

聚烯烃的化学接枝改性

余 坚, 何嘉松*

(中国科学院化学研究所, 分子科学中心, 工程塑料国家重点实验室, 北京, 100080)

摘要:综述了化学接枝改性聚烯烃的三种方法,即溶液法、熔融法及固相法,并讨论了接枝单体的选择、接枝机理和接枝物的性能表征。

关键词:聚烯烃; 化学接枝; 改性

前言

聚烯烃作为通用塑料,以产量大、应用面广以及物美价廉而著称。它广泛应用于日用品、包装、汽车、建筑以及家用电器等行业。但聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等聚烯烃具有的非极性和结晶性,使它们和其它材料如极性聚合物、无机填料及金属的相容性差,复合使用时需加入相容剂来降低界面张力,增加界面粘结,同时它们的染色性、粘接性、抗静电性、亲水性也很差,这些缺点制约了聚烯烃的进一步推广应用。对聚烯烃接枝极性单体使其极性化,利用极性基团的极性和反应性,改善其性能上的不足,同时又增加新的性质,是扩大高分子材料用途的一种简单而又行之有效的方法^[1,2]。

溶液法和熔融法是最常用的接枝方法,而固相法是 90 年代以后逐渐受重视的一种接枝方法。本文着重就熔融法、溶液法、固相法进行综述。这三种方法的一些特点见下表。

表 1 三种化学接枝方法的特点

	熔融法	溶液法	固相法
特点(宏观)	宏观均相,微观非均相,整体改性	均相,整体改性	非均相,局部改性
反应温度	高于聚烯烃熔点	低于溶剂沸点	低于聚烯烃熔点
副反应	严重	较少	较少
溶剂用量	无	多	少量
反应时间	短(~10 min)	长(>1 hr)	较长(~1 hr)
被接枝聚合物	PP、PE 等	PP、PE 等	PP 为主
接枝单体	酸性或碱性单体	酸性单体	马来酸酐(MAH) 为主
后处理脱单体	难	较难	易
生产方式	可连续化生产	间歇式	间歇式

1 接枝单体的选择

被接枝的聚烯烃多为 PP、高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE) 及乙丙橡胶(EPR), 进行接枝的极性单体可分为酸性官能团单体和碱性官能团单体。

酸性官能团单体为羧酸及酐,如甲基丙烯酸(MAA)^[3,4]、丙烯酸(AA) 或其盐^[5~11]和马来酸酐

作者简介:余坚 男,1972 年生。1989 年考入浙江大学化工系高分子化工专业。1993~1996 年就读于浙江大学高分子系聚合反应工程国家重点实验室,获工学硕士学位。1996~1999 年,在中科院化学所工程塑料国家重点实验室攻读博士学位;

* 通讯联系。

(MAH)等,其中以MAH使用最多,这是因为MAH单体在接枝条件下不会形成长的接枝链(在有些条件下,MAH只能以单环的形式接到主链上,但本文仍采用接枝的说法),其一避免了长的接枝链而使聚烯烃的整体性能下降;其二避免了接枝物的极性过大,在作为聚烯烃与极性材料相容剂时,与聚烯烃相的粘结能力下降;其三防止了由于单体的均聚而降低接枝效率。近年来,不少研究者采用马来酸酯类^[12~19]来代替毒性大、易挥发的MAH作为接枝单体。使用酯类单体还因为单体极性相对要小,与非极性的聚烯烃有更好的相容性^[13],有利于提高接枝率。

碱性官能团单体有甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)^[20~27]、(甲基)丙烯酸二甲胺基酯^[20,28~31]及噁唑啉^[20,32]等一些单体。碱性单体除GMA外,研究较少。

熔融接枝法中,聚烯烃易发生交联或降解等副反应,有时严重影响接枝物的使用。为了减轻副反应,在主单体主要为MAH和GMA的情况下,常加入第二单体。选择的第二单体为电子给体,如苯乙烯^[22,23,27,33~38]、丙烯酰胺^[38,39]、丙烯酸酯类^[38]和马来酸酯类^[38,40]。它们同时也可提高主单体的接枝效率。

