

文章编号: 0529-6579 (2000) 03-0059-05

聚乙烯接枝马来酸锌离聚体溶液性质的研究^{*}

刘振兴, 陈竹筠, 席世平, 高德, 黄月娥

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 探索了溶解 PE-g-MAZn 离聚体的溶剂体系, 并研究其溶液粘度行为. 发现该离聚体的粘浓关系与极性聚合物 PE-g-MAH 相似, 即比浓粘度 η_{sp}/c 随浓度的增大分为极稀溶液区和稀溶液区 2 个区间. 2 个区间内的粘浓关系都呈线性, 但斜率不同, 其交会点对应的浓度约为 2.0 g/L. 该离聚体的粘温关系随温度的上升出现起伏.

关键词: 离聚体; PE-g-MAZn; 溶液性质

中图分类号: O631 **文献标识码:** A

近年来国内外对离聚体的研究发展迅速, 但多数集中在离聚体的共混性能及离聚体的微观结构等方面, 有关离聚体溶液性质方面的研究相对较少, 而且主要集中于无规聚合物主链的丙烯酸盐及磺酸盐类离聚物^[1,2], 品种有限. 离聚体溶液性质发展较慢的主要原因是难以找到适当的溶剂, 尤其是对于结晶性聚合物主链的离聚物, 所需的溶解温度较高.

本文研究一种新型离聚物——聚乙烯接枝马来酸锌 (PE-g-MAZn) 的溶液性质. 由于一个马来酸酐含有 2 个相邻的羧酸根, 其离子化的构型比单羧基的构型更复杂, 离子化时可能产生分子内、分子间多种离子聚集构型. 实验表明, 该离聚体在 PA/PP^[3]、PC/PS^[4] 共混体系中都有增容作用. 本文选用混合溶剂体系 φ (四氢萘)/ φ (二甲基乙酰胺)/ φ (四氯乙烷)=65.8/19.2/15, 以溶解该离聚体, 测试其溶液行为. 发现其粘浓、粘温关系都与无规主链的磺酸盐型离聚体有所不同.

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器设备

低密度聚乙烯 (LDPE), 112A-1 型号 ($M_n = 9.2 \times 10^4$), 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; 乙酸锌, AR, 广州化工试剂厂; 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.

红外光谱仪, Nicolet 205, 美国; 高温乌氏粘度计 (带细菌漏斗), 上海; 高温恒温装

^{*} 基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (960008)

收稿日期: 1999-07-09; 作者简介: 刘振兴 (1943~), 男, 副教授.

置, 自制.

1.2 实验方法

1.2.1 离聚体的合成 PE-g-MAZn 的合成见文献 [5].

1.2.2 离聚物溶液性质的测试

溶解性能: 取少量的 PE-g-MAZn 试样 (约 0.02 g), 置于一定配比的混合溶剂中, 油浴加热. 测定其溶解时间、温度及降温时的析出温度.

粘度测定: 将不同接枝率的离聚物用混合溶剂 (φ (四氢萘)/ φ (二甲基乙酰胺)/ φ (四氯乙烷)=65.8/19.2/15) 溶解, 配制成一系列不同浓度的离聚体溶液, 用高温乌氏粘度计测其在不同温度下的流出时间, 误差不超过 0.2 s, 温度精确到 ± 0.05 °C. 记录数据, 以比浓粘度 (η_{sp}/c) 对浓度 (c) 作图.

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选定及溶解性能测试

2.1.1 2 种混合溶剂体系的溶解性能比较 由于 PE 是非极性聚合物, 非极性溶剂十氢萘和四氢萘都是它的良溶剂. 根据高聚物溶剂的选择原则, 即极性相似原则, 溶剂化原则和内聚能密度相近原则, 确定要溶解具有极性基团的离聚体 PE-g-MAZn 必须加入一定量的极性溶剂. 因此考虑加入 DMAc 及四氯乙烷, 在 120 °C 下溶解. PE-g-MAH, PE-g-MAZn 在十氢萘/DMAc/四氯乙烷 (φ 为 65.4/19.2/15.4) 中分别加热 20 min 和 4.5 h 后溶解; 在四氢萘/DMAc/四氯乙烷 (φ 为 65.8/19.2/15) 分别加热 10 min 和 2.5 h 后溶解. 可知, 四氢萘体系比十氢萘体系有更强的溶解能力以及更快的溶解速度.

