

聚丁二烯 聚甲基丙烯酸丁酯接枝共聚物的合成及表征^{*}

陈汉佳^{1,2}, 祝亚非³, 张 艺¹, 许家瑞¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院 // 聚合物复合材料与功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275;

2. 汕头大学理学院, 广东 汕头 515063;

3. 中山大学测试中心, 广东 广州 510275)

摘 要: 以接枝到聚丁二烯链的马来酸酐为反应活性点, 与端羟基聚甲基丙烯酸丁酯进行酯化反应, 合成了大分子表面改性剂—聚丁二烯 聚甲基丙烯酸丁酯接枝共聚物。探索了接枝反应的规律, 采用 IR、¹H NMR、TGA、ATR-FTIR 等方法研究了接枝共聚物的结构和性能。结果表明: 该大分子改性剂具有良好的热稳定性和择优外迁特性, 在共混物表面层中呈现明显的浓度梯度, 是 PP 的优良共混添加型大分子表面改性剂。

关键词: 聚丁二烯; 端羟基聚甲基丙烯酸丁酯; 大分子表面改性剂; ATR-FTIR

中图分类号: O632 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) 04-0054-04

聚丙烯 (PP) 是高结晶度、低表面能、化学性质稳定的非极性聚合物, 其表面润湿性和黏接性较差^[1-2], 必须对表面进行预处理, 才能进行二次加工。聚丙烯的表面改性可以在制品的表面上引入极性基团, 提高材料的表面自由能, 消除制品的表面弱界面层。使聚合物的染色性、黏结性等得到改善, 扩大其使用范围。同时, 表面功能基团的引入, 赋予聚合物以全新的性能, 有利于实现材料的功能化和高性能化, 提高制品的附加值^[3]。

当前, 聚丙烯的表面改性主要有化学处理、等离子体改性和化学接枝等方法^[4], 其中化学处理法效果明显, 适应于不规则制品。但处理过程中大量酸液的储藏、使用非常麻烦且易造成环境污染^[5]; 等离子体法仅适应于薄膜等规则制品, 操作的复杂性是等离子技术的弱点^[6]; 化学接枝可以在液相中进行, 也可在气相中进行, 化学接枝方法工艺复杂, 反应受容器限制, 对大型件处理尤为困难^[7]。

采用大分子表面改性剂与聚合物共混的方式目前仍是最简便实用的表面改性办法。具有择优向制品表面扩散迁移并形成表面富集的大分子表面改性剂可以在很低的加入量下起到明显的表面改性效果, 又不影响其本体性能。同时, 与较低相对分子质量的表面活性剂相比, 当制品表面受到冲刷、摩擦等作用时, 这种添加剂较难脱离, 具有长效性。因此, 对于共混添加型大分子表面改性剂在聚合物

基体中的择优扩散迁移和表面富集机理的研究, 已经引起广泛的关注^[8]。

本文利用端羟基聚甲基丙烯酸丁酯 (PBMA-OH) 进一步与马来酸化聚丁二烯 (MPB) 接枝反应, 合成了大分子表面改性剂—聚丁二烯 聚甲基丙烯酸丁酯接枝共聚物 (PB-g-PBMA), 探索了反应的规律, 并通过共混方法实现对 PP 的表面改性。

1 实验部分

1.1 试 剂

MPB: 自制, 相对分子质量 2 000 马来酸酐质量百分含量 3.8%; PBMA-OH: 自制, 相对分子质量分别为 690、1 030、8 400、15 500、2 6 二叔丁基对甲苯酚 (BHT): AR, 上海化学试剂站分装厂; 二甲苯: 分析纯, 广州化学试剂厂。

1.2 PB-g-PBMA 的合成

按 MPB 的 MA 基团与 PBMA-OH 羟基一定的摩尔比投料反应。在 150 mL 三口瓶中, 加入 MPB 5 g 二甲苯 80 mL 和一定质量的 PBMA-OH、适量 2 6 二叔丁基对甲苯酚和对甲苯磺酸, 搅拌设定的时间, 用分子筛吸水。反应结束后用约 200 mL 的乙醇沉淀产物, 并用乙醇浸泡以除去游离的 PBMA-OH, 真空干燥至恒质量。

