

紫外辐射引发聚丙烯接枝马来酸酐-苯乙烯的研究

李振中^{1,2} 何伟¹ 马雅琳³ 郭鸿俊¹ 张文熊¹

¹(北京工业大学材料科学与工程学院 北京 100022)

²(中北大学分校高分子材料研究所 太原 030008)

³(中北大学高分子与生物工程研究所 太原 030051)

摘要 将紫外辐射技术应用到本体接枝改性,成功制备了聚丙烯的马来酸酐-苯乙烯接枝物(PP-g-(MAH-co-St)),并用红外光谱对接枝物进行了表征。研究了紫外光辐照时间、单体及引发剂(BP)浓度等因素对接枝率及熔体流动速率的影响。结果显示,辐照时间为30 s时,接枝效果最佳。接枝率及熔体流动速率随BP含量的增加呈现先增加后降低的趋势,分别在BP用量为0.6 g/100 g PP及0.4 g/100 g PP时达到最佳值。MAH及St浓度对接枝率及熔体流动速率的影响与BP浓度的影响相似,其最佳用量为4 g/100 g PP。St的存在对接枝反应有明显的改善作用。接枝物的热性能分析显示,接枝PP的结晶及熔融温度都有所变化,说明接枝反应对PP的晶体形貌及尺寸有显著影响。

关键词 马来酸酐, 苯乙烯, 紫外辐射, 接枝, 聚丙烯

中图分类号 O631, TQ325, TQ316

聚丙烯(PP)作为五大通用塑料之一,已成为当前最具发展前途的热塑性高分子材料之一^[1,2]。但是,由于聚丙烯是非极性高聚物,与极性聚合物相容性差,在许多方面的应用受到了限制^[3]。因此,PP高极性化研究一直是高分子学术界研究的一个重要课题^[3-6]。

马来酸酐(MAH)分子中的氧原子带有较丰富的孤对电子,容易同带有空轨道原子的其他材料共混或粘接;同时MAH分子经水解可得到含羧基的活性聚合物,这些活性聚合物又可同含有羟基、氨基、环氧基等的物质进行反应^[7]。接枝MAH的PP具有较强的极性,可作为极性高分子(聚酰胺、聚酯等)与聚烯烃树脂的增容剂。PP接枝MAH的研究近十几年来引起了广泛的关注,其中尤以熔融接枝法研究最为深入^[8,9]。传统的熔融接枝聚丙烯过程中,由于过氧化物类引发剂的存在,使得PP大分子链很容易发生 β -键断裂,引起严重的降解,使得基体的力学性能劣化。相关研究已证实^[3,4],在MAH熔融接枝PP的体系中,添加苯乙烯(St)作为共聚单体,可以抑制或减弱PP的降解,同时提高接枝单体的接枝率。当两种单体重量比约为1:1时,效果最佳。

相对于其他接枝方法,紫外光辐射接枝技术具有两个突出的特点^[10,11]:(1)紫外光比高能辐射的能量低,不会损坏材料的本体性能;(2)紫外辐射的光

源及设备成本低,易于连续化操作,且反应进程易控制,故近年来发展较快。紫外光引发接枝,是指光敏剂在紫外光下形成的激发态具有很强的抽氢作用,可以抽取高分子链的氢生成自由基。单体自由基与增长链自由基复合生成接枝物。但紫外光接枝技术目前主要应用于表面接枝改性^[12,13],对本体接枝改性方面的研究未见报道。本文采用紫外辐射技术制备了聚丙烯接枝马来酸酐/苯乙烯本体接枝物(PP-g-(MAH-co-St)),同时对辐照时间、单体浓度及引发剂浓度等因素对接枝反应的影响进行了研究。

1 实验材料和方法

1.1 原料和试剂

PP(PP2401,熔体流动速率MFR=1.924 g/10 min),北京燕山石油化学工业总公司;MAH,分析纯,北京化学试剂公司;St,天津天大化学试剂厂;二苯甲酮(BP),分析纯,大连雪源精细化工有限公司;二甲苯、丙酮均为北京化工厂生产的分析纯试剂;其余试剂和溶剂均为分析纯。