2.1.2 最佳溶解温度及粘度测定温度的选择 由于 PE-g-MAZn 其主要组分是 PE, 而 PE 是结晶高聚物, 要使其溶解, 温度需控制在其熔点之上. 要破坏该离聚体中离子聚集微区的相对有序结构, 必须采用较高的温度. 但另一方面, 温度的上限要视溶剂组分的沸点而定. 由此选定的最佳溶解温度为 120 °C.

而粘温关系的测定同时受聚合物析出温度及溶剂组分沸点的影响. 根据测定, PE-g-MAZn 在十氢萘混合溶剂体系的析出温度为 84 °C, 在四氢萘体系中为 70 °C. 因此选定 90 ~ 120 °C 为粘温关系的测定范围.

2.2 PE-g-MAZn 离聚体溶液行为的探讨

2.2.1 离聚体与 PE 和 PE-g-MAH 粘浓关系的比较 从图 1 上可以明显地看出, 离聚体 PE-g-MAZn 的粘浓关系与极性聚合物 PE-g-MAH 相似, 而非极性母体 PE 不同. 随着接枝率的增大, PE-g-MAH 和 PE-g-MAZn 与其母体 PE 的 η_{sp}/c 偏离越大. 接枝率高, 即分子链上的极性基团浓度大, 基团间的相互作用也较大, 因此对母体 PE 的影响也大. 接枝率较小, 这种作用就不明显了. 另一方面, 从图 1 也可以看出, 无论接枝率高低, PE-g-MAH 和 PE-g-MAZn 的粘浓曲线都在 $c=2.0$ g/L 处出现粘度突然下降的趋势, 而 PE 为线性关系. 从这里把 PE-g-MAH 和 PE-g-MAZn 粘浓关系划分成 2 个区间^[6-8]: $c < c^{**}$ 为极稀溶液区; $c > c^{**}$ 为稀溶液区 (c^{**} 为临界接触浓度, 又可称为“动态接触浓度”或“临界缔合浓度”). 表明离聚体分子链具有与 PE 完全不同的形态.

在极稀浓度范围内, 离聚物的粘度低于母体 PE 的粘度. 这是因为浓度极稀时, 分子链以单链形式存在, 链上的极性基团形成分子内聚集, 分子链高度卷曲, 而分子链团间相

距较远, 线团间的作用可以忽略, 故 η_{sp}/c 低于母体 PE. 并且, 较高接枝率的 PE-g-MAZn 的 η_{sp}/c 大于 PE-g-MAH 的 η_{sp}/c , 而接枝率较低的, PE-g-MAH 的 η_{sp}/c 大于 PE-g-MAZn. 可认为这是由于在极稀浓度范围内, 低接枝率的锌盐离聚体其多重离子对中的离子-离子相互作用较强, 结合紧密, 其线团体积比以偶极作用聚集的 PE-g-MAH 线团小. 因此, η_{sp}/c 略小于 PE-g-MAH. 随接枝率的增大, 多重离子对中的离子对数目有所增加, 分子间的相互作用增大, 流体力学体积大于 PE-g-MAH. 因此 η_{sp}/c 超过了 PE-g-MAH.

在稀溶液区中, PE-g-MAH、PE-g-MAZn 的分子形态跟极稀溶液有所不同. 虽然分子链仍保持其个体独立性, 但随浓度的增加, 线团间的相互作用力增大, 线团逐渐布满整个溶液, 但并没有相互贯穿交叠. 接枝率高的接枝物, 线团间的作用力明显, 其 η_{sp}/c 也大于 PE; 对于低接枝率的, 由于极性基团较少, 虽然也有明显的离子聚集态, 但对 PE 的影响不大. 并且, 无论接枝率的高低, 约在 $c > 2.0 \text{ g/L}$ 后, 都表现为 PE-g-MAH 的粘度比 PE-g-MAZn 大. 因为浓度较高, 线团相互靠近, PE-g-MAZn 中离子基团聚集的作用比离子体积的增大表现得更明显, 并且离子基团的聚集作用远大于极性基团, 所以, PE-g-MAZn 的粘度较低.

