

马来酸酐紫外辐照接枝高密度聚乙烯的制备及表征

李振中^{1,2} 何伟¹ 马雅琳³ 张文熊¹

¹ (北京工业大学材料科学与工程学院 北京 100022)

² (中北大学分校高分子材料研究所 太原 030008)

³ (中北大学高分子与生物工程研究所 太原 030051)

摘要 采用紫外辐照技术制备了高密度聚乙烯-马来酸酐接枝物(HDPE-g-MAH),并用红外光谱对接枝物进行了表征。研究了紫外光辐照时间、单体及引发剂浓度、第二单体苯乙烯(St)等因素对接枝率及凝胶含量的影响。结果显示,辐照时间为30s时,接枝效果最佳。马来酸酐(Maleic anhydride, MAH)用量的增加使接枝率不断上升,而接枝效率则在MAH含量为5.2%时达到最大值,之后开始下降。光引发剂二苯甲酮(Benzophenone, BP)的用量对接枝率及凝胶含量有重要影响,其用量为0.5%时接枝效果较好;St的加入使接枝物的凝胶含量显著降低。

关键词 马来酸酐, 紫外辐照, 接枝, 高密度聚乙烯

中图分类号 O631, TQ316, TQ325

高密度聚乙烯(High-density-polyethylene, HDPE)系非极性聚合物,表面能很低,与极性材料的相容性差^[1,2]。马来酸酐(Maleic anhydride, MAH)分子中的氧原子具有丰富的孤对电子,容易与带有空轨道的其他材料共混或粘接;同时,MAH分子经水解可得到含羧基的活性聚合物,这些活性聚合物又可与含有羟基、氨基、环氧基等的物质反应,生成新型功能聚合物^[3]。近几十年来,MAH接枝聚烯烃研究活跃,用溶液法^[4]、熔融法^[5]和固相法^[6]都成功地制得了聚烯烃接枝物。

紫外光辐照接枝的突出特点为^[7,8]:紫外光辐射能量低,不影响材料本体性能;紫外光照射装置成本低。在紫外光引发下形成的光敏剂激发态具有很强的抽氢作用,既可使单体开环,又可抽取高分子链的氢生成自由基。开环的MAH可抽取高聚物分子链的氢形成抽氢自由基,该自由基与得到一个氢的MAH自由基复合生成接枝物。目前,紫外光接枝技术主要应用在表面接枝改性^[9-11]。本工作以二苯甲酮(Benzophenone, BP)为光敏剂,制备了本体接枝物HDPE-g-MAH,研究了辐照时间、单体浓度、引发剂用量及第二单体等因素对接枝反应的影响。

1 实验材料和方法

1.1 原料和试剂

HDPE, 5000S, 兰州石化公司; MAH, 分析纯, 北京化学试剂公司, 分子量为98; BP, 分析纯, 大连雪源精细化工有限公司; 丙酮, 分析纯, 北京化工厂; 二甲苯、苯乙烯(St)均为分析纯, 天津天大化学试剂厂生产; 其余试剂和溶剂均为分析纯。

1.2 设备及仪器

高压汞灯, 2kW, 涿州市蓝天特灯发展有限公司; XSS-300型转矩流变仪, 上海科创橡塑机械设备有限公司; QLB-350×350×2型平板硫化仪, 上海第一橡胶机械厂; AGNA 750型红外光谱仪(FT-IR), Nicolet公司。

1.3 接枝物的制备及提纯

将HDPE、BP按一定配比在转矩流变仪中于140℃共混5min, 加入MAH及其它助剂, 继续共混5min。共混物用平板硫化仪150℃压成3mm厚片材, 制成80mm×80mm×3mm样品。紫外光对物质的穿透能力不强, 故须将片材加热使其透明, 并将透明材料立即置于高压汞灯下进行接枝反应, 样

山西省青年科技基金(20051014)资助

第一作者: 李振中, 男, 1972年2月出生, 2003年于中国科学技术大学获博士学位, 高分子材料专业, 副教授

收稿日期: 初稿 2006-07-24, 修回 2006-09-21

品距光源 150mm。

将接枝样品装入有搅拌器、温度计和回流冷凝器的三口瓶中,用二甲苯作溶剂,加热溶解,用丙酮为沉淀剂制得粉状产品,过滤后用丙酮反复洗涤清除未接枝 MAH,烘箱干燥 12h,测定接枝率。