2 接枝方法

2.1 溶液法

溶液接枝法起于60年代初,使用甲苯^[41,42]、二甲苯^[5,6,18,43,45,49~53,55]、氯苯^[54]等作为反应介质在液相中进行。溶液法中,聚烯烃、单体、引发剂全部溶解于反应介质中,体系为均相,介质的极性和对单体的链转移常数对接枝反应的影响很大。

Priola等^[53]研究了三种二甲苯异构体体系中LDPE接枝MAH单体的反应。他们发现无聚合物时,在引发剂的存在下,MAH能和含有苄氢的二甲苯溶剂反应。在LDPE的存在下,消耗的MAH一部分接枝在LDPE上,而更多的是与溶剂反应;溶剂与单体反应性越大,得到MAH的接枝率越高。以二甲苯为介质的体系,其接枝率均高于无苄氢的溶剂如异丁苯及邻二氯苯为介质的体系,后者消耗的MAH全部接枝于PE上。然而Devito等^[18]在对EPR/马来酸二丁基酯(DBM)/过氧化二苯甲酰(BPO)体系的研究中,认为形成的溶剂自由基阻碍了接枝反应,使氯苯体系的接枝率高于二甲苯体系。Sathe等^[41]则认为PP/MAH/BPO体系中,以极性小的二氯苯为溶剂,其接枝率高于二甲苯体系。

Ruggeri^[16]发现全同聚丙烯(IPP)/马来酸二乙基酯(DEM)/DCP/二甲苯体系中,接枝产物用正庚烷萃取后,不溶物部分未发现与接枝单体有关的特征峰。说明即使反应体系为均相,由于立构位阻及低的反应温度,接枝反应还是倾向于发生在低规整性链段。

2.2 熔融法

熔融接枝法是研究者使用最多的化学接枝方法。反应在螺杆挤出机^[9,14,22,27,38,56~60]或密炼机中进行。

极性的接枝单体特别是MAH在非极性的聚烯烃中的溶解度有限,受此影响,熔融法实质上并非均相的接枝方法。大多数反应体系存在有两相,即溶有单体的聚合物相和单体相,而引发剂在两相的单体中分配存在^[58],与单体接触的聚合物才有可能发生接枝反应。单体在聚烯烃中的溶解度、引发剂在两相中的分配,取决于单体、引发剂的种类、用量及反应温度等因素。同时单体在聚合物中的扩散被认为是控制反应速率的步骤^[57,71],在高引发剂和高单体浓度时尤其如此。

对于反应设备,由于密炼机转子或挤出机螺杆剪切引起的聚烯烃与反应单体之间相界面的更新,使混合方式与混合强度直接影响到接枝反应和其它副反应。在一定范围内,转子和螺杆转速的

提高有利于提高接枝率。在同等条件下,锥型双螺杆挤出机的接枝率比单螺杆挤出机和密炼机高^[25]。将单体、引发剂、聚合物进行混合后投料,也能提高接枝率^[72]。Ganzeveld 等^[57]使用反向旋转双螺杆挤出机研究了 HDPE/MAH 的熔融接枝情况,从挤出机参数角度较系统地考察了反应过程,提出了生产量、口模阻力、螺杆速率和壁温等 4 个主要变量,而最终影响到混合和停留时间这一对矛盾。Hu 等^[22]用同向旋转双螺杆挤出机研究 PP/GMA 体系,则是通过停留时间分布来关连加工工艺参数(转速、加料速度、单位生产量)与接枝率之间关系。

2.3 固相法

固相接枝法为非均相化学接枝方法。最早的关于固相法的研究论文为 Lee 等^[73]于 1990 年所发表。与传统的溶液法和熔融法相比,固相法具有反应温度低、反应装置的通用性大、后处理简单等优点。研究的单体有(甲基)丙烯酸^[3,7,36]及酯^[74],以 MAH 为主^[3,73,75~80]。近年来国内对采用固相法进行化学接枝的研究也逐渐增多^[3,75,77,78,81]。