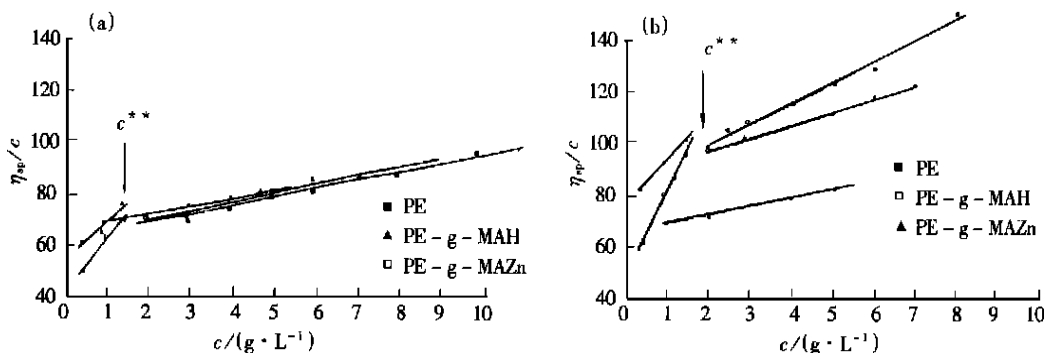


图1 PE、PE-g-MAH 和 PE-g-MAZn 的粘浓关系曲线

Fig. 1 Variation of reduced viscosity as a function of concentration of PE, PE-g-MAH, PE-g-MAZn at 100 °C

$\theta = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (a) $G = 17 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$; (b) $G = 71 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$

2.2.2 接枝率对 PE-g-MAZn 的粘浓关系的影响 如图 2, 无论在极稀浓度区或稀溶液区, 粘度随接枝率 (G , 每 100 g PE 接枝 PE-g-MAZn 的 mmol 数) 的增大而增大. 在极稀溶液区, PE-g-MAZn 以一个个单分子链小球存在, 虽然接枝率越大, 线团内的极性基团聚集越紧密, 但离子基团的体积较大, 离子基团越多, 离子的浓度增大, 小球的流体力学体积增大, 导致粘度增大. 在稀溶液区, 分子线团受到其它线团的排斥力和自身分子内离子聚集的吸引力. 接枝率越大, 线团的体积增大, 而邻近线团的排斥力也越大, 因此粘度上升.

2.2.3 PE-g-MAZn 的粘温关系 比较 PE-g-MAZn ($G=55$) 的粘温关系曲线 (如图 3), 可以发现反常现象, 即从 90~100 °C 呈上升趋势, 100~110 °C 下降, 到 110 °C 以上又呈上升趋势. 这种趋势在低浓度范围表现得非常明显.

究其原因, 认为温度的影响有两方面, ①是温度升高使溶剂变良, ②使分子链的运动更为激烈. 因为 PE-g-MAZn 含有离子基团, 其极性相对 PE-g-MAH 较大. 在低温时 (90 °C), 分子链处于较为卷曲的状态, 温度较低使链段运动困难, 链上的离子基团只有少量

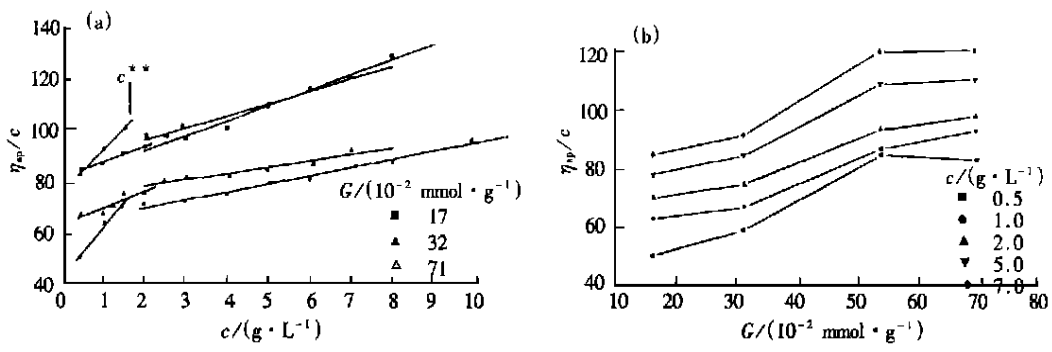


图 2 (a) 不同接枝率的 PE-g-MAZn 的粘浓关系曲线
(b) 不同浓度下 PE-g-MAZn 的粘度—接枝率关系曲线 ($\theta=100^\circ C$)

Fig. 2 Variation of reduced viscosity as a function of concentration of PE-g-MAZn with different G (a) G in different concentration (b) at $100^\circ C$

聚集, 因此 η_{sp}/c 较小. 当温度升高 ($100^\circ C$), 溶剂变良, 溶剂化作用使分子链段可以较好地伸展, 给离子基团以进一步聚集的空间, 但聚集还未形成, 分子链的伸展占优势, 表现为 η_{sp}/c 增加. 温度继续上升, 分子链内的离子基团进一步聚集, 在线团中形成一种类似于物理交联的网状结构, η_{sp}/c 降低. 温度上升至 $120^\circ C$, 溶剂化作用和分子链的运动更为剧烈, 分子内聚集在一定程度上受到破坏, 分子链更加柔顺伸展, 离子基团的聚集力不足以束缚分子链段的运动, η_{sp}/c 增加. 而且, 浓度较大时溶液存在着分子间聚集, 可以形成体积较大的离子簇结构, 使 η_{sp}/c 增加得更为显著, 从图上表现为高温时溶液粘度变化较快.

