

聚乙烯接枝马来酸酐极稀和稀溶液性质的研究*

陈竹筠 刘振兴 席世平** 高德 黄月娥

(中山大学化学与化工学院 广州 510275)

摘 要 该文研究了聚乙烯接枝马来酸酐(PE-g-MAH)在极稀和稀浓度范围内的溶液行为.两个区间内的粘浓关系都呈直线关系,但极稀区间的斜率比稀浓度的大得多.两者的交点 C^{**} 为临界接触浓度.随着接枝率的增大,比浓粘度逐渐增大.温度升高也使比浓粘度增大.

关键词 PE-g-MAH,极稀溶液,稀溶液,粘浓,粘温

聚乙烯是目前世界通用的聚合物之一,具有分子极性小、结晶程度高、物理机械性能好、易成型加工等优点,但它的大分子链上缺乏极性基团,因此,它与大多数共混、填充材料的界面亲和力弱、相容性差,致使填充、共混体系性能低劣,从而大大限制了其在实际中的应用.在聚乙烯(PE)分子链上引入极性基团,是改善其性能的有效途径. PE 经极性官能团化后,其表面粘结性、染色性、增容性等方面都得到改善.

马来酸酐(MAH)单体因带有可反应的双键和极性较强的羧酸酐基团,并且其在自由基的作用下难以自聚,因而成为 PE 接枝改性的重要单体.

PE-g-MAH 作为相容剂已有广泛的应用.而对于 PE-g-MAH 的合成^[1,2]和各种性能的研究也有不少报道^[3].但这些研究多限于在固体性质方面,溶液性质方面报道较少.

本文着重研究 PE-g-MAH 的溶液性质.发现其在极稀/稀溶液中的粘浓关系和粘温关系都比较特殊.与 Dondos^[4~8]等研究的极性聚合物及二元聚合物体系的溶液性质有相似之处.

1 实验部分

1.1 主要原料

低密度聚乙烯(LDPE),112A-1型,北京燕山化工总厂;马来酸酐(MAH),AR,上海试剂三厂;过氧化二苯甲酰(BPO),重结晶两次;二甲苯,CP,广州化学试剂厂;四氢萘,CP,天津化学试剂厂;二甲基乙酰胺(DMAc),CP,上海试剂三厂;四氯乙烷,CP,北京化学试剂公司.

1.2 主要仪器设备

Nicolet 205 红外光谱仪;高温乌氏粘度计(带细菌漏斗),上海;高温恒温设备,自制.

1.3 PE-g-MAH 的合成

合成方法见文献[9],用丙酮抽提 12h 以上,以除去未反应的 MAH,于 60℃ 真空干燥,保存于干燥器中.接枝率的测定及红外测试见文献[9].样品的接枝率 G 见下式:

$$\text{接枝率}(G) = \frac{\text{参加接枝反应的 MAH 质量}}{\text{样品质量}} \times 100\%$$

1.4 PE-g-MAH 溶液性质的测试

将不同接枝率的 PE-g-MAH 用混合溶剂(四氢萘:DMAC:四氯乙烷 = 65.8:19.2:15)溶解,在不同温度下配制成一系列不同浓度的聚合物溶液,用高温乌氏粘度计测其在该温度下流出时间,误差不超过 0.2 s,温度精确到 $\pm 0.05^\circ\text{C}$.以比浓粘度(η_{sp}/c)对浓度(C)作图.

2 结果与讨论

2.1 PE-g-MAH 溶液行为的探讨

2.1.1 PE-g-MAH 粘浓关系与母体 PE 的区别

PE 是非极性高聚物,其比浓粘度随浓度的增大而线性增大.而接枝上极性基团 MAH 后,其粘浓关系有较大的改变(如图 1),在实验的浓度范围内可以把 PE-g-MAH 的粘浓关系划分为两个区间,转折点为 C^{**} ,称为临界接触浓度^[8],即卷曲的分子线团开始受到邻近线团的作用力的浓度.与钱人元所说的“动态接触浓度 C_s ”^[10]及钱锦文所说的“临界缔合浓度 C_A ”^[11]相似,但物理意义不同, $C < C^{**}$,为极稀溶液区; $C > C^{**}$,为稀浓

度区.在各自浓度区域内,比浓粘度均呈直线关系,但极稀浓度区的直线斜率都比稀溶液区的要大得多.表明分子链在这两个区域的形态以及相互作用都有所不同.从图上也可以看出,即使在接枝率很低的情况下,极稀溶液区的这种突变也很明显.而在稀溶液区,接枝率越低,其比浓粘度越接近母体 PE.

