

文章编号: 0529-6579 (1999) 06-0044-05

无规聚丙烯接枝甲基丙烯酸^{*}的合成

陈旭东, 许家瑞

(中山大学材料科学研究所, 广州 510275)

摘 要: 采用溶液聚合的方法将无规聚丙烯 (APP) 与甲基丙烯酸 (MAA) 接枝共聚制得接枝共聚物 APP-g-MAA. 讨论了反应温度、反应时间、引发剂 BPO 浓度、单体 MAA 浓度对接枝率的影响. 结果表明: 当聚合反应温度低于 120 °C 时, 随着温度的增加, 接枝率显著增大; 当聚合反应温度高于 120 °C 时, 接枝率随温度升高而降低. 延长反应时间有利于提高接枝率. 最适宜的 $w(\text{引发剂})$ 为 1%, $m(\text{MAA})/m(\text{APP})$ 为 0.25/1. 利用红外光谱证实了接枝物 APP-g-MAA 的存在.

关键词: 聚丙烯; 甲基丙烯酸; 接枝聚合; 接枝率

中图分类号: O 631 **文献标识码:** A

聚丙烯 (PP) 是一种应用广泛的通用塑料, 但表面粘合及着色性能差, 因而必须对其进行表面改性以提高其表面涂装性能^[1]. 聚丙烯的表面改性可以通过化学或物理过程. 最常用的表面改性方法包括: 等离子体处理^[2]、火焰处理^[3]、表面接枝^[4]、表面化学反应^[5]及金属涂层^[6]等. 这些动力学控制反应机理的方法较难控制材料平衡表面的组成和结构, 同时必须具有相应的处理设备. 在聚合物加工时加入小分子添加剂或大分子表面改性剂, 通过添加剂或改性剂分子迁移到高分子材料的表面来控制材料的表面特性也是一种有效途径. 然而, 小分子添加剂与基体的粘合性较差, 容易通过挥发、溶解或磨擦而脱离基体材料, 而大分子表面改性剂则克服了这一缺点, 加入少量改性剂便可改变高分子材料的表面性能, 且对材料本体物理力学性能的影响不大, 因而是高分子材料表面改性的一种新的有效方法, 已成为 PP 改性的一个重要研究方向^[7]. 目前, 对此类大分子表面改性剂的结构与性能的关系知之甚少, 且涉及物理化学性质的高分子共混体系又异常复杂, 因此迄今尚未见文献系统报道此类大分子表面改性剂化学结构、分子形态与表面改性效果的关系. 本文作为系列研究之一, 通过分子设计以过氧化苯甲酰为引发剂, 二甲苯为溶剂, 采用溶液聚合方法, 在无规聚丙烯分子链上接枝甲基丙烯酸 (MAA), 制得聚丙烯大分子表面改性剂.

* 基金项目: 国家自然科学基金 (59625307) 资助项目; 广东省自然科学基金 (990271) 资助项目; 广东省博士后科学基金资助项目

收稿日期: 1999-01-03 作者简介: 陈旭东, 男, 1966 年生, 博士后.

1 实验部分

1.1 原 料

无规聚丙烯 (APP), 新加坡聚烯烃私营有限公司, 产品牌号 FC9412; MAA、二甲苯, 均为 CP; 过氧化苯甲酰 (BPO), CP, 经氯仿、甲醇重结晶后使用。

1.2 接枝物 APP-g-MAA 的制备

在四口瓶中加入一定量的 APP 和二甲苯, 在 N_2 气氛中, 加热至一定温度并搅拌, 待 APP 完全溶解后, 在指定温度下滴加 BPO 及 MAA, 反应一定时间后终止反应, 趁热将反应物倒入甲醇中, 得到的白色絮状物沉淀用布氏漏斗过滤, 并用丙酮在索氏抽提器中抽提 10 h, 最后抽滤干燥, 得到接枝物 APP-g-MAA。

1.3 接枝率的计算

利用称量法测定 MAA 接枝率, MAA 接枝率(G_r) 为

$$G_r = \frac{m(\text{接枝物}) - m(\text{PP})}{m(\text{PP})} \times 100\%$$

1.4 红外光谱测定

采用熔融压膜法将接枝物样品制成薄膜, 在日本 NICOLET 205F 型红外光谱仪上进行测试。

2 结果与讨论

2.1 PP 大分子表面改性剂的分子设计

一种好的表面改性剂加入本体聚合物后, 必须达到以下目的: 加入少量改性剂即可赋予聚合物表面良好的润湿性; 制品存放时, 极性基团内取向和内迁移少, 使表面改性效果持久; 不产生弱粘合层 (weak boundary layer) 而导致聚集破坏; 加入表面改性剂不影响基体本身的物理力学性能。为了满足这些要求, 必须对大分子表面改性剂进行分子设计。