1.2 设备及仪器

高压汞灯,2 kW,涿州市蓝天特灯发展有限公司;XSS-300型转矩流变仪,上海科创橡塑机械设

山西省青年科技基金(20051014)、山西省科技攻关基金(2006031122)资助

第一作者:李振中,男,1972年2月出生,2003年于中国科学技术大学获博士学位,高分子材料专业,副教授

收稿日期:初稿 2007-04-27,修回 2007-07-26

备有限公司; QLB-350×350×2 型平板硫化仪, 上海第一橡胶机械厂; AGNA 750 型红外光谱仪 (FT-IR): Nicolet 公司; XRZ-300 熔体流动速率测定仪, 长春市非金属试验机厂; DSC-822e 型差示扫描量热仪, 瑞士 METTLER 公司。

1.3 接枝物的制备及提纯

将 PP、BP 按各配比在转矩流变仪中于 190℃ 条件下共混 3 min, 再加入 MAH 及 St, 继续共混 2 min。所得共混物用平板硫化仪在 180℃ 压制成 80 mm×80 mm×3 mm 的片材。紫外光对 PP 的穿透能力不强, 故须将片材加热使其透明, 并将透明材料立即置于高压汞灯下进行接枝反应, 样品与光源的距离为一固定值(150 mm)。

在测定接枝率之前, 要对接枝产物进行提纯, 方法如下: 将产品装入有搅拌器、温度计和回流冷凝器的三口瓶中, 用二甲苯作溶剂, 加热使其溶解, 然后用丙酮沉淀, 将产品制成粉状, 过滤后用丙酮反复洗涤滤饼以清除未接枝的 MAH, 置于烘箱中干燥 12h 以得到净化接枝物。

2 测试与表征

2.1 接枝物的红外光谱及热性能分析

采用 MAGNA 750 型红外光谱仪对提纯后的接枝产物进行分析, KBr 压片。

采用 DSC-822e 型差示扫描量热仪对提纯后的接枝产物进行分析, 以 10℃/min 的速率从室温升至 200℃; 然后, 以同样的速率降至室温。

2.2 接枝率及熔体流动速率的测定

接枝物的接枝率、接枝效率用化学滴定法测定: 把 0.5 g 纯化后的接枝物置于 60 mL 二甲苯中, 加热回流, 使之完全溶解; 趁热加入 0.1 mol/L 的 KOH-甲醇溶液 10 mL, 添加酚酞作指示剂。再用 0.1 mol/L 的草酸溶液进行返滴定, 用下列公式计算接枝率:

$$G_r = \frac{M \times (V_1 - V_2) \times 98}{m} \times 100\%$$

式中, G_r 为接枝率(%); V_1 为滴定 0.1 mol/L 的 KOH-甲醇溶液 10 mL 消耗草酸溶液的体积(mL); V_2 为返滴定时消耗的草酸溶液的体积(mL); M 为草酸的摩尔浓度(0.1 mol/L); m 为滴定的接枝物质量(g); 98 为 MAH 的分子量(g/mol)。

接枝物的熔体流动速率 (MFR) 测定按 ASTM1238 标准, 采用 XRZ-300 熔体流动速率测定

仪在 230℃, 2.16 kg 载荷下进行测试。

本论文所有数据(接枝率、熔体流动速率等)均为 3 次实验后取得平均值。

3 结果与讨论

3.1 接枝物的红外光谱表征

图 1 是纯 PP 与 BP、MAH、St、PP 质量比为 0.6:4:4:100 的 PP-g-(MAH-co-St) 的红外光谱图。比较图 1 的两组谱线, 接枝物 PP-g-SMA 在 1783 cm^{-1} 、704 cm^{-1} 处出现特征吸收峰。1783 cm^{-1} 显示的峰是环状酸酐的特征吸收峰, 由酸酐中羰基引起, 而在 1715 cm^{-1} (羧酸的特征吸收峰) 没有出现吸收峰, 说明 MAH 在接枝过程中未发生水解; 704 cm^{-1} 处的峰与 St 的特征吸收峰一致。在接枝过程中, MAH 先与 St 反应, 生成共聚单体 MAH-co-St(SMA), SMA 再与 PP 进行接枝反应^[3,4]; 也就是说, 接枝单体主要是以共聚物的形式接枝到 PP 的分子主链上的。