2 测试和表征

2.1 红外光谱分析

提纯后的接枝产物进行 FT-IR 分析,KBr 压片。

2.2 接枝率及接枝效率的测定

接枝物的接枝率、接枝效率用化学滴定法测定:0.5g 纯化后接枝物置于 60mL 二甲苯中,加热回流,使之完全溶解;乘热加入 0.1mol/L 的氢氧化钾为甲醇溶液 10mL,添加酚酞作指示剂。再用 0.1 mol/L 的草酸溶液滴定,由下式计算接枝率及接枝效率:

$$G_r = \frac{M \times (V_1 - V_2) \times 98}{m} \times 100\%$$

$$G_e = \frac{G_r}{M_1} \times 100\%$$

式中, G_r 为接枝率(%); V_1 为滴定 0.1 mol/L 的 KOH 为甲醇溶液 10mL 消耗的草酸溶液的体积(mL); V_2 为返滴定时消耗的草酸溶液的体积(mL); M 为草酸的浓度, 0.1mol/L; m 为滴定的接枝物质量(g); 98 为 MAH 的分子量, g/mol; G_e 为 MAH 的接枝效率(%); M_1 为提纯前 MAH 在体系中的质量百分比(%)。

2.3 凝胶含量的测定

称取一定量的未提纯接枝物,装入 120 目的钢丝网包内,用二甲苯加热回流 12h,更换二甲苯再加热回流 12h;取出网包,在 80℃ 的烘箱中烘干到恒重。

$$J = \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \times 100\%$$

式中, J 为凝胶含量(%); W_1 为钢丝网的质量(g); W_2 为装入试样后网包的质量(g); W_3 为烘干后网包及残留物的质量(g)。

3 结果和讨论

3.1 接枝物的红外光谱表征

图 1 是 BP:MAH:HDPE=0.5:1:25(w/w) 的

HDPE-g-MAH 与纯 HDPE 的 FT-IR 谱。HDPE-g-MAH 谱线在 1787cm⁻¹、1209cm⁻¹ 及 917 cm⁻¹ 处出现特征吸收峰。1787cm⁻¹ 峰是环状酸酐的特征吸收峰,由酸酐中羰基引起,1209cm⁻¹ 和 917 cm⁻¹ 峰与环状酸酐-C-O-的伸缩振动及弯曲振动吸收峰一致,这表明 MAH 基团已成功接枝到 HDPE 分子链上。

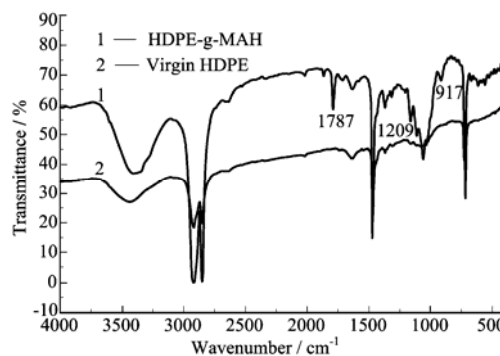


Fig.1 IR spectra of HDPE-g-MAH by 30s UV irradiation and virgin HDPE

3.2 接枝反应的影响因素

3.2.1 紫外光辐照时间的影响 辐照时间对接枝率及凝胶含量的影响见图 2。接枝率和凝胶含量都随辐照时间呈上升趋势。辐照 30s 样品的接枝率最高,但凝胶含量较低。辐照时间再长,接枝率下降,而凝胶含量却急剧上升。显然,被 BP 抽取氢的 HDPE 自由基既可和 MAH 发生接枝反应,也可复合发生交联反应。辐照时间越长,交联反应几率越高,辐照 30s 以上,MAH 单体几乎耗尽,交联反应起主导作用,故凝胶含量急剧上升。在紫外光的作用下,已发生接枝反应的大分子链上的 MAH 单体以及大分子链上的叔-碳原子能产生部分活性点,发生交联反应生成交联共聚物,使接枝率下降、凝胶含量增加,这与 Moad^[12] 的观点一致。由上可见,辐照 30s 样品的接枝率最高、凝胶含量较低,结果较为理想。

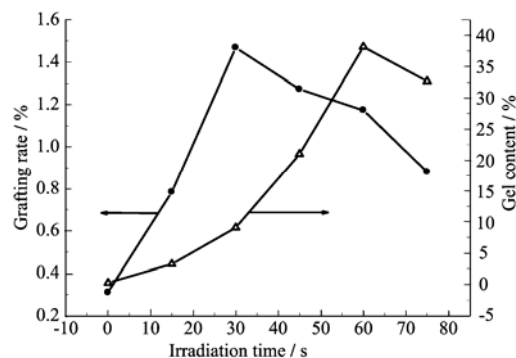


Fig.2 Grafting rate and gel content of HDPE-g-MAH with 4% MAH and 1% BP under UV irradiation of different time

