

分子结构对丙烯酸酯类单体接枝 LLDPE 影响的研究^{*}

李佳林 段志强 龚 诚 谢续明^{**}

(清华大学化工系 先进材料教育部重点实验室 北京 100084)

摘 要 利用 HAAKE 密炼机对比研究了甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)以及丙烯酸羟乙酯(HEA)等具有不同分子结构的丙烯酸酯类单体对线性低密度聚乙烯(LLDPE)的接枝反应. 通过对不同温度下不同反应时间的产物接枝率的测定,发现丙烯酸酯类单体接枝聚烯烃过程中均存在解聚现象. 开始发生解聚现象的温度,也即解聚温度(ceiling temperature, T_c),与单体分子结构有关. 讨论了位阻效应和特殊基团(如羟基等)相互作用对解聚温度的影响,并通过丙烯酸酯类单体的溶液聚合反应确认了不同丙烯酸酯类单体的解聚温度范围. 讨论了添加苯乙烯(St)作为助单体对不同丙烯酸酯类单体接枝率的影响,并结合 $Q-e$ 法则和竞聚率对其进行了解释.

关键词 丙烯酸酯, 聚烯烃, 接枝, 解聚, $Q-e$ 法则

聚烯烃的熔融接枝改性是一个被广泛研究的课题,其中接枝反应中最常用的单体包括马来酸酐类和丙烯酸酯类 2 个大类^[1, 2]. 通过将带有极性基团的马来酸酐(MAH)或丙烯酸酯接枝到聚烯烃的主链上可提升其润湿性能、染色性能及与其它聚合物的相容性^[1, 3-6]. 用于接枝聚烯烃的丙烯酸酯类单体主要有甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)^[7-14]、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)^[15, 16]等. 与马来酸酐相比, GMA 既可在碱性条件下,也可在酸性条件下进行反应. 但在实际应用中发现, GMA 接枝聚烯烃的接枝效率通常比 MAH 低. 另外,与 MAH 接枝不同的是, GMA 在接枝过程中会发生均聚生成短链^[17], 而 MAH 不会^[18]. Hu 等^[10, 11]及本课题组 Chen 等^[7, 8, 19]利用苯乙烯(St)作为共单体提高 GMA 的接枝效率,并研究了单体和引发剂的用量对接枝率和力学性能的影响,但具体的 GMA 接枝机理以及 St 作为共单体的作用机理仍存在争议. 最近本课题组^[20]在对线性低密度聚乙烯(LLDPE)熔融接枝 GMA 的研究过程中发现, GMA 的接枝率会在体系温度超过某一临界值的时候下降,该临界值被认为是 PGMA 在该浓度下的解聚温度(ceiling temperature, T_c). 也即,接枝的 GMA 链段在温度高于解聚温度时会发生解聚,导致接枝率下降. 向体系中加入 St

后, St 能与 GMA 共聚,有效遏制接枝 PGMA 链的解聚,从而提高 GMA 对聚烯烃的接枝率. 解聚现象是丙烯酸酯类单体共有的聚合动力学特性^[21], 受到聚合单体的结构,包括位阻效应和特殊基团相互作用效应等的影响.

本文在对 GMA 接枝 LLDPE 研究工作的基础上,系统探讨丙烯酸酯类单体(GMA、HPMA、HEMA、EMA、MMA、HEA)分子结构对聚烯烃接枝的影响,并着重关注不同接枝体系中的接枝物解聚现象. 通过对不同丙烯酸酯类单体的解聚温度与分子结构的对照研究,以阐明位阻效应和特殊基团相互作用效应等对接枝的影响. 并进一步讨论了添加 St 作为助单体对各丙烯酸酯类单体接枝的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)以及丙烯酸羟乙酯(HEA)均为化学纯,直接使用. 其结构式如图 1 所示.

线性低密度聚乙烯(LLDPE),北京化工研究院,密度为 0.92 g/cm^3 ,熔融指数为 2.0 g/10min .

