

乙烯-乙烯醇基大分子型强化交联剂的合成与应用

樊志鹏^{1,2} 李海红^{1,2} 柳美华¹ 郑晓伟¹ 张万喜² 邓鹏飏¹ 董丽松¹

¹(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

²(吉林大学材料科学与工程学院 长春 130025)

摘要 通过熔融酯化反应制备了乙烯-乙烯醇-g-丙烯酸(EVOH-g-AA)共聚物,用红外光谱对接枝产物进行了表征。凝胶抽提结果显示,由于乙烯基双键的引入,难于辐射交联的EVOH在较低的吸收剂量下就可以辐射交联。改性EVOH与聚乳酸共混物的辐射效应研究结果表明,聚乳酸进入交联网络,说明改性EVOH具有一定的强化辐射交联剂的作用。

关键词 乙烯-乙烯醇共聚物,丙烯酸,接枝,辐射交联

中图分类号 O644, O631

聚合物辐射交联后具有许多优良性能,但一般聚合物辐射交联效率比较低。为提高其辐射交联效率,降低交联所必须的剂量,减少辐照费用,可以加入某些添加剂,通常称为强化交联剂。强化交联剂(Polyfunctional monomer, PFM)是一种多官能团单体^[1],为有效地促进交联反应,PFM应具备以下两个条件:易于发生自由基聚合(反应性)和易于溶解于聚合物中(相容性)。如三缩丙二醇二丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,四羟甲基甲烷四丙烯酸酯,二缩季戊四醇六丙烯酸酯等。

但目前所使用的强化交联剂都是小分子单体,其沸点低,在高温加工时易挥发,而且辐照后在制品中残存的PFM具有毒性。在聚合物基体中引入不饱和侧链基团后,可以使原来难于交联的聚合物变得易于交联^[2-4]。如果这种改性材料能具备强化辐射交联效果,就可以以此制备大分子基的强化交联剂,有望克服小分子单体的不利因素,从而在高温下聚合物共混或工程塑料改性等领域得到应用。

本工作利用EVOH与丙烯酸(Acrylic Acid, AA)的酯化接枝制备了一种大分子型PFM。并将其与辐射裂解型聚合物-聚乳酸共混,研究了共混物的辐射效应。

1 实验材料和方法

1.1 材料

E171型EVOH(乙烯醇摩尔分数56%),日本

可乐丽公司,使用前在真空烘箱中110℃烘干3h;聚乳酸(Polylactide, PLA),浙江海正生物材料股份有限公司,使用前在真空烘箱中80℃烘干4h;AA,北京益利精细化学品有限公司,分析纯;二甲基乙酰胺(Dimethyl acetamide, DMAc),北京益利精细化学品有限公司,化学纯;三氯甲烷,北京化工厂,分析纯。

1.2 大分子型PFM的制备及其与PLA的共混

利用RHEOMIX-600P型密炼机(德国HAAKE公司),按照文献[2]~[4]方法制备大分子型PFM。配方见表1,反应条件:195℃,50r/min。产物在真空烘箱中50℃烘12h,除去未反应的丙烯酸。

Table 1 Preparation of polyfunctional monomer of EVOH-g-AA

	The mass ratio (EVOH/AA)	Reaction time/min
EA ₁ T ₁	45/5	10
EA ₁ T ₂	45/5	20
EA ₂ T ₁	40/10	10
EA ₂ T ₂	40/10	20

利用HAAKE双螺杆将按比例混合好的PLA与EA₁T₁熔融共混,共混温度为150~190℃,喂料速度为60r/min,主机转速为100r/min。制备的共混物在80℃真空干燥24h后,利用海天150g注射机于190℃注射成标准力学性能测试用样条。共混物中,EA₁T₁的质量分数分别为5%、10%、20%、50%。

