

马来酸酐-苯乙烯多组分单体熔融接枝 高密度聚乙烯机理及性能研究*

李岩 李颖 谢续明**

(清华大学化学工程系高分子所 先进材料教育部重点实验室 北京 100084)

摘要 用单螺杆挤出机制备了马来酸酐-苯乙烯(MAH-St)多单体熔融接枝高密度聚乙烯(HDPE)体系,研究发现添加St共同接枝,可以显著提高接枝物的接枝率.随着St的增加,接枝率先增大后有所降低.当两种单体物质的量比约为1:1时,接枝物的接枝率最高,此时接枝物的熔体流动速率(MFR)最小.即MAH接枝率越高,接枝物的MFR越低,说明接枝链的生成增加了分子间的缠结,提高了黏度.力学性能测试结果表明,在马来酸酐接枝时添加少量St制备的接枝物,其拉伸强度和冲击强度均优于纯HDPE.此外,对反应机理也进行了详细探讨,针对不同共单体添加量情况下的接枝反应进行了系统分析.在接枝体系中添加的少量St可以与MAH相互作用和共聚生成SMA共聚物,该共聚物对PE的接枝提高了MAH的接枝率;当St用量超过MAH时,St会优先接枝到PE主链上,对SMA的接枝有所阻碍,使得MAH的接枝率有所降低,MFR略有升高.由于多单体体系接枝效率的提高,PE的交联得到良好抑制,几乎没有明显的凝胶生成.

关键词 高密度聚乙烯, 熔融接枝, 多单体, 接枝机理

聚烯烃材料作为一种重要的通用塑料,因为产量大、应用面广和价格低廉而广泛应用于日用品、包装和汽车等行业.但是由于自身的非极性和结晶性,在与其他材料复合时,需要加入相容剂或者接枝极性基团提高其与其它材料的共混效果,推广其应用范围^[1-3].而通过与不饱和和极性单体接枝,可以改善性能又能增加新的性质,比较简单有效.熔融接枝是比较常用的方法,能够灵活设计而无溶剂回收,经济、方便.聚烯烃熔融接枝反应是通过自由基聚合来实现的.

在自由基引发剂存在的情况下,熔融聚烯烃与马来酸酐(MAH)反应所得到的产物一般是由单个的MAH单元接枝在聚烯烃链上,同时引起聚烯烃的交联或降解^[4].Machado等^[5-8]通过调控加工工艺参数研究了聚烯烃结构对在挤出机中接枝MAH的影响.对于低密度聚乙烯(LDPE)或高密度聚乙烯(HDPE),交联为其主要发生的副反应;对于聚丙烯(PP),主要是降解;而对乙丙共聚物(EPR),则会同时发生交联和降解.

在对聚丙烯熔融接枝的研究中,研究者发现,加入少量苯乙烯(St)有助于减少聚丙烯的降解.Hu等^[9-11]和Chen等^[12-15]对甲基丙烯酸缩水甘

油酯(GMA)-苯乙烯熔融接枝PP进行了研究,发现添加St不仅能显著减少PP的降解,还能大幅度提高GMA的接枝率.Li等^[16-18]对MAH-St多单体熔融接枝PP进行了研究,发现添加St确能提高MAH的接枝率和减少PP的降解,由于该体系中两种单体MAH与St的相互作用对熔融接枝反应有较大的影响,接枝物的接枝率和减少PP降解的程度均与两种单体的用量比有关.Augier等^[19]还使用3-(2-呋喃)丙烯酸丁酯作为接枝助剂来促进MAH熔融接枝PP.

PE的接枝因为在反应中发生副反应容易交联而产生凝胶.Gaylord等^[20-22]详细研究了MAH对聚乙烯(PE)的熔融接枝体系,发现加入少量电子给体化合物,如N,N-二甲基甲酰胺(DMF),N,N-二甲基乙酰胺(DMAC),二甲基亚砷(DMSO)和磷酸三壬苯酯(TNPP)可以减少甚至抑制PE在熔融过程中的交联,但这些化合物在体系中所起到的只是自由基捕捉剂的作用,添加后通常会降低接枝物的接枝率.Cartier等^[23]使用GMA-St熔融接枝PE,发现St的加入能够很好的促进GMA接枝,同时也发现St与提高GMA在PE中的相容性无关.Clark等^[24]使用DBPH作为引发

* 2010-03-30 收稿, 2010-05-13 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: xxm-dce@mail.tsinghua.edu.cn

doi: 10.3724/SP.J.1105.2011.10077

剂,以 St 作为助单体比较了 MAH 接枝不同分子结构 PE 的接枝情况. St 的加入一定程度上减少了副反应,但交联仍然出现.