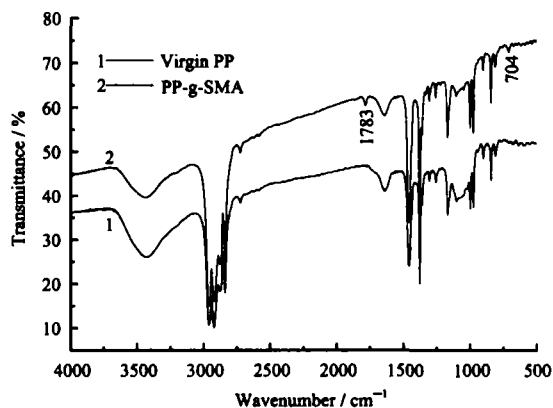


Fig.1 FTIR spectra of PP and the PP-g-SMA obtained from the PP/MAH/St/BP system

$m_1(\text{PP}): m_2(\text{MAH}): m_3(\text{St}): m_4(\text{BP})=100: 4: 4: 0.6$
Irradiation time = 30 s

通过以上分析, 我们不难看出 MAH 及 St 单体已经成功接枝到了 PP 分子链上。

3.2 紫外光辐照时间对接枝率及熔体流动速率的影响

图 2 是辐照时间对接枝率及熔体流动速率的影响关系图。从图 2 可以看出, 随着辐照时间的逐渐增加, 接枝率先增大后减小。辐照时间为 30 s 时, 接枝物的接枝率最高, 达到 1.58%。此后, 随着辐照时间的继续增加, 接枝率逐渐降低。这是因为, 当辐照时间超过 30 s 时, MAH 单体被消耗光了, 体系中主要存在交联反应与 β -降解反应, 而这两类反应都会导致接枝率的下降, 这与 Moad^[9] 阐述的观点相一致。

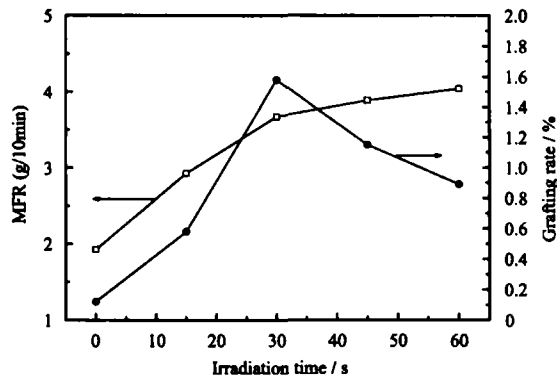


Fig.2 Effect of irradiation time on grafting rate and MFR value of PP-g-SMA

$$m_{(PP)} : m_{(MAH)} : m_{(St)} : m_{(BP)} = 100 : 4 : 4 : 0.6$$

对图2进行分析,可以看出体系的熔体流动速率在开始阶段增长很快,这是由于辐照时间的增加引起PP主链的 β -降解反应增强,导致体系的熔体流动速率大幅上升。当辐照时间超过30s后,体系的熔体流动速率增长非常缓慢,将这种现象与接枝率的变化进行比较,不难看出,辐照时间超过30s后,体系中的主要副反应已由 β -降解反应转变为分子链之间的交联反应,使得体系的熔体流动速率的增长幅度降低。通过以上分析可以看出,辐照时间为30s时,接枝率最高,熔体流动速率趋于平稳,结果较为理想。

3.3 单体浓度对接枝率及熔体流动速率的影响

图3是单体(MAH/St)用量对接枝率及熔体流动速率的影响关系图。从图中可以看出,接枝物的接枝率随单体用量的增加而呈上升趋势,但当单体用量超过4g/100g PP后,接枝率随着单体用量的继续增加呈现降低的趋势。这可能是因为:单体用量较低时,MAH及St的增加使得单体与PP大分子自由基发生接枝反应的几率增加,进而引起接枝率的增加。但当单体用量超过一定值后,它们与初级自由基的碰撞频率会增大,MAH及St自由基自身,以及相互之间的复合作用增强,而与相对束缚了的PP的接枝反应几率反而下降^[12]。