固相法以接枝 PP 为主,聚合物要求采用粉状料,粒径越小,越有利于提高接枝率^[7]。接枝在聚合物熔点之下进行。在反应过程中,聚合物保持良好的流动性。不同于熔融接枝法和溶液接枝法,固相接枝法是一种局部改性的方法,接枝反应一般发生在聚烯烃的结晶缺陷、结晶面以及无定形区域^[7,78,82],因此接枝反应所用的 PP 等规度越高,同样条件下得到的接枝率越低^[7],而且接枝度的大小对聚烯烃的结晶度影响不大^[7,82]。固相法制备的接枝物作为 PP/CaCO₃ 体系的相容剂时,在提高拉伸强度和冲击强度方面,与熔融法制备的接枝物相比,有相同的效果,甚至某些条件下效果更好^[76,83]。

在使用固相法时可加入少于聚合物含量 20(wt)% 的溶剂作为界面剂,一来对聚烯烃进行溶胀利于接枝反应的进行,二来溶剂的存在有利于反应散热,使体系温度稳定。界面剂多采用苯^[80]、甲苯^[3,73,76,78,79,81]及二甲苯^[7,75]等。对于能溶解 PP 的四氢萘,由于能在颗粒表面形成一溶剂层,反而阻碍了反应,使接枝率下降^[79]。Rengarajan 等^[80]还选用多官能团的(异)氰脲酸三烯丙酯(TAIC)为催化剂,用来增加并且稳定自由基,降低接枝反应活化能。引发剂浓度越高,催化剂作用越大^[75]。

2.4 其它接枝方法

除上述几种方法外,还有辐射接枝法^[84]、高温热接枝法^[85]、悬浮接枝法^[86,87]以及流化态接枝法^[88]等其它方法。

3 接枝机理

文献关于接枝反应与副反应的历程缺乏统一的看法,不同的研究者对不同的体系提出的机理在接枝点、涉及的中间体及最终产物的结构上都有差别。

总的来说,反应历程首先是引发剂分解产生自由基,自由基对聚烯烃链脱氢产生聚烯烃自由基。偶氮型引发剂^[16,28~31,42]脱氢能力低于有机过氧化物型引发剂。在不存在反应单体时,甲基与亚甲基脱氢后,倾向于交联,次甲基脱氢后,由于立构位阻而倾向于裂解。因此在过氧化物引发剂的存在下,聚烯烃的接枝反应往往伴随着副反应的发生,且与聚合物种类有关。PP 容易降解,PE 容易交联,乙丙共聚物则是两种副反应均有,而且程度随引发剂的增多而提高^[15,16]。适量的单体的加入,能使副反应减轻^[15,19,65,66,70,72],但单体量少时,却是加剧副反应^[21,48,62,65,70]。多种竞争反应的存在,何者为主,取决于反应条件,如反应温度、引发剂种类及浓度、单体种类及浓度等。

由于熔融法的反应温度高,副反应的发生程度更大。常加入一些助剂,大致可分为三类:(1)

Gaylord 等^[48,61~63,66]针对 MAH 体系提出的含氮、硫、磷的电子给体型助剂,其作用认为是阻碍接枝过程产生的高活性激基缔合物(excimer),从而降低了副反应发生的程度,但是在减轻副反应的同时亦使接枝率下降;(2) Hu 等^[21~23,27,33]提出的苯乙烯(St),同时可作为第二单体,其作用认为是 St 以较大的速率先与聚烯烃自由基反应形成较稳定的苯乙烯自由基,然后再与主单体反应,而且接枝率比不含 St 体系的高;(3) 在一些专利^[67~69]中还通过加入不饱和的聚烯烃来减轻副反应,同时还能提高接枝率^[69]。

