

丙烯酸固相接枝聚丙烯研究*

林志勇 颜文礼 黄胜阳

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 利用固相接枝共聚的方法, 制备聚丙烯接枝丙烯酸(PP-g-AA)共聚物. 讨论了反应时间、反应温度、单体浓度、引发剂浓度、界面剂等对接枝率的影响. 结果表明: 聚丙烯固相接枝丙烯酸容易实现, 接枝率可达 5.8%, 接枝物用红外光谱进行表征. PP-g-AA 可明显改善 PP-CaCO₃ 复合材料的界面相容性及力学性能.

关键词 聚丙烯, 丙烯酸, 固相接枝聚合

分类号 O 631.5

聚丙烯(PP)具有价格低、比重小、成型加工容易、综合物理机械性能优异、应用范围广泛等特点. 但 PP 的非极性与结晶性使它与许多高分子材料和填料相容性很差, 给开发 PP 高分子合金和共混复合材料带来困难, 接枝改性 PP 是拓宽 PP 应用领域的重要手段之一^[1]. PP 接枝共聚改性的途径很多, 但主要是采用熔融接枝法和溶液接枝法^[2,3]. Rengarajan^[4,5]采用固相接枝的方法制得马来酸酐的产物, 可在较低温、常压下进行, 且无须回收溶剂, 被认为是一种高效、节能的方法. 本文采用固相接枝法, 以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂, 二甲苯为界面剂接枝丙烯酸(AA)制备 PP-g-AA, 可获得较高的接枝率.

1 实验方法

1.1 原料及试剂

PP (21E953E866 型, 粉状, 巴陵石化公司出品); BPO (CP 级, 经氯仿、甲醇重结晶后使用); AA (CP 级); 二甲苯 (CP 级); CaCO₃ (永安轻钙厂, 325 目).

1.2 固相接枝 PP-g-AA 的制备

在装有搅拌器的反应瓶中分别加入 PP, AA, 和二甲苯, 搅拌, 在 N₂ 气氛中和规定温度下进行接枝反应至规定时间. 反应后将产物倒出, 用水在索氏抽提器中抽提 12 h 以上, 并反复洗涤, 最后抽滤干燥, 得到 PP-g-AA 产物.

1.3 接枝率测定

用化学滴定法测定, 准确称取 1.5 g 左右接枝产物, 在二甲苯中加热回流 0.5 h 和 KOH-乙醇溶液中加热回流 1 h, 最后用 HCl-异丙醇溶液滴定, 测得皂化值 M_s . 接枝率 G 计算如下

* 本文 1996-07-11 收到; 福建省自然科学基金资助项目

$$G = M_s/W,$$

式中 接枝率为 $G(\%)$; 皂化值 $M_s(\text{mg})$ 为每 g 接枝物消耗的 KOH 值, 样品重量 $W(\text{g})$.

1.4 红外光谱测试

经抽提过的接枝物, 采用熔融压膜法制备薄膜, 在 P-E 983 红外光谱仪上进行测试.

1.5 复合材料试样制备:

将 PP , CaCO_3 , PP-g-AA , 抗氧剂 1010 等在开炼机温度为 $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下混炼约 10 min, 薄通均匀后拉片, 在平板硫化机中模压制成标准样, 然后进行性能测试.

1.6 力学性能测试

拉伸强展按 GB 1040-79 的方法进行; 缺口冲击强度按 GB 1043 的方法进行.

2 结果与讨论

2.1 PP 固相接枝共聚 AA

接枝反应是在无溶剂情况下进行的. 参考文[5]固定界面剂二甲苯用量, 正交测得接枝率与反应时间(t), 反应温度(θ), 单体 AA 用量(W_{AA}), 引发剂用量(W_{BPO})的影响分别见图 1~4.

