

α -甲基苯乙烯/苯乙烯/马来酸酐三元共聚物功能化聚丙烯 及增容聚丙烯/尼龙6共混体系的研究*

梁淑君^{1**} 杨万泰²

(¹ 太原工业学院材料工程系 太原 030008) (² 北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 采用溶液聚合的方式合成了 α -甲基苯乙烯/苯乙烯/马来酸酐三元共聚物(简称为PASM),研究了单体组成、反应温度和时间等因素对共聚的影响,并进一步研究了三元共聚物对聚丙烯的功能化作用和对聚丙烯/尼龙6(PP/Ny6)共混体系的原位增容作用. GPC和TG等技术对PASM的表征结果显示,随着单体组成中 α -甲基苯乙烯(AMS)含量的减少,聚合物产率呈上升趋势,同时共聚物分子量增大;共聚反应在50~75℃温度范围内遵循一般的自由基共聚反应机理,当反应温度升高到70℃时,共聚物发生解聚反应;共聚物的热稳定性随着共聚物组成中AMS含量的增加而降低. FTIR分析结果表明,通过熔融接枝反应过程,可以实现PASM与聚丙烯的接枝反应;而SEM分析结果则显示将少量的(3 wt%) PASM加入PP/Ny6共混体系,就可以起到原位增容作用,使分散相Ny6的粒径显著减小.

关键词 共聚物, 聚丙烯, 尼龙6, 功能化, 原位增容

马来酸酐(MAH)因其C=C双键上存在双取代,因而一直被看成是因空间位阻太大而不能进行均聚反应的典型^[1,2],但另一方面,MAH分子由于具有强烈的吸电子特性,是一种电子受体,可以与多种供电性分子形成电荷转移络合物(CTC),从而使MAH容易与其它单体进行共聚而受到人们的广泛关注. 当这些供电体是单体时,MAH倾向于与之发生交替共聚反应,这类单体常用的有苯乙烯^[3,4]、甲基苯乙烯^[5]等.

MAH分子中的酸酐基团因具有较强的极性和较高的反应活性,能进行多种官能团的转换反应,所以在高分子材料尤其聚烯烃的改性领域被广泛用作功能性单体^[6~10]. 聚丙烯接枝MAH作为一种早期的技术在国内外已有较多的研究,并且已被工业化. 与其它接枝单体相比,马来酸酐虽然价格便宜,但由于在熔融接枝过程中存在熔点低(53℃),在高温反应过程中易产生有毒气体;反应速度慢,且接枝链不长,因而接枝率较低等不足之处.

在以往的研究工作中,我们发现, α -甲基苯乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯(AMS/GMA)共聚物在加热到一定温度时,可以发生解聚反应,从而引发其他单体的聚合反应和聚丙烯的接枝聚合反

应^[11~13]. 鉴于此,我们将功能性单体MAH与AMS共聚得到AMS/MAH二元共聚物,期望借助于其中AMS单元的解聚引发聚丙烯的接枝聚合,但由于其熔融温度太高,会造成熔融接枝反应过程中聚丙烯的严重降解;同时,为了提高MAH的接枝效率及接枝率,可以引入供电性单体与MAH组成交替共聚单体对,为此我们又在共聚体系中引入第三单体苯乙烯(St),聚合得到了AMS/St/MAH三元共聚物,研究了该三元共聚物与聚丙烯的熔融接枝反应及对PP/Ny6共混体系的原位增容作用.

1 实验部分

1.1 主要原料及药品

MAH,分析纯,北京益利精细化学品有限公司,直接使用;AMS,同济大学,用前经减压蒸馏,低温保存;St,分析纯,用前经减压蒸馏,低温保存;2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN),北京化学试剂公司,用前在乙醇中重结晶;丁酮,甲醇,二甲苯,丙酮,均为分析纯,北京益利化学品有限公司,直接使用;粉末聚丙烯(PP),JLT30S,熔融指数2.5 g/10min (ASTM, 230℃, 2.16 kg),中国石油化工股份有限公司济南分公司.

* 2010-02-02 收稿,2010-07-20 修稿;** 通讯联系人, E-mail: lshj7825@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10022

1.2 共聚物的合成

将一定量单体, 引发剂 AIBN 和溶剂丁酮依次加入三口烧瓶, 通 N_2 至少 20 min 后, 放入已达到设定温度的水浴, 在氮气中进行聚合反应. 其中, 单体浓度为单体在溶液中的质量百分比浓度 (本文中固定为 25%), 引发剂浓度为 AIBN 占单体 MAH 的摩尔百分比浓度 (本文中固定为 3%); 始终固定单体 MAH 与 St 的摩尔比为 1:1, 单体 AMS 与单体 St 和 MAH 总量的摩尔比分别为 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5. 将所得反应液用大量甲醇沉淀、分离, 用丁酮溶解沉淀物、甲醇再沉淀, 反复 2~3 次, 得到白色粉末固体, 然后 50℃ 下真空干燥至恒重.

