

新型聚丙烯增韧剂—聚丙烯接枝聚氨酯的合成研究^{*}

刘冶球¹, 祝亚非², 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. 中山大学测试中心, 广东, 广州510275)

摘要: 报道以马来酸酐化聚丙烯(MPP)和聚氨酯(PU)预聚物为原料, 采用溶液法制备聚丙烯的聚氨酯接枝共聚物的一种合成方法。研究了反应条件对接枝程度的影响以及合成工艺的优化, 并采用FTIR对产物进行了表征。结果表明: 以二甲苯为溶剂, 在100~130℃条件下, 通过聚氨酯预聚物的NCO基团与MPP的MA基团的反应可以使PU链接枝于PP主链, 接枝程度与反应时间、反应温度密切相关。

关键词: 马来酸酐化聚丙烯; 聚氨酯; 接枝反应

中图分类号: O632.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2002)02-0049-04

根据橡塑增韧理论^[1], 在聚丙烯(PP)中适当引入一些弹性体粒子, 往往可以改善PP的抗冲击性能。通常用共混法来增韧PP的弹性体均为双嵌段或三嵌段的聚烯烃类热塑性弹性体, 由于链化学结构的相似性, 这类弹性体与PP具有一定的相容性; 而粘度比等方面的差异又使弹性体不能与PP完全相容, 因而共混物的微观相结构呈现为微相分离结构, 这一多相结构特点使共混物PP的韧性得以显著提高。但是, 用弹性体增韧本身也存在一些难以克服的缺陷, 例如, 增韧的同时伴随着部分强度和刚性的损失, 如何有效平衡增韧与增强的矛盾, 仍然是当前研究的热点之一。

采用多嵌段聚氨酯弹性体(PU)取代聚烯烃类热塑性弹性体共混增韧PP, 利用聚氨酯弹性体分子结构易于控制的特点, 调节PU中软硬段的含量, 保持分散相粒子弹性与模量的均衡, 有望减弱增韧过程中强度与刚性的损失。但研究表明, 简单地将PU与PP的共混得到的是组织疏松而脆性反而更大的材料^[2]。迄今文献上还未见到有关改善PU与PP的相容性, 控制共混物形态结构的行之有效的办法, 因而阻碍了PU弹性体在PP增韧改性方面的应用。为此, 我们设计合成了一种包含有PU组分的新增韧剂。该增韧剂为以PP为主链, 长度可控的PU柔性链为支链的接枝共聚物, 一方面, 利用共聚物主链和PP基体之间的相容性达到其在PP共混体系中的最佳分散, 使PU分散相能尽量细化并稳定化; 另一方面, 通过控制增韧剂的序列结构(包括PU支链的结构、长度和接枝密度)来控制增韧剂和PP共混物中PU分散相粒子的

形态结构, 以便获得高抗冲击性的PP增韧材料。

对聚丙烯的共聚或共混改性方面已开展了很多的研究工作, 但在PP链上进行聚氨酯的接枝尚未见有研究报道。这可能与聚氨酯在一般情况下很难直接接枝到聚丙烯链上有关。本文采用马来酸酐化聚丙烯(MPP)为中间产物, 利用马来酸酐(MA)与PU中异氰酸酯端基(NCO)的反应在PP上接枝PU, 并讨论了各种条件对接枝反应的影响。

1 实验部分

1.1 原料

所用PP(F401)为广州石化总厂生产的粉料, 熔融指数为2.5 g/10 min。MPP制备和纯化方法按文献^[3]自制, 马来酸酐(MA)的摩尔百分比为6.67%。以甲苯二异氰酸酯和聚丙二醇($M_n = 2000$)为原料合成了NCO封端的PU预聚物, 制备和分析方法见文献^[4], PU的 M_n 分别为2361和4600。

1.2 PU接枝PP的合成

在250 mL三口瓶中, 氮气气氛保护下, 将一定量的MPP和PU热溶于二甲苯溶剂中。在指定温度下反应一定的时间后, 加入2 mL无水乙醇封端未反应的PU。将聚合物溶液滴入DMF中, 所得沉淀即为PP的PU接枝物(MPP-g-PU)。产物用DMF抽提12 h, 除去残留的PU, 最后真空干燥。通过以下公式计算接枝率:

$$\text{接枝率} = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} \times 100\%$$

