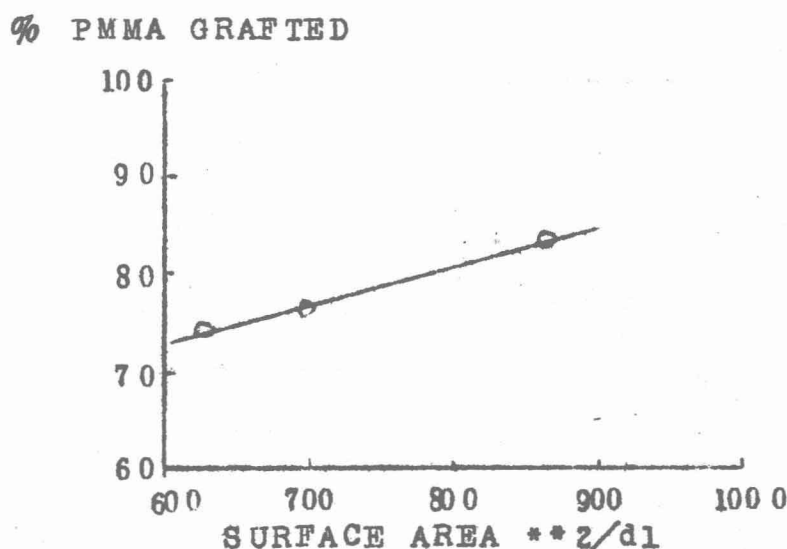


图4 PMMA接枝率与种子胶乳比表面关系

所谓可降解性塑料通常包括聚合物的光降解和生物降解两个过程，而生物降解性塑料是指在一定条件下能被微生物（细菌和真菌）分解的塑料。

这两种过程在聚合物中一般本来就具有的，但进行甚为缓慢，如尼龙鱼网残片，在海滩上也许要经过一、二百年才能彻底分解和

消失，而一般通用塑料材料均具有对光和生物的稳定性的。从用户的观点看，这是它的一大优点，只是从环境保护角度看才是一大祸害。

聚合物的生物降解通常以两种方式进行，即化学方式和机械方式。化学方式是指聚合物在微生物活性的作用下分解，一般有酶参与。试验表明，一般聚合物均极稳定，而加入某些添加剂（如淀粉等），则可使之生物降解。聚合物上微生物之生长并非大分子本身造成，往往是微生物与添加剂的作用所致。机械方式是指聚合物受某些哺乳动物，如啮齿类等和昆虫的侵蚀，促使其物理性质的劣化和崩溃。生物降解塑料按制取途径一般可分四大类：即单独利用天然高分子的生物降解性塑料、与天然高分子掺合的或接枝聚合的生物降解塑料、直接由微生物发酵制取的生物降解塑料、由聚己内酯（PCL）直接合成的生物降解塑料。其中淀粉与通用塑料共混既具生物降解性又保持着原塑料物理性能，当前各国都致力于淀粉塑料的生产开发。^{〔41〕—〔46〕}

淀粉与聚乙烯的结构和极性都相差悬殊，聚乙烯的溶解度参数为 $8(\text{卡}/\text{厘米}^3)^{\frac{1}{2}}$ ，淀粉溶解度参数理论计算值为 $13.6(\text{卡}/\text{厘米}^3)^{\frac{1}{2}}$ ，它们的溶解度参数相差较大。从热力学与胶体化学的观点看，它们相容性差，也不能在两相界面处靠大分子链段扩散而形成紧密结合的过渡层。如果在淀粉与聚乙烯的共混体系中加入具有与聚乙烯近似结构或溶解度参数接近的其它乙烯基单体与淀粉的

接枝共聚物，或者是在聚乙烯上接枝极性基因，或含有低分子量的聚乙烯同系物和表面活性物质的高分子胶乳，这样将可提高两相界面的粘结力，而可得到稳定均匀的多相分散体系，使复合膜材料的力学性能大大改善，此外，调节和改变接枝共聚物与高分子胶乳的单体组成，或使高分子链段间形成物理或化学的交联也可期望得到改善膜材料物理机械性能的效果。

据报道^[47]英国Seutroleus公司开发的ECOSTAR商品，即是经硅烷偶联剂进行疏水处理的玉米淀粉，将水分减至1%以下与自氧化剂同时混炼于聚乙烯中，热稳定性达250°C，生成具有生物降解性的聚乙烯母粒，可吹塑成膜。

天津大学段梦林等^[48]初步探索了几种淀粉接枝共聚物和高分子胶乳作为聚乙烯与淀粉增容手段制得的生物降解膜材料。其中对膜力学性能的测试结果见表2、表3。

在采用淀粉——合成高分子接枝共聚物作为共混体系的增容剂的六组配方中，以淀粉——丙烯酸接枝共聚物并添加交联剂的两组膜材料性能最好，而其中采用在分子间形成氢键的弱交联剂丙烯酰胺的要比采用化学交联剂——甲撑双丙烯酰胺的更好些。

表2 采用淀粉——合成高分子接枝共聚物做共混体系的增容剂所组成膜材料的力学性能

编号	膜材料的部分	力学性能	
		拉伸强度 kg/cm ²	伸长率 %
G-1	PE 40%, 淀粉-g-VA (W/W 2:1) 60%	67.49	44.85
G-2	" , 淀粉-g-AM (W/W 2:1) 60%	—	—
G-3	" , 淀粉-g-MMA-AN (W/W 2:0.5:0.5) 60%	98.16	43.72
G-4	PE 60%, " (W/W 1.6:0.5:0.5) 40%	92.64	60.0
G-5	PE 60%, 淀粉-g-AA (W/W 5:1) 40%	76.31	103.80
G-6	PE 55%, 淀粉-g-AA (W/W 3.5:1) 45%	66.53	68.18
G-7	PE 60%, 淀粉-g-AA-AM (W/W 30:8:2)	104.60	59.94
G-8	PE 66%, " (W/W 28:5:1)	111.75	47.40
G-9	PE 63.9%, 淀粉-g-AA-bisAM (W/W 30:6:0.1)	102.67	42.10
G-10	PE 69.9%, " (W/W 25:5:0.1)	102.65	47.80