1.3 接枝物的制备和纯化

将 PP 与 PASM 按 100:15 的质量比在容器中混合均匀后, 倒入已经预热到设定温度的哈克转矩流变仪中进行熔融接枝, 控制共混时间为 10 min, 温度为 230℃, 转子转速为 50 r/min. 反应结束后, 将反应物趁热压成薄片以备纯化和分析. (为方便起见, 论文中根据合成共聚物时单体 [St + MAH] 与 [AMS] 的摩尔比, 将 PASM 分别记为 PASM1 ([St + MAH] 与 [AMS] 的摩尔比为 1:1, 其他依此类推)、PASM2、PASM3、PASM4 和 PASM5).

产物的纯化过程是将 1 g 反应产物加入装有 30 mL 二甲苯的圆底烧瓶中, 加热回流约 1 h 至完全溶解; 然后在搅拌下缓慢倒入丙酮中, 丙酮与二甲苯的体积比为 6:1, 搅拌 1 h, 未反应的低聚物溶于丙酮中, 纯聚丙烯和接枝聚丙烯沉淀出来; 抽滤, 将沉淀物于 50℃ 下真空干燥 24 h; 为确保除去未反应低聚物, 又将干燥后产物在索氏抽提器中再抽提 20 h, 然后于 50℃ 下真空干燥至恒重.

1.4 共聚物的表征

采取称重法按下式计算聚合物的产率:

$$Y(\%) = \frac{m}{M} \times 100\%$$

式中 $Y(\%)$ 为产率, m 为干燥后所得共聚物的质量, M 为起始加入单体原料的质量总和.

采用凝胶渗透色谱 (GPC, 凝胶渗透色谱仪, Waters 515-2410 型, 美国) 测定所得共聚物的分子量和分子量分布, 温度 25℃, 流速 1.0 mL/min. 溶剂四氢呋喃 (THF), 浓度为 2 mg/mL, 聚苯乙烯为标准.

热失重 (TGA) 分析是在 Netzsch TG209 热失

重分析仪上, N_2 气氛下进行, 升温范围为 25 ~ 600℃, 升温速度为 10 K/min.

1.5 接枝物的表征

将纯化、干燥后的接枝产物热压成薄膜后, 在傅立叶红外光谱仪上进行红外透射分析.

1.6 共混物的制备和微观形态结构观察

PASM 对 PP/Ny6 原位增容共混物的制备在哈克转矩流变仪上进行, 物料配比为 PP/Ny6/PASM = 80/20/3 (wt%), 控制共混时间为 10 min, 温度为 230℃, 转子转速为 50 r/min.

将液氮中脆断后样品用甲酸刻蚀断面 1 h, 然后在 JEOL JSM-6360LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 上观察共混物断面形态.