Heinen 等^[91]在 170℃ 分别采用溶液法(N₂ 气氛) 和熔融法(空气氛) 制备 PE、IPP、EPR 接枝¹³C 标记的 MAH 的产物,并用¹³C NMR 技术进行了表征,认为接枝点与接枝结构及聚烯烃组成有关,而与聚合方法无关。HDPE 和 LDPE 产物中,饱和丁二酸酐与短的齐聚物链的接枝结构同时存在,而对于高叔氢含量的聚合物,如交替 EPR 及 IPP,单体主要以单个丁二酸酐环的形式接于聚合物链上,而对于高丙烯含量的体系,如 IPP 及乙烯:丙烯(1:3) 的共聚物,会产生裂解反应,产生通过完全取代的双键与链端相连接的环酐结构。Cimmino 等^[92]对聚烯烃进行了溶液法接枝,体系为 PO/二甲苯/BPO/MAH/N₂,发现得到的接枝率大小按以下次序:LDPE > EPR(C₂ = 60%) >> APP > IPP, Ruggeri 等^[16]也得到类似结论。Greco 等^[19]认为 C₂ 含量越高的 EPR,其接枝率越高。这些都说明接枝位置与下列因素有关:(1) 碳氢脱除的容易程度,为次甲基氢高于亚甲基氢高于甲基氢;(2) 碳氢的数量;(3) 自由基的反应性,由于立构位阻,次甲基自由基反应性低于亚甲基自由基。综合考虑以上结果,亚甲基含量高的聚烯烃其接枝更容易,接枝率更高。

不论溶液法^[42]还是固相法^[81],都有研究发现氧气对接枝反应有阻聚作用,所以一般这两种方法都是在氮气的保护下进行。

4 接枝物的表征和性能

4.1 接枝的确定

在接枝物纯化之后进行表征。红外图谱是最常见的用来表征单体接枝是否成功的方法,大多数接枝单体含有羰基,则接枝物应比未接枝聚合物在(1700~1900) cm⁻¹波数间多了羰基的伸缩振动特征峰。在用滴定^[5,49,58]或 NMR^[20,30,31]等其它方法得到标准曲线的前提下,红外图谱还可用来定量接枝率。对酯类单体,选用 1738 cm⁻¹^[8,18,21~23,27,29,31]、酞酸酐单体选用 1780 cm⁻¹^[44,58,64,70,72,97],酸单体则选用 1710 cm⁻¹^[5]处的谱带强度来定量,而选取聚烯烃 720 cm⁻¹^[5,22,38,49,58,64,70]波数处的 -CH₂- 面内摇摆特征峰作为内标峰来校正样品厚度的影响,文献还提到 PE 可用 2030 cm⁻¹^[97]、1368 cm⁻¹^[29,31], PP 可用 840 cm⁻¹^[10,44,72]、1100 cm⁻¹^[89,98]、1370 cm⁻¹^[27]及 2722 cm⁻¹^[21~23]波数处的峰作为内标峰。

文献中,接枝含量的测定多采用化学滴定法^[14,17,47,62,65,88,94],由于聚烯烃在冷的二甲苯溶液中易沉降并把碱性基团包埋,使结果偏高^[62,65],因此有人建议在高温下趁热滴定^[65],但高温条件下,标液中的 HCl 易挥发,亦影响测定。有人认为 MAH 在小分子醇存在下,易形成单酯,因此滴定时,只能有一个滴定终点^[88,90]。但大多数文献提供计算接枝率的公式中,都认为一个 MAH 分子是两摩尔^[38,48,61,95]。一些研究者还使用增重法^[4,7,8,41,88,97]来确定接枝率,多在接枝率较高的体系单独采用,如 PE/AA^[7],PE/MAA^[4]等体系。

对于接枝与否的确定,文献提到的表征方法还有表面分析能谱(ESCA)^[10]及¹H、¹³C NMR^[20,30,31,47,75,93]。而熔融指数,凝胶渗透色谱(GPC)^[53,89]和动态流变分析^[21,64,70,72]可用来表征接