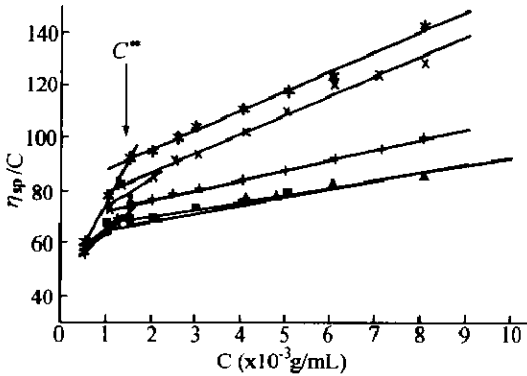


Fig.1 Variation of reduced viscosity as a function of concentration of PE and PE-g-MAH with different grafted rate at 100°C
PE: ■; PE-g-MAH G(mmol/100g PE): ▲ 17, + 32, × 55, * 71

在极稀浓度下,分子链以单链形式存在,彼此相距较远,没有受到分子间力的作用.由于分子链上带有极性基团,分子链在极性较小的溶剂中形成卷曲的线团.因此,与稀溶液区相比,其比浓粘度有突然下降的趋势.随着接枝率的增大,直线的斜率增大,突变越明显.

在稀溶液区,分子线团仍可以保持其个体性.虽然受到线团间作用力的影响,但并没有形成相互交叠的网状结构.随着浓度的增大,线团相互挤压,体积有所减小,逐渐布满整个溶液.当浓度增加到一定的程度(C*),即通常所说的临界交叠浓度时,线团的挤压到达极限,其个体性消失,线团开始重叠,形成分子间交联的大网架结构.溶液进入亚浓溶液区,在这里不作讨论.

2.2.2 不同浓度区接枝率对 PE-g-MAH 比浓粘度的影响 如图 2,在极稀浓度区内(C < 2.0 × 10³ g/mL),随浓度的增加,粘度随接枝率的增大而增大,但不太明显.因为在此浓度区内,分子链以单分子链分子内聚集形式存在,极性基团的体积较小,虽然接枝率增大,但体积变化不大,而且溶液极稀,线团间的空间足够大,接枝率的增大不会影响分子链的运动.

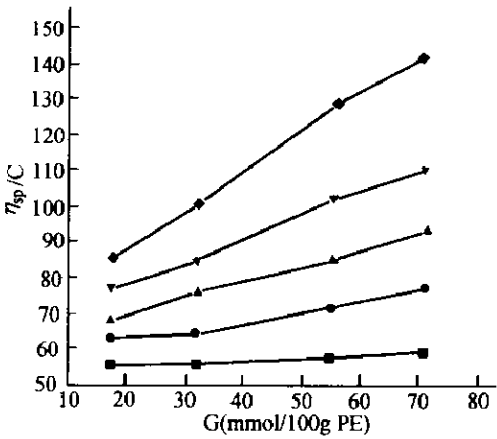


Fig.2 Variation of reduced viscosity as a function of grafted rate G of PE-g-MAH in different concentration at 100°C
C × 10³ (g/mL): ■ 0.5; ● 1.0; ▲ 2.0; ▼ 4.0; ◆ 8.0

在稀溶液区,浓度越大,粘度随接枝率的变化越明显.在这个浓度区间,随着浓度的增大,分子线团相互靠近.线团不但受到自身极性基团的吸引力,还受到邻近线团挤压和排斥的作用力.浓度越大,这些作用力越强.接枝率对粘度的影响越大,导致比浓粘度明显增加.

2.2.3 PE-g-MAH 的粘温关系 如图 3 所示,与一般高聚物不同,PE-g-MAH 呈现反常的粘温行为,即粘度随温度的上升而增大,与离子聚合物相似^[12]. PE-g-MAH 由于分子链上带有极性基团,虽然相互作用没有离聚体的离子这样强,但也有相似之处.温度升高,分子链段运动剧烈,卷缩的线团趋于松散,带极性基团的分子链倾向于形成一种类似物理交联的聚集状态,使粘度增加.相反,温度降低,使粘度降低.

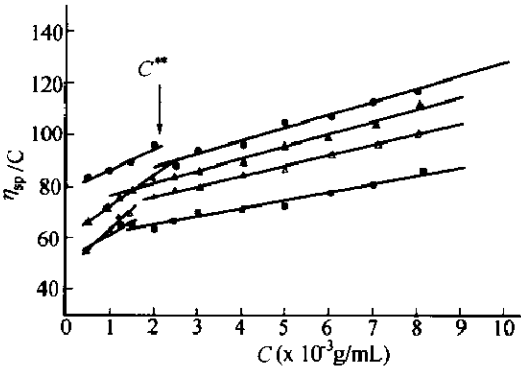


Fig.3 Variation of reduced viscosity as a function of concentration of PE-g-MAH (G = 32) in different temperature
T: ■ 120°C; ▲ 110°C; ▾ 100°C; ● 90°C

此外,随着温度的上升,PE-g-MAH 临界接触浓度(C^*)向低浓度方向偏移.我们认为,随温度的上升,溶剂变良,溶剂化作用增强,使卷曲的

分子链有所伸展.分子链在溶液中运动迁移时的有效质量和体积(即流体力学体积)增大,从而达到临界接触浓度的浓度减小.