3.2.2 单体浓度的影响 MAH 含量与接枝率及接枝效率的关系(见图 3)表明,样品接枝率随 MAH 含量增加,但单体用量超过一定值后,接枝率变化很缓慢,而接枝效率则先升后降。显然,MAH 浓度大,则其与大分子自由基碰撞机率增大,故接枝率增大;但 MAH 浓度过大,其与初级自由基的碰撞频率增大,MAH 自由基之间的复合增强,反而使 HDPE 的接枝反应几率下降^[12]。MAH 含量为 5.2% 时,其接枝率接近最大值,接枝效率最高。

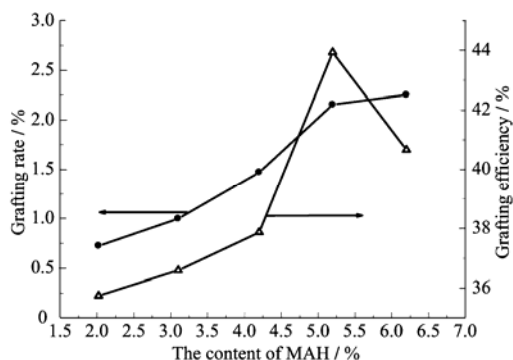


Fig.3 Grafting rate and efficiency of HDPE-g-MAH under UV30s irradiation with 1% BP and different weight percentages of MAH

我们还考察了 MAH+BP 体系和仅含 BP 体系的不同反应结果。辐照时间为 30s, 仅含 1% BP 体系的 HDPE 凝胶含量达 72.12%, 而 4% MAH+1% BP 体系的 HDPE 凝胶含量仅为 9.05%。可见,若无 MAH, 主要反应为 HDPE 交联反应, 而 MAH 的接枝反应大量消耗了 HDPE 自由基, 降低了交联反应发生机率, 使交联度降低。

3.2.3 引发剂浓度的影响 BP 含量与接枝率及凝胶含量的关系见图 4。BP 含量较少时, 接枝率与凝胶含量都呈上升趋势, 后者的增长幅度更大。这是因为 BP 用量大, 大分子链上的活性点多, 故接枝

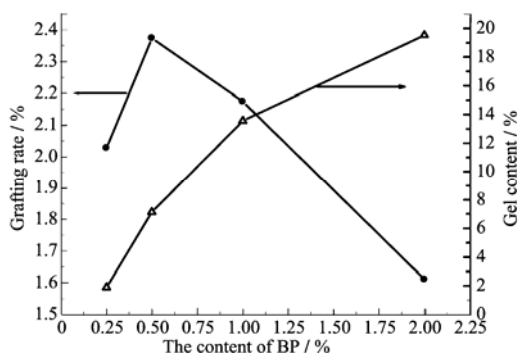


Fig.4 Grafting rate and gel content of HDPE-g-MAH under UV irradiation of 30s with 5.2% MAH and different weight percentages of BP

率高;但在提高接枝率的同时,BP 用量增加也增加了 HDPE-g-MAH 分子链发生交联反应的机会,且后者的趋势更明显,因此凝胶含量一直呈上升趋势。BP 含量超过 0.5%后,交联反应明显强于接枝反应,接枝率下降,凝胶含量增大。因此,BP 用量应以 0.25%—0.5%为宜。

3.2.4 添加第二单体对接枝反应的影响 图 5 显示了 St 作为第二单体对接枝率及凝胶含量的影响。由图 5(a), St 会降低 MAH 的接枝率。St 与 MAH 自由基反应可生成马来酸酐-苯乙烯共聚物(SMA),两单体初始物质质量接近 1:1 时,在引发剂作用下优先生成 SMA^[13],然后再与 HDPE 大分子链自由基或链端自由基发生接枝反应。这种接枝方式可形成较长的共聚物接枝链,但参与接枝反应的单体数目(包括 MAH 和 SMA)会有所减少^[13],并且还有一部分就以 SMA 共聚小分子的形式存在于材料中,这就引起了接枝率的降低。St 的开环活化能低于 MAH,其对 HDPE 自由基的消耗作用更明显,使接枝产物间发生交联反应的机率降低、交联度下降。图 5(b)表明,St 的加入使得凝胶含量降低至 3%左右。