枝前后聚合物分子量的变化。

4.2 热学性能

对于 PP, 接枝物的热分解温度高于纯 PP 的, 如熔融法制备的 PP-*g*-GMA^[25] 和溶液法制备的 PP-*g*-MAH^[41], 随接枝率的增大而提高^[41]。在接枝物的分子量低于未接枝 PP 的情况下, 接枝物的起始分解温度和半分解温度仍得到提高^[41], 同时耐氧化性能得到提高^[31], 这些都是因为不稳定的次甲基氢在接枝过程中被脱除的缘故。

一般认为聚烯烃接枝后, 链的规整性受影响, 影响结晶过程中的分子链的折叠排入, 从而使结晶度下降^[25,41,49,99,100,103]。但当 PP 中接枝率超过一定数值时, PP 分子量下降, 因此升温过程中, 存在着微晶的生长, 使结晶度有所增加^[100]。

由于结晶的不完善, 接枝物的熔点一般低于聚烯烃^[41,44,49,101,102]。但引入的极性基团, 其分子间作用力大于非极性的聚烯烃, 也可能使接枝物的熔点高于聚烯烃^[100], 且随接枝率的增加而提高^[41,100]。在结晶过程中, 接枝的极性单体对结晶起到成核作用, 致使结晶温度提高, 结晶速率加快^[101~104]。如 EPR^[105,106] 体系, 接枝反应主要发生在乙烯序列上, 其结晶温度变化不大, 而接枝的单体对丙烯序列的结晶起成核作用, 使其产生结晶的过冷度减小, 结晶温度上升较大。而且结晶速率随接枝率的增大而提高。同时热力学的计算也显示, 结晶过程中晶核形成自由能和链段扩散自由能的降低, 也促使结晶速率加快^[103,104,106]。对 PP-*g*-GMA 体系的研究表明, 在一定接枝率范围内, 半结晶期及结晶诱导期均缩短, 接枝起成核剂作用, 但大于某一接枝率后, 却阻碍 PP 分子链的有序排列, 延长诱导期与半结晶期^[25]。

微晶尺寸的变化则有不同看法, 对于固相法得到的 PP-*g*-MAH, 微晶尺寸显著增大, 原因是接枝后晶区存在多种晶型导致晶区规整性下降^[82], 而溶液法得到的 PE-*g*-MAH, 尺寸却是下降, 认为是 MAH 的存在阻碍了 PE 链的堆积^[49]。而 WAXD 显示无论是熔融法^[99]还是固相法^[82], 接枝前后, PP 晶型并无改变, 晶面间距变化也不大。

4.3 粘接性能

少量的接枝率(<2%) 足以在 PP-*g*-MAH 和刚的表面之间得到强的化学链接。若对接枝物进行水解, 则剥离强度迅速提高。表面化学分析表明粘接是因为极性基团与金属表面的金属氧化物发生了化学链接, 其破坏断裂发生在 MAH 分子和 PP 主链之间^[107]。

文献^[44]认为接枝的酸酐分子量大于 PP 的单体单元, 所以与酸酐活性点相连的分子链节很难折叠入片晶, 始终存在于样品的无定形区域, 假设在与金属压接的过程中, 结晶从金属表面开始, 随着接枝率的提高, 分子量下降, 在表面结晶的可能性也增大, 活性点与金属表面的接触机会减小, 因此剥离强度最终趋向一个平衡值。

游离的未接枝单体对接枝物的粘接性能有很大影响, 进行热处理后, 粘接性能有很大提高^[108]。

参考文献:

[1] Liu N C, Baker W E. Adv Polym Technol, 1992, 11:249.

[2] Xanthos X, Dagli S S. Polym Eng Sci, 1991, 31:929.

[3] 林志勇, 颜文礼, 胡槐皓. 塑料工业, 1996, 24(6):67.

[4] 袁晓燕, 沈宁祥, 盛京. 塑料工业, 1996, 24(4):69.

[5] 程为庄, 彭蓉, 杜强国. 功能高分子学报, 1997, 10:67.

[6] 李晓, 袁惠根等. 合成树脂及塑料, 1996, 13(3):6.

[7] Shen J, Fan X, et al. Polym Prepr, 1995, 36(1):251.