1.3 PB-g-PBMA 酸值的测定

准确称取 0.15 g 纯化后的样品, 加入 40 mL

* 收稿日期: 2005-11-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50273048); 教育部博士点专项科研基金资助项目 (20010558002); 中山大学校长基金资助项目

作者简介: 陈汉佳 (1967年生), 中山大学在职博士, 副教授; 通讯联系人: 许家瑞; E-mail: cesxjr@zsu.edu.cn

丁酮溶液, 使样品完全溶解, 以酚酞为指示剂, 用 KOH 乙醇溶液滴定, 体系变为浅粉红色为滴定终点。同时做空白实验, 根据滴定结果计算酸值。

1.4 结构表征

样品采用美国惠普公司红外分光光度计 FT-R360 测定。粉末状产物用溴化钾压片, 黏稠状产物用丙酮或二甲苯溶解后涂于溴化钾压片表面, 除去溶剂后进行测定。¹H NMR 测定采用美国 Varian FTNMR (NOVA-500) 型核磁共振仪, 以四甲基硅烷 (TMS) 作为内标, 氘代氯仿为溶剂。TG 测定由美国 TA Instrument 公司的 DSC 2910 型热重分析仪, 氮气和空气气氛, 升温速率为 10 °C /min, 样品质量约 5 mg。

1.5 共混物及其薄膜制备

采用溶液共混方法, 用二甲苯将 PP 和 PB-g-PBMA 溶解共混, 真空抽除溶剂。共混物放入钢制模具中加热到 160 ~ 210 °C, 然后在平板油压机上压制成膜, 压力控制在 2 ~ 5 MPa, 保压 6 min, 在 80 °C 左右开模, 薄膜厚度 80 ~ 100 μm。

1.6 ATR-FTIR 光谱分析

ATR 光谱用水平 ATR 附件测试, 反射晶体为 Zn-Se 晶体, 薄膜用夹具固定在晶体表面, 测定入射角为 45°。

2 结果与讨论

2.1 MPB-g-PBMA 的合成研究

以 MPB 为接枝母体接枝 PBMA-OH, 对甲苯磺酸为催化剂, 二甲苯为溶剂, 按不同比例, 不同相对分子质量的 PBMA 与 MPB 反应, 研究反应的规律, 反应过程示意如图 1。

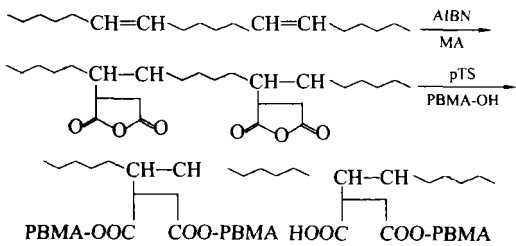


图 1 PB 与 PBMA-OH 接枝反应示意图

Fig. 1 Grafting of PB with PBMA-OH by esterification

为了提高接枝率, 反应过程中产生的水必须除去。固定反应温度为 140 °C, 以保持反应处于溶剂二甲苯的沸腾状态, 使酯化反应生成的微量水顺利通过分子筛吸除。表 1 列出了不同反应条件下接枝率的变化, 随着 PBMA-OH 加入量的增加, 聚合

物接枝率呈上升趋势, 但增加程度随 PBMA-OH 的比例增大逐渐减少, 至反应配比为 3 时, 再继续增加 PBMA-OH 的量, 接枝率基本维持不变; 在 24 h 范围内, 接枝率随反应时间的延长而增加, 延长反应时间, 接枝率保持不变, 但产物颜色加深, 副反应增多。因而在本实验条件下, 获得高接枝率的最佳反应时间为 24 h。另一方面, PBMA-OH 的相对分子质量对接枝反应也存在一定的影响, 随着 PBMA-OH 相对分子质量增加, 接枝率总体上呈增长趋势, 但当 PBMA-OH 相对分子质量较大时, 接枝率上升缓慢。若以所含 PBMA-OH 的摩尔数表征接枝率, 相对分子质量为 690、8400、15500 的 PBMA-OH 所得产物的接枝率分别为 0.007270%、0.001666%、0.001252%, 即接枝率随 PBMA-OH 相对分子质量的增大而减少, 表明 PBMA-OH 大相对分子质量过大时会阻碍其端羟基与 MPB 的接枝反应, 接枝点减少。但由于侧链较长, 当以质量百分比计算时产物接枝率反而增加。