式中, m_0 为反应前MPP的质量, m_1 为反应后接

* 收稿日期: 2001-10-23

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(59625307); 广东省自然科学基金资助项目(990271)

作者简介: 刘冶球(1973—), 男, 博士生。

枝物的质量。

1.3 分析测试

样品用 KBr 压片制膜, 采用 Nicoler-205 型红外光谱仪测定样品的 IR 谱图。

2 结果与讨论

2.1 增韧剂的分子设计及合成工艺的设计和反应条件的选择

作为系列研究之一, 我们首先考虑以 PP 为接枝母体, 在 PP 主链接枝柔性 PU 支链的体系, 希望通过控制 PU 支链的长度及其在 PP 主链上的分布密度, 来达到控制 PP 增韧体系的形态结构和性能的目的。增韧剂的分子链组成中包含了与 PP 基体相容性较好的链段, 而 PU 链段则因与 PP 分子相容性较差而成为分散相。在共混过程中, 与 PP 基体相容性较好的这部分链段可以形成较硬的壳层, 对 PU 粒子起包覆作用, 从而有利于 PU 分散相的细化和稳定, 并使增韧粒子具有一定的刚性, 最终获得强度与韧性均衡的抗冲 PP。由于在 PP 链上接枝 PU 文献上没有可循之例, 本文重点研究了接枝方法的选择以及实验条件的控制对接枝反应的影响。

由于 PP 与 PU 的合成过程分别属于不同的聚合方法, 而 PP 本身又不含能与 PU 预基物反应的基团, 因此无法按常规方法制备接枝共聚物。故先将 PP 与马来酸酐反应制备了 MPP 作为接枝母体, 利用 MPP 中的 MA 活性官能团与 PU 的 NCO 端基的反应, 继而在 PP 主链上接枝 PU。接枝反应过程中, 由于 PU 中 NCO 基团的高活性, 可与其自身的氨基甲酸酯发生次级反应, 致使接枝物中线性 PU 支链结构发生支化或交联, 同时 PU 两端的 NCO 均有可能参与 MA 的反应而生成交联产物, 从而不利于获得目标产物, 因此有必要对常规的 PU 合成工艺进行改进, 以适应本工作的要求。

2.2 反应介质的选择

如果熔融状态下用 NCO 封端预聚物与 MPP 接枝, 反应需在 MPP 的熔点 (160 ℃) 以上进行, 而 PU 预聚物在这一温度范围会因激烈的副反应而迅速生成交联物^[9]。基于这一原因, 本文采用溶液接枝法, 在较低温度范围内合成 PP-g-PU。由于 MPP 与 PU 极性不同, 其溶解度参数存在较大的差异, 需要寻找适合的反应介质 (即溶剂) 溶解 MPP 与 PU, 使反应得以顺利进行。溶剂对接枝反应过程具有较大影响, 通过溶剂的选择可以控制反应的均匀性并影响相分离等。

表 1 为 MPP 和 PU 预聚物在不同溶剂中的溶解特性, 可以看出, MPP 和 PU 均可溶于芳香烃类溶剂中, 在考虑溶剂对反应物的溶解能力的同时, 还

需要考虑溶剂对 PU 预聚物反应性的影响以及溶剂不应含有可与 NCO 基团反应的物质等因素。综合以上因素, 本文选用二甲苯为溶剂, 溶剂使用前用金属 Na 回流除水, 反应体系同时用氮气保护, 防止 NCO 与空气中的水分发生反应。二甲苯用量通常为 MPP 用量的 15 倍 (质量比), 以保证接枝反应均匀进行。

表 1 MPP 和 PU 预聚物在不同溶剂中的溶解特性
Tab 1 The solubility of MPP and PU prepolymer in different solvents