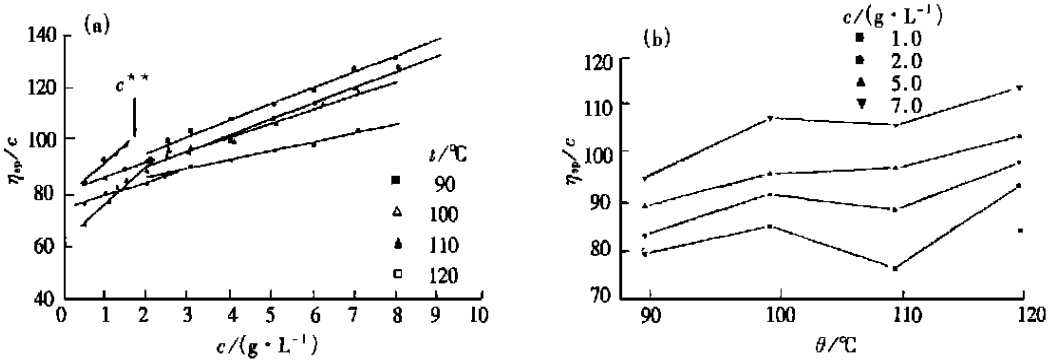


图 3 (a) 不同温度下的 PE-g-MAZn ($G=32$) 的粘浓关系曲线
(b) 不同浓度下 PE-g-MAZn ($G=55$) 的粘温曲线

Fig. 3 Variation of reduced viscosity as a function of concentration of PE-g-MAZn ($G=32$) at different temperatures(a) and the relationship between reduced viscosity and the temperature of PE-g-MAZn($G=55$) at different concentrations(b)

参考文献:

- [1] TANT M R, WILKES G L. Sulfonated polyisobutylene telechelic ionomers X III Viscosity behavior in nonpolar solvents and nonpolar-polar solvent mixtures[J]. J Appl Polym Sci, 1989, 37: 2873.
- [2] HARA M, LEE A H, WU J. Solution properties of ionomers I . Conterion effect[J]. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1987, 25: 1407.
- [3] 林春雷, 席世平, 刘振兴, 等. LDPE 接枝马来酸锌离聚物对 PP/PA6 共混体系相容性的影响[J]. 塑料工业, 1998, 26(1): 101.
- [4] 梁莉, 席世平, 刘振兴, 等. 聚乙烯接枝马来酸锌离聚体对 PC/PS 体系增容作用的研究[J]. 中国塑料, 1998, 12(2): 37.
- [5] 周健华, 席世平, 刘振兴. 聚乙烯接枝马来酸盐离聚体 FTIR 的研究[J]. 功能高分子学报, 1997(2): 265.
- [6] PIERRI E, DONDOS A. Viscometric determination of the two critical concentrations of polymers in solution[J]. Eur Polym J, 1987, 23(5): 347.
- [7] DONDOS A, TSIIISILIANIS C, STAIKOS G. Viscometric study of aggregation phenomena in polymer dilute solutions and determination of the critical concentration C^{**} [J]. Polymer, 1989, 30: 1690.
- [8] DONDOS A, TSIIISILIANIS C. Viscometric study of extremely dilute macromolecules solutions; Critical concentration C^{**} and the Huggins constant[J]. Polym Inter, 1992, 28: 151.

The Solution Behavior of Ionomers Based on Polyethylene Grafted Maleate (Zinc Salt)

LIU Zhen-xing^{}, CHEN Zhu-jun, XI Shi-ping, GAO De, HUANG Yue-e*

Abstract: The selection of mixed solvent systems for polyethylene grafted maleate (zinc salt) ionomers and the viscosity behaviors are investigated. The results indicate that the relationships between the reduced viscosity η_{sp}/c and the concentration are similar for PE-g-MAZn and its original polymer PE-g-MAH. The solution properties can be divided into two regions, i. e., extremely dilute and dilute regions. A sharp inflection was observed in the extremely dilute region. The critical contact concentration c^{**} , at which the macromolecular coils start to contact and is defined by the cross point of the regions, is about 2.0 g/L. The reduced viscosity changed in a wavy curve as temperature rises.

Keywords: ionomer; PE-g-MAZn; solution; properties

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China