对大分子表面改性剂而言, 其分子链主要由具有“锚固”作用的亲基体链段和提供功能化作用的疏基体链段组成。因此, 通过上述反应条件的控制, 可以获得不同结构 (如接枝率、侧链密度等) 的接枝共聚物, 有利于筛选具有最佳改性功能的大分子表面改性剂。

表 1 反应条件对接枝反应的影响

Tab. 1 Reaction conditions and graft ratios of M PB

$\frac{r(\text{MPB})}{r(\text{PBMA})}$	t/h	$M_r(\text{PBMA})$	接枝率 /%
1:0.5	12	690	5.04
1:2	12	690	12.02
1:3	12	690	13.56
1:4	12	690	14.67
1:2	6	690	11.45
1:2	24	690	27.45
1:2	36	690	27.09
1:0.5	12	1030	10.77
1:0.5	12	8400	14.06
1:0.5	12	15500	19.44

2.2 PB-g-PBMA 的红外光谱分析

图 2 为 PB-g-PBMA 的红外吸收谱图。在 1731 cm^{-1} 处出现较强的羰基吸收峰, 与 MPB 相比, 接枝产物在 1268 和 1242 cm^{-1} 处还出现了一对双峰 PBMA 的 C-O 特征吸收峰, 同时在 944 和 972 cm^{-1} 处出现了丁酯的一对特征吸收峰^[9], 由此可以确定 PB 已接枝了 PBMA。

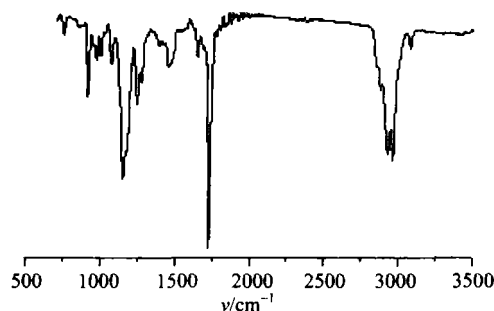


图 2 PB-g-PBMA 的红外吸收光谱

Fig. 2 FTIR spectrum of PB-g-PBMA

2.3 PB-g-PBMA 的核磁谱图分析

图 3 是 PB-g-PBMA 的核磁共振谱图, 其中 $\delta=3.95, 0.9, 1.25$ 分别是 PBMA 的 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 及 $-\text{CH}_2-$ 的质子吸收峰, $\delta 2.00$ 是 PB 的亚甲基质子峰, 5.30 和 4.90 分别是 PB 的 1, 4 结构中 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 的质子和 1, 2 结构中 $=\text{CH}_2$ 的质子的化学位移, 根据图中各峰的归属进一步可确认 PB 已经接上 PBMA。

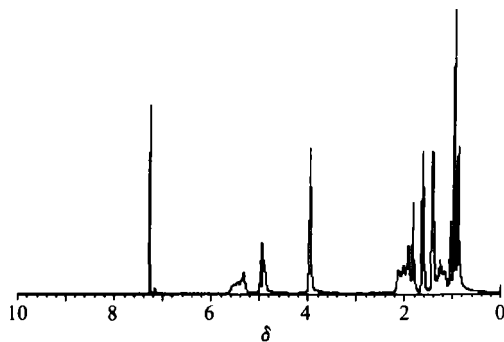


图 3 PB-g-PBMA 的核磁共振氢谱图

Fig. 3 ^1H NMR spectrum of PB-g-PBMA

2.4 PB-g-PBMA 的热重分析

通常情况下, PP 多采用加热成型的方式进行加工, 因此要求所采用的大分子表面改性剂必须具有一定的耐热性, 避免改性剂在加工或使用过程中发生热分解, 影响表面改性效果。图 4 为原料 MPB 与 PB-g-PBMA 在氮气及空气氛下的热失重曲线。从图中可见, 在氮气气氛下, 与马来酸酐的应对 PB 的热稳定性影响不大, 两者初始失重温度相似, 但 MPB 的 50% 失重温度较高, 达到 469°C ; 经与 PBMA $-\text{OH}$ 的接枝反应, 产物的初始分解温度明显提高, 但热稳定性随接枝率和 PBMA 侧链长度的增加而下降, 这可能与接枝链段 PBMA 的热稳定性较差有关。不同结构的 PB-g-PBMA 的初始热分解温度均达到 280°C 以上, 明显高于原料 MPB 和 PB 的初始分解温度及 PP 的热成型温度,

