

文章编号 1000-5013(2004)02-0150-03

聚丙烯固相接枝甲基丙烯酸辛酯

林水东 林志勇 肖凤英

(龙岩师范学院, 福建 龙岩 364000; 华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362011)

摘要 研究甲基丙烯酸辛酯(OMA)接枝聚丙烯(PP)的固相反应工艺,探讨在氮气保护下,研究反应时间、反应温度、引发剂浓度、单体用量等对固相接枝率的影响.结果表明,PP-g-OMA 具有较高的接枝率.通过实验可确定,当 BPO 质量分数 0.002,反应时间 4 h,反应温度 80 ℃,单体甲基丙烯酸辛酯用量为 1.0 mL,其接枝率为 7.46% 配方为最佳配方.最后,通过红外光谱仪、差示扫描量热仪,对接枝物结构进行表征.

关键词 聚丙烯, 甲基丙烯酸辛酯, 固相接枝, 结构表征

中图分类号 TQ 325.1⁺⁴ TQ 316.33⁺⁷

文献标识码 A

聚丙烯(PP)是五大通用塑料之一,应用范围十分广泛.它具有物理机械性能优异、成型加工容易、比重小、耐化学稳定性优良、耐热电绝缘性优异和疲劳弯曲性能好等优点.由于聚丙烯原料丰富,合成工艺比较简单,与其它通用热塑性塑料相比,具有相对密度小、价格低、加工性好等特点.但由于聚丙烯是非极性且结晶性聚合物,染色性及与其它极性聚合物和无机填料的相容性、亲和性都很差,限制了 PP 的进一步推广应用.为了克服这些缺点,人们在接枝改性方法上做了大量的工作^[1~3].通过接枝,在非极性的 PP 链上引入极性基团或刚性基团,可以克服 PP 存在的缺陷^[4~6].本文研究了聚丙烯固相接枝甲基丙烯酸辛酯的方法,讨论了反应温度、引发剂浓度、反应时间、单体浓度等因素对接枝率的影响,并用红外光谱仪、差示扫描量热仪表征了接枝物的结构.

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

(1) PP (21E,953E,866 粉状(20~40 目,巴陵石化公司产品,J340.F401);过氧化苯甲酰(BPO)(CP 级,上海中利化工厂产品,经氯仿、甲醇重结晶后使用);甲基丙烯酸辛酯,丙酮(CP 级,均经减压蒸馏后使用).(2) KQ-100 超声清洗机(江苏昆山超声有限公司),501 型超级恒温水浴锅(上海试验仪器厂),45 t 压力成型机(上海第一橡胶仪器厂).

1.2 实验步骤

准确称取经过筛选及真空干燥的聚丙烯(PP)、过氧化苯甲酰(BPO)和甲基丙烯酸辛酯(OMA).在氮气保护下,加入一定量的 PP,加热到一定温度,在室温条件下,通氮气 10 min 后迅速塞住瓶口.放入超声波清洗机下超声处理 60 min,静置溶胀 24 h.当引发剂溶解在 PP 和甲苯中,将其移入已升温超级恒温水浴锅中,在规定温度下进行接枝反应至规定的时间.最后,测定接枝率 G.

1.3 接枝率的计算

实验可依下式计算得出接枝率 G,即

$$G = \frac{W_{PP-g-OMA}}{W_{PP}} \times 100\%$$

收稿日期 2003-10-29

作者简介 林水东(1968-),男,讲师,在职硕士研究生,主要从事高分子材料的研究. E-mail: shuidongp@163.com

基金项目 福建省自然科学基金资助项目(E0206)

上式中, W_{PP} 为 PP 的质量, $W_{PP-g-OMA}$ 为接枝于 PP 上 OMA 的质量。

1.4 接枝物结构分析

(1) 红外光谱法. 经丙酮抽提过的接枝物, 采用熔融压膜法制备薄膜, 在 PE 983 红外光谱仪上进行测试. (2) 差示扫描量热分析. 在 N_2 保护下, 以 10 min^{-1} 加热到 230 , 恒温 5 min 消除热历史. 再以 10 min^{-1} 降温至室温. 最后, 以 10 min^{-1} 升温到 230 , 记录结果. 实验采用 TA 公司 MDSC 仪测试.

