非均相接枝共聚制备极性聚丙烯

陈国华*　颜文礼
(华侨大学应用化学系　泉州 362011)

摘　要　在甲苯-水介质中制备了聚丙烯-*g*-甲基丙烯酸(PP-*g*-MAA). 用正交实验设计研究了引发剂、单体用量及反应时间等因素对反应的影响. 用裂解色谱、扫描电镜对接枝物进行表征. 接枝聚丙烯对极性材料如尼龙、铝箔、碳酸钙的界面亲合力有大幅度提高.

关键词　非均相接枝共聚, 接枝聚丙烯, 层压复合, 填充, 界面亲合性

聚丙烯(PP)具有非极性结构特点, 难与其它极性材料复合, 给填充、增强及共混等改性带来诸多困难. 近年来, 国内外报道了许多对它进行接枝改性, 制备具有极性的聚丙烯的研究工作[1~4]. 出现了溶液法、熔融法及固相法等接枝方法. 本文把单体、引发剂、聚丙烯颗粒或粉末悬浮分散于水介质中, 形成非均相体系进行接枝反应, 用正交设计试验研究了影响反应的各因素. 所得改性聚丙烯与极性材料如尼龙、铝箔、碳酸钙等有较强的界面结合力. 目前, 该类研究在国内外尚少报道[3].

1　实验部分

1.1　试剂和仪器

聚丙烯粉末(40 目)及颗粒(北京燕山石化总厂); α-甲基丙烯酸(α-MAA), 化学纯, 减压蒸馏提纯; 过氧化二苯甲酰(BPO), 化学纯, 重结晶提纯; 轻质碳酸钙(400 目); 甲苯等试剂均为化学纯.

102G 气相层析色谱仪, XP-12 型居里点裂解发生器(上海分析仪器厂); XL-100 型拉力试验机(广州试验仪器厂); XCJ-冲击实验机(承德材料试验厂); HITACHI S-520 扫描电子显微镜(日本); PE-983 红外光谱仪(PE 公司).

1.2　接枝共聚反应

在三口瓶中加入 20.00 g PP, 10.00 mL 甲苯以及一定比例的引发剂 BPO, 单体 MAA 及 120 mL 蒸馏水, 升温至 86 ℃, 通氮气保护, 回流一定时间后, 倒出, 用热水煮洗产物, 除去未接枝均聚物至恒重, 按下式计算接枝度和接枝效率:

$$\text{接枝度}(n) = (\text{聚丙烯重量的增加值}/\text{聚丙烯投入量}) \times 100\%$$

$$\text{接枝效率}(n') = (\text{聚丙烯重量的增加值}/\text{单体投入量}) \times 100\%$$

将未接枝 PP 及不同接枝度的 PP-*g*-MAA 分别在 SK-160B 双辊炼塑机(永春轻工机械厂)上于 130 ℃混炼 10 min, 再在 40 吨压力成型机(上海橡胶机械厂)上于 200 ℃分别与尼龙布、铝箔进行热压粘合, 外压为零, 热压时间 2 min, 在 60 ℃热处理 30 min, 选定拉伸速度为 100 mm/min, 测定其剥离强度(试样宽度为 20 mm).

将树脂与 $CaCO_3$ 按一定比例混合, 在双辊炼塑机上混炼 15 min, 混炼温度 130 ℃. 混炼

1997-03-03 收稿, 1997-07-10 修回
国家自然科学基金资助项目

好的试样在 S_Z-90 注射成型机(龙岩塑料机械厂)上成型,而后于 60 ℃处理 4 h,自然冷却,修整并测量尺寸,测定冲击强度及拉伸强度.

1.3 结构表征

裂解色谱固定相为邻苯二甲酸二壬酯;柱温 100 ℃;裂解温度 660 ℃;N_2 气的流速为 20 mL/min;H_2 气流速 40 mL/min;空气流速 700 mL/min;氢火焰离子化检测器.

红外光谱测试是把 2% 接枝度的接枝 PP 用热二甲苯溶解后制膜后进行;扫描电镜测试是把常温下冲击断裂的试样断面经真空镀金后进行观察.

2 结果与讨论

2.1 接枝度、接枝效率与反应因素的关系

本接枝反应体系为非均相体系,但单体 MAA 可湿润 PP 表层,BPO 悬浮分散于水介质中,它可通过 MAA 单体附于 PP 表面或侵入 PP 表层. 甲苯对 PP 有较强的溶胀作用,它的存在增强了 BPO 及 MAA 对 PP 的侵入.

选择 5 因素 4 水平正交表[$L_{16}(4^5)$]. 在探索性实验中发现 120 mL H_2O 与 10 mL 甲苯及数毫升 MAA 三者能在 86 ℃共沸回流. 因此,整个反应选择反应温度 86 ℃,以使体系处于不断回流状态. 所以正交反应主要对 MAA 及 BPO 用量,反应时间的影响进行研究. 各种因素的取值及结果如表 1 所示.