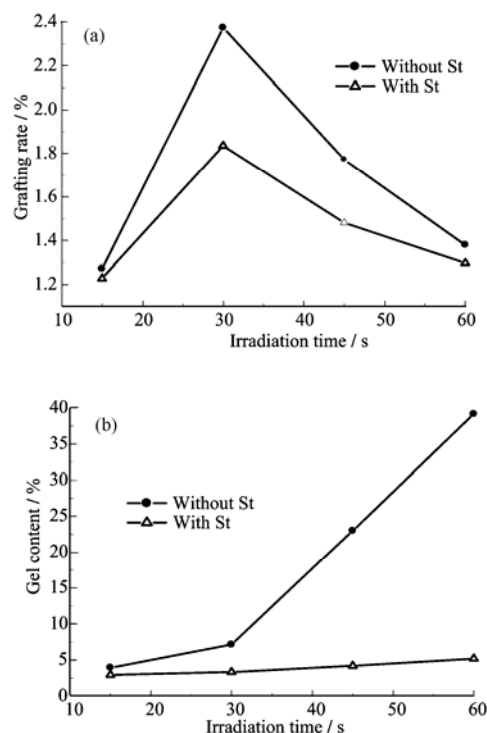


Fig.5 Effect of 5.2% St as co-monomer on (a) grafting rate and (b) gel content of HDPE-g-MAH with 5.2% MAH and 0.5% BP

4 结论

使用紫外光辐照接枝方法成功制备了 HDPE-g-

MAH 接枝物。对紫外光辐照时间、MAH 及 BP 用量、第二单体 St 等因素对接枝率和凝胶含量的影响进行了研究。实验结果表明, 接枝反应的最佳工艺条件为: 辐照时间 30s, MAH 浓度为 5.2%, BP 用量为 0.25%—0.5%。第二单体 St 的引入对接枝反应起到了明显的改善作用, 接枝产物的凝胶含量降低至 3%。

参考文献

- 1 LI Ying, XIE Xuming, GUO Baohua. *Polymer*, 2001, **42**(8): 3419-3425
- 2 De Roover B, Sclavons M, Carlier V, *et al.* *J Poly Sci, Part A: Polym Chem* 1995, **33**(5): 829-842
- 3 DENG Jianping, YANG Wantai. *Euro Poly Journal*, 2005, **41**(11): 2685-2692
- 4 Xant hos M, Dag li S S. *Polym Eng Sci*, 1991, **31**(13): 929-935
- 5 Norman G Gaylord. *J Macromol Sci Chem*, 1989, **A26**(8): 1211-1229
- 6 Xant hos M. *Polym Eng Sci*, 1988, **28**(21): 1392-1400
- 7 Kondo T, Koyama M, Kubota H. *J Appl Poly Sci*, 1998, **67**(9): 2057-2064
- 8 Geuskens G, Etoc A, Michele D M. *Euro Poly J*, 2000, **36**(2): 265-271
- 9 Yang W T, Randy B. *J Poly Sci*, 1996, **62**(3): 533-545
- 10 Yang W T, Randy B. *J Poly Sci*, 1996, **62**(3): 545-550
- 11 Marti' nez J G, Benavides R, Guerrero C, *et al.* *Poly Deg and Stab*, 2004, **86**(1): 129-134
- 12 Moad G. *Pro Poly Sci*, 1999, **24**(1): 81-142
- 13 李颖, 谢续明. 高等学校化学学报, 2000, **21**(4): 637-642
- LI Ying, XIE Xuming. *Chem J Chin Univ*, 2000, **21**(4): 637-642

Preparation and characterization of maleic anhydride grafted high density polyethylene induced by UV irradiation

LI Zhenzhong^{1,2} HE Wei¹ MA Yalin³ ZHANG Wenxiong¹

¹(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022)

²(Institute of Polymeric Material, North University of China, Ying Xin Branch, Taiyuan 030008)

³(Institute of Macromolecules and Bioengineering of North University of China, Taiyuan 030051)

ABSTRACT Maleic anhydride grafted high density polyethylene (HDPE-g-MAH) were prepared by UV-irradiation. Factors of the irradiation time, monomer content, initiator content, and styrene as a co-monomer on the grafting rate and gel content of HDPE-g-MAH were studied. The results show that the optimal duration of UV-irradiation is 30s. The grafting rate increases with MAH content, while the grafting efficiency increases up to 5.2% MAH, where it drops. The content of benzophenone (BP) affects greatly the grafting rate and gel content, and the optimal BP content is 0.5%. Adding styrene into the graft system reduces apparently the gel content of HDPE-g-MAH.

KEYWORDS Maleic anhydride, UV Irradiation, Grafting, High density polyethylene

CLC O631, TQ316, TQ325