为了改善聚丙烯表面的亲水性, 所用大分子表面改性剂需要既含有亲水基团又含有疏水基团。在聚合物共混加工时加入少量改性剂, 在加工过程中, 本体聚合物及改性剂处于粘流态, 通常所用模具材料 (如钢材) 的表面能很高, 它与本体聚丙烯的表面能相差较大, 为了减小张力, 改性剂向制品表面迁移、富集, 而且疏水端向内取向与本体聚合物相容, 亲水基团则朝模具取向。对于结晶性聚合物聚丙烯, 表面改性剂只能从非晶区向表面扩散, 随着熔体逐渐降温, 聚合物也逐渐结晶, 将更多的改性剂排挤出晶区, 从而使部分改性剂因排斥而迁移到表面。因此本文在设计聚丙烯大分子表面改性剂时选择无规聚丙烯链为疏水端, 在无规聚丙烯链上接枝甲基丙烯酸极性链。成型后取出聚丙烯制品时, 表面改性剂的疏水端即无规聚丙烯链被锚固于基体, 亲水端聚甲基丙烯酸极性链朝外取向, 从而提高聚丙烯的表面极性。大分子表面改性剂的改性效果取决于共混体系中改性剂分子的形态, 而分子形态又与改性剂的两亲性化学结构、组成、分子量及共聚方式等因素密切相关, 因此对大分子表面改性剂分子设计要考虑以下几个方面: 改性剂中亲基体基团和疏基体基团的选择; 亲基体基团和疏基体基团的分布形式; 改性剂相对分子质量大小等。

2.2 温度对接枝反应的影响

如图 1 所示, 接枝率对温度变化表现出先上升后下降的趋势, 当反应温度在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以

下时，随着反应温度的增加，接枝率显著增大，这与引发剂 BPO 分解速率及 MAA 单体反应速率有关，在自由基接枝反应中，温度低时引发剂分解速度慢，体系中 R 浓度低，不利于 R 在 PP 的叔碳原子上夺取 H 原子形成大分子自由基 PP，因而活性点少；升高温度 BPO 分解速度加快，初级自由基浓度增大，单体 MAA 的活性随之增大；同时反应温度的升高，也加快了 MAA 单体和 PP 大分子链的移动速率，使接枝聚合反应的链增长速率加快，从而导致接枝率的增大。本实验条件下，当反应温度高于 120 ℃，再提高反应温度，接枝率呈下降趋势，因为当初始反应温度过高，引发剂分解速度太快，体系 R 浓度前期过高，后期过低，同时 R 浓度过高，而产生 R 的偶合（R—R）、诱导分解、MMA 的均聚速率加快，以及 MAA 分子上的羧基在高温下有很强的交联反应等副反应发生^[8]，从而不利于接枝反应。

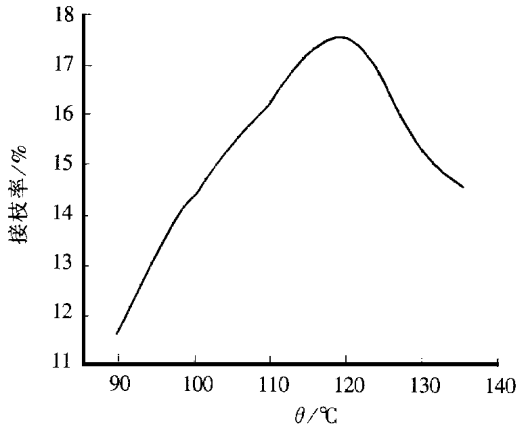


图 1 反应温度对接枝率的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on the graft ratio
 $m(\text{MAA})/m(\text{PP})=0.25/1$, $w(\text{BPO})=1\%$, $t=2\text{ h}$