本文的主要目的是研究在 MAH 熔融接枝 HDPE 的体系中加入 St,对接枝物的接枝率和交联程度所产生的影响,探索获得结构可控、性能优异的官能化 PE 的可能性,重点探讨不同 St 添加量下 MAH-St 多单体熔融接枝 HDPE 的机理.

1 实验部分

1.1 原料

高密度聚乙烯 HDPE 5000S(中国石化股份有限公司燕山分公司),粉状,熔体流动速率(MFR)为 0.9 g/10min;高密度聚乙烯 HDPE 2200J(北京燕山石油化学总公司),颗粒状, MFR 为 5 g/10min;马来酸酐(MAH,北京化学试剂公司)分析纯;过氧化二异丙苯(DCP,抚顺化工五厂)工业级;苯乙烯(St),北京化工厂,化学纯;二甲苯,北京化工厂,分析纯;丙酮,北京化工厂,分析纯.

1.2 样品制备及测试与表征

将一定量的 HDPE, MAH, St 及 DCP 预先混合均匀,用单螺杆挤出机($\Phi = 30$ mm, $L/D = 25$)进行熔融接枝,螺杆温度范围 160 ~ 210℃,挤出后造粒,干燥.

将 1 g 接枝物放入三颈瓶中,加入过量二甲苯加热回流 8 h. 加热回流时未发现不融物. 待熔融后将溶液倒入过量丙酮,未反应的单体及其自聚物以及 MAH 和 St 的共聚物可溶解于丙酮,而 HDPE 及接枝物沉淀下来,沉淀物经抽滤后真空烘干 24 h.

1.3 红外分析

提纯后的接枝物经 190℃ 热压成膜,用红外光谱仪(Nicolet 560)对样品进行红外光谱分析.

图 1 中给出了典型的 MAH-St 多单体熔融接枝 HDPE[HDPE-g-P(MAH-co-St)]以及纯 HDPE 的红外谱图.可以看出,HDPE-g-P(MAH-co-St)的谱图中出现了 1782 cm^{-1} 处的吸收峰,该峰可指认为是酸酐环上羰基的吸收峰.

图中 HDPE-g-P(MAH-co-St)的红外谱图上没有 1715 cm^{-1} 附近的羧酸羰基吸收峰,说明接枝物中的 MAH 单元在经分离提纯和烘干等操作后均以酸酐环的形式存在,有利于对羰基吸收峰的定量分析.以 1470 cm^{-1} 处的 PE 亚甲基特征峰

作为内标,分别对红外谱图上的羰基特征峰(1782 cm^{-1})和 PE 特征峰(1470 cm^{-1})的峰面积进行积分,其峰面积之比即为两基团吸光度之比(absorbance ratio 或 R_a),反映了 HDPE 上 MAH 接枝量的相对大小,即 MAH 的相对接枝率,用 R_a (MAH)表示.

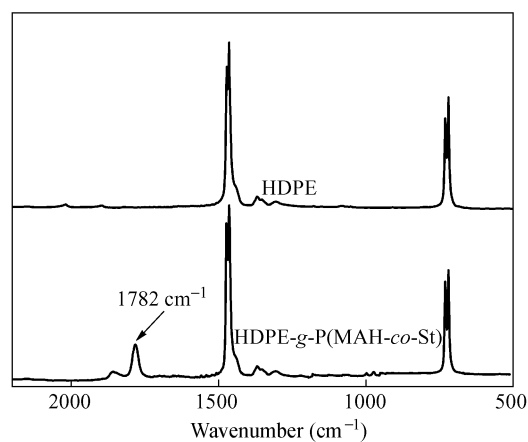


Fig. 1 FTIR spectra of HDPE and HDPE-g-P(MAH-co-St)

1.4 熔体流动速率测定

接枝物的熔体流动速率(MFR)测定按 ASTM1238 标准,用 XRZ-400-1 熔体流动速率测定仪在 190℃, 2.16 kg 载荷下测试.