^{*} 2012-04-05 收稿, 2012-05-16 修稿;国家自然科学基金(基金号 51073088)资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: xxm-dce@tsinghua.edu.cn

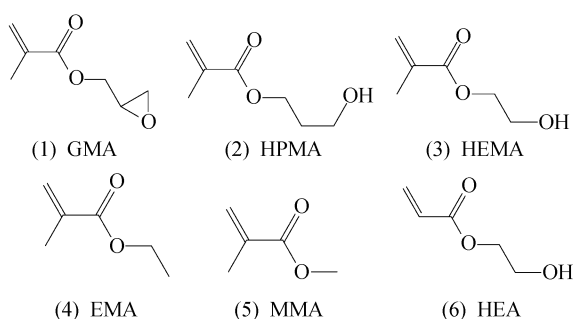


Fig. 1 Molecular formulae of different acrylates

过氧化二异丙苯 (DCP), 北京笃信化学品公司, 分解半衰期 (170℃) 约为 1 min.

1.2 接枝物的制备

接枝反应主要在 Rheocord Haake 密炼机中进行. 反应之前, 先将一定量引发剂溶于单体 (液态) 中, 再加入 LLDPE 中混合均匀, 然后一起加入到密炼机中. 在指定时间之后停止反应, 取出产物, 烘干备用. 密炼机的螺杆转速设置为 60 r/min, 反应时间从 0.5 min 到 15 min 不等.

1.3 接枝率的表征

接枝产物首先要经过抽提去掉单体自聚产生的均聚物等. 取少量产物加入到二甲苯中进行加热回流. 约 2~3 h 之后, 待产物完全溶解于二甲苯之后便可用丙酮进行沉淀. 经过过滤烘干便可得到纯化过的接枝产物.

纯化过的接枝产物经过热压成膜之后进行红外测试 (Thermo Nicolet 6700 FTIR Spectrometer). 在聚烯烃接枝物的红外谱图中^[18], 接枝上 GMA 之后, 在 1730 cm⁻¹ 附近会出现 GMA 的羰基 (—C=O) 的吸收峰. 而 1368 cm⁻¹ 附近的亚甲基 (—CH₂—) 吸收峰是 LLDPE 主链的特征吸收峰. Hu 等^[10, 11] 利用 1730 和 1368 cm⁻¹ 的吸收峰面积之比来表征 GMA 接枝聚烯烃的接枝率, 并通过滴定的方法得到标准曲线, 计算出绝对接枝率. 本文中采用同样的方法进行接枝率的确认.

1.4 溶液聚合反应及产物分子量的表征

为了进一步明确不同丙烯酸酯类单体对应的解聚温度, 在不同温度下进行了各单体的溶液聚合反应. 将各种单体分别溶解于二氯苯, 配成 8 wt% 的溶液. 向其中添加 0.2 wt% DCP. 在一定温度下反应 30 min 之后取出溶液, 除去溶剂之后即可得到产物. 通过凝胶色谱 (GPC, VISCOTEK triSEC model 302) 对其分子量进行表征. 色谱表征采用的溶剂为四氢呋喃.

2 结果与讨论

2.1 不同丙烯酸酯类单体接枝体系中的解聚现象

当设置接枝温度为 158℃ 时, 不同丙烯酸酯类单体接枝 LLDPE 的接枝动力学曲线如图 2 所示. 其实际温度曲线如图 2(b) 所示, 刚加料时温度为 120℃ 左右, 之后逐渐上升, 约于 5 min 左右温度达到 158℃ 并不再变化. 在较早的工作^[20] 中我们发现, 甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 接枝聚烯烃的接枝率会在 3 min 左右达到最大值, 之后随温度升高而降低. 3 min 时的温度 145℃ 即为甲基丙烯酸甲酯的解聚温度, 当温度升至 145℃ 附近时, 已经接枝上的 PGMA 接枝链会发生解聚, 并最终导致 3 min 开始 (145℃) GMA 接枝率的下降. 根据图 2(a) 所示, HPMA 也有类似的接枝率下降现象. HPMA 的接枝率一度达到 3% 左右, 在 3 min 之后下降到 1.7%. 而 HEMA 和 HEA 的接枝率随时间一直上升, 直到稳定在最高值, 分别为 3.8% 和 5% 左右. 在误差允许范围内, 接枝过程中接枝率无明显变化. 参考以前研究中^[20] 对于 GMA 接枝机理的讨论, 以上实验结果说明在上述条件下的接枝过程中 PHPMA 接枝链发生了解聚, 而 PHEMA 和 PHEA 的接枝链则没有发生解聚. 也即, HPMA 的解聚温度低于实验设定的温度 158℃, 而 HEMA 和 HEA 的解聚温度应至少高于此温度. 相对于在实验设定的温度 158℃ 下发生了解聚的体系 (GMA 及 HPMA), 没有发生解聚的体系能有较高的接枝率 (接枝效率). HEMA 接枝体系的接枝效率接近 50%, 而 HEA 的接枝效率更是达到了 75%.