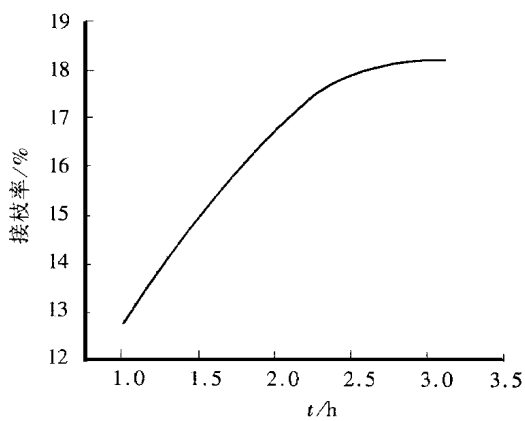


图 2 反应时间对接枝率的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on the graft ratio
 $m(\text{MAA})/m(\text{PP})=0.25/1$, $w(\text{BPO})=1\%$, $\theta=120\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.3 反应时间对接枝率的影响

由图 2 可见，延长聚合反应时间可以提高接枝率，但在反应进行到 2.5 h 以后，接枝率的增加不大并趋于稳定。因为反应时间延长，接枝点多且接枝链长，因而接枝率提高，但反应时间过长，反应体系单体浓度降低，因此接枝率变化不大。

2.4 引发剂用量对接枝率的影响

图 3 表示了 BPO 引发剂浓度对接枝率的影响，当引发剂 BPO 浓度较低时，接枝率随引发剂浓度的增大而增大。这是因为引发剂浓度增大时，初级自由基的浓度相应增大，自由基聚合的速度加快，接枝率相应增大。当引发剂的质量百分浓度大于 1%，聚合反应的接枝率反而下降，这归因于引发剂浓度太高，MAA 单体的自聚加剧，导致接枝率的下降。

2.5 MAA 浓度对接枝率的影响

接枝率随 MAA 单体浓度变化如图 4 所示，接枝率随单体浓度的增大呈先上升后降低的趋势， $m(\text{MAA})/m(\text{PP})$ 为 0.25/1 左右时呈极大值。在反应体系中，同时存在着 MAA 与 PP 的接枝共聚反应及 MAA 自身的均聚反应。当单体浓度较低时，增大单体浓度，提供向 PP 分子接枝的单体量增大，接枝反应速率增大，接枝率随之上升。当 MAA 的浓度增大到一定程度后，随着 MAA 浓度的增大，促使初级的自由基消耗生成单体自由基，从而有利

于 MAA 的均聚. 另外随着单体自由基的生成, 使引发剂向 PP 大分子的扩散受阻, 抑制 PP 大分子自由基的生成, 使 PP 大分子自由基量相应减少, 有利于 MAA 的均聚反应, 从而导致接枝率的降低, 因而单体 MAA 浓度太高, 接枝率反而下降.

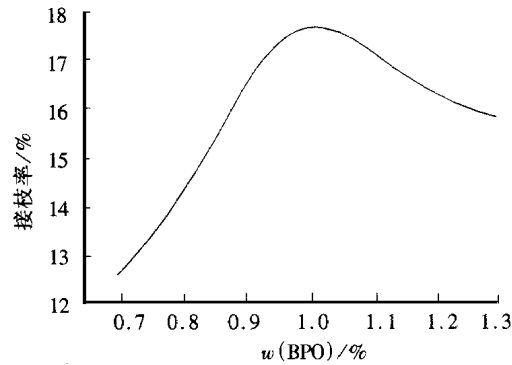


图 3 引发剂 BPO 用量对接枝率的影响

Fig 3 Effect of the amount of BPO on the graft ratio
 $m(\text{MAA})/m(\text{PP}) = 0.25/1$, $\theta = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$

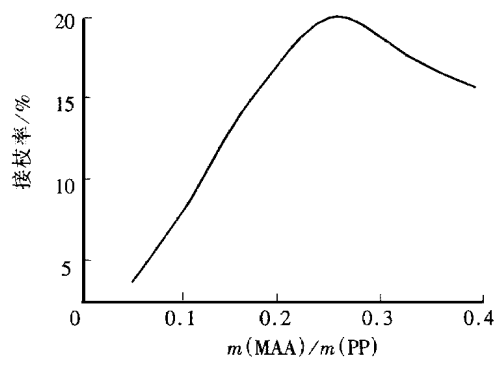


图 4 $m(\text{MAA})/m(\text{PP})$ 对接枝率的影响

Fig 4 Effect of $m(\text{MAA})/m(\text{PP})$ on the graft ratio
 $w(\text{BPO}) = 1\%$, $\theta = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2.5\text{ h}$

综上所述, 接枝聚合反应条件为反应时间为 2.5 h, 反应温度为 120 $^{\circ}\text{C}$, 使用 $w(\text{BPO})$ 为 1%, $m(\text{MAA})/m(\text{PP})$ 为 0.25/1 时, 可制得接枝率为 19.8% 的 APP-g-MAA 接枝共聚物, 本实验采用 BPO 滴加的方法进行接枝反应, 此法与引发剂一次投料法相比, 可以提高接枝率, 减少 MAA 的用量. 另外, 根据文献报道固相接枝法的接枝率为 12.5^[9], 熔融接枝和液体接枝法的接枝率分别为 4.5 和 4.2^[10]. 可见本研究所得的高接枝率是其它方法难以达到的.