从图3中还可以看出,熔体流动速率在单体用量为1g/100g PP到2g/100g PP的范围内呈现上升趋势;之后,随着单体用量的继续增加,熔体流动速率一直呈现下降的趋势。熔体流动速率的增大主要是由于PP主链的 β -降解反应增强引起的^[10]。而单体用量在2g/100g PP到4g/100g PP的范围时,由于接枝与交联反应同时增强,这就在引起接枝率上升的同时,降低了体系的熔体流动速率。而单体用量超过4g/100g PP之后,接枝率及熔体流动速

率同时降低,但熔体流动速率的降低幅度有所减小。这就说明,MAH和St自由基自身以及两种自由基之间的复合作用在体系中起主导作用。

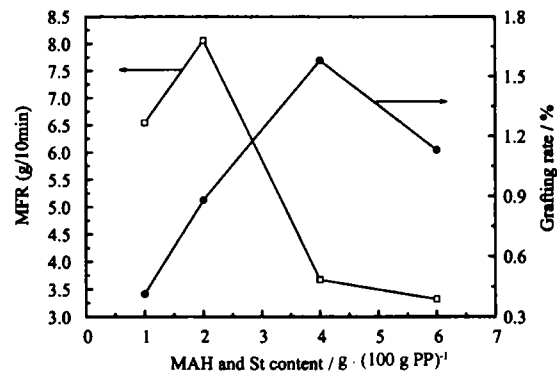


Fig.3 Effect of MAH and St content on grafting rate and MFR value of PP-g-SMA

$$m_{(BP)} = 0.6 \text{ g/100g PP}, \quad m_{(MAH)} : m_{(St)} = 1 : 1$$

Irradiation time=30 s

3.4 引发剂浓度对接枝率及熔体流动速率的影响

图4显示了光引发剂(BP)用量的变化对接枝率及熔体流动速率的影响。从图4中可以看出,随着BP含量的增加,接枝率呈现先增大后减小的趋势。BP含量为0.6g/100g PP时,体系的接枝率达到1.58%,之后开始下降。这是由于BP含量的增加使得大分子自由基的数量大幅增多,提高了接枝反应的几率,进而使得接枝率有所增加。而当BP含量超过0.6g/100g PP时,接枝率的下降趋势是由于PP大分子链之间的交联反应引起的。我们还发现,在没有引发剂BP的条件下,接枝率仍能达到0.9%,下一步我们将对此进行详细的研究。

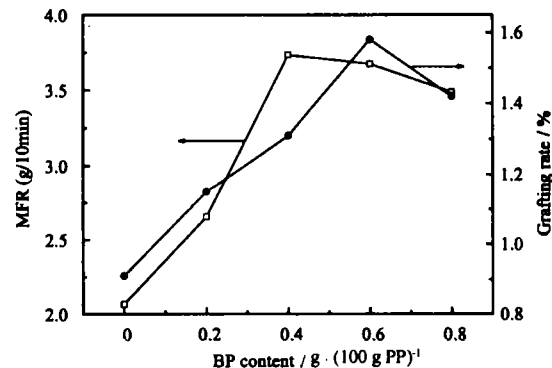


Fig.4 Effect of BP content on grafting rate and MFR value of PP-g-SMA

$$m_{(PP)} : m_{(MAH)} : m_{(St)} = 100 : 4 : 4, \text{ Irradiation time}=30 \text{ s}$$

从图4中还可看出,当BP含量低于0.4g/100g PP时,随着BP含量的增加,接枝物的熔体流动速率呈现上升趋势。这是由于BP含量的增加引起了PP

分子链上 β -降解反应的增强, 使得熔体流动速率快速上升。而 BP 含量高于 0.4 g/100 g PP 时, 熔体流动速率呈现降低趋势, 这可能主要是由于过多引发剂的自由基引起 PP 分子主链之间交联反应的增强引起的。