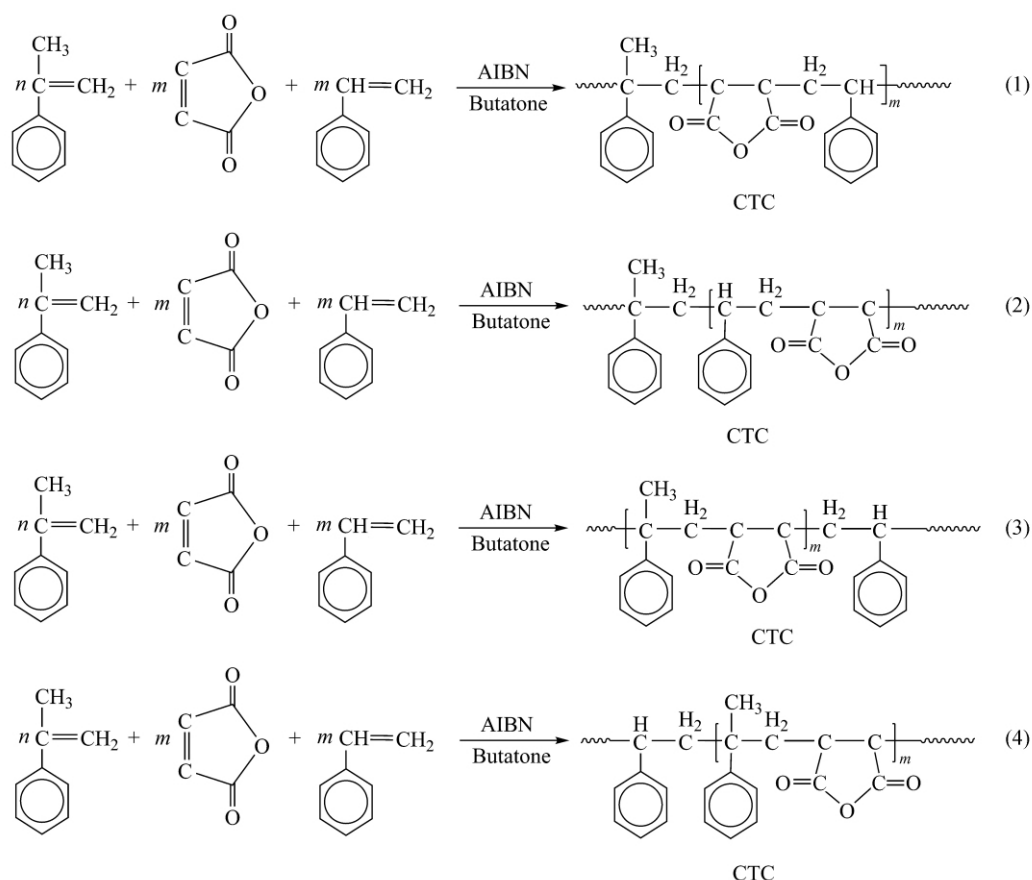
2 结果与讨论

2.1 共聚物的合成

α -甲基苯乙烯、马来酸酐和苯乙烯的溶液聚合反应方程式见示意图 1.

2.1.1 单体组成对共聚的影响 表 1 显示, 在 α -甲基苯乙烯/苯乙烯/马来酸酐的三元共聚中, 随着单体组成中 α -甲基苯乙烯含量的减少, 聚合物产率呈明显上升趋势. 而共聚物分子量同样随着单体组成中 α -甲基苯乙烯含量的减少而显著增大, 同时分子量分布变宽. 这说明在共聚反应中, α -甲基苯乙烯是降低聚合物产率和减小共聚物分子量的主要因素. 这是由于, 共聚反应体系中的 α -甲基苯乙烯不能均聚, 所以在共聚反应过程中有阻聚作用, 使得单体组成中 α -甲基苯乙烯的量越大, 共聚反应速率就越低. 同时, 这也表明马来酸酐与苯乙烯形成的络合物是作为一个整体参与链增长反应的.

2.1.2 反应温度和时间对共聚的影响 表 2 和图 1 所示分别为同一共聚体系在不同反应温度 and 不同反应时间条件下, 共聚物分子量和聚合物产率的变化情况. 从表 2 可以看出, 当反应温度在 50℃ 和 60℃ 时, 所得共聚物的分子量大小和分子量分布基本相同, 变化不大, 但是, 当聚合反应温度升高到 70℃ 时, 共聚物的分子量较之 60℃ 时显著降低, 且分子量分布明显变窄, 直至 75℃ 时, 共聚物的分子量大小和分子量分布进一步下降, 且不随反应时间的延长而变化. 这充分说明当聚合反应温度超过 70℃ 时, 共聚物发生了解聚反应, 温度至 75℃ 时, 解聚更加严重, 共聚物都解聚成了分子链长基本相同的短链段分子. 从图 1 还可



Scheme 1 Illustration for the copolymerization of poly(AMS-co-MAH-alt-St)

Table 1 Effect of monomer composition on copolymerization of poly(AMS-co-S-alt-MAH)^a

[AMS] / [St + MAH] (mol/mol)	Y (%)	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w / M_n
1/1	20.05	9.25	16.43	1.79
1/2	37.26	9.57	22.80	2.39
1/3	45.30	8.73	28.14	3.21
1/4	67.38	9.88	27.15	2.75
1/5	75.72	16.12	40.08	2.48

^a $T = 75^\circ\text{C}$, $t = 120$ min, $[\text{AIBN}] = 3\%$ (mol% of MAH), $[\text{M}] = 25$ wt %, $[\text{MAH}] / [\text{St}] = 1/1$ (molar ratio)

Note: The molar ratios of $[\text{AMS}] / [\text{St} + \text{MAH}]$ are "1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5" respectively, which mean that the molar ratio of $[\text{AMS}] / [\text{St}] / [\text{MAH}]$ are "1/0.5/0.5, 1/1/1, 1/1.5/1.5, 1/2/2, 1/2.5/2.5" respectively.