1.5 力学性能测试

经干燥后的接枝物用 ZG-630 注射机注射制成力学性能测试标准试样,用 LJ-1000 型拉力试验机按 GB-1040 测定试样的拉伸性能,拉伸速率 50 mm/min;按 GB1843-84 用 UJ-40 冲击实验机测定缺口冲击强度.

2 结果与讨论

本研究共采用了 2 种 MFR 不同的 HDPE 材料,其中 MFR 为 0.9 g/10min 的 HDPE 粉料主要用于研究添加 St 对接枝物的接枝率的影响,而 MFR 为 5.5 g/10min 的 HDPE 粒料主要用于研究 MAH-St 对 HDPE 共同接枝对接枝物的接枝率与力学性能的影响.为了方便讨论,将两种 HDPE 的接枝结果分节进行讨论.

2.1 MAH-St 多单体对 HDPE 粉料的接枝反应

表 1 列出了 MAH-St 对 MFR 为 0.9 g/10min 的 HDPE 粉料熔融接枝反应的数据.图 2 表示了固定 DCP 用量为 HDPE 的 0.2 wt%,MAH 用量为 HDPE 的 4 wt% 时,St 用量对接枝物的 MAH 吸光度比的影响.可以看到,当体系中没有添加 St 时,

接枝物的 MAH 接枝率很低,加入 St 后,接枝率显著增加,约为不添加 St 时的 3 倍多;随 St 用量的增加,接枝物的 MAH 吸光度比先增加而后减少,最大值出现在 St 用量约为 4 g/100g PE 处,即两

Table 1 HDPE (powder) melt grafting in presence of DCP^a, MAH and St

Sample	MAH (g/100g PE)	St (g/100g PE)	R_a of MAH
1	0	0	—
2	4	0	0.08
3	0	4	—
4	4	2	0.34
5	2	4	0.24
6	4	4	0.39
7	6	4	0.40
8	4	6	0.32

^a DCP content fixed at 0.2 g/100g PE

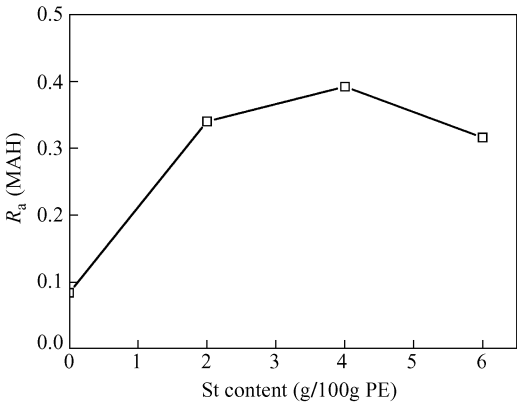


Fig. 2 Effect of St content on R_a (MAH) of the grafted HDPE
 $m(\text{MAH}) = 4 \text{ g/100g PE}$, $m(\text{DCP}) = 0.2 \text{ g/100g PE}$

种单体用量比约为 1:1 (质量比) 时,接枝物的接枝率有最大值,这与 MAH-St 共同接枝 PP 的体系有相同的趋势^[17].

图 3 表示了固定 DCP 用量为 0.2 g/100g PE, St 用量为 4 g/100g PE 时,MAH 用量对接枝物的羰基振动峰吸光度比的影响.可以看出,最初增加 MAH 用量时,接枝物的接枝率显著增加,当 MAH 用量约增加到 4 g/100g PE 时,接枝率达到最大值,继续增加 MAH 用量,接枝物的接枝率基本上不再增加,这似乎也说明了当两种单体的质量比约为 1:1 时,接枝物的接枝率有最大值.