3.5 共单体 St 对接枝反应的影响

图 5 对含有 St (MAH:St=1:1) 与不含 St 的接枝体系的接枝率及熔体流动速率进行了比较, 从图中可以看出含有 St 的体系的接枝率是不含 St 的两倍多, 而其熔体流动速率仅为不含 St 的体系的 1/3。这就说明 St 能够有效地降低 PP 分子链的 β -降解反应, 从而改善接枝效果^[10]。St 作为电子给予体, 在改善接枝反应、降低支化反应等方面的作用已经得到证实^[3,4,9], 但是其在 PP 接枝 MAH 过程中的具体作用机理还有待进一步研究。

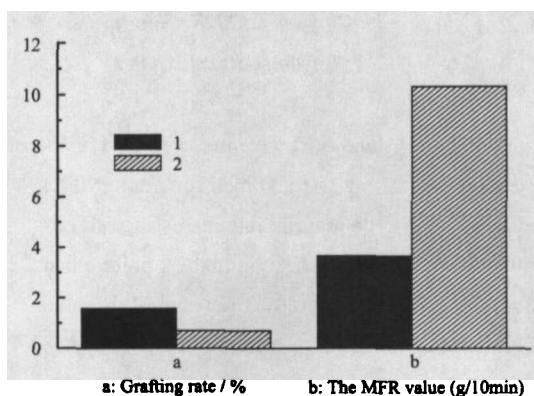


Fig.5 Effect of St as co-monomer on grafting rate and MFR value of grafted PP

1. $m_{(PP)} : m_{(MAH)} : m_{(St)} : m_{(BP)} = 100 : 4 : 4 : 0.6$
2. $m_{(PP)} : m_{(MAH)} : m_{(BP)} = 100 : 4 : 0.6$

Irradiation time = 30 s

3.6 接枝物的热性能分析

图 6 和图 7 显示的是纯 PP 及 PP 接枝物的 DSC 曲线。在图 6 中我们没有发现 St 及 MAH 的玻璃化转变温度, 这就证明了 SMA 确实是接枝共聚单体的主要形式。而接枝物的结晶温度比纯 PP 有较大幅度的上升, 这主要是由于 SMA 的存在使得接枝物的晶体尺寸及形貌都产生了较大的变化, 进而引起结晶温度的改变^[14]。

从图 7 可以看出, 接枝反应同样对熔融温度产生了一定的影响。这可能是由于缠绕的酸酐基团对聚合物分子链的结晶过程产生了影响^[14], 进而使得晶体的形貌和尺寸产生了一定的改变, 使熔融温度有所降低。

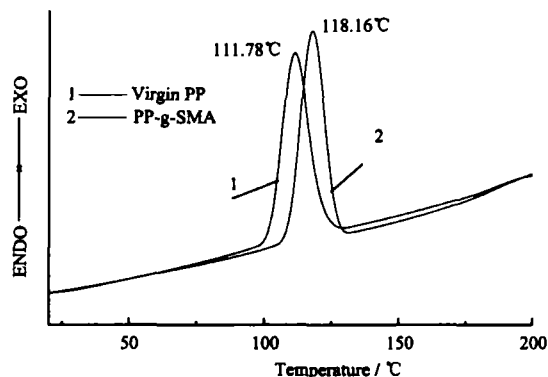


Fig.6 Crystallization peaks of virgin PP and grafted PP
 $m_{(PP)} : m_{(MAH)} : m_{(St)} : m_{(BP)} = 100 : 4 : 4 : 0.6$
Irradiation time = 30 s

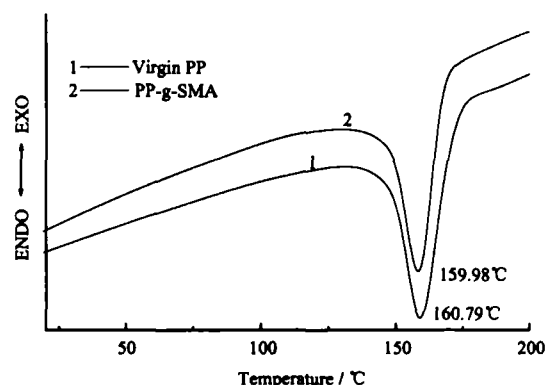


Fig.7 Fusion peaks of virgin PP and grafted PP
 $m_{(PP)} : m_{(MAH)} : m_{(St)} : m_{(BP)} = 100 : 4 : 4 : 0.6$
Irradiation time = 30 s