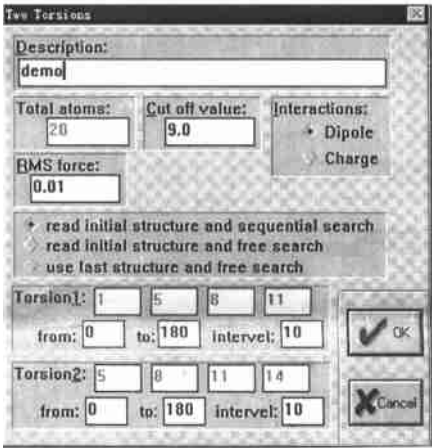
- [8] Ghosh P, Chattopadhyay B, Sen A K. *Polymer*, 1998, 39:193.
- [9] Chiang W Y, Hu C H. *Eur Polym J*, 1996, 32:385.
- [10] 张晓民, 汪冬梅等. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(5):26.
- [11] Allan J R, Bonner J G, Gerrard D L. *Plast Rubber Compos Process Appl*, 1995, 24:43.
- [12] 王益龙, 张鸿金等. 高分子材料科学与工程, 1994, (3):50.
- [13] Greco R, Maylio G, Musto P V. *J Appl Polym Sci*, 1987, 33:2513.
- [14] 王益龙, 刘广宇等. 合成树脂及塑料, 1994, 11(3):24.
- [15] Sen A K, Mukherjee B, et al. *Angew Makromol Chem*, 1991, 191:15.
- [16] Ruggeri G, Aglietto M, et al. *Eur Polym J*, 1983, 19:863.
- [17] 唐颂超, 王志明, 周达飞. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(5):29.
- [18] Devito G, Langzetta N, et al. *J Polym Sci Chem Ed*, 1984, 22:1335.
- [19] Greco R, Maglio G, et al. *J Appl Polym Sci*, 1989, 37:777.
- [20] Liu N C, Xie H Q, Baker W E. *Polymer*, 1993, 34:4680.
- [21] Wong B, Baker W E. *Polymer*, 1997, 38:2781.
- [22] Sun Y J, Hu G H, Lambla M. *J Appl Polym Sci*, 1995, 57:1043.
- [23] Sun Y J, Hu G H, Lambla S. *Angew Makromol Chem*, 1995, 229:1.
- [24] 刘念才, 黄华等. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(1):27.
- [25] 潘泳康, 阮吉敏, 周达飞. 华东理工大学学报, 1997, 23:204.
- [26] 潘泳康, 阮吉敏, 周达飞. 功能高分子学报, 1997, 10:265.
- [27] 陈年欢, 谢续明, 李松. 功能高分子学报, 1998, 11:111.
- [28] Xie H Q, Seay M, et al. *J Appl Polym Sci*, 1993, 48:1199.
- [29] Song Z, Baker W E. *Angew Makromol Chem*, 1990, 181:1.
- [30] Song Z, Baker W E. *Polymer*, 1992, 33:3266.
- [31] Simmos A, Baker W E. *Polym Eng Sci*, 1989, 29:1117.
- [32] Teraya, T, Kikuchi, S, et al. JP 06287222. 1994.
- [33] Hu G H, Flat J J, Lambla M. *Makromol Chem Makromol Synop*, 1993, 75:137.
- [34] Jari A. WO, 94 15981. 1994.
- [35] Munakata Y, Kurimoto K, Tomita H. EP, 656376. 1995.
- [36] Jochen G, Dirk W, et al. DD, 275161. 1990.
- [37] Kotlar H K, Hu G H, et al. WO, 96 06872. 1996.
- [38] Samay G, Nagy T, White J L. *J Appl Polym Sci*, 1995, 56:1423.
- [39] Teraya T, Kikuchi S, et al. EP, 596654. 1994.
- [40] Wild L, Hinnen K, et al. US, 5344888. 1994.
- [41] Sathe N S, Rao G S S, Devi S. *J Appl Polym Sci*, 1994, 53:239.
- [42] Sheng J, Lu X L, Yao K D. *J Macromol Sci Chem* 1990, A27:167.
- [43] Mehrdad Y P, Hector V, Raul Q. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17:577.
- [44] Bratawidjaja A S, Gitopadmoyo I, et al. *J Appl Polym Sci*, 1989, 37:1141.
- [45] Gaylord N G, Peshpande A B, Mehta R. *Polym Mater Sci Eng*, 1992, 67:109.
- [46] 徐春, 吴靖, 周达飞. 功能高分子学报, 1997, 10:301.
- [47] Liu N C, Baker W E, Russell K E. *J Appl Polym Sci* 1990, 41:2285.
- [48] Gaylord N G, Menta R, et al. *J Appl Polym Sci* 1989, 38:359.
- [49] Wang Y L, Li D Q, et al. *J Appl Polym Sci*, 1994, 52:1411.
- [50] Ide F, Kamata K, Hasegawa A. JP 69 15423. 1969.
- [51] Ide F, Kamata K, Hasegawa A. JP 69 15422. 1969.
- [52] 周健华, 席世平, 刘振兴. 功能高分子学报, 1997, 10:265.
- [53] Priola A, Bongiovanni R, Gozzelino G. *Eur Polym Sci*, 1994, 30:1047.