2 结果与讨论

2.1 反应温度对接枝率的影响

在反应时间为 4 h , 单体用量为 1.0 mL , 甲苯用量为 1.5 mL , BPO 质量分数为 0.002 条件下进行实验, 如表 1 所示. 从表 1 可以知道, 反应温度 (T) 在前期升高时, 可以使接枝率相应地提高, 而超过了一定值, 接枝率反而下降. 这是由于当温度升高时, 接枝反应与单体均聚的几率都提高; 当温度超过 80 时, 无助于接枝率的提高, 反而引起单体均聚的加剧, 所以接枝率反而下降. 选择 80 为本反应的最佳温度.

2.2 引发剂 BPO 质量分数对接枝率的影响

在反应时间 4 h , 单体用量为 1.0 mL , 甲苯用量为 1.5 mL , 反应温度为 80 条件下进行实验, 如表 2 所示. 从表可知, 接枝率随引发剂 BPO 的质量分数 (w_{BOP}) 的增加而逐渐升高, 当大于 0.0020 时, 接枝率反而下降. 这是因为 BPO 的质量分数增大时, 引发点增多, 接枝率随之上升; 但 BPO 的质量分数过大时, 自聚严重, 接枝率反而下降. 因此, 选择引发剂 BPO 的质量分数为 0.0020 为最佳用量.

表 1 不同反应温度下的接枝率

$T / (^\circ\text{C})$	70	75	80	85
$G / (\%)$	6.65	7.00	7.46	7.13

表 2 不同 BPO 时的接枝率

w_{BOP}	0.0020	0.0015	0.0020	0.0025
$G / (\%)$	3.11	6.73	7.46	7.37

2.3 反应时间对接枝率的影响

在反应温度为 80 , 单体用量为 1.0 mL , 甲苯用量为 1.5 mL , BPO 质量分数为 0.0020 的条件下进行实验, 如表 3 所示. 从表可知, 接枝率随反应时间 (t) 的增加而增加, 反应时间为 4 h 时, 接枝率达最高, 随后时间增加接枝率反而下降. 原因可能为接枝聚合物的热降解. 因此, 选择反应时间为 4 h 为最佳反应时间.

2.4 单体用量对接枝率的影响

在反应时间为 4 h , 反应温度为 80 , 甲苯用量为 1.5 mL , BPO 质量分数为 0.0020 的条件下进行实验, 如表 4 所示. 从表 4 可以知道, 接枝率随甲基丙烯酸辛酯用量 (V) 的增加, 先上升后下降. 这是因为单体浓度升高时, 渗透到 PP 中的甲基丙烯酸辛酯也增多, 接枝率随之增大. 但单体用量 V 继续增加时, 接枝率 G 反而下降. 所以, 取单体用量 V 为 1.0 mL 为最佳用量.

表 3 不同反应温度下的接枝率

t / h	3	4	5	6
$G / (\%)$	5.34	7.46	7.40	7.28

表 4 单体用量时的接枝率

V / mL	0.6	0.8	1.0	1.2
$G / (\%)$	6.47	7.36	7.46	5.52

2.5 红外光谱分析

图 1 为红外光谱分析图. 由图中对比可以看出, 接枝后的聚合物 (b) 在 1720 cm^{-1} 处有很强的羰基特征吸收峰出现. 这是由于接枝上的聚甲基丙烯酸辛酯所带的羰基引起的. 未接枝的聚丙烯 (a) 的红外光谱中, 在 1720 cm^{-1} 只有很弱的吸收峰. 这可能是所采用的聚丙烯有一定程度的氧化所致. 由此可知, 经过固相接枝反应, 确实可以得到 PP-g-OMA 接枝产物.

