

聚丙烯熔融接枝马来酰亚胺的研究

席世平 窦仕臣 陈江 何小群 黄月娥

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘要 采用马来酰亚胺 (MI) 与等规聚丙烯 (*i*-PP) 在 200°C 熔融接枝, 用红外光谱及元素分析对该接枝物进行了表征. 同时研究了引发剂 DCP 和接枝单体 MI 用量对接枝率的影响. 结果表明: DCP 用量达到 0.10% 以后接枝率渐趋平稳, 继续增加也不会引起交联; 随 MI 用量增加, 接枝率相应增加, 当用量达到 2.50% 后接枝率趋于稳定. 偏光显微镜观察表明: 随接枝率增加, PP 球晶尺寸变小, 宽角 X-射线衍射结果显示结晶度稍有下降, 微晶在不同方向上尺寸大小发生了变化, 引起晶体形态变化.

关键词 马来酰亚胺, 等规聚丙烯, 熔融接枝

分类号 O 631.13

聚丙烯 (PP) 是一种通用塑料, 在合成树脂中 PP 占有越来越重要的地位. 但由于 PP 分子链中甲基的存在, 使分子链柔顺性下降, 结晶度高, 晶粒粗大. 这表现为成型收缩率大、脆性和低温抗冲击性能差. 这些缺点限制了 PP 的使用范围. 因此常对 PP 进行化学改性 (如接枝) 共混及填充增强改性. PP 接枝改性有多种方法, 熔融接枝是一种简单易行而又实用的方法, 国内外对马来酰亚胺熔融接枝 PP 研究得较多^[1], 并已广泛使用. 有人研究过 PE 与 MI (马来酰亚胺) 的气相接枝^[2], 但 MI 与 PP 熔融接枝尚未见报导, 本文对 MI 和 PP 熔融接枝进行了研究.

1 实验部分

1.1 主要原料

i-PP (聚丙烯): 北京燕山石油化学总公司, 型号 1600, MI 7. MI (马来酰亚胺): 自制, θ_{mp} 为 92~94°C. DCP (过氧化二异丙苯): 经甲醇重结晶.

1.2 主要设备及仪器

转矩流变仪, XSS-300 型, 上海轻机模具厂. 红外光谱仪, FTIR-683 型, 美国 Perkin-Elmer 公司. X-射线衍射仪, XD-3A 型, 日本理学公司. 差示扫描量热仪, DSC-7 型, 美国 Perkin-Elmer 公司. 偏光显微镜, OLYMPUS, BH-2 型, 日本产.

1.3 实验方法

1.3.1 PP 的熔融接枝 按一定配比将 MI 和 DCP 溶于少量丙酮中, 再与 PP 混合均匀后在转矩流变仪上进行熔融接枝, 温度 200°C, 反应时间 8 min, 转速 32 r/min. 产物为粉红

色。

1.3.2 接枝率的测定 将少量接枝物溶于热的二甲苯中,稍冷后倒入适量的 DMF 便有沉淀析出,过滤反复用 DMF 浸泡直至除去均聚物和 MI (此时溶液无色)。用丙酮洗去 DMF 后用红外灯干燥,再经真空干燥至恒重,然后用油压机压成薄膜,做 IR 测试。

由于接枝 PP 的接枝率 (C) 与其红外光谱图上羰基的特征吸收峰 (1718 p^{-1}) 与 PP 链上在 1167 p^{-1} 处吸收峰的吸光度 (A) 之比 (R) 存在下列关系:

$$R = A_{1718} / A_{1167} = kC$$

由标准样用元素分析法定氮而计算出接枝率 $C_{\text{标}}$,再由标准样的红外光谱用积分法求出接枝物的特征吸收峰 (1718 p^{-1}) 与 PP 链上在 1167 p^{-1} 处吸收峰的吸光度 (A) 之比 $R_{\text{标}}$,即可算出常数 k 值^[3]。

$$K = R_{\text{标}} / C_{\text{标}}$$

其中, $C_{\text{标}}$ = 已接枝 MI 质量 / 100 份 PP 的质量

由各样品红外光谱算出 R_x , 即可求出接枝率 C_x 。

1.3.3 宽角 X-射线衍射试样的制备 将 PP 及其接枝物 PP-g-MI 在 $210 \sim 230^\circ\text{C}$ 熔融 10 min, 压成薄片, 再恒温 5 min, 然后在室温中自然冷却结晶。