Table 1 The Huggons constant k_H on extremely dilute and dilute solution of PE-g-MAH and PE

G(mmol/100g PE)	PE-g-MAH								PE
	Extremely dilute solution				Dilute solution				0
	17	32	55	71	17	32	55	71	
k_H	11.7	7.2	8.7	14.4	0.42	0.72	1.1	0.79	0.53

$T = 100^\circ\text{C}$

2.2.4 k_H 的浓度依赖性 在不同的浓度区间, Huggins 方程 $\eta_{sp}/C = [\eta] + k_H[\eta]^2 C$ 中的参数 k_H 有不同的值,柔性大分子在良溶剂中的 k_H 是 0.33,现在看来这在稀溶液浓度区间是对的.在极稀浓度区 k_H 增大很快^[8].本研究所得 k_H 列于表

1,在稀浓度区($C > C^*$) k_H 大都小于 1,而在极稀浓度区($C < C^*$) k_H 均大于 1,有些可达 14.在某种意义上讲, k_H 反映大分子线团卷曲程度,在极稀浓度区,大分子线团靠其分子内基团的相互作用,使线团卷曲厉害.

REFERENCES

- 1 Li Sanxi(李三喜), Ge Tiejun(葛铁军), Bai Zengjiang(白增江), Xu Hongyan(徐鸿雁). China Synthetic Resin and Plastics (合成树脂及塑料), 1996, (13): 16~19
- 2 Li Xiao(李晓), Yuan Huigen(袁惠根), Tang Shunying(唐舜英), Zhou Qiyun(周其云), Pan Renyun(潘仁云). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料), 1996, (13): 6~10
- 3 Wang Yilong(王益龙), Huang Baotong(黄葆同). China Synthetic Resin and Plastics (合成树脂及塑料), 1995, (12): 42~45
- 4 Dondos A, Skondras P, Pierri E. Makromol Chem, 1983, (184): 2153~2158
- 5 Pierri E, Dondos A. Eur Polym J, 1987, 23(5): 347~351
- 6 Dondos A, Pierri E, Skartsis L, Economou C. Makromol Chem, 1988, (189): 1685~1692
- 7 Dondos A, Tsitsilianis C, Staikos G. Polymer, 1989, (30): 1690~1694
- 8 Dondos A, Tsitsilianis C, Polym Inter, 1992, (28): 151~156
- 9 Zhou Jianhua(周健华), Xi Shiping(席世平), Liu Zhenxing(刘振兴). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 1997, (2): 265~271
- 10 Qian Renyuan(钱人元), Cao Ti(曹锴), Chen Shangxian(陈尚贤), Bai Fenglian(白凤莲). Science in China(中国科学), 1983, B(12): 1080~1087
- 11 Qian Jinwen(钱锦文), Li Jin(李劲), Yang Yunsong(杨云松). In: '97 National Conference on Molecular Characterization of Polymers (97' 全国高聚物分子表征讨论会预印集), Wuhan(武汉). 1997. 79~80
- 12 Lundberg R D, Makowski H S. J Polym Sci: Polym Phys Ed, 1980, 18: 1821~1836

A STUDY ON EXTREMELY DILUTE/DILUTE SOLUTION OF POLYETHYLENE GRAFTED MALEIC ANHYDRIDE

CHEN Zhujun, LIU Zhenxing, XI Shiping, GAO De, HUANG Yuee

(*Chemistry and Chemical Engineering College, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Abstract The solution property of polyethylene grafted maleic anhydride in extremely dilute and dilute solutions is studied by the method of viscosity at high temperatures. A very sharp crossover is observed in the variation of the reduced viscosity. η_{sp}/C as a function of the concentration for polyethylene grafted maleic anhydride. This crossover is correlated with the critical concentration of the polymer C^{**} in which the macromolecular coils start their contacts. For extremely dilute solutions ($C < C^{**}$), η_{sp}/C changes linearly with concentration in a greater slope than that for dilute solutions ($C > C^{**}$). This shows the different morphologies and interactions of macromolecular coils in the two regions. The reduced viscosity also increases when the grafted rate and the temperature increase, but C^{**} inclines to lower concentration with the increase of temperature.

Key words Polyethylene grafted maleic anhydride (PE-g-MAH), Reduced viscosity, Critical concentration, Extremely dilute solution