第35卷 第1期
1996年 1月

中山大学学报(自然科学版)
ACTA SCIENTIARUM NATURALIUM
UNIVERSITATIS SUNYATSENI

Vol. 35 No. 1
Jan. 1996

LDPE-g-MALa 离聚物的合成及表征

席世平 彭 坚 陈 江
(中山大学化学系，广州 510275)

摘 要 合成了低密度聚乙烯接枝马来酸镧(LDPE-g-MALa)离聚物，并对该离聚物进行了确证．实验结果表明：在LDPE-g-MALa的IR谱上于1605 cm^{-1}处出现了羧酸盐的C=O伸缩振动峰，同时WAXD谱上新出现的$2\theta=16.70°$，$13.80°$两个强衍射峰，也证明确有离子微区的存在．DSC研究说明该接枝产物结晶度降低，结晶速率加快．TGA图则说明离子化可以提高聚合物的稳定性．

关键词 离聚物，LDPE-g-MALa
分类号 O631.2，O631.5

离聚物含有少量离子基团，离聚物与极性高聚物共混，借助离子——偶极相互作用，可以使体系的相容性明显地增加，同时离聚物还是一种很好的结晶成核剂，可以显著地改善共混的结晶高聚物的结晶性能，Eisenberg[1]等人对此做了系统的研究．

聚烯烃接枝马来酸酐是目前高分子合金中应用较多的一种增容剂，马来酸在侧链位置上比一元酸具有更大的链运动自由度，而镧离子是一种容易极化变形，络合能力很强的金属离子，聚烯烃接枝马来酸镧有可能成为一种很好的高聚物共混增容剂．

本文对这种离聚物的合成与表征进行了初步研究．对该离聚物在共混中的增容效果以及不同制备条件对离聚物的影响也曾做了一系列相应的报道[2~4]．

1 实验部分

1.1 原料 LDPE，上海石油化工总厂塑料厂产高压聚乙烯，1F-1.5B；过氧化二异丙苯(DCPO)，CP，用乙醇重结晶两次；其它试剂、国产AR级．

1.2 LDPE-g-MALa的制备 将原料真空干燥后，按一定比例将LDPE、马来酸酐MAH与引发剂DCPO、交联作用抑制剂DMF混合均匀后在上海轻机模具厂产XSS-300转矩流变仪上共混，温度170 C、转速32r/min，时间10 min．共混物用二甲苯回流溶解后，用丙酮沉淀、洗净，烘干，反复2～3次，以除去未反应的MAH，DCPO及DMF．然后将产物真空干燥后再溶于二甲苯，加入$LaCl_3$乙醇溶液，回流数小时，用丙酮沉淀、洗涤，干燥至恒重即得LDPE-g-MALa．

1.3 接枝率的测定 准确称取0.4～0.5 g经纯化的LDPE-g-MAH，用150 mL二甲苯

收稿日期：1993-09-16 席世平，女，58岁，副教授

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cn

加热溶解，再移入10.00 mL 0.1 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液，加热回流5～6 h，以酚酞为指示剂，用0.05 mol/L 氯化氢的异丙醇溶液滴定，得到接枝的马来酸酐含量.

1.4 仪器 红外光谱（IR）用美国Perkin-Elmer公司IR-683型红外光谱仪分析，以空气为参比，试样是熔融压成的薄膜. 热重分析（TGA）用美国Perkin-Elmer公司TG-2型热分析仪，空气气氛（40 mL/min），升温速率10 ℃/min. 宽角 X-射线衍射（WAXD）用日本理学公司XD-3A型分析，Cu-K_α辐射，Ni滤波，时间常数0.1×20 s，量程1 k. 差示扫描量热（DSC）用美国Perkin-Elmer公司DSC-2型热分析仪测定.

2 结果与讨论

2.1 离子化的确证 LDPE-g-MAH在1790 cm^{-1}，1867 cm^{-1}出现酸酐特有的羰基伸缩振动谱带(1710 cm^{-1}为酸酐部分水解出现的－COOH中的C=O伸缩振动峰)(图1-a). 而LDPE-g-MALa的红外光谱出现以上酸酐的特征吸收峰外，同时在1605 cm^{-1}又出现羧酸盐的C=O伸缩振动峰[5]，说明在LDPE上确有酸酐接枝及离子化.