长春市科技基金(05GG57)、瑞安市科技计划项目(20062095)资助

第一作者:樊志鹏,男,1983年3月出生,2006年毕业于吉林大学,高分子专业,现为吉林大学材料学院与长春应用化学研究所联合培养硕士生,材料学专业

通讯联系人:邓鹏飏

收稿日期:初稿 2008-05-22,修回 2008-06-04

1.3 样品的辐照

将样品置于充加氮气保护的密封塑料袋中,放入剂量率为 3.9Gy/s 钴源中辐照。吸收剂量分别为 10kGy、30kGy、50kGy、100kGy。

1.4 凝胶含量的测定

称取一定量辐照后的 EVOH-g-AA, 用滤纸包裹, 放入镍网包内, 在 DMAc 中加热回流 12h, 更换 DMAc 继续加热回流 12h, 取出网包, 用无水乙醇清洗, 在鼓风烘箱中烘至恒重。PLA/EA₁T₁ 共混物的凝胶含量测定方法及过程与前述相同, 只是抽提剂按三氯甲烷、DMAc、三氯甲烷、DMAc 顺序分别加热回流 12h。凝胶含量按下式计算:

$$G = \frac{W_0 - (W_1 - W_2)}{W_0} \times 100\%$$

式中, G 为凝胶含量(%); W_0 为样品质量(g); W_1 为样品、滤纸及网包总质量(g); W_2 为烘干后残留物、滤纸及网包总质量(g)。

1.5 傅立叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectrum, FTIR)

将制备的 EVOH 及其改性材料用粉碎机粉碎,

取 80 目粉碎粉体与溴化钾混合压制薄片, 在 Vertex70 FTIR (德国, Bruker) 测定试样吸收光谱。仪器工作条件为: 分辨率为 2cm^{-1} 。扫描次数 32 次, 扫描范围在 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 大分子型 PFM 的红外表征

图 1 是 EVOH 和 AA 反应 10min 和 20min 所形成的接枝产物的 FTIR 谱图。其中, $3440\sim 3420\text{cm}^{-1}$ 之间的吸收峰对应于 O-H 的伸缩振动; 本体 EVOH 红外谱中 1720cm^{-1} 处的吸收峰则对应于未水解的少量醋酸乙烯酯单元中的 C=O。由图 1 可看出, 无论是反应 10min 还是 20min, 其 1720cm^{-1} 处的吸收峰强度均比本体 EVOH 有大幅增加, 这是由丙烯酸与乙烯醇分子链上的羟基发生酯化反应引起的。利用接枝后产物的两个红外特征峰比值的变化 ($\text{AbsC=O}/\text{AbsO-H}$), 表征熔融酯化反应的程度, 结果见表 2。可以看出, 反应时间相同时, AA 含量高的样品, AA 接枝到 EVOH 的量; AA 含量相同时, 反应时间由 10min 增加到 20min 后, AA 接枝到 EVOH 的量变化不大。对比 Ekman 等^[2-4]的研究结果, 我们认为在本实验条件下, 丙烯酸与 EVOH 的熔融酯化反应在 10min 左右就已经基本完成。

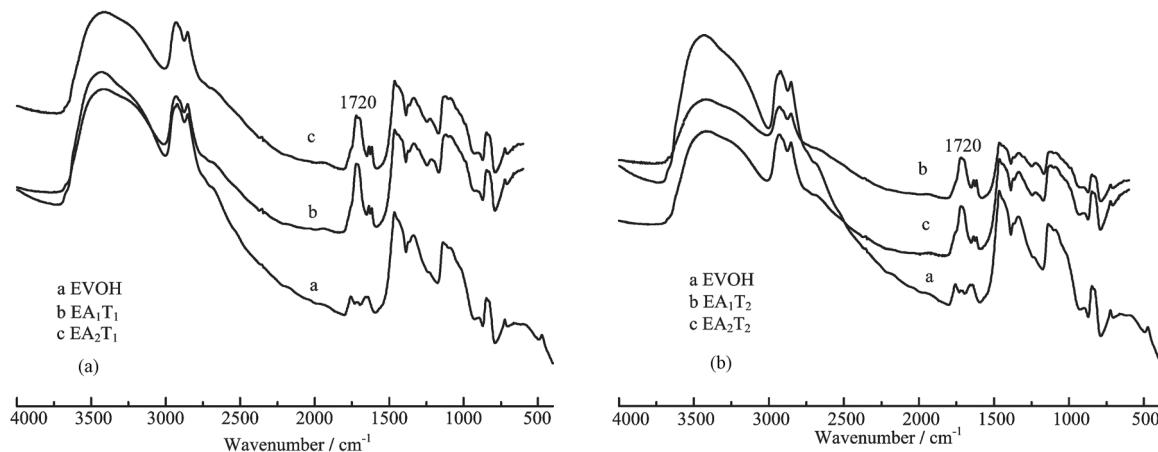


Fig.1 (a) FTIR spectrum of EVOH and EVOH functionalized with AA for 10min
(b) FTIR spectrum of EVOH and EVOH functionalized with AA for 20min