因而就热稳定性而言, 所合成的 PB-g-PBMA 比常用的小分子表面改性剂更适合作为 PP 的改性添加剂使用。此外, 在空气气氛下, MPB 和 PB-g-PBMA 明显呈现两段分解, 并产生碳化现象, 与 PB 的热分解情况一致^[10] (图从略)。

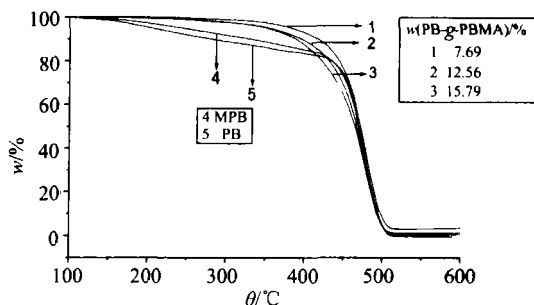


图 4 氮气气氛下 PB、MPB 和 PB-g-PBMA 的热失重曲线

Fig. 4 TGA thermograms of PB, MPB and PB-g-PBMA in N_2

2.5 PB-g-PBMA 对 PP 的表面改性研究

以 PB-g-PBMA 为添加型大分子改性剂, 通过共混的方法对 PP 进行表面改性。采用 ATR-FTIR 和 FTIR 分别测定共混物薄膜中改性剂在表面层及本体中的浓度, 选用 1735 和 1103 cm^{-1} 分别作为改性剂和 PP 的特征吸收峰, 以两者的峰面积比 R 表征改性剂在体系中的含量。分别配制不同改性剂含量的共混物薄膜进行测试, 以 R 对改性剂含量作图 (图 5)。由图 5 可见, 改性剂含量较低时, 改性剂在 PP 薄膜表面的浓度远远高于其在本体中的浓度, 表明该改性剂具有良好的表面富集效果及择优向制品表面迁移的特性, 可以作为 PP 的添加型大分子表面改性剂使用; 随着改性剂含量的提高, 本体与材料表面的 R 趋于相同, 改性剂的选择性富集明显下降。上述现象归因于在低浓度区域内, 改性剂可形成较小的相畴, 在高表面能模具及 PP 的结晶排异双重作用下, 改性剂择优向薄膜表面迁移; 增加改性剂的浓度, 共混物中改性剂的相畴增大, 迁移阻力增加, 表面富集效果下降。

利用变角 ATR-FTIR, 可以测定共混物薄膜中 PB-g-PBMA 的浓度梯度, 结果如图 6。在 $0 \sim 0.6\text{ }\mu\text{m}$ 表面层中, PB-g-PBMA 组分由于与高表面能不锈钢接触而大量富集, 随着表面层深度的增加, 其含量迅速下降, 至 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 达到最低值, 随后 PB-g-PBMA 的浓度随深度增加而增加, 至 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 后缓慢下降, 接近本体浓度。从上述实验结果可以初步推断: 高表面能不锈钢模具对 PB-g-PBMA 组分

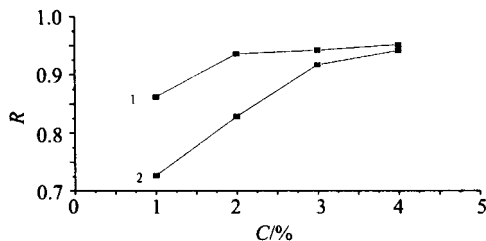


图 5 在 PB-g-PBMA /PP 共混物中 (表层和本体中)
R 值随 PB-g-PBMA 的含量的变化

Fig. 5 Variations of R in the surficial layer and in the bulk of
PB-g-PBMA /PP blends with PB-g-PBMA content in the blends

1: 在表面层; 2: R 在本体中

的诱导作用主要涉及薄膜表层 $1\ \mu\text{m}$ 的范围, $0\sim 0.6\ \mu\text{m}$ 的 PB-g-PBMA 表面富集主要是通过处于 $0.6\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 的 PB-g-PBMA 向表层大量迁移实现的。更深层的 PB-g-PBMA 由于结晶或降温被冻结, 无法及时补充迁出的 PB-g-PBMA, 因此出现 $0.6\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 最低值。