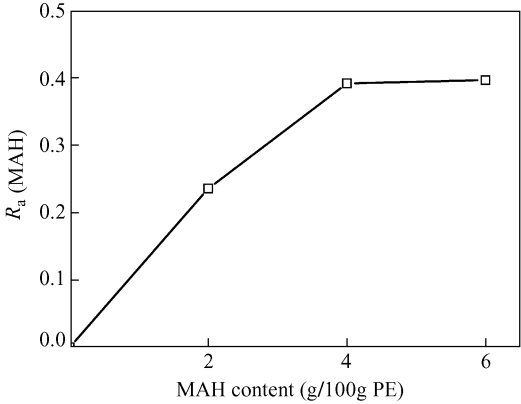


Fig. 3 Effect of MAH content on R_a (MAH) of the grafted HDPE
 $m(\text{St}) = 4 \text{ g/100g PE}$, $m(\text{DCP}) = 0.2 \text{ g/100g PE}$

2.2 MAH-St 多单体对 HDPE 粒料的接枝反应
表 2 中总结了固定 DCP 用量为 HDPE 的 0.1 wt% 时,MAH-St 对 MFR 为 5.5 g/10min 的 HDPE 粒料进行接枝反应所得接枝物的数据.

Table 2 HDPE (pellet)-MAH-St reaction in presence of DCP^a

Sample	MAH (g/100g PE)	St (g/100g PE)	R_a of MAH ^b	MFR ^c (g/10min)	Tensile strength ^d (MPa)	Elongation at break (%)	Impact strength ^e (J/m)
HDPE	—	—	—	5.5	27	800	51
1	3	0	0.02	3.6	27	450	116
2	0	3	—	3.2	25	450	97
3	3	1.5	0.10	1.8	30	200	71
4	1.5	3	0.20	2.6	28	120	54
5	3	3	0.24	1.3	32	60	49
6	4.5	3	0.27	1.1	29	80	48
7	3	4.5	0.18	2.0	31	50	47

^a DCP content fixed at 0.1 g/100g PE; ^b Relative graft degree of MAH; ^c Melt flow rate of grafted HDPE; ^d Tensile strength at yield; ^e Notched izod impact strength

2.2.1 St 用量对接枝反应的影响 图 4 反映了固定 MAH 用量为 HDPE 的 3 wt%,DCP 用量为 HDPE 的 0.1 wt% 时,St 用量分别对接枝物吸光

度比和 MFR 的影响.在图 4(a)中,当 St 用量增加时,MAH 的吸光度比则是先增大而后减小,其最大值出现在两种单体物质的量的比约为 1:1 处,

这与使用粉料 HDPE 所得到的结果相同. 由于添加 St 时各比例下所得接枝物的吸光度比均显著大于不添加苯乙烯时的数值, 说明在 MAH 熔融接枝 HDPE 的体系中, 添加 St 作为共单体确能显著提高 MAH 的接枝率. 图 4(b) 中, 不添加 St 时的接枝产物 HDPE-g-MAH 的 MFR 为 3.5 g/10 min, 小于纯 HDPE 的 MFR, 但用二甲苯进行回流分离提纯时并未发现不溶物, 说明 HDPE 在熔融接枝过程中分子量有所增加, 应该是接枝链生成所导致的支化反应. 添加 St 后, 接枝物的 MFR 继续减小. 继续增加 St 用量时, MFR 降低; 当 St 添加量与 MAH 比例接近 1:1 时, 也即接枝率最高时, MFR 降到最低. 继续增加 St 单体, MFR 略有升高. 究其原因应该是过量的 St 优先接枝到 HDPE 主链上, 对 SMA 的接枝有一定阻碍, 降低了 MAH 的接枝率. 此时 HDPE 上接枝的 SMA 相对减少, 分子链间的缠结作用减弱, 故 MFR 略有增加.

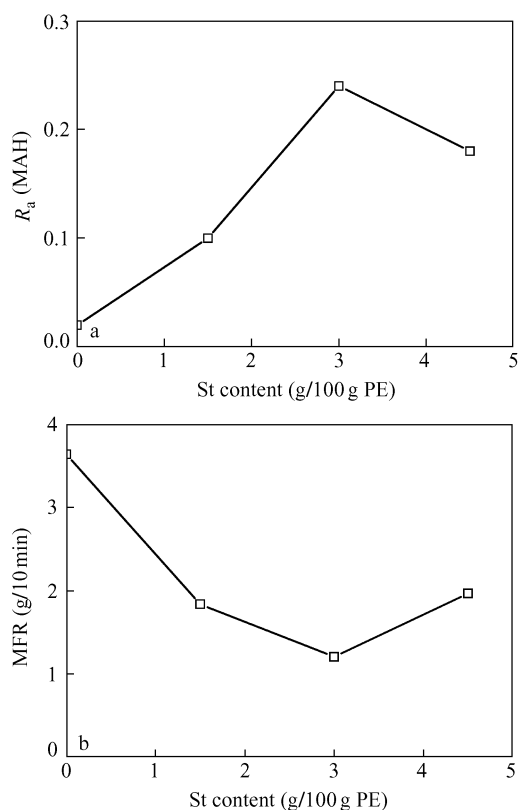


Fig. 4 Effect of St content on $R_a(\text{MAH})$ (a) and MFR (b) of the grafted HDPE
 $m(\text{MAH}) = 3 \text{ g/100g PE}$, $m(\text{DCP}) = 0.1 \text{ g/100g PE}$