Table 2 The ratio of C=O/O-H of EVOH and EVOH-g-AA

	EVOH	EA ₁ T ₁	EA ₁ T ₂	EA ₂ T ₁	EA ₂ T ₂
AbsC=O/AbsO-H	0.26	0.71	0.70	0.80	0.74

2.2 大分子型 PFM 及其与 PLA 共混物的辐射效应

图2是EVOH-g-AA的凝胶含量随吸收剂量的变化关系图。本体EVOH是一种难于交联的聚合物,当吸收剂量小于800kGy时,体系中不产生凝胶^[5]。但是当EVOH与AA发生酯化反应之后,由于不饱和的乙烯基侧链基团的引入,使得EVOH变得易于辐射交联。

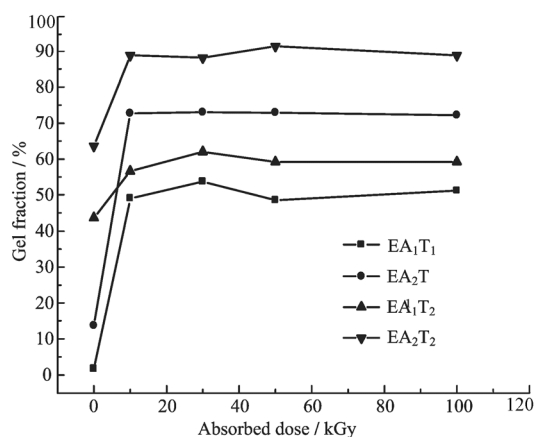


Fig.2 Gel fraction of EVOH-AA at different dose

从图2中可以看出,在10kGy时,EVOH-g-AA的凝胶含量均已经超过45%。此后再增加吸收剂量,其凝胶含量也变化不大。在酯化反应时间相同的情况下,当吸收剂量相同时,AA含量高的样品凝胶含量也高;当AA含量相同时,反应时间长的改性EVOH凝胶含量较高。这明显是由试样接枝反应程度不同所导致的。

从图2中还观察到,熔融酯化反应时,若AA含量较多或反应时间较长时,未辐照试样中也会产生交联结构,这种现象是由于在高温熔融加工过程中,聚合物分子链热解产生的大分子自由基,与体系中大量存在的乙烯基双键发生了反应,从而在不同分子链间形成热交联。

通常情况下,若高分子材料中的凝胶含量高于50%,就不能再熔融加工。因此选择本体凝胶含量几乎为零的EA₁T₁作为乙烯基多官能团单体,研究PLA/EA₁T₁的辐射交联效应。图3是PLA/EA₁T₁共混物在不同吸收剂量下的凝胶含量。结果显示,当PLA/EA₁T₁共混物中EA₁T₁含量小于10%时,辐照前后其凝胶含量基本为零。当EA₁T₁含量增加到20%时,10kGy辐照后凝胶含量显著增加,从未辐照时的1%左右大幅提升到21%左右,当继续增加吸收剂量时,凝胶含量逐渐减小,在100kGy时,凝胶含量降低到15%左右;当EA₁T₁含量为50%时,未辐照时凝胶含量就已经达到24%左右,且随着吸收剂量的增加变化不大,其原因可能是由于熔融加工中热交联导致的。

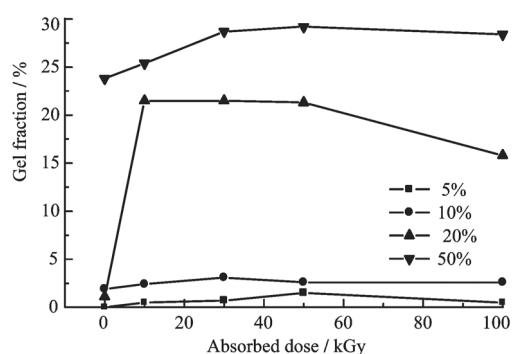


Fig.3 Gel fraction of PLA/EA₁T₁ at different dose (The number at the corner is the mass ratio of EA₁T₁)