- [54] Takeo I, Jun O, et al. JP, 80 34224. 1980.
- [55] Porejio S, Gabara W, et al. J Polym Sci Chem Ed, 1969, 7; 1647.
- [56] Eric V, Pascal L, et al. EP, 659, 784, 1995.
- [57] Ganzeveld K J, Janssen L P B M. Polym Eng Sci, 1992, 32; 467.
- [58] Oostenbrink A J, Gaymans R J. Polymer, 1992, 33; 3086.
- [59] Kelusky E C. EP, 370736, 1990.
- [60] 魏无际, 李乔钧, 刘国智. 中国塑料, 1995, 7(5) : 9.
- [61] Gaylord N G, Mehta R, et al. J Appl Polym Sci, 1992, 44; 1941.
- [62] Gaylord N G, Mehta R. J Polym Sci Chem Ed 1988, 26; 1189.
- [63] Gaylord N G. US, 4506056. 1985.
- [64] Wu C H, Su A C. Polymer, 1992, 33; 1987.
- [65] Gaylord N G, Mishra M K. J Polym Sci Lett Ed 1983, 21; 23.
- [66] Gaylord N G, Mehta M, Mehta R. J Appl Polym Sci, 1987, 33; 2549.
- [67] Atsunobu S, Kikuo N, Yasuo N. JP 80 50, 008. 1980.
- [68] Atsunobu S, Kikuo N, Yasuo N. JP 80 50, 007, 1980.
- [69] Idemitsu Kosan Co Ltd. JP 80 12, 450. 1980.
- [70] Wu C H, Su A C. Poly Eng Sci, 1991, 31; 1629.
- [71] Grigo U, Merten J, Binsach R. EP, 41, 214. 1981.
- [72] Ho R M, Su A C, et al. Polymer, 1993, 34; 3264.
- [73] Rengarajan R, Vicic M, Lee S. J Appl Polym Sci, 1990, 39; 1783.
- [74] 李乔钧, 李春成等. 高分子材料与科学工程, 1996, 12(3) : 40.
- [75] 童身毅, 解孝林, 张良钧. 合成树脂与塑料, 1994, 11(1) : 15.
- [76] 杨明山. 塑料工业, 1995, 2; 6.
- [77] 王静媛, 李卫华等. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(1) : 18.
- [78] Klosiewicz D W. US, 4595726. 1986.
- [79] Lee S, Rengarajan R, Parameswaran V R. J Appl Polym Sci, 1990, 41; 1891.
- [80] Lee S, Rengarajan R. WO, 91 10690. 1991.
- [81] Rengarajan R, Vicic M, Lee S. Polymer, 1989, 30; 933.
- [82] 解孝林, 童身毅. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(6) : 51.
- [83] Khunova V, Zamorsky Z. Polym Plast Technol Eng, 1993, 23; 289.
- [84] Akira O, Taro O, Atsuhiko Y. JP, 60 50145. 1985.
- [85] Eastman Kodak Co. US, 3433777. 1980.
- [86] Grigo U, Merten J, Binsack R. EP, 31213. 1981.
- [87] Okimura Y, Aoyama T, et al. EP, 632070. 1995.
- [88] Minoura Y, Ueda M, et al. J Appl Polym Sci, 1969, 13; 1625.
- [89] De Roover B, Sclavons M, et al. J Polym Sci Chem Ed, 1995, 33; 829.
- [90] Trivedi B C, Culbertson B M. Maleic Anhydride, New York; Plenum Press, 1982.
- [91] Heinen W, Rosenmoller C H, et al. Macromolecules, 1996, 29; 1151.
- [92] Cimmino S, D'orazio L. Polym Eng Sci, 1984, 24; 48.
- [93] Rengarajan R, Parameswaran V R, et al. Polymer, 1990, 31; 1703.
- [95] 吴智华, 沈经纬. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(3) : 34.
- [96] Mukherjee A K, Gupta B D. J Appl Polym Sci, 1985, 30; 3479.
- [97] 袁锦瑶, 高峰等. 现代塑料加工应用, 1993, 3; 26.
- [98] 袁锦瑶, 高峰等. 中国塑料, 1995, 9(3) : 56.
- [99] 徐卫兵, 朱士旺, 蔡琼英. 现代塑料加工应用, 1994, 6(2) : 31.