表 1 $L_{16}(4^5)$ 正交试验各因素取值及其结果

因素	BPO/g				MAA/mL				t/h			
水平	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
取值	0.1	0.4	0.3	0.2	6	2	4	8	1.5	3.4	4.5	2.5
接枝度综合值/%	19.5	22.4	21.6	20.6	25.8	7.96	16.6	33.8	20.4	21.4	20.6	21.6
极差		2.9				25.8				1.2		
接枝效率综合值/%	77.5	85.4	83.2	80.0	84.0	77.8	81.6	82.5	77.5	82.4	84.0	82.0
极差		7.9				6.2				6.5		

固定因素 t 86 ℃,甲苯用量 10 mL.

从正交试验结果可知,引发剂用量对反应结果影响较小. 这可能是由于 BPO 在 PP 表面的实际浓度基本处于恒定状态. 过量的 BPO 将被分散,悬浮于水相中;接枝反应在 2 h 左右就能达到较高的接枝度,反应速度快. 这是由于 BPO 的分解温度低,在 86 ℃时的半衰期很短,引发活性高;MAA 用量对接枝结果影响较大,随着 MAA 用量增加,接枝度明显提高,但由于自聚比例的增加,其接枝效率下降. 值得注意的是,该接枝反应的接枝效率很高,都在 75% ~ 90%;接枝度的高低虽然不易以 BPO 用量及反应时间来控制,但可通过单体用量加以调节. 总之,该接枝反应对 PP 粉末接枝,最高接枝度可达到 35.2%,最高接枝效率达到 86.4%.

该接枝反应中,粉末的比表面积对结果影响较大. 如果把 PP 粉末用同质量的 PP 颗粒代替,则最高接枝度为 14.0%,最高接枝效率为 48.2%. 这也说明接枝反应是通过单体、引发剂对树脂表面的吸附及渗透而进行的.

2.2 PP-*g*-PMAA 的表征

PP 可溶于热的二甲苯中,PMAA 能被热水溶解,但是高接枝度的 PP-*g*-PMAA 既不溶于热二甲苯,更不溶于热水,至今未找到合适的溶剂. 把接枝度为 12% 的接枝 PP 颗粒用热的二甲苯反复煮洗,可除去颗粒内部未接枝的 PP,余下一个空壳为纯 PP-*g*-PMAA. 由此亦可证明接枝物的存在.

将 PP 及 2% 接枝度的 PP-*g*-PMAA 的红外光谱对比发现, 接枝 PP 的谱图比 PP 谱图在 1709 cm^{-1}处多了一个强吸收峰, 这是接枝链上的碳基吸收峰.

扫描电镜观察发现, 未接枝的 PP 颗粒表面粗糙, 机械棱角尖锐、分明, 而接枝 PP 表面则有一层絮状接枝物.

PP、PMAA 及 PP-*g*-PMAA 的居里点裂解气相色谱图中, PP 的保留时间为 181 s, 1013 s; PMAA 的保留时间为 181 s, 666 s, 962 s; PP-*g*-PMAA 的保留时间为 181 s, 662 s, 1012 s. PP-*g*-PMAA 谱图几乎是 PP 与 PMAA 谱图的叠加. 保留时间在 666 s 处的峰是 PMAA 某裂解碎片的特征峰.

2.3　接枝与极性材料的界面结合力

不同接枝度的接枝 PP 分别与铝箔、尼龙布层压粘合的剥离强度如图 1 所示. 从图 1 可知, 接枝改性 PP 对尼龙及铝箔的粘合力比未改性 PP 有大幅度提高, 而且以 16% 接枝度为最好. 这是由于 PP 上接枝链所含有的强极性羧基(—COOH) 与极性材料具有强的界面作用所至. 但是, 过高的接枝度并不能继续提高粘合力. 这可能是由于 PMAA 与 PP 相容性差, 当接枝链过长或含量过高时, 反而使复合体系结构劣化, 从而降低它的粘合性能.

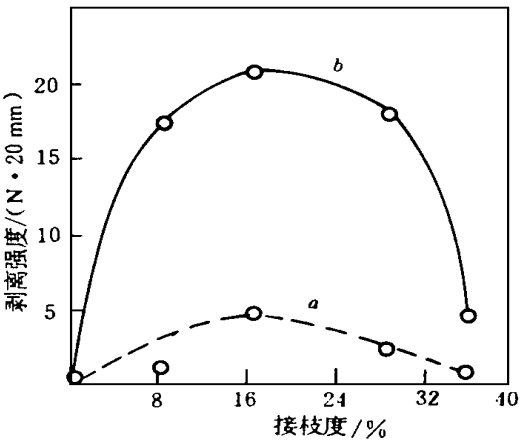


图 1　接枝 PP 与极性材料热压粘合的剥离强度与接枝度的关系

a. 铝箔; *b*. 尼龙布

2.4　接枝 **PP** 与碳酸钙填充复合材料的界面作用

表 2 显示含 30% 碳酸钙的聚丙烯填充复合材料的拉伸性能及冲击性能. 可以看到, 改性与未改性 PP, 接枝改性 PP 填充材料的拉伸强度、冲击强度明显高于未改性材料, 而且 2.0% 接枝度就足以达到改性目的.