4 结论

采用紫外光辐射接枝方法成功制备了 MFR 较低的 PP-g-(MAH-co-St)接枝物。研究了紫外光辐照时间、MAH/St 及 BP 用量等因素对接枝率及熔体流动速率的影响。实验结果表明, MAH 与 St 主要以 SMA 的形式接枝到 PP 主链上, St 的存在能有效地改善接枝反应; 而接枝反应的最佳工艺条件为: 辐照时间 30 s, MAH 及 St 含量为 4 g/100 g PP, BP 用量为 0.6 g/100 g PP。接枝物的热性能研究显示, 接枝反应对 PP 的结晶过程产生了一定的影响, 接枝物的结晶及熔融温度都有所改变。

参考文献

- 1 谢续明, 陈年欢, 李松. 高分子学报, 1999, (5): 527-530
XIE Xuming, CHEN Nianhuan, LI Song. Acta Polymerica Sinica, 1999, (5): 527-530
- 2 谢续明, 李颖, 张景春, 等. 高分子学报, 2002, (1): 7-12
XIE Xuming, LI Ying, ZHANG Jingchun, et al. Acta Po-

- lymerica Sinica, 2002, (1): 7-12
- 3 LI Ying, XIE Xuming, GUO Baoh. *Polymer*, 2001, 42(8): 3419-3425
- 4 李颖, 谢续明. 高等学校化学学报, 2000, 21(4): 637-642
- LI Ying, XIE Xuming. *Chem J Chin Univ*, 2000, 21(4): 637-642
- 5 Ho R M, Su A C, Wu C H, *et al.* *Polymer*, 1993, 34(15): 3264-3269
- 6 Singh R P. *Prog Polym Sci*, 1992, 17(2): 251-281
- 7 DENG Jianping, YANG Wantai. *Euro Polym J*, 2005, 41(11): 2685-2692
- 8 De Roover B, Sclavons M, Carlier V, *et al.* *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1995, 33(5): 829-842
- 9 Moad G. *Prog Polym Sci*, 1999, 24(1): 81-142
- 10 Geuskens G, Etoc A, Michele D M. *Euro Polym J*, 2000, 36(2): 265-271
- 11 邢晓东, 王晓工. 高分子学报, 2005, (1): 157-160
- XING Xiaodong, WANG Xiaogong. *Acta Polymerica Sinica*, 2005, (1): 157-160
- 12 Yang W T, Randy B. *J Poly Sci*, 1996, 62(3): 533-545
- 13 Yang W T, Randy B. *J Poly Sci*, 1996, 62(3): 545-550
- 14 Marti' nez J G, Benavides R, Guerrero C, *et al.* *Poly Deg Stab*, 2004, 86(1): 129-134

Study of maleic anhydride and styrene grafted onto polypropylene induced by UV irradiation

LI Zhenzhong^{1,2} HE Wei¹ MA Yalin³ GUO Hongjun¹ ZHANG Wenxiong¹

¹ (College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

² (Institute of Polymeric Material, North University of China, Ying Xin Branch, Taiyuan 030008, China)

³ (Institute of Macromolecules and Bioengineering of North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT Maleic anhydride (MAH) and styrene (St) grafted onto polypropylene (PP) were prepared by UV irradiation. Effects of the irradiation time, monomer and initiator content on the grafting rate and melt flow rate (MFR) were studied. The results show that the optimal duration of UV irradiation is 30s. The grafting rate increases with initiator content when initiator content less than 0.6 phr, the MFR value of grafted PP reaches the highest point when benzophenone (BP) content is 0.4 phr. The content of MAH and St have an effect on the grafting rate and MFR value of the grafted PP, and the optimal contents of monomer is 4 phr. The existence of St as a co-monomer reduces apparently the MFR value of grafted PP greatly. Grafted PP present significant changes in crystallization and fusion peaks, indicating differences in crystal size and formation after grafting reaction.

KEYWORDS Maleic anhydride, Styrene, UV irradiation, Grafting, Polypropylene

CLC O631, TQ325, TQ316