1.3.4 结晶度及微晶尺寸的计算 按文献 [4] 的 i -PP 结晶度 (X_c) 计算公式计算:

$$X_c = I_c / (I_c + 0.8I_a) \times 100$$

$$I_c = 0.68I_{110} + 1.11I_{040} + 1.46I_{130} + 2.39I_{111}$$

式中, X_c 为结晶度, I_c 和 I 分别为结晶衍射峰及非晶峰的衍射积分强度。

微晶尺寸 (D) 根据 Scherrerr 方程计算^[5]:

$$D = K\lambda / U \cos\theta$$

式中, K 取 0.9, λ 为入射 X-射线波长, 光源为铜靶, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, U 为衍射峰的半高峰宽, 用弧度表示。

1.3.5 偏光显微镜观察样品的制备 将样品放在 220°C 熔融炉中加热, 熔融 10 min, 再放入 110°C 结晶炉中结晶, 结晶时间为 30 min, 然后取出在室温中自然冷却。

1.3.6 DSC 测试 将样品 (约 10 mg) 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温作 DSC 熔融谱图, 熔融峰完全出来后停止加热 (此时温度约为 210°C), 恒温 3 min, 再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温作 DSC 结晶谱图。

2 结果与讨论

2.1 PP-g-MI 的确证

从图 1 的红外光谱可以看出纯 PP 与接枝物 PP-g-MI 红外吸收峰的差别, 接枝 PP 在 1718 p^{-1} 处出现 C=O 基团的特征吸收峰, 表明 MI 已接枝到 PP 上了。

2.2 MI 用量的影响

进行熔融接枝, 其接枝率一般较低, 特别是对于高温时易挥发的单体更是如此, 对 MI 用量与接枝率的关系进行了研究, 结果如图 2 所示, 随 MI 用量增加, 接枝率也相应增加, 但当用量达到 2.5% 后, 接枝率也趋于稳定, 即使进一步增加 MI 用量也不能使接枝率有大幅度提高。

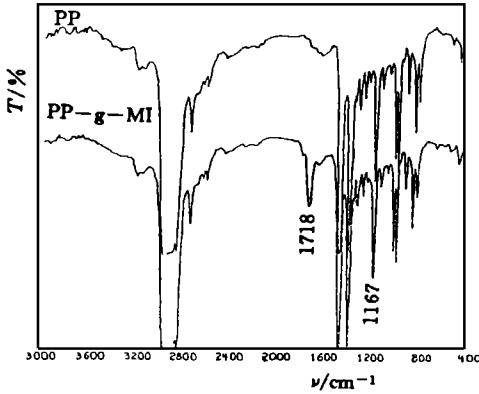


图 1 PP和 PP- g- MI红外吸收谱

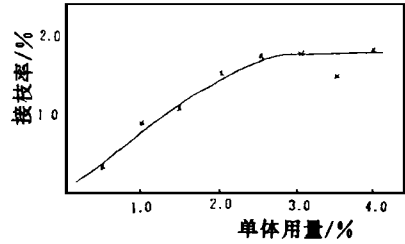


图 2 接枝率与单体 MI加入量的关系

2.3 DCP用量的影响

选择 DCP作为接枝反应的引发剂, 使 DCP的热分解温度与 PP熔融接枝的温度相匹配, 而且 DCP分解成自由基后有较高的活性^[6]. 从图 3可以看出, 随 DCP用量增加, 接枝率虽然有所增加, 但 DCP用量达到 0.1%后则变化不大. 而此时物料由光滑变粗糙, 物料中有大量小气泡生成, 产物的韧性及可拉伸性降低. 随着引发剂的继续增加, 并没有交联发生, 因无凝胶产生, 可能是 PP分子链上甲基的位阻防碍了交联的进行.