原料	二甲基 甲酰胺	环己酮	醋酸 丁酯	二甲苯	邻二 氯苯
MPP	不溶	不溶	不溶	热溶	热溶
PU	易溶	易溶	溶	热溶	热溶

2.3 反应温度的控制

在二甲苯溶剂中, 升高反应温度可以增大 MPP 在溶剂中的溶解性, 并提高接枝反应的速率, 但温度过高会使副反应加剧而形成凝胶。表 2 为不同温度下, PU 预聚物的二甲苯溶液 ($x(\text{PU})$ 为 10%) 中其 NCO 值随时间的变化情况。由表 2 可见, 对相对分子质量较低的 PU 预聚物 ($M_n=2\,361$), 在 120 ℃时 NCO 值基本不变; 当温度升至 130 ℃时, PU 预聚物的 NCO 值有所降低, 但降低的程度很小, 体系放置 6 h 后, 其 NCO 损失程度为 1.97%; 当温度为 150 ℃时, 体系放置 0.5 h 即开始出现微凝胶。对于相对分子质量较大的 PU 预聚物 ($M_n=4\,600$), 在 130 ℃于二甲苯溶剂中放置 6 h, PU 的 NCO 值几乎不变; 150 ℃条件下放置 1 h 后体系中有微凝胶出现。由此可见, 控制反应温度可以有效防止副反应的发生, 综合考虑到 MPP 的溶解性能, 控制 PP 接枝 PU 的温度范围在 100~130 ℃之间。

表 2 PU 预聚物 NCO 值在不同温度下
随时间的变化情况

Tah 2 Effect of temperature on NCO content of PU prepolymer

$M_n(\text{PU})$	$\theta/\text{℃}$	$w(\text{NCO})/\%$				
		0 min	10 min	30 min	1 h	6 h
4 600	119	1.83	1.83	1.83	1.83	1.82
	130	1.83	1.83	1.82	1.82	1.81
	150	1.83	1.59	1.20	微凝胶	凝胶
2 361	90	3.56	3.56	3.56	3.56	3.56
	115	3.56	3.56	3.55	3.55	3.54
	132	3.56	3.55	3.54	3.52	3.49
	153	3.56	2.94	微凝胶	凝胶	凝胶

我们同时考察了温度对 PP 接枝 PU 的接枝程度 (反应 6 h) 的影响, 结果见表 3。可以看出, 各样

品的接枝率均随温度的升高逐渐增大。这是由于一定温度范围内 PU 支链链长和结构不改变，接枝率的大小取决于 PP 上接枝 PU 链的多少，即 MPP 中 MA 参与反应的程度，由于升高温度可以使分子链活动加快，NCO 基团与 MA 基团碰撞机会加大，MPP 中 MA 参与反应的程度增大，接枝物中 PU 链的数目增加，使接枝率增大。温度为 130 ℃时， M_n 分别为 2 361 和 4 600 的 PU 预聚物，与 MPP 接枝体系的接枝率可分别达到 16.1%和 27.7%。

表 3 反应温度对 PU 接枝 PP 接枝率的影响¹⁾
Tab 3 Effect of temperature on the percentage of graft

样品	$\theta/^\circ\text{C}$	$M_n(\text{PU})$	$G/\%$
S ₁	100	2 361	7.28
S ₂	115	2 361	13.76
S ₃	130	2 361	16.10
S ₄	100	4 600	4.30
S ₅	115	4 600	18.7
S ₆	130	4 600	27.7

1) $t=6\text{ h}$

2.4 反应时间的影响

图 1 所示为两组样品在 120 ℃条件下接枝率与时间的关系。由图 1 可见，延长反应时间有助于接枝率的增加，在反应初期和中期，不同温度下接枝率随时间的延长均呈现较好的线性增长关系，反应末期接枝率增长速度放缓，并在某一时刻达到最大值而不再随时间的延长而增大；MPP 与 PU ($M_n=2\ 361$) 接枝体系的接枝率在反应 4h 后趋向于达到最大值，而 MPP 与 PU ($M_n=4\ 600$) 接枝体系的接枝率在反应 6 h 后也趋向于稳定，不再增加，继续延长反应时间可能因副反应而使接枝体系中存在较多的交联产物，不利于目标产物的获得，因此，反应时间控制在 6 h 以内为宜。