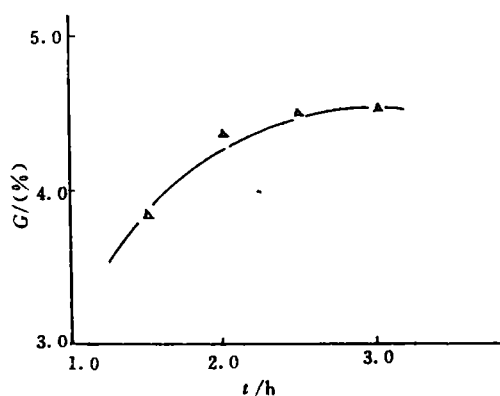


图1 反应时间对接枝率的影响

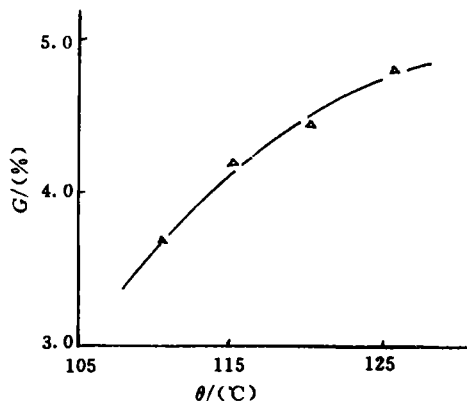


图2 反应温度对接枝率的影响

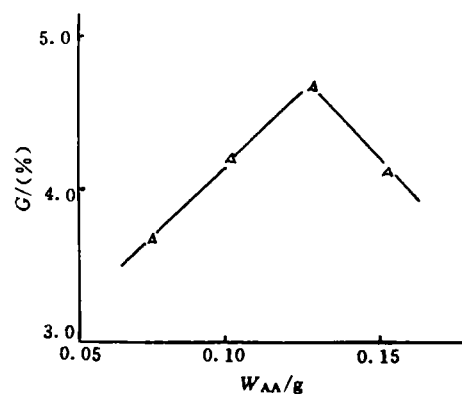


图3 AA 用量对接枝率的影响

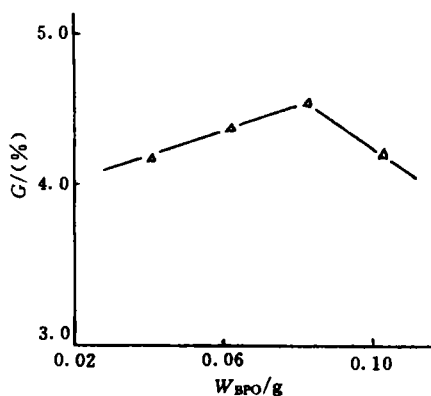


图4 BPO 用量对接枝率的影响

从图 1 看出,随着反应时间延长,接枝率先呈上升后变化不大的趋势.反应时间延长,接枝点多且接枝链长,因而接枝率也提高;过分延长接枝时间,单体主要进行自聚反应,因此接枝率到 2.5 h 后变化不大.

由图 2 可见,反应温度越高,反应的能量越足,BPO 分解速度越快,游离基浓度越高,且界面剂对 PP 粉末的溶胀能力越大,单体浸入及接触几率越大,因而接枝率越高.

由图 3 可见,接枝率随着单体浓度的增加呈先上升、后下降的趋势.在 W_{AA} 为 0.125 g 时呈极大值.单体用量少时,接枝率小;单体用量大时,引发剂用量也增大(BPO 用量是以 AA 用量为基准),促进了 AA 自聚机率,因此单体浓度太高,接枝率反而下降.

由图 4 可见, W_{BPO} 为 0.08 g 时呈最大值.BPO 用量太少时,自由基浓度下够,接枝率低;BPO 用量过高,促进了单体的自聚,接枝率反而下降.

2.2 界面剂对接枝率的影响

在反应时间为 2.5 h,反应温度为 125 °C, W_{AA} 为 0.125 g, W_{BPO} 为 0.08 g 时,不同界面剂对 PP-g-AA 接枝率的影响如表 1 所示.

表 1 界面剂对接枝率的影响

界面剂	四氢萘	二甲苯	二甲苯:乙醇	乙醇
W_{PP}/W_{PP}	0.10	0.10	0.05:0.05	0.10
G/(%)	5.5	5.8	4.8	2.8

由表 1 可见,界面剂为 PP 的良溶剂时,接枝率较高;为 PP 的不良溶剂时,接枝率较低.良溶剂对 PP 溶胀能力好,单体溶液易浸入,引发接枝几率增大,接枝率提高.二甲苯作为界面剂时,接枝率可达 5.8%.