而对于在引发剂作用下易降解的聚丙烯 (PP) 体系, MAH 和 St 共同接枝 PP^[19], MAH 的接

枝率在 St 与 MAH 质量比为 1:1 时也出现极大值. 当 PP 接枝体系中 St 添加量大于 MAH 添加量时, 接枝率减小, 但 MFR 继续减小并趋于平衡. 这是因为过量的 St 优先接枝到 PP 主链上, 生成相对稳定的苯乙基大分子自由基, 从而抑制了 PP 的降解. 在此过程中, 虽然 SMA 接枝 PP 受到一定阻碍, 但是 PP 的断链和降解被有效抑制, 反而导致体系的黏度升高, 接枝物的 MFR 下降.

2.2.2 MAH 用量对接枝反应的影响 图 5 表示了固定 DCP 用量为 0.1 g/100g PE, St 用量为 3 g/100g PE 时, MAH 用量对接枝物的吸光度比和 MFR 的影响. 图 5(a) 与图 3 的趋势一致, 最初增加 MAH 用量时, 接枝物的接枝率显著增加, 当 MAH 用量约增加到 3 g/100g PE 时, 接枝率达到最大值, 继续增加 MAH 用量, 接枝物的接枝率不再增加. 图 5(b) 中, 接枝物的 MFR 随 MAH 用量的增加有所降低.

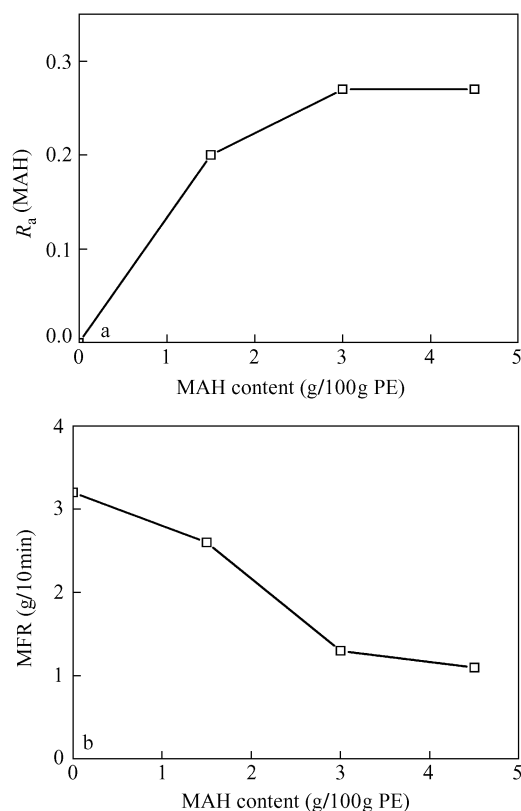


Fig. 5 Effect of MAH content on $R_a(\text{MAH})$ (a) and MFR (b) of the grafted HDPE
 $m(\text{St}) = 3 \text{ g/100g PE}$, $m(\text{DCP}) = 0.1 \text{ g/100g PE}$

综合表 1 和表 2 中 HDPE 粒料和粉料熔融接枝反应时单体添加量和接枝率可以看出, MAH-St 共同接枝 HDPE 时, 粉料的接枝率更高. 这是因为

粉料 HDPE 与单体熔融接枝时,其初始混合效率较高而扩散阻力较小. 这与 Guldogan 等^[25]以 DCP 为引发剂使用粉末和粒料 PP 反应挤出接枝 MAH 的结果类似,均为粉料接枝效率较高.