以看出, 聚合物产率随反应温度的升高和反应时间的延长均呈上升趋势。这表明, α -甲基苯乙烯/马来酸酐/苯乙烯的三元共聚反应在研究的温度范围内 ($50^\circ\text{C} \sim 75^\circ\text{C}$) 遵循一般的自由基共聚反应机理。

Table 2 Effect of reaction temperature and time on the molecular weight and polydispersity of poly(AMS-co-St-alt-MAH)

T ($^\circ\text{C}$)	t (h)	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w / M_n
50	2	1.97	11.44	5.79
	3	1.77	13.38	7.57
	4	2.24	13.86	6.19
	5	2.32	16.78	7.23
60	1	2.15	11.18	5.19
	2	3.18	11.64	3.66
	3	2.97	13.71	4.62
	4	2.89	10.75	3.72
	5	2.56	13.89	5.43
70	1	2.08	5.86	2.82
	2	2.09	7.18	3.43
	3	1.98	6.05	3.06
	4	1.86	5.96	3.20
	5	1.95	5.01	2.56
75	1	1.73	3.29	1.90
	2	1.58	3.09	1.96
	3	1.65	3.14	1.91
	4	1.59	3.13	1.96
	5	1.58	3.09	1.96

2.2 共聚物的热重分析

图2和表3分别为不同组成共聚物的热失重

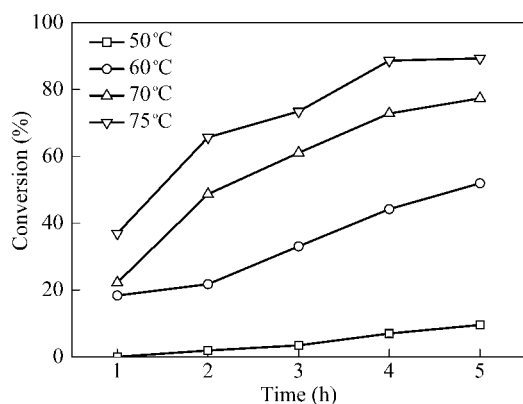


Fig. 1 Effect of reaction time and reaction temperature on monomer conversion

[AIBN] = 3% (mol% of MAH); [M] = 25 wt%;
[AMS] / [MAH + St] (mol/mol) = 1/4

曲线和分析结果(热分解起始温度(T_0)、半衰期温度(T_{50}),以及残留物质量为初始加料量的10%时的温度(T_{10})).可以看出,当单体组成中AMS的含量较多([AMS] / [St + MAH] = 1/1)时,所得共聚物的热稳定性较低, [AMS] / [St + MAH] = 1/2 时较高,而其余几个单体组成条件下共聚物的热分解情况则比较相似.这表明,共聚物的热稳定性与共聚物组成之间有着一定的联系,随着共聚物组成中AMS含量的增加,共聚物的热稳定性降低,说明共聚物的分解首先是从AMS链节的解聚开始的,这与有关AMS/GMA共聚物的分析结果一致^[4].

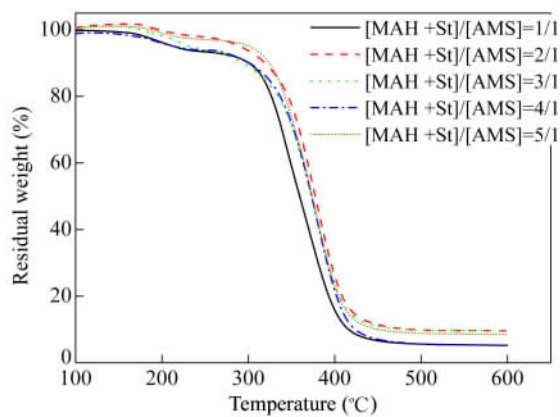


Fig. 2 TGA plots of poly(AMS-co-St-alt-MAH)

Table 3 Thermogravimetric analysis of poly(AMS-co-St-alt-MAH)

Copolymer	PASM1	PASM2	PASM3	PASM4	PASM5
T_0 (°C)	164.1	196.7	175.6	169.7	186.4
T_{50} (°C)	359.3	377.4	372.9	373.1	373.8
T_{10} (°C)	416.0	488.2	482.6	443.8	450.5