2.6 DSC 分析

接枝率与接枝产物熔点 (m) 的关系如表 5 所示. 由表 5 可见, 随着接枝率升高, 接枝 PP 熔点有所下降, 但变化不明显. 这是由于接枝主要发生在非晶区, 对 PP 熔点影响不大.

表 5 接枝率与熔点的关系表

$G / (\%)$	0	6.40	7.36	7.46
$m / (^\circ\text{C})$	163.3	162.8	162.5	162.4

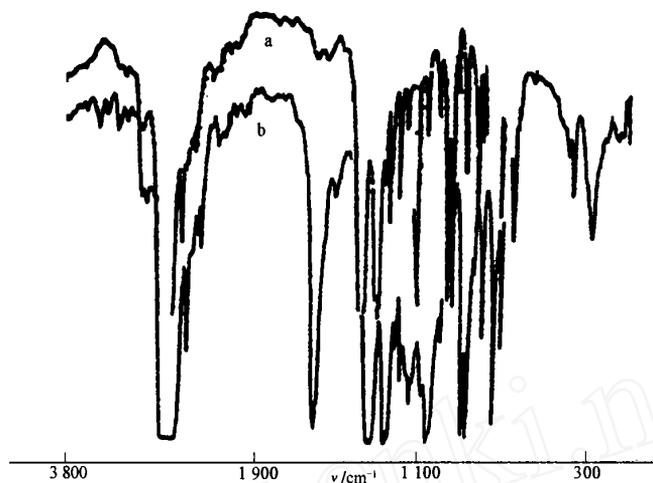


图1 红外光谱分析图

3 结束语

(1) 采用固相接枝的方法,可实现聚丙烯接枝丙烯酸丁酯,实验最佳反应条件是反应时间为 4 h,反应温度为 80 ℃,BPO 的质量分数为 0.002,单体甲基丙烯酸辛酯的用量为 1.0 mL,则其接枝率可达到 7.46%。(2) 经红外光谱分析证明,PP 已接枝丙烯酸丁酯;DSC 分析也表明,接枝 DA 分子链阻碍 PP 运动,影响 PP 的结晶及熔融。

参 考 文 献

- 1 杨国文. 塑料材料结构、性能、加工工艺特性[M]. 北京:中国轻工业出版社,1993. 199~201
- 2 杨明山. 马来酸酐熔融接枝 PP 的制备及性能研究[J]. 现代塑料加工应用,1995,7(4):16~18
- 3 周特兴,张 勇. 马来酸酐接枝聚丙烯的进展[J]. 现代塑料加工应用,1993,5(4):5~7
- 4 肖凤英,林志勇. 聚丙烯固相接枝甲基丙烯酸甲酯研究[J]. 福建化工,2001,3(14):14~15
- 5 杜慷慨,林志勇,肖凤英. 苯乙烯与聚丙烯固相接枝研究[J]. 塑料工业,1999,4(27):4~6
- 6 Rengarajan R,Sunggu L. Solid phase graft copolymerization() :Effect of toluene[J]. Polymer,1989,30(5):933~935

Solid Phase Grafting Polymerization of Octyl Methacrylate onto Polypropylene

Lin Shuidong Lin Zhiyong Xiao Fengying

(Longyan Normal College, 364000, Longyan, China;

Dept. of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou, China)

Abstract Polypropylene (PP) grafted octyl methacrylate (OMA) was prepared by solid state phase grafting polymerization. Under the protection of nitrogen, the authors investigated the effects of reaction temperature, reaction time, initiator concentration and monomer amount on solid phase graft percentage. The results showed a high graft percentage up to 7.46% under optimum conditions. These reaction conditions include: BPO amount of 0.20%, reaction time of 4 hrs, reaction temperature of 80 ℃, and OMA monomer amount of 1.0me. Structural Characterization of graft polymer was performed by Infrared spectrograph and differential scanning calorimeter.

Keywords polypropylene, octyl methacrylate, solid phase grafting polymerization, structural characterization