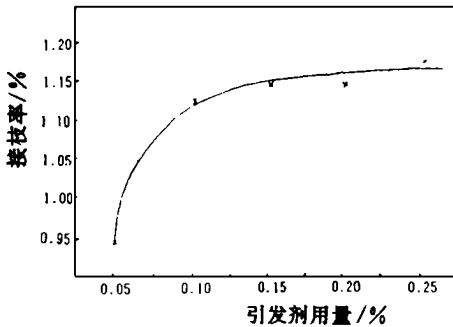


图 3 接枝率与 DCP加入量的关系

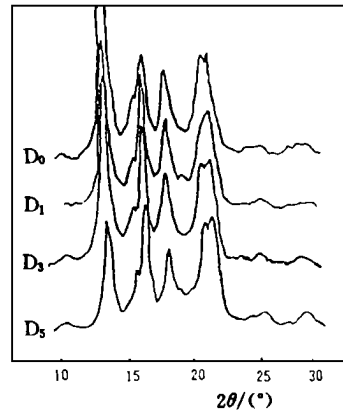


图 4 PP和 PP- g- MI的 WAXD谱

2.4 WAXD谱图分析

样品 D₀ (纯 PP), D₁, D₃, D₅的 WAXD衍射图如图 4所示. 等规 PP晶型有 α , β , γ , δ 和拟立方晶型 5种, 最常见的是 α 晶型, 而 β 型晶的形成需要一定的条件 (如加成核剂、控制结晶温度等), 在一定的条件下常有 α 型晶和 β 晶共存的现象. 从样品的 WAXD衍射峰看, β 晶衍射峰很弱 (β 晶在 $2\theta = 15.6$ 处有很强的衍射峰), 故本实验条件下形成的 β 晶很少. 图谱上有强的 (110), (040), (130), (210)等晶面的衍射峰, 其中 (110), (040), (130)为 α 晶的特征衍射峰.

从表 1可以看出, 与纯 PP相比较, 接枝物 PP- g- MI的结晶度稍有下降, 而从微晶尺寸大小来看: (110)晶面法线方向上的微晶厚度 D_{110} 变化较小; 而 D_{040} 与 D_{130} 值接枝物比纯 PP有所增加. 单体 MI与 PP接枝后, 接枝链对 PP分子链段进入晶格有阻碍作用, 其微

表 1 试样的结晶参数

样品	接枝率 (%)	结晶度 (%)	微晶尺寸 (nm)			I_{040}/I_{110}	I_{130}/I_{110}
			D_{110}	D_{040}	D_{130}		
D ₀	0.00	73.52	11.44	12.55	9.82	0.4302	0.3837
D ₁	0.42	72.20	11.44	13.39	10.89	0.6824	0.5588
D ₂	0.93	70.79	11.12	13.85	10.59	0.6349	0.5794
D ₃	1.04	71.46	11.44	13.39	10.89	0.7930	0.6043
D ₄	1.12	72.48	10.82	13.39	10.59	0.8798	0.6514
D ₅	1.42	70.07	11.78	13.39	11.19	0.9117	0.5432
D ₆	1.57	72.48	11.78	13.39	10.60	0.7823	0.5952
D ₇	1.70	65.43	11.44	13.85	11.50	0.6863	0.5490
D ₈	1.80	69.86	11.44	13.39	10.89	0.9538	0.6508

晶厚度理应减小. 这可能是因为接枝的极性改变了聚丙烯分子间的作用力, 随之改变的链形态有利于晶体在 (130) 及 (040) 的法线方向上生长, 也可能是由于接枝链影响了 PP 的晶格排列, 使得 (130) 及 (040) 法线方向上阻力减小所致. 根据 WAXD 理论, 晶体三个方向上的微晶尺寸和微晶数目均能从衍射峰的衍射强度表现出来. 从图谱可以看到 (040) 衍射峰比 (130) 衍射峰强度大. 随着接枝率的增加 (D₁~D₅ 样品), I_{040}/I_{110} 值增加幅度较大, 而 I_{130}/I_{110} 增加幅度较小.