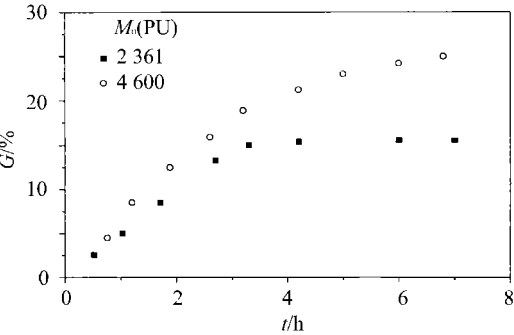


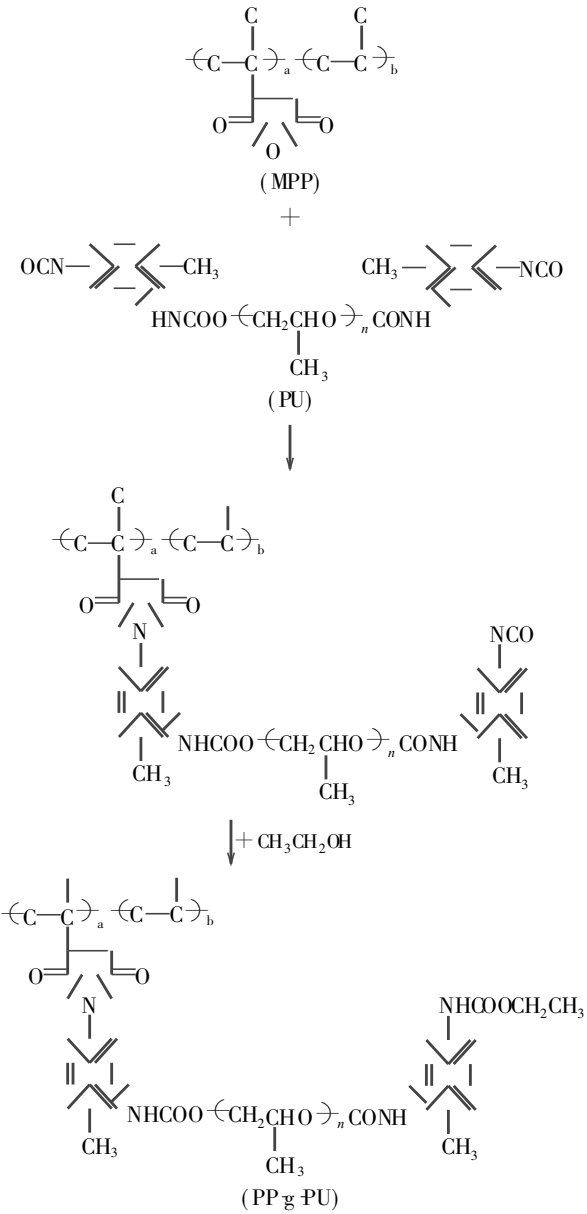
图 1 反应时间对 MPP 接枝率的影响

Fig 1 Effect of reaction time on the grafting of percentage for MPP ($x(\text{MA})=6.7\%$), $\theta=120\text{ }^\circ\text{C}$

2.5 原料的配比及加料方式

文献^[5]表明，2 份 MA 单体与 1 份 PU 预聚物可

在 70 ℃条件下制备双马来酰亚胺，与之类似，通过 PU 预聚物两端 NCO 与 MPP 中 MA 的反应，可以生成交联产物。为了获得目标接枝产物，需要选择合理的配比和加料方式，有效控制 PU 预聚物只有一端参与接枝反应，防止生成交联产物。通过实验探索，发现增大 PU 的用量、分批加入 MPP 和控制升温程序可以保证接枝反应的顺利进行且不生成交联物。经研究，最佳的原料比和反应程序如下：10 g PU ($M_w=2\ 361$)、6 g MPP ($x(\text{MA})=0.89\%$) 和 200 mL 二甲苯在常温混合，并用氮气保护；在磁力搅拌下缓慢升温到 120 ℃，反应 30 min 后将剩余的 4 g MPP 分 2 次加入反应体系中，反应 6 h 后体系中无沉淀生成，用 2 mL 无水乙醇封端 PU 中未反应的 NCO，将溶液滴入 DMF 中，所得沉淀用 DMF 抽提，除去残留的未参与接枝的 PU，最终所得产物为淡黄色粉末。整个反应过程可用下列反应式 (式 1) 表示：