若要计算两个扭转角,则在选择[Torsion one]-之后,用鼠标器选中第二个扭转角的 4 个原子,再按[Torsion RUN],在屏幕上即出现如下的对话框:

对话框中各参数的意义同上,输入相应的参数后,选择[OK]即可。当程序完成计算构象能之后,若想查看计算的结果,可调用 Conformer.out 文本文件,文件中有三列数据,分别对应扭转角 1(Φ_1),扭转角 2(Φ_2)和构象能(E)。

上述两个实验自 1996 年开设以来,学生反映良好。屏幕上大分子链和三维空间的旋转栩栩如生,有以前用实体分子模型达不到的效果。同时学生对做实验的兴趣大增,争着亲自在计算机上操作。并且由于此类实验一旦计算机和软件具备,平时几乎不需要维持费,对实验教学也是十分有利的。



参考文献:

[1] 马德柱,何平笙,徐种德,周漪琴.高聚物的结构与性能.第二版,北京:科学出版社,1995.
[2] 杨玉良,张红东.高分子科学中的 Monte Carlo 方法.上海:复旦大学出版社,1993.
[3] 杨小震,赵亚东,陆群.MP 分子的性质(分子模拟软件).1995.

(上接第 72 页)

[100] 徐卫兵.中国胶粘剂,1994,3(4):5.
[101] Yu J, He J. Polymer, 2000, 41:891.
[102] 余坚,何嘉松.高分子学报,1999,(5):513.
[103] 余坚,何嘉松.高分子学报,1999,(1):87.
[104] 于晓强,王静媛等.高分子学报,1998,(1):26.
[105] 张晓民,李丽霞等.中国塑料,1996,10(4):26.
[106] 张晓民,李丽霞等.高分子材料科学与工程,1997,13(3):51.
[107] Lin C W. J Mater Sci Lett, 1993, 12:612.
[108] Fujiyama M, Kawasaki Y, et al. Kobunshi Ronbunshu, 1992, 49(2):97.

Modification of Polyolefin by Chemical Grafting

YU Jian, HE Jia-song

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Modification of non-polar polyolefins with polar monomers is a good way to expand the application of polyolefins. In this paper, the methods of chemical grafting of polyolefins were reviewed, including solution grafting, melt grafting and solid state grafting. Some properties of grafted polyolefin, such as thermal behavior, crystal structure, and adhesive property were also discussed.

Key words: Polyolefin; Chemical grafting; Modification