2.2.3 接枝物的力学性能 图 6 表示了固定 MAH 和 DCP 用量时,接枝 HDPE 的力学性能随 St 用量的变化. 可以看出,随着 St 用量的增加,接枝物的拉伸强度有所增加,并在 MAH 与 St 用量比为 1:1 时达到最大值,结合表 2 中纯 HDPE 的拉伸强度可知,MAH-St 共同接枝所得的接枝物的拉伸强度均大于纯 HDPE. 图 6(b) 中,接枝物的冲击强度随着 St 用量的增加而降低,由于相同条件下测得的纯 HDPE 的缺口冲击强度为 51 J/m,可知当 St 用量为 1.5 g/100g PE 时,接枝物的冲击强度高于纯 HDPE,而当 St 用量加大后,接枝物的冲击强度才略低于纯 HDPE. 这可能是由于体系中存在少量接枝单体的均聚物或共聚物,这些均聚物或共聚物分子量较低,在材料中可能会成为缺陷,同时体系中可能出现的聚苯乙烯均聚物和苯乙烯-马来酸酐共聚物本身均为脆性材料,对接枝材料的性能可能会有一定的影响.

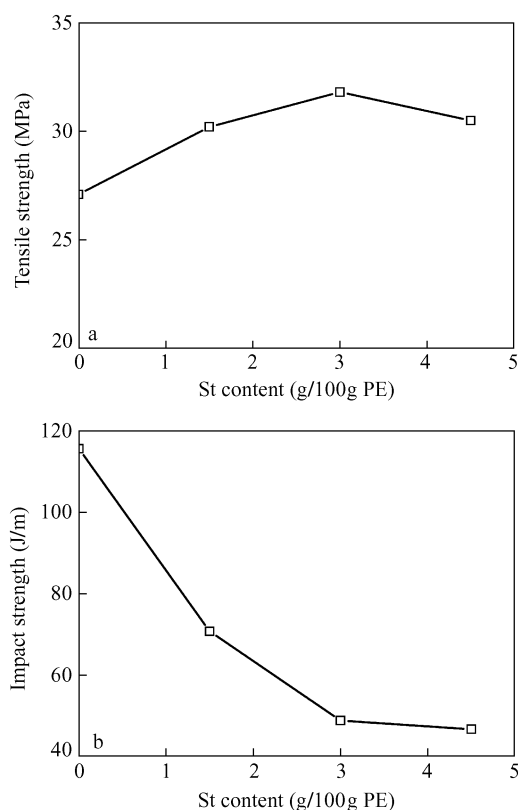


Fig. 6 Effect of St content on tensile strength (a) and impact strength (b) of the grafted HDPE

$m(\text{MAH}) = 3 \text{ g/100g PE}$, $m(\text{DCP}) = 0.1 \text{ g/100g PE}$

总的来说,在 MAH 熔融接枝 HDPE 的体系中,添加少量 St 共同接枝,既可提高接枝率,又可得到拉伸强度和冲击强度均优于纯 HDPE 的接枝材料.

2.3 MAH-St 多单体熔融接枝 HDPE 的反应机理探讨

一般说来,在过氧化物存在下的 HDPE 熔融接枝体系中,过氧化物先分解为初级自由基,并进一步夺取 PE 主链上的氢原子,形成 PE 链上的大分子自由基,PE 大分子自由基之间的偶合反应会导致 PE 链的支化甚至交联.

对 MAH 单独接枝 PE 的体系,MAH 单体可在自由基引发剂的作用下转化成一种激发态的二聚体,而激发态的 MAH 分子也可夺取聚合物上的氢原子,从而使聚合物大分子链产生新的自由基活性点,这些新的自由基活性点能够发生偶合作用和/或与激发态 MAH 分子结合;同时,这些激发态的二聚体作为 MAH 均聚反应的中间体,会引起伴随着 MAH 在 PE 链上的接枝反应而发生支化或交联^[20-22]. 正是由于这个原因,当将对 MAH 聚合有抑制作用的 DMF 等供电子化合物加入到 PE 熔融接枝的体系中时,产物中的 MAH 侧基数量便减少,同时减少了交联聚合物的产生^[26]. 此外,Heinen 等^[27]通过核磁分析发现 MA 接枝 PP、PE 和 EPM 不能形成长支链,这也是通过普通熔融接枝法制备 MAH 接枝聚烯烃接枝率比较低的原因之一.