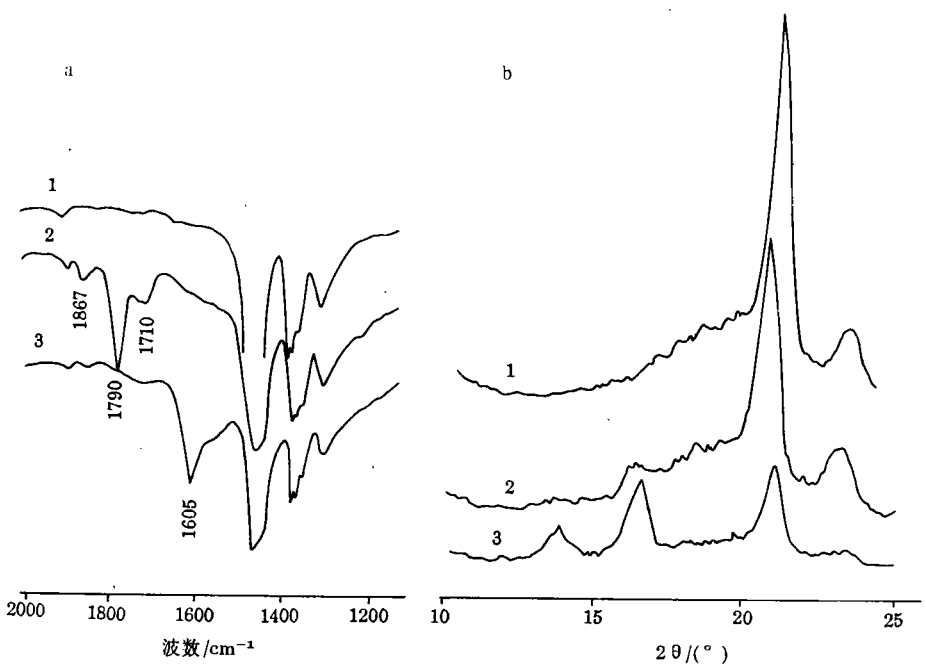

图1 LDPE及其接枝物的IR光谱（a）和WAXD谱（b）

Fig. 1 IR (a) and WAXD (b) spectra of LDPE and grafted LDPE polymer

1 LDPE; 2 LDPE-g-MAH; 3 LDPE-g-MALa

WAXD（图1-b）的结果表明，LDPE-g-MAH的结晶结构与LDPE基本一样，只是衍射强度有所下降，衍射峰稍有偏离；而LDPE-g-MALa的结晶衍射强度降低较多，同时在2θ=16.70°，13.80°出现新的衍射峰，表明有离子聚集微区存在. 由于离子微区存在，同时破坏了聚乙烯链结构的有序性，使结晶度降低，衍射强度下降.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cn

2.2　接枝率　从热重分析结果看（图 2）. LDPE-g-MALa 的残留物 La_2O_3 为 1.36%，对应于 MAH 为 1.24%，而 LDPE-g-MAH 的接枝率测定结果为 1.3%，考虑到接枝率测定的误差，可以认为离子化程度 100%.

2.3　离子化后对聚合物稳定性的影响　从 TGA 图上看，LDPE，LDPE-g-MAH，LDPE-g-MALa 都在约 220℃开始氧化降解，但 LDPE-g-MALa 的热裂解起始温度从 LDPE 的 330 ℃提高到 410 ℃，LDPE-g-MAH 热裂解前半部分与 LDPE 类似，后一部分与 LDPE-g-MALa 类似．可见离子化后提高了聚合物的稳定性．这是因为离聚物中存在金属离子键，而金属离子键具有较大的吸引力，它能把相邻的高分子“表观交联”起来的缘故．

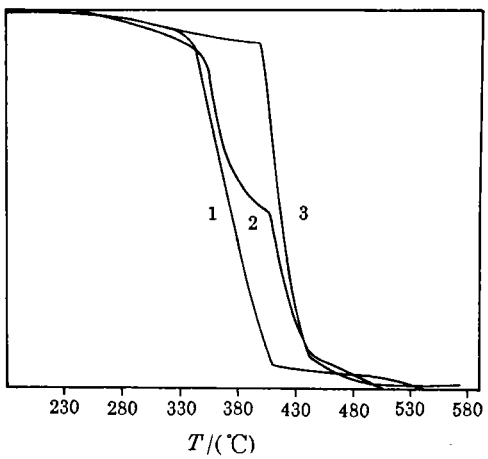

图 2　LDPE 及其接枝物的 TGA 谱

Fig. 2　TGA spectra of LDPE and grafted LDPE polymer

1 LDPE; 2 LDPE-g-MAH; 3 LDPE-g-MALa

2.4　离子化后对结晶性能的影响　表 1 列出了 DSC 法测定的各样品 100 ℃等温结晶数据．LDPE，LDPE-g-MAH，LDPE-g-MALa 结晶的 Avrami 指数（n）相同，表明生长结晶机理一致，但 LDPE-g-MAH，LDPE-g-MALa 的结晶速率为 LDPE 的两倍多，半结晶时间则为它的一半，说明功能化基团聚集区起诱导结晶作用，使晶核增加，结晶速率加快．

表 1　等温结晶 DSC 数据

Tab. 1　DSC diagram by constant temperature crystallization (100 ℃)

样　品	半结晶时间/s	n	结果速率/s^{-1}
LDPE	13.5	1.5	1.4×10^{-2}
LDPE-g-MAH	7.8	1.5	3.2×10^{-2}
LDPE-g-MALa	7.6	1.5	3.3×10^{-2}

参　考　文　献

1　Eisenberg A, Wollmann D. Phase behaviour in ionomers. Polym Prepr, 1989, 30 (1): 408

2　席世平，彭坚，陈江，等．离聚物对 PET/LDPE 共混物的结构与性能的研究．高分子材料科学与工程，1994，10 (5)：81

3　席世平，陈江，彭坚，等．离聚物对 PETP/LDPE 共混物的力学性能和相形态的影响．工程塑料应用，1995，23 (3)：36

4　陈江，席世平，刘振兴．LDPE-g-MALa 离聚物的研究．功能高分子学报，1995，18 (3)：348

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cn

5 〔美〕RM 西尔弗斯坦著．有机化学光谱鉴定（第二版）．北京：科学出版社，1988

Synthesis and Characterization of LDPE-g-MALa Ionomer

*Xi Shiping** *Pen Jian* *Chen Jiang*

Abstract The LDPE-g-MALa is synthesized by molten process and investigated by IR, DSC, WAXD. The IR spectrum of LDPE-g-MALa shows that the absorption of the C=O in COO^- groups shifts from 1790 cm^{-1} to 1605 cm^{-1}. The rate of crystallization of the ionomer is more rapid than that of LDPE, but the degree of crystallization of the ionomer is decreased. The WAXD spectra show the existence of ionic microzone. Meanwhile, the stability of polymer is promoted by ionization.

Keywords ionomer, LDPE-g-MALa

* Chemistry Department, Zhongshan University, Guangzhou 510275

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cn