2.6 PP 接枝 PU 的表征

图 2 中的曲线 (a) 为 MPP 的红外光谱, 其中 $1\,862\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,792\text{ cm}^{-1}$ 处为马来酸酐环中羧基的特征吸收峰, $1\,710\text{ cm}^{-1}$ 处为 MA 吸水后形成的马来酸的特征吸收峰^[6]。MPP 与 PU 预聚物 ($M_n = 2\,361$) 在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 6h 所得产物的红外光谱见图 2 曲线 (b)。

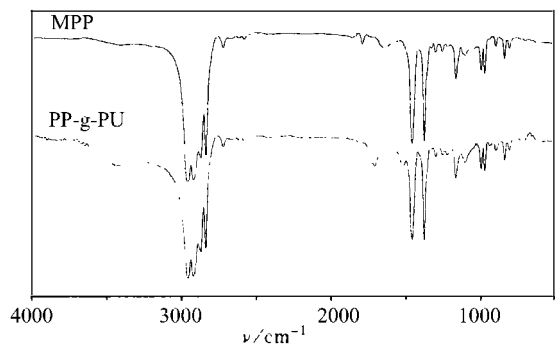


图 2 MPP (a) 和 PP-g-PU (b) 的红外光谱图

Fig 2 FTIR spectra of MPP (a) and PP-g-PU (b)

可以看出, 相对于曲线 (a), 曲线 (b) 中 $1\,792\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰强度显著降低, 说明 MPP 中酸酐已与 PU 的 NCO 基团反应生成酰亚胺, $1\,726\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 PU 中酰胺的特征吸收峰, 而在 $3\,350$, $1\,533$ 和 $1\,223\text{ cm}^{-1}$ 处均出现 PU 的特征吸收峰, 这可以进一步证明 PU 链通过与 MPP 中 MA 基团的反应已经接枝于 PP 主链上。而 $1\,792\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰的存在则表明尚有少量 MA 基团没有参与反应, 可能

是被 PP 链包裹所致。上述结果证明在所用的条件下得到的产物确系 PP 与 PU 的接枝物。

3 结 论

以二甲苯为溶剂, 在 $100 \sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下, 通过聚氨酯预聚物的 NCO 基团与 MPP 的 MA 基团的反应, 可以将预定长度的 PU 链接枝于 PP 主链上。所得产物经表征确为 PP 与 PU 的接枝物。接枝程度随着温度的升高、时间的延长而增大。通过合适反应条件的控制, 可以防止交联产物的生成。

参考文献:

- [1] 郑强, 冯金茂, 俞月初, 等. 聚合物增韧机理研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 1998(4): 12-15.
- [2] KAMBON R P. Toughening of polypropylene [J]. J Polym Sci, Macromol Rev, 1973(7): 112.
- [3] MIMOURA Y, UEDA M, MIZUNUMA S, et al. The reaction of polypropylene with maleic anhydride [J]. J Appl Polym Sci, 1969, 13: 1625-1640.
- [4] 傅明源, 孙酣经. 聚氨酯弹性体及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 82.
- [5] LIAO D C, HSIEH K H. Synthesis and characterization of bis-maleimides derived from polyurethanes [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1994, 32, 1665-1672.
- [6] BETTINI S H P, AGNELLI J A M. Evaluation of methods used for analysing maleic anhydride grafted onto polypropylene by reactive processing [J]. Polymer Testing, 2000, 19: 3-15.

Synthesis of Polypropylene Grafted Maleated polyurethane Copolymers

LIU Ye qiu¹, ZHU Ya fei², XU Jia nui¹

(1. PCFM Lab // Material Science Institute,

Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China;

2. Instrumentation Analysis and Research Center, Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The synthetic method of grafting polyurethane (PU) onto polypropylene (PP) was investigated using maleated PP (MPP) and NCO terminated polyurethane prepolymer (PU). It was found that the percentage of graft increases obviously with increasing reaction time and temperature. The products were characterized by FTIR spectroscopy and the results showed that PU had been grafted on to PP as designed.

Key words: maleated polypropylene; polyurethane; grafting