而对 MAH-St 共同接枝 PE 的体系来说,两种单体会在自由基引发剂的作用下产生相互作用并发生共聚反应生成苯乙烯-马来酸酐交替共聚物(SMA). 一方面,共聚物对 PE 分子链的接枝能形成较长的接枝链,因而接枝物的 MAH 接枝率比不添加 St 的体系有大幅度的提高^[14]. St 用量增加时,SMA 接枝到 PE 主链上,PE 侧链变长,促进分子链间的缠结,增加了体系黏度,使 MFR 降低. 形成的 SMA 支链相互缠结促使聚合物的拉伸强度有一定程度的提高. 当 St 用量超过 MAH 的添加量时,St 优先接枝到 HDPE 主链上,对 SMA 的接枝有所阻碍,使得 MAH 的接枝率有所降低,接枝物的 MFR 略有升高. 在熔融接枝反应过程中,St 的加入稳定了 PE 大分子自由基,抑制了 PE 接枝时容易发生的交联副反应. MAH-St 共同接枝 HDPE 的机理如图 7 所示.

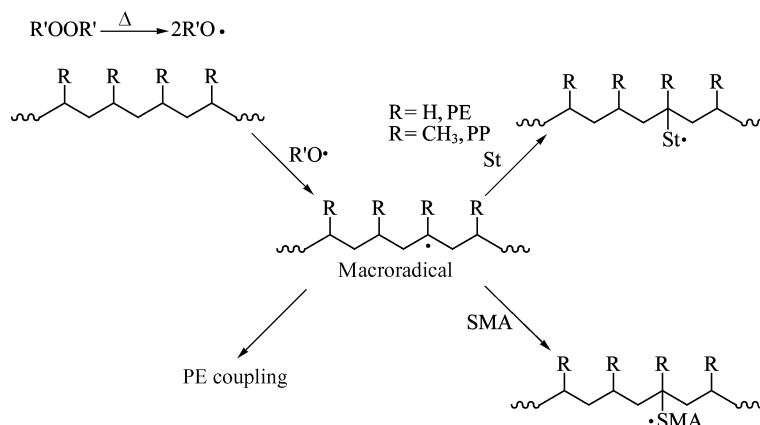


Fig. 7 Reactions mechanism of multi-monomer melt grafting of PE or PP

3 结论

对于 MAH 自由基熔融接枝 HDPE 的体系, 添加少量 St 共同接枝, 可以显著提高接枝物的接枝率. MAH 的接枝率随着 St 的添加量先增大后有所降低. 当 DCP 用量一定, 两种单体用量比 $m(\text{MAH}) : m(\text{St})$ 约为 1:1 时, 接枝率出现最大值. 此时接枝物的 MFR 最小, 说明接枝链的生成增加了分子间的缠结, 提高了黏度. 力学性能测试结果表明, 添加少量 St 制备的接枝物的拉伸强度和冲

击强度均优于纯 HDPE. 且 PE 的交联得到良好抑制, 几乎没有明显的凝胶生成. 通过对粒料和粉料 HDPE 接枝率的比较可以看出, 粉料 HDPE 的接枝率更高.

另外, 本文对 MAH-St 共同接枝 HDPE 体系的反应机理进行了探讨, 认为两种单体可在体系内发生相互作用和共聚反应并生成 SMA 共聚物, 该共聚物对 PE 的接枝程度决定了体系的 MAH 接枝率和 MFR.