根据下式计算出不同共混体系辐照后,PLA进入交联网络的含量,结果示于表3。

$$G_{\text{PLA}} = G - G_{\text{EVOH}} \times p$$

式中, G_{PLA} 为PLA进入交联网络含量, G 为共混物凝胶含量, G_{EVOH} 为相同吸收剂量下EA₁T₁凝胶含量, p 为EA₁T₁在共混物中质量百分含量。

Table 3 Gel fraction of PLA at the blend of PLA/EA₁T₁

(%)

The mass ratio of EA ₁ T ₁ / %	Absorbed dose / kGy			
	10	30	50	100
5	0	0	0	0
10	0	0	0	0
20	11.7	10.8	12.6	5.6
50	0.9	1.9	5.0	2.8

从表3结果看出,当EA₁T₁含量大于20%后,裂解型的PLA可以进入交联网络,且随吸收剂量的增加,进入交联网络的PLA的量呈现先增加后减小的变化趋势,在50kGy时,PLA进入量最大,这与小分子PFM强化辐射交联凝胶含量变化趋势相同,说明改性EVOH确实具有一定的强化辐射交联作用。当EA₁T₁含量为20%时,进入交联网络的PLA的量最大。此后PLA进入量并不随EA₁T₁含量的增加而增加。这与小分子PFM的辐射交联规律不同。这是因为这种共混物中的辐射交联反应主要发生在两相界面区,界面区的大小决定了PLA进入交联网络的量。以上结果表明,最佳的EA₁T₁的添加量为20%。

3 结论

通过酯化反应制备了EVOH-AA接枝共聚物,FTIR结果表明,通过熔融酯化反应后,AA接枝到EVOH上。改性后EVOH易于辐射交联,吸收剂量10kGy时,凝胶含量可达到45%以上。通过研究改性材料与PLA共混物的辐射效应结果表明,当EA₁T₁的含量超过20%时,PLA可进入交联网络,

且其含量受吸收剂量以及两相界面结构的影响。上述结果说明改性EVOH起到了强化诱导辐射交联剂的作用。

参考文献

- [日]幕内惠三著.徐俊,孟永红译.聚合物辐射加工.北京:科学出版社,2003.28-29
Makuuchi K. Translated by XU Jun, MENG Yonghong. Polymer radiation processing. Beijing: Science Press, 2003. 28-29
- Ekman K, Nasman J, Sjostrom H. J Appl Polym Sci, 1993, **48**(1): 167-179
- Kenneth B, Ekman Jan H, Nasman. J Appl Polym Sci, 1993, **50**(2): 233-242
- Sjostrom H, Ekman K, Turpeinen V, *et al.* U S Pat Appl, 1991, 628 855
- 柳美华,邓鹏飏,孙国恩,等.辐射研究与辐射工艺学报, 2006, **24**(6): 337-340
LIU Meihua, DENG Pengyang, SUN Guoen, *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2006, **24**(6): 337-340

Preparation and application of molecular crosslinking agent based on EVOH

FAN Zhipeng^{1,2} LI Haihong^{1,2} LIU Meihua¹ ZHENG Xiaowei¹
ZHANG Wanxi² DENG Pengyang¹ DONG Lisong¹

¹(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

²(Department of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025, China)

ABSTRACT Ethylene-vinyl alcohol-g-acrylic acid (EVOH-g-AA) copolymer was prepared by melt esterification reaction. FTIR was used to characterize the graft product. Gel extraction results show that EVOH-g-AA becomes easier to be cross-linked by radiation at low absorbed doses, which is different with neat EVOH due to the introduction of vinyl double bond. From the study of irradiated effect of PLA/ EVOH-g-AA blends it has been found that PLA could enter the crosslinking network. So the EVOH-g-AA could be used as enhance radiation cross-linking agent.

KEYWORDS Ethylene-vinyl alcohol copolymer, Acrylic acid, Graft, Radiation crosslinking

CLC O644, O631