2.3 PP 固相接枝 AA 共聚物的红外光谱分析

图 5 是未接枝 PP 与接枝 PP 的红外光谱图(G 为 5.8%).

比较接枝 PP(样品 B)与未接枝 PP(试样 A)的红外光谱图可见,接枝 PP 呈现 1722 cm^{-1} 的羧基特征吸收峰.表明 PP 链上已连接上 AA,得到了 PP-g-AA 接枝共聚物.

2.4 固相接枝 PP-g-AA 对 PP-CaCO₃ 复合材料性能的影响

由表 2 可见,PP-CaCO₃ 复合材料 PP:CaCO₃ 为 80:20,添加 10% 的接枝 PP(G 为 5.8%),复合材料力学性能中拉伸强度(σ),缺口冲击强度(P)可得到明显改善,这是由于接枝 PP 引入了极性基团-COOH,有效地改善了 PP-CaCO₃ 复合材料两相的界面结合力,起到明显的增容效应.这与文[1],[2]中 PP 熔融法、PP 溶液法接枝马来酸酐在 PP-无机填料复合材料中起的作用相似.

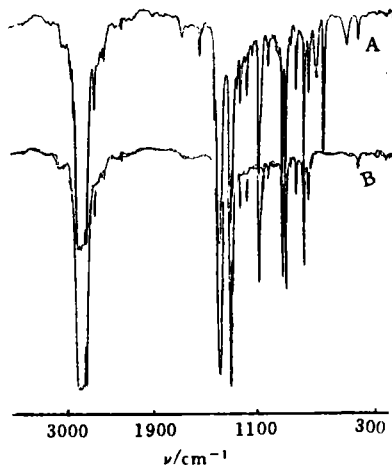


图 5 试样红外光谱

表 2 接枝 PP 对 PP-CaCO₃ 复合材料性能的影响

W_{PP}/g	σ/MPa	$P/\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$
0	27.9	48.1
0.10	34.8	178

3 结束语

(1) PP 固相接枝 AA 易制备 PP-g-AA 共聚物,在反应时间为 2.5 h,反应温度为 125 °C, W_{BPO} 为 0.08 g, W_{AA} 为 0.125 g,二甲苯为界面剂时,接枝率 G 为 5.8%.

(2) 红外光谱分析证明 PP 已接枝上 AA,得到 PP-g-AA 接枝共聚物.

(3) 固相接枝物 PP-g-AA 可明显改善 PP- CaCO_3 复合材料的两相相间结合,起到增容作用,改善了复合材料的力学性能.

参 考 文 献

- 1 Katz H S, Milewski J V. Handbook of fillers and reinforcements for polastics. New York:1978. 70~135
- 2 周持兴,张 勇. 马来酸酐接枝聚丙烯的进展. 现代塑料加工应用,1993,5(4):51~55
- 3 樊晓红,赵建青. 高聚物界面及其改性. 合成树脂及塑料,1994,(11):64~66
- 4 Rengarajan R, Sunggyu L. Solid phase graft copolymerization (I)—— effect of toluene. Polymer, 1989, 30:933~935
- 5 Sunggyu L, Rengarajan R. Solid phase graft copolymerization—— effect of interfacial agent. J. Appl. Polym. Sci., 1990,41:1 891~1 894

A Study of Solid-Phase Grafting of Acrylic

Acid onto Polypropylene

Lin Zhiyong Yan Wenli Huang Shengyang

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011 Quanzhou)

Abstract A study is made on the solid-phase reaction conditions under which acrylic acid (AA) is grafted onto polypropylene (PP). The authors go further into the effects of reaction time, reaction temperature, initiator concentration, monomer concentration, and interfacial agent on the graft degree. As shown by the results, it is easy to realize solid-phase grafting AA onto PP, a graft degree up to 5.8% can be obtained, and the graft copolymer is characterized by its IR absorption. PP-g-AA will evidently improve the interface compatibility and mechanical performance of the composite material CaCO_3 .

Keywords acrylic acid, polypropylene, solid-phase copolymerization