马来酰亚胺接枝 PP 分子链上, 使 PP 晶体在不同方向的大小尺寸发生了变化, 这必然会引起形态的变化, 制品的性能也会因此发生变化.

2.5 偏光显微镜的观察结果

通过观察看到接枝 PP 的球晶明显变小, 随着接枝率增加, 球晶也相应变小. 从表 1 可知 PP 接枝后的结晶度变化不大, 而球晶变小, 晶体数目增加. 这说明 PP 接枝后成核速度和成核数目有了提高. 而且极性的接枝链增大了分子间作用力, 使 PP 结晶时更易形成成晶 (图 5).



图 5 PP 和 PP-g-MI 的 PLM 照像

2.6 热分析

用 DSC 研究了 PP-g-MI 的熔融过程和结晶过程, 接枝率对结晶温度 T_c 和熔融温度

T_m 的影响见表 2 从表 2 可知, 与纯 PP 相比, 接枝物的熔融温度基本没有变化。

表 2 PP-g-MI 的 T_c 和 T_m

样品	纯 PP(D ₀)	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆	D ₇	D ₈
$T_c / ^\circ\text{C}$	114	124	125	130	129	129	132	129	130
$T_m / ^\circ\text{C}$	174	174	174	175	174	175	174	175	174

而接枝物的结晶温度随接枝率增加而升高。在一定的降温速度下, 结晶温度 T_c 若向高温方向移动, 则体系非等温结晶的过冷度降低, 这意味着体系的结晶速度加快^[7]。一般有异相成核剂的结晶高聚物体系, 结晶温度向高温方向移动, 这说明接枝链具有异相成核剂的作用。

参 考 文 献

- 1 陈明霞, 黄绍明. 马来酸酐 (MAH) 接枝 PP 微观结构的研究. 塑料工业, 1990, (4): 45
- 2 Kiyoshi Hayakawa, Kaoru Kawase, Hiromi Yamakita. Further studies on the ultraviolet graft copolymerization of maleimide by vapor-phase method. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1974, 12 (11): 2603
- 3 沈德言 编著. 红外光谱法在分子研究中的应用. 北京: 科学出版社, 1982
- 4 莫志深, 张宏放. X-射线衍射方法测定聚合物的结晶度. 高分子材料科学与工程, 1988, 4 (3): 9
- 5 Alexander L E. X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science. New York: Wiley Interscience, 1969
- 6 冯榕荫等. 具非晶态接枝链的等规聚丙烯超分子结构的研究. 中山大学学报 (自然科学版), 1983, (1): 100
- 7 Gupta A K, Gupta V B. The effect of addition of high-density polyethylene on the crystallization and mechanical and glass-fiber-reinforced polypropylene. J Appl Poly Sci, 1982, 27 (12): 4669

Studies on the Graft Copolymerization of Molten PP with Maleimide

Xi Shiping Dou Shichen Chen Jiang He Xiaoqun Huang Yue'e*

Abstract The graft copolymerization of molten isotactic polypropylene with maleimide (MI) was studied. The structure and morphology of PP-g-MI was studied by means of IR, WAXD, DSC and POM. It was found that with increasing the grafting degree, the crystalline temperature of the grafted PP increase, and its spherulite become smaller and imperfect. Compared with pure PP, the crystallinity of PP-g-MI change very little, but the crystallite sizes change a little. The grafted PP can easily crystallize in form of transcrystalline under shear condition.

Keywords maleimide, isotactic polypropylene, molten grafting

* Chemistry Department, Zhongshan University, Guangzhou 510275