对于 EMA 和 MMA 接枝聚烯烃的体系 (图 2(a)), 在整个反应过程中接枝率都非常低, 低于 0.5%. 这是因为其解聚温度很低, 以至于反应一开始的温度 (120℃) 就超过其解聚温度, 导致其很难接枝到聚烯烃链上去. 后面的单体溶液聚合实验结果给出了解聚温度范围, 验证了这一结论.

在设定的不同接枝温度下考察了 HPMA 的接枝反应 (图 3), 都能发现解聚的现象. 可以发现, 当设置温度为 178℃ 时, 接枝率发生下降 (发生解聚) 的时间提前了. 这是因为当设置温度较高时, 反应温度会较早超过 HPMA 的解聚温度. 该实验现象与体系发生了解聚的假设完全吻合.

而 HEMA 和 HEA 在 178℃ 下的接枝动力学

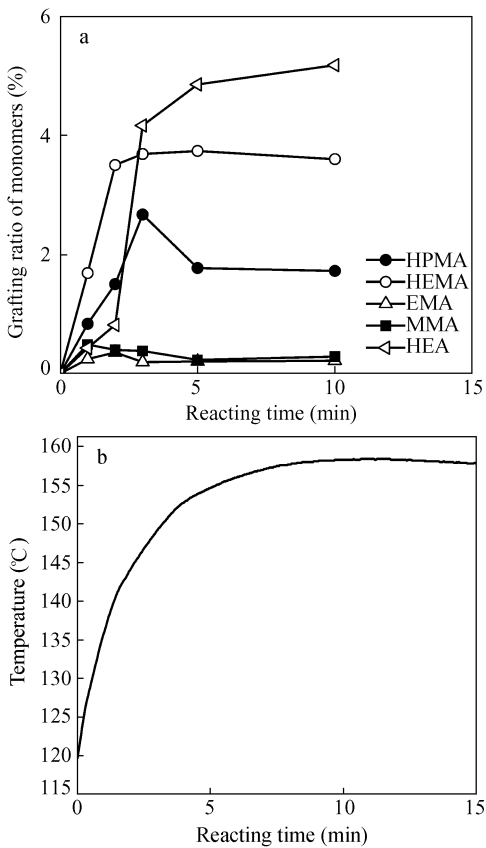


Fig. 2 Grafting dynamics of different acrylates onto LLDPE: (a) grafting ratio of monomers onto LLDPE and (b) temperature profile
Temperature = 158 °C, Monomer concentration = 8 wt%, DCP concentration = 0.2 wt%

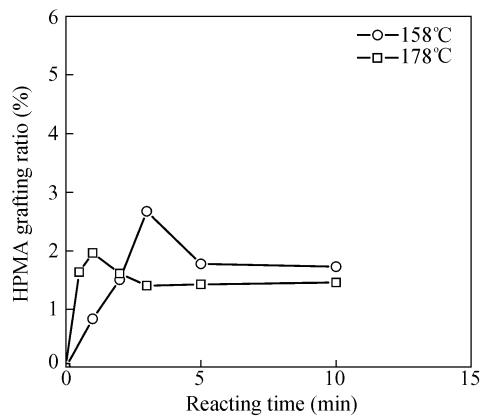


Fig. 3 Grafting dynamics of HPMA onto LLDPE at different temperatures

(图 4,图 5)表明,这两种单体接枝体系在 178℃ 仍然不发生接枝率下降的现象,这意味着其解聚温度应高于 178℃.