2.7 APP-g-MAA 接枝物的红外表征

图 5 是纯 APP 和接枝共聚物 APP-g-MAA 的红外光谱图. 比较 2 个红外光谱图可以发现, 接枝物 APP-g-MAA 的谱线上有明显的 1720 cm^{-1} 羧基特征吸收峰, 表明 APP 链上已接枝上了 MAA, 从而证明了接枝物 APP-g-MAA 的存在.

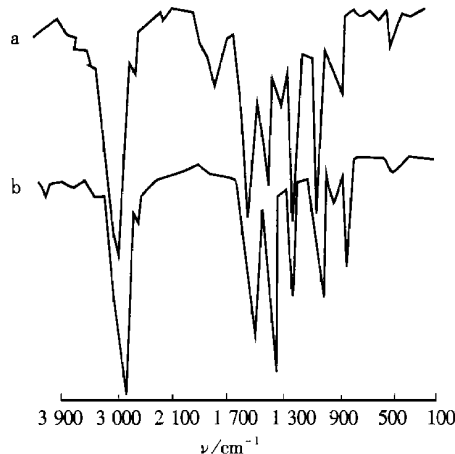


图 5 APP-g-MAA (a 接枝率 7.5%) 及 APP (b) 的红外光谱图

Fig 5 FT-IR spectra of APP-g-MAA (a, graft ratio 7.5%) and APP (b)

参考文献:

- [1] 李建华, 张开. 电晕放电与塑料表面处理 [J]. 高分子材料科学与工程, 1990, 2: 8.
- [2] VAGOR T G, THOMPSON P M, GERENSER L J, et al. Monolayer chemical lithography and characterization of fluoropolymer films [J]. Langmuir, 1992, 8: 130.
- [3] BRIGGS D, BREWIS D M, KONIECZKO M B. Polymer surface characteristics by XPS and SIMS [J]. J Mater Sci, 1994, 14: 1344.
- [4] KUBOTA H, KOYAMA M. Photografting methyl acrylic acid on LDPE film in presence of polyfunctional monomers [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 63: 1635.
- [5] LI Y, WORLEY C G, LINTON R W, DESIMONE J M, et al. Grafting of PEO to crosslinked PS and PP substrates with well controlled chainlength and functionalities [J]. Polymer Preprints, 1996, 37 (2): 737.
- [6] TSUKADA M, GOTO Y, FREDDI G, et al. Chemical modification of silk with aromatic acid anhydrides [J]. J Appl Polym Sci, 1992, 45: 1189.
- [7] 廖启忠, 江晚兰, 刘军, 等. PP 共混改性研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1994 (6): 36.
- [8] 袁小燕, 沈宁祥, 盛京. 聚丙烯接枝甲基丙烯酸的合成与性能研究 [J]. 塑料工业, 1996 (4): 69.
- [9] 林志勇, 严文礼, 胡槐浩. 甲基丙烯酸固相接枝聚丙烯及其增容研究 [J]. 塑料工业, 1996 (6): 67.
- [10] SHOJI H, MASAYOSHI Y, HAJIME I. 丙烯聚合物组合物 [P]. JP 01630622A.

Studies of Graft Polymerization of Methacrylic Acid onto Atactic Polypropylene

CHEN Xu-dong^{}, XU Jia-rui*

Abstract: The graft polymerization of methacrylic acid (MAA) onto atactic polypropylene in xylene solution is studied. The results show that the reaction temperature and time, the monomer and initiator concentration affect the graft polymerization. When the polymerization temperature being lower than 120 °C, the graft ratio increases obviously with increasing temperature; when the temperature being higher than 120 °C, the graft ratio decreases sharply with temperature increase. Increase in reaction time is favourable to the graft ratio. The moderate initiator concentration is 1%, and the suitable m (MAA) / m (PP) is 0.25/1. The resultant APP-g-MAA has been identified by means of IR

Keywords: polypropylene (PP); methacrylic acid (MAA); graft polymerization; graft ratio

^{*} Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China