2.3 共聚物引发聚丙烯的熔融接枝

由熔点测定仪测定得知,AMS/MAH 二元共聚物的熔融温度较高(250°C左右),而AMS/St/MAH三元共聚物的熔融温度较低(170°C左右).考虑到在较高温度下进行熔融接枝反应,会导致聚丙烯的严重降解,影响到功能化聚丙烯的力学性能;另外,由于MAH和AMS都不能均聚,两者在低于80°C的聚合温度下进行共聚时,主要形成交替共聚结构,所以当AMS/MAH二元共聚物与聚丙烯进行接枝反应时,MAH以单环或短链形式接枝在聚丙烯分子链上,使得接枝率偏低.为此,我们在共聚体系中引入了苯乙烯作为第三组分,在共聚反应中,马来酸酐优先与苯乙烯形成电荷转移络合物(CTC),然后再与 α -甲基苯乙烯进行聚合,这样,当该三元共聚物与聚丙烯进行接枝反应时,马来酸酐是以与苯乙烯的交替共聚链段形式接枝到聚丙烯链上,最终使得功能化基团酐的接枝率得到提高.所以本文主要研究了三元共聚物与聚丙烯的熔融接枝.

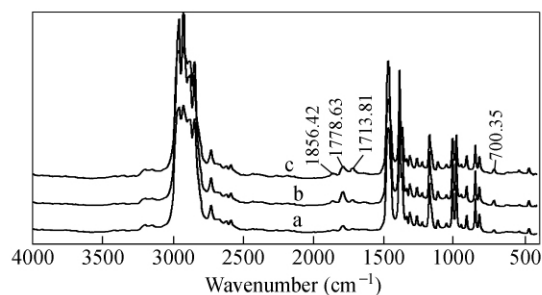


Fig. 3 Comparison of FTIR spectra of grafted PP obtained from different times (a) $t = 10$ min, (b) $t = 15$ min, (c) $t = 25$ min

图3为不同接枝反应时间所得产物的红外谱图.与纯PP相比,熔融接枝反应一定时间后,所得产物的FTIR谱图分别在1713.81、1778.63、1856.42以及700.35 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,且随着反应时间的延长,吸收峰越来越大.1778.63和1856.42 cm^{-1} 附近的吸收峰分别是MAH五元环上羰基($\text{C}=\text{O}$)的不对称和对称伸缩振动吸收峰,700.35 cm^{-1} 处的吸收峰则是单取代苯环的特征吸收峰,这表明分别有酐基团和苯环被接枝到了PP大分子链上.而在1713.81 cm^{-1} 处的吸收峰则是PP被氧化后生成的羰基的吸收峰.

2.4 三元共聚物对 PP/Ny6 共混体系的原位增容

对比图 4 中各共混物的扫描电镜照片,可以清楚地看出,与图 4(a)所示简单共混物 PP/Ny6 的 SEM 照片相比,在 PP/Ny6 (80/20) 共混体系中加入 3wt% 的三元共聚物 PASM (分别为 PASM3, PASM2 和 PASM1) 就可以有效地降低 PP

和 Ny6 两相的界面张力,使共混体系中 PP 和 Ny6 的相容性得到明显的改善(图 4b~4d),分散相 Ny6 的颗粒尺寸由简单共混物时的 5~8 μm 减小至 1~2 μm . 但需要指出的是,分散相颗粒尺寸减小的程度与合成三元共聚物 PASM 时的单体组成(也即共聚物组成)之间的规律还有待进一步研究.

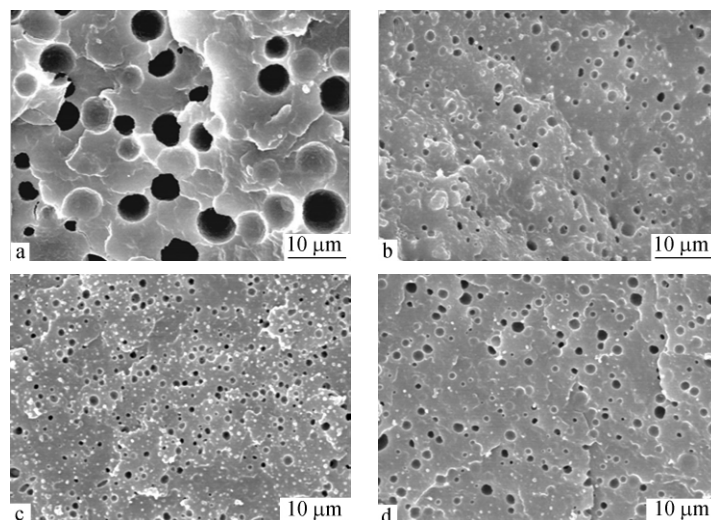


Fig. 4 SEM micrographs of PP/PA6 (80/20) (W/W) and the blends PP/Ny6/PASM (80/20/3)
a) PP/Ny6; b) PASM3; c) PASM2; d) PASM1