为了进一步明确不同丙烯酸酯类单体对应的解聚温度,在不同温度下进行了各单体的溶液聚

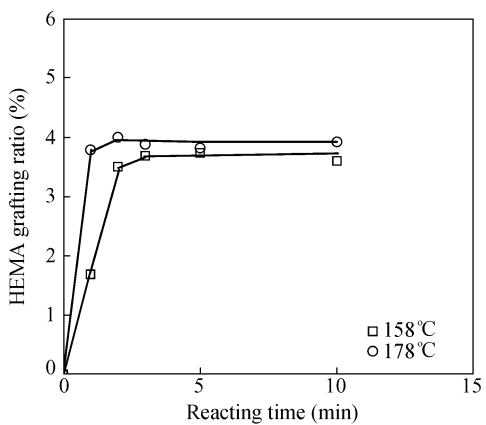


Fig. 4 Grafting dynamics of HEMA onto LLDPE at different temperatures

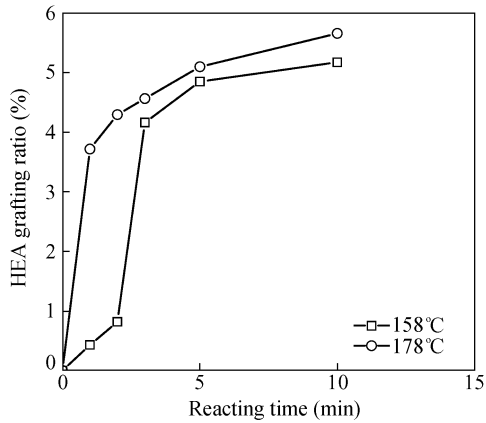


Fig. 5 Grafting dynamics of HEA onto LLDPE at different temperatures

合反应. 其中 HPMA 单体的溶液聚合反应产物的凝胶色谱测试结果如图 6 所示,HPMA 在 130℃ 条件下反应 30 min 可以顺利聚合得到较大分子量的聚合物,而在 160℃ 条件下反应 30 min 得到的产物则属于分子量较小的低聚物. 若将其 130℃ 条件下反应 30 min 后升温至 160℃ 继续反应 30 min,其产物与 130℃ 条件下反应 30 min 的产物相比,高分子量产物减少,同时出现低分子量产物,意味着在 160℃ 条件下有解聚现象发生. 这反映出 HPMA 的解聚温度在 130 ~ 160℃ 之间,与熔融接枝反应中发生解聚现象的温度范围吻合.

类似的实验表明,HEMA 和 HEA 在 130℃ 和 160℃ 条件下均能聚合形成较高分子量的聚合物,表明其解聚温度至少在 160℃ 以上. 而 EMA 和 MMA 在 130℃ 条件下也不能聚合,表明其解聚温度应该低于 130℃. 不同丙烯酸类单体的解聚温度确认如表 1 所示.

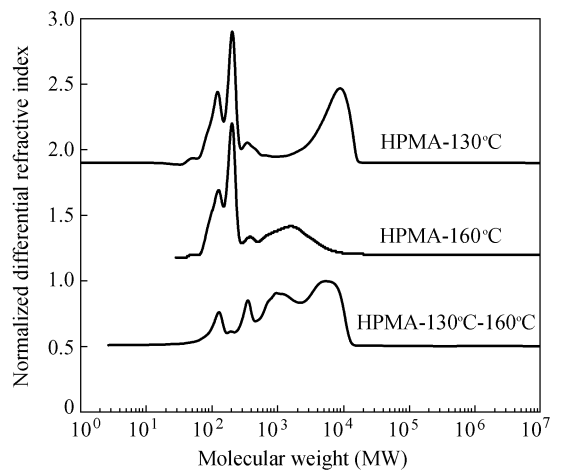


Fig. 6 GPC results of the products of the polymerization of HPMA in dichlorobenzene solution

Table 1 Ceiling temperatures (T_c) of the different acrylates ($[M] = 8 \text{ wt\%}$) obtained by the polymerization experiment

Monomer	GMA	HPMA	HEMA	EMA	MMA	HEA
T_c ($^{\circ}\text{C}$)	130 ~ 160 ^[18]	130 ~ 160	> 160	< 130	< 130	> 160

将各丙烯酸类单体的解聚温度与其接枝率进行对照研究发现,当反应温度一定(158℃)时,单体对应解聚温度越高,产物接枝率越高.这是因为解聚温度较低的时候,单体会因为温度超过解聚温度而停止聚合或者发生解聚,导致接枝率的降低.