表 2　**PP/ $CaCO_3$** 填充体系的拉伸强度和冲击强度

PP 的接枝度/%	0	1.0	2.0	6.0	12.0	30.2
拉伸强度/MPa	9.2	16.0	22.4	23.0	24.2	23.2
缺口冲击强度/($J \cdot m^{-1}$)	38.0	52.0	68.2	72.4	72.4	72.0

经分析认为, 改性填充体系的拉伸、冲击强度之所以会有显著提高, 主要原因是接枝改性提高了树脂与碳酸钙的界面亲合力. 在未改性体系中, 由于非极性聚丙烯与极性碳酸钙界面亲合力弱小, 填料不能充分均匀分散且与树脂界面易发生分离, 因此材料的拉伸、冲击强度低; 聚丙烯经接枝改性后, 其接枝部分含有强极性羧基, 它在体系中起着桥梁作用, 其接枝链可与碳酸钙通过极性力作用或发生离子键合作用[5], 从而提高了填料与树脂的相容能力, 提高了材料的拉伸、冲击强度.

从改性与未改性两种填充体系冲击断裂的断裂面的扫描电镜图可看到两者存在明显的差别. 未改性体系中树脂与碳酸钙界面明显分离, 碳酸钙粒子清晰可见(图 2*a*), 而改性体系的冲击断面上, 树脂与碳酸钙的界面存在明显的粘连现象(图 2*b*), 说明改性体系中填料与树脂界面作用力明显强于未改性体系.

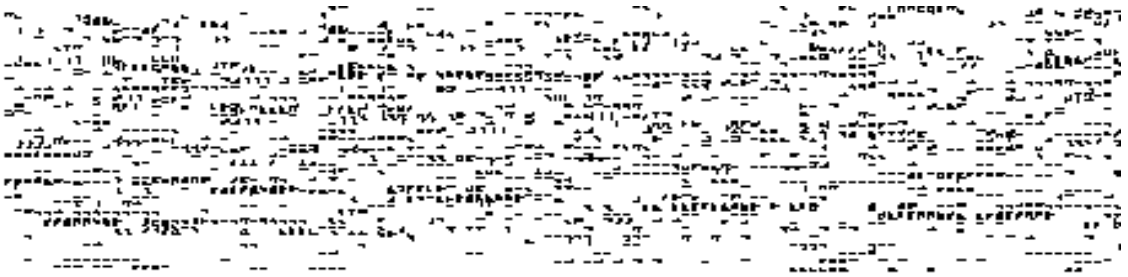


图 2 改性及未改性填充材料冲击断面扫描电镜图

a. 未改性体系; *b*. 改性体系

参 考 文 献

1 李乔钧, 李春成, 芮峥嵘等. 高分子材料科学与工程, 1996; **12**(3): 40

2 张晓民, 汪冬梅, 兰淑琴等. 高分子材料科学与工程, 1996; **12**(5): 26

3 窦强, 李春成. 中国塑料, 1995; **9**(5): 7

4 Singh R P. *Prog Polym Sci*, 1992; **17**: : 251

5 陈国华, 颜文礼, 龚惠仁. 华侨大学学报, 1988; **9**(1): 41

Preparation of Polypropylene-*g*-α-Methylacrylic Acid by Heterogeneous Graft Copolymerization

Chen Guohua*, Yan Wenli

(*Department of Applied Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou* 362011)

Abstract Grafting of α-methylacrylic acid onto the surface of PP powder was performed in water-toluene medium. The effect of monomer and initiator (benzoyl peroxide) concentrations, reaction time on graft degree and graft efficiency were investigated by using the orthogonal design method. The grafted PP was characterized by means of PGC and SEM. The result showed that the monomer concentration effected the graft degree and graft efficiency greatly. The highest graft degree was 35.2% and the graft efficiency was 86.4%. The grafted PP was laminated with polar materials, such as aluminium foil and nylon, and showed much stronger adhesion than unmodified PP. The grafted PP also enhanced the interfacial surface affinity between PP and $CaCO_3$ in PP filled composite, and the tensile strength and impact strength of the composite was improved greatly.

Keywords heterogeneous graft copolymerization, graft polypropylene, laminated composite, filled composite, interfacial surface affinity