REFERENCES

- 1 Luo F, Ning N Y, Chen L, Su R, Cao J, Zhang Q, Fu Q, Zhao S G. Chinese J Polym Sci, 2009, 27(6): 833 ~ 842
- 2 Zhang Jiamin(张甲敏), Li Yan(李岩), Xie Xuming(谢续明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (4): 381 ~ 384
- 3 Yang Fengxia(杨凤霞), Du Rongni(杜荣妮), Li Bo(李博), Chen Long(陈龙), Yang Jinghui(杨静晖), Fu Qiang(傅强), Zhang Qin(张琴). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (3): 366 ~ 371
- 4 Elisa P, Serena C, Sylvain A. Prog Polym Sci, 2009, 34: 911 ~ 947
- 5 Machado A V, Van Duin M, Covas J A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38: 3919 ~ 3932
- 6 Machado A V, Covas J A, van Duin M. Adv Polym Technol, 2004, 23: 196 ~ 210
- 7 Machado A V, Covas J A, van Duin M. Polymer, 2001, 42: 3649 ~ 3655
- 8 Clark D C, Baker W E, Whitney R A. J Appl Polym Sci, 2001, 79: 96 ~ 107
- 9 Sun Y J, Hu G H, Lambla M. Angew Makromol Chem, 1995, 229: 1 ~ 13
- 10 Cartier H, Hu G H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1998, 36: 1053 ~ 1063
- 11 Hu G H, Flat J J, Lambla M. Makromol Chem, Macromol Symp, 1993, 75: 137 ~ 157
- 12 Chen Nianhuan(陈年欢), Xie Xuming(谢续明). Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 1997, 11(suppl): 141 ~ 144
- 13 Xie X M, Chen N H, Guo B H, Li S. Polym Int, 2000, 49(12): 1677 ~ 1683
- 14 Chen Nianhuan(陈年欢), Xie Xuming(谢续明), Li Song(李松). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 1998, 11(1): 111 ~ 116
- 15 Xie Xuming(谢续明), Chen Nianhuan(陈年欢), Li Song(李松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (5): 527 ~ 530
- 16 Xie Xuming(谢续明), Li Ying(李颖), Zhang Jing-Chun(张景春), Yang Xun(杨讯). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (1): 7 ~ 12
- 17 Li Y, Xie X M, Guo B H. Polymer, 2001, 42: 3419 ~ 3425
- 18 Li Ying(李颖), Xie Xuming(谢续明). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 2000, 21: 637 ~ 642

- 19 Augier S, Coiai S, Gagnoli T, Passaglia E, Pradel J L, Flat J J. *Polymer*, 2006, 47: 5243 ~ 5252
- 20 Gaylord N G, Mehta R, Kumar V, Tazi M. *J Appl Polym Sci*, 1989, 38: 359 ~ 371
- 21 Gaylord N G, Mehta R. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1988, 26: 1189 ~ 1198
- 22 Gaylord N G, Mehta R, Mohan, Dr, Kumar V J. *J Appl Polym Sci*, 1992, 44: 1941 ~ 1949
- 23 Cartier H, Hu G H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1998, 36(15): 2763 ~ 2774
- 24 Clark D C, Baker W E, Whitney R A. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79: 96 ~ 107
- 25 Güldogan Y, Egri S, Rzaev Z M O, Piskin E. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92: 3675 ~ 3684
- 26 Marino X. *Reactive Extrusion: Principles and Practice*. New York: Oxford University Press, 1992. 55 ~ 63
- 27 Heinen W, Rosenmüller C H, Wenzel C B, de Groot H J M, Lugtenburg J. *Macromolecules*, 1996, 29: 1151 ~ 1157

STYRENE ASSISTED MELT FREE RADICAL GRAFTING OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO HIGH DENSITY POLYETHYLENE AND PROPERTIES OF THE GRAFT COPOLYMER

LI Yan, LI Ying, XIE Xuming

(Advanced Materials Laboratory, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Free radical melt-grafting of the multi-monomer system of maleic anhydride (MAH)/styrene (St) onto high density polyethylene (HDPE) prepared by a single-screw extruder was studied. It was found that the addition of St monomer could significantly improve the MAH grafting level of the grafted HDPE. With increasing the St concentration, the graft degree of MAH first increased and then decreased a little. The maximum MAH grafting degree and the minimum melt flow rate were obtained when the molar ratio of MAH to St was approximately 1:1. The higher the graft degree, the smaller MFR value was, suggesting that the grafted PE chains induced intermolecular entanglements. The mechanical properties of the grafted polymer with the addition of small portions of St monomer were better than those of the neat HDPE in this case. The mechanism of the multi-monomer melt grafting HDPE system was also discussed. It was proposed that MAH and St interacted and copolymerized with each other in the melt grafting system. The grafting of St-MAH copolymer (SMA) onto HDPE greatly increased the grafting degree of the grafted HDPE. When the amount of St is larger than MAH, St would be first grafted onto the PE backbone, inhibiting the grafting of SMA. Besides, the cross-linking of PE was well depressed due to the increase of graft degree in the multi-monomer melt grafting systems. And no obvious gel was observed in the reflux process.

Keywords High density polyethylene, Melt grafting, Multi-monomer, Grafting mechanism