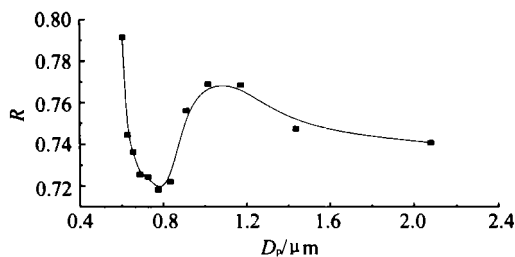


图 6 PB-g-PBMA /PP 共混薄膜表层
PB-g-PBMA 的浓度梯度图

Fig. 6 Surface concentration gradient of PB-g-PBMA in
PB-g-PBMA /PP blend films

3 结 论

以马来酸酐化聚丁二烯为主链, 利用顺酐与端羟基聚甲基丙烯酸丁酯的酯化作用, 合成了一系列不同结构的聚丁二烯-聚甲基丙烯酸丁酯接枝共聚物。实验结果表明: 与 MPB 和 PB 相比, PB-g-PBMA 的初始热分解温度明显提高, 但 50% 失重温度较低, 其热稳定性随着 PBMA 的含量增加及侧链 PBMA 的长度增加略有下降。在低浓度区域, PB-g-PBMA 具有良好的择优向制品表面迁移的特性, 可以用作长效、高效的 PP 大分子表面改性剂。

参考文献:

- [1] CHERRY B W. Polymer surface [J]. New York: Cambridge University Press, 1981.
- [2] CHAN C M Chan. Polymer surface modification and characterization. New York: Hanser Publishers, 1995.
- [3] 陈旭东, 许家瑞. 高分子表面改性剂的分子设计 [J]. 功能高分子学报, 1998, 4: 550.
- [4] 吴金坤. 聚烯烃表面改性 [J]. 化工新型材料, 1996, 1.
- [5] KATO K. Change of polypropylene film surface by chemical acid mixture treatment [J]. J Appl Polym Sci, 1975, 19: 1593.
- [6] 林立中. 塑料制品等离子体表面处理的原理及应用 [J]. 塑料工业, 1999, 27(6): 17.
- [7] 李三喜, 葛铁军. LLDPE 溶液接枝马来酸酐的研究 [J]. 合成树脂与塑料, 1996, 12: 16.
- [8] BERGBREITER D E, SRINIVAS B. Surface selectivity in blending poly(ethylene glycol) block copolymers into high density polyethylene [J]. Macromolecules, 1992, 25: 636-643.
- [9] 彭慧, 严薇, 王娟, 等. 聚甲基丙烯酸丁酯-b聚硅氧烷-b聚甲基丙烯酸丁酯三嵌段共聚物的合成及表征 [J]. 有机硅材料, 2005, 19(3): 9-12.
- [10] 章翼. 聚丁二烯阳极电泳涂料用树脂合成与工艺评述 [J]. 涂料工业, 1996, 12(6): 34-36.

Synthesis and Characterization of Polybutadiene grafted-Poly (Butyl methacrylate) Copolymers

CHEN Han-jia^{1,2}, ZHU Ya-fei³, ZHANG Yi¹, XU Jia-ni¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering//Key Laboratory for Polymeric Composite and Functionality Materials of Education Materials Science Institute, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. School of Science, Shantou University, Guangdong Shantou 515063, China;

3. Instrument and Testing Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract A novel macromolecular surface modifier polybutadiene grafted poly (butyl methacrylate) was synthesized by esterification of maleated polybutadiene with monohydroxyl terminated poly (butyl methacrylate). The effects of reaction conditions were investigated. The graft copolymers were characterized by chemical titration, IR, ¹H NMR, and TGA. The copolymers were used to blend with polypropylene to modify the surface hydrophilicity of the products. The results of TGA and ATR-FTIR indicated that PB-g-PBMA diffused preferably towards the surface of the blends and was suitable as an effective macromolecular surface modifier for PP.

Key words polybutadiene; monohydroxyl terminated poly (butyl methacrylate); macromolecular surface modifier; ATR-FTIR