2.2 解聚温度与聚合物结构的关系

一些研究中已经提到^[21],单体对应的解聚温度常与单体化学结构有关,其中位阻效应被认为影响最大.根据解聚温度(ceiling temperature, T_c)的定义^[22]:

$$T_c = \frac{\Delta H_p}{\Delta S_p - \ln[M]}$$

(1)

分子结构会影响聚合反应过程中的反应热(ΔH_p)和熵变(ΔS_p),进而影响丙烯酸酯类单体的解聚温度.但至今在大多数研究中,熵变都很难进行定量分析^[21],本文主要从单体的位阻效应和特殊作用基团效应对反应热的影响来解释解聚温度的不同.一些研究认为,在丙烯酸酯中,一般侧基越大,反应热会越小,进一步导致解聚温度较低,接枝反应中接枝率也会较低.Yamada等^[23]证明 α -烷氧基丙烯酸类单体的解聚温度随着烷氧基的尺寸增大而减小.

各单体的分子量大小列举于表2中,以确认位阻效应对解聚温度的影响.如表2所示,对各丙

烯酸酯类单体按分子量(位阻效应大小)排序有:
 $M(\text{MMA}) < M(\text{EMA}) < M(\text{HEA}) < M(\text{HEMA}) < M(\text{HPMA}) \approx M(\text{GMA})$ (2)

对比表1中各丙烯酸酯类单体的解聚温度,除MMA与EMA单体外,其余单体均符合“位阻越大,解聚温度越低”的解释.即 $T_c(\text{HEA}) > T_c(\text{HEMA}) > T_c(\text{HPMA}) \approx M(\text{GMA})$.

同样,Graeme等^[21]提到除了尺寸之外,羟基导致的氢键相互作用或者一些其它基团的作用可能会导致反应热(ΔH_p)增大,进一步使解聚温度提高.比如乙氧基丙烯酸甲酯(methyl α -ethoxyacrylate)的解聚温度在110℃以上,而乙基丙烯酸甲酯(methyl α -ethacrylate)的解聚温度仅为22℃^[24].MMA和EMA单体因为不含有端羟基,因此聚合反应热(ΔH_p)较低,由式(1),其解聚温度也较低.

Table 2 Molecular weight of the acrylate monomers used in the experiment

Monomer	GMA	HPMA	HEMA	EMA	MMA	HEA
Molecular weight	142	144	130	114	100	118

综上,丙烯酸酯类单体的解聚温度受到其分子结构(位阻效应和端羟基)的影响,其解聚温度按大小排序为:

$$T_c(\text{HEA}) > T_c(\text{HEMA}) > T_c(\text{HPMA}) \approx T_c(\text{GMA}) > T_c(\text{EMA}, \text{MMA})$$

(3)

2.3 添加苯乙烯作为助单体的作用

在GMA等单体接枝中,添加苯乙烯(St)作为助单体是非常重要的提高接枝率的手段.在不同的单体接枝体系中加入与接枝单体等量的8 wt%苯乙烯(St)作为助单体.在HAAKE密炼机中反应10 min后测定单体接枝率,如图表3所示.

GMA的接枝率在添加St后由1.1%增加到2.1%,这被认为^[18]是由于添加的St与GMA自由基发生共聚,起到稳定自由基、防止解聚的作用.对于EMA、MMA单体接枝聚烯烃,也同样观察到了添加St之后单体接枝率的大幅提升,从0.2%~0.3%上升到1.1%~1.3%.