3 结论

通过溶液聚合反应可以得到马来酸酐/苯乙烯/ α -甲基苯乙烯的三元共聚物 PASM;当共聚反应温度超过 70℃ 时,共聚物会发生解聚反应,且

温度越高,解聚越严重;通过熔融接枝反应,可以实现 PASM 与 PP 的接枝反应;将少量 PASM (3 wt%) 加入 PP/Ny6 共混体系,就可以起到原位增容作用,使分散相 Ny6 的粒径显著减小.

REFERENCES

- 1 Odian G. Principles of Polymerization. New York: John Wiley and Sons, 1991. 281 ~ 288
- 2 Trivedi B C, Culbertson B M. Maleic Anhydride. New York: Plenum Press, 1982. 337 ~ 349
- 3 Ratzsch M. Makromol Chem, 1984, 185: 2411 ~ 2420
- 4 Deb P C, Meyerhoff G. Eur Polym J, 1984, 20: 713 ~ 719
- 5 Vukovic R, Kuresevic V, Fles D. J Polym Sci, 1987, A25: 327 ~ 335
- 6 Zhang R H, Zhu Y T, Zhang J G, Jiang W, Yin J H. J Polym Sci, Part A, 2005, 43: 5529 ~ 5534
- 7 Sathe S N, Rao G S S, Devi S. J Appl Polym Sci, 1994, 53: 239 ~ 245
- 8 Shi D, Yang J H, Yao Z H, Wand Y, Costa G. Polymer, 2001, 42: 5549 ~ 5557
- 9 Yang Fengxia (杨风霞), Du Rongni (杜荣妮), Li Bo (李博), Cheng Long (陈龙), Yang Jinghui (杨静晖), Fu Qiang (傅强), Zhang Qin (张琴). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (3): 366 ~ 371
- 10 Yang Fengxia (杨风霞), Zhou Chengjuan (周成娟), Du Rongni (杜荣妮), Yang Jinghui (杨静晖), Fu Qiang (傅强), Su Run (苏润), Zhang Qin (张琴). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (7): 849 ~ 856
- 11 Deng J P, Liang S J, Zhang C R, Yang W T. Macromol Rapid Commun, 2007, 28: 2163 ~ 2169
- 12 Liang Shujun (梁淑君), Yang Wantai (杨万泰). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (6): 576 ~ 580
- 13 Liang S J, Yang W T. e-Polymers, 2010, 092: 1 ~ 10

FUNCTIONALIZATION OF POLYPROPYLENE AND COMPATIBILIZATION OF POLYPROPYLENE/NYLON 6 BLENDS WITH α -METHYL STYRENE/ STYRENE/MALEIC ANHYDRIDE TERNARY COPOLYMER

LIANG Shujun¹, YANG Wantai²

(¹ Department Materials and Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008)

(² College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The ternary copolymers of α -methyl styrene (AMS)/styrene (St)/maleic anhydride (MAH) (referred to as PASM) were synthesized by solution polymerization. The effects of factors, such as monomer composition, temperature and time of copolymerization, were studied systematically. The copolymers of PASM were characterized by gel permeation chromatography (GPC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetry (TG). The results indicated that the lower AMS feed ratio led to higher molecular weights and higher monomer conversion as well. When the polymerization temperature went over 70°C, the depolymerization occurred. The higher the temperature, the more serious the depolymerization. TG revealed that thermal stability of the copolymers decreased with increasing the AMS content in the copolymers, which indicated that the degradation was mainly caused by the chain scission of AMS-containing structures. The graft reaction of PASM onto polypropylene (PP) in molten state was investigated, and the functionalized production was confirmed by the FTIR spectra. Through SEM, the *in situ* compatibilization of polypropylene/nylon 6 (PP/Ny6) blends with PASM was observed. The results indicated that with little PASM (PP/Ny6/PASM = 80/20/3 wt%) being added into PP/Ny6 blends, the *in situ* compatibilization role can be found distinctly, and the domain of the dispersed phase Ny6 reduced significantly.

Keywords Copolymer, Polypropylene, Nylon 6, Functionalization, *in situ* Compatibilization