Table 3 Grafting ratio of different acrylates onto LLDPE with or without St

	GMA ^[18]	HPMA	HEMA	EMA	MMA
Without St	1.1%	1.7%	3.6%	0.2%	0.3%
With St	2.1%	1.7%	3.4%	1.3%	1.1%

但实验结果也表明,对于HPMA和HEMA来

说,添加 St 前后接枝单体的接枝率并未有大的改变. 这可以用 Alfrey 和 Price 的 Q - e 半经验公式来进行解释^[25]. 在共聚反应中,单体及自由基活性主要受 3 个因素影响,分别是共轭效应,极性效应和位阻效应. 用 Q 来表示单体的共轭效应, Q 越大共轭程度越高. 用 e 来表示其极性效应,当 e 为正值时代表吸电基, e 为负值时为供电基. 按照竞聚率的定义,可以得到:

$$\gamma_1 = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1(e_1-e_2)} \tag{5}$$

$$\gamma_2 = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-e_2(e_2-e_1)} \tag{6}$$

γ_1 越大表示单体 **1** 更愿意自聚合,反之则为共聚合;而 γ_2 则表示单体 **2** 的对应的自聚或共聚合的强弱. 根据文献数据将各种不同单体的 Q - e 值和竞聚率计算如表 4 所示.

Table 4 Q - e value and the reactivity ratio of different acrylate monomers with St^[22]

	St	GMA	HPMA	HEMA	EMA	MMA
Q	1	0.96	4.38	1.78	0.76	0.78
e	-0.8	0.20	1.86	-0.39	0.17	0.40
$r_{MA/St}$	—	0.79	0.03	2.09	0.64	0.48
$r_{St/MA}$	—	0.47	0.02	0.40	0.61	0.49

从表 4 中不难发现,GMA、EMA 和 MMA 的 Q 值都与 St 接近,表明其容易发生共聚,而三者 e 值为正,在反应中也容易与 St 互相吸引. 而 HPMA 的 Q 值太大,难以与 St 共聚. HEMA 则有负的 e 值,也不容易与 St 发生共聚反应. 因此对于 HPMA 和 HEMA 来说,加入 St 到体系中不会对接枝率有明显影响.

通过竞聚率值的计算也同样能说明问题.

HPMA 对 St 的竞聚率接近于 0,表明添加 St 后其不容易形成 HPMA 的链段,其接枝率不能得到很好的提高. 而 HEMA 对 St 的竞聚率(2.09)比 St 对 HEMA 的竞聚率(0.40)高很多,表明两者不易发生共聚反应,体系中以 HEMA 的自聚反应为主. 因此添加 St 后对其接枝率不会有太大影响.

3 结论

本文对比研究了甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)以及丙烯酸羟乙酯(HEA)等丙烯酸酯类单体对线性低密度聚乙烯的接枝反应. 实验结果表明,丙烯酸酯类单体接枝聚烯烃过程中都会有解聚现象存在,并导致其接枝效率偏低. 分子结构对丙烯酸酯类单体接枝的解聚过程有较大影响. 其中位阻越大的单体,解聚温度越低. 羟基等有特殊相互作用的基团的存在,可能使解聚温度升高. 因此,对于本实验中的丙烯酸酯类单体,其解聚温度排序为 $T_c(\text{HEA}) > T_c(\text{HEMA}) > T_c(\text{HPMA}) \approx T_c(\text{GMA}) > T_c(\text{EMA}, \text{MMA})$. 通过溶液聚合的方法确认了以上单体的解聚温度范围,验证了通过接枝反应得到的结论. 添加苯乙烯(St)作为助单体对不同单体接枝效果有重要影响. 其中 GMA、EMA 和 MMA 单体的接枝率因 St 的加入而增高;HPMA 和 HEMA 的接枝率不受 St 添加的影响,这与单体和 St 之间的共聚动力学有关,通过 Q - e 法则对单体和 St 的竞聚率计算可以很好解释这个问题.

REFERENCES

1 Moad G. Prog Polym Sci,1999,24:81 ~ 142

2 Passaglia E,Coiai S,Augier S. Prog Polym Sci,2009,34:911 ~ 947

3 Li Y,Xie X M,Guo B H. Polymer,2001,42:3419 ~ 3425

4 Wang D,Xie X M. Polymer,2006,47:7859 ~ 7863

5 Wang D,Li Y,Xie X M,Guo B H. Polymer,2011,52:191 ~ 200

6 Li Y,Wang D,Zhang J M,Xie X M. J Appl Polym Sci,2011,119:1652 ~ 1658

7 Xie X M,Chen N H,Guo B H,Li S. Polym Int,2000,49:1677 ~ 1683

8 Xie Xuming(谢续明),Chen Nianhuan(陈年欢),Li Song(李松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1999,(3):351 ~ 354

9 Gallucci R R,Going R C. J Appl Polym Sci,1982,27:425 ~ 437

10 Cartier H,Hu G H. J Polym Sci Part A Polym Chem,1998,36:1053 ~ 1063

11 Hu G H,Catier H. J Appl Polym Sci,1999,71:125 ~ 133

12 Liu N C,Xie H Q,Baker W E. Polymer,1993,34:4680 ~ 4687

- 13 Wong B, Baker W E. Annual Technical Conference-Society of Plastics Engineers, 1996, 54(1): 283 ~ 289
- 14 Burton E L, Woodhead M, Coates P, Gough T. J Appl Polym Sci, 2010, 117: 2707 ~ 2714
- 15 Nam B U, Son Y. Polym Bull, 2010, 65(8): 837 ~ 847
- 16 Alejandro R J, Carmen A L, Angel C, Emilio B. Radia Phys and Chem, 2012, 81(1): 27 ~ 32
- 17 Galluci R R, Going R C. J Appl Polym Sci, 1982, 27: 425 ~ 437
- 18 Shi D, Yang J H, Yao Z H, Wang Y, Huang H L, Jing W, Yin J H, Costa G. Polymer, 2001, 42(13): 5549 ~ 5557
- 19 Li Yan(李岩), Li Ying(李颖), Xie Xuming(谢续明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (4): 347 ~ 353
- 20 Li J L, Xie X M. Polymer, 2012, 53: 2197 ~ 2204
- 21 Moad G, Solomon D H. The Chemistry of Radical Polymerization, 2nd edition. Oxford, UK: Elsevier, 2006. 213 ~ 216
- 22 Busfield W K. In: Brandrup J, Immergut E H ed. Polymer Handbook, 3rd edition. New York: John Wiley and Sons, 1989
- 23 Yamada B, Satake M, Otsu T. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1991, 192: 2713 ~ 2722
- 24 Penelle J, Collot J, Rufflard G. J Polym Sci, Part A Polym Chem, 1993, 31: 2407 ~ 2412
- 25 Alfrey T J, Price C C. J Polym Sci, 1947, 2: 101 ~ 106

MOLECULAR STRUCTURE EFFECT ON MELT GRAFTING OF ACRYLATES ONTO LLDPE

Jia-lin Li, Zhi-qiang Duan, Cheng Gong, Xu-ming Xie

(Advanced Materials Laboratory, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The melt grafting of acrylates onto LLDPE was investigated for monomers of GMA, HPMA, HEMA, EMA, MMA and HEA by Haake mixer. It is found that, the depolymerization would occur during the melt grafting process for the grafted acrylate oligomer chains when the temperature was higher than the ceiling temperature (T_c) of the grafted acrylate polymers, which induced the decrease in the grafting ratio of the acrylates. T_c varied with different molecular structures of acrylate monomers. The influence of the steric hindrance and the special interactions between monomers was discussed. For the monomers with hydroxyl groups (GMA, HPMA, HEMA, HEA), the larger the steric hindrance is, the lower the reaction heat, which results in the lower ceiling temperature. The monomers of MMA and EMA have no hydroxyl groups, so the reaction heat is much lower, which results in the relatively low ceiling temperature than that with hydroxyl groups. The order of the ceiling temperatures was finally suggested: $T_c(\text{HEA}) > T_c(\text{HEMA}) > T_c(\text{HPMA}) \approx T_c(\text{GMA}) > T_c(\text{EMA, MMA})$. The solution polymerization in dichlorobenzene of the acrylate monomers was carried out respectively and the ceiling temperature ranges of different acrylate monomers were identified, which agreed well with the results of melt grafting. The styrene (St) was added as co-monomer to assist the grafting of acrylate monomers onto LLDPE, and the effect could be predicted by the $Q-e$ rule. The grafting ratio of GMA, HPMA, MMA and EMA could be improved by adding St because they can copolymerize with St well and the depolymerization in melt grafting could be depressed even at high temperatures.

Keywords Acrylate, Polyolefin, Melt grafting, Depolymerization, $Q-e$ rule