

马来酸酐-苯乙烯熔融接枝聚丙烯的影响因素及其性能研究*

谢续明** 李 颖 张景春

(清华大学化工系高分子研究所 材料科学与工程研究院 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

杨 讯

(同济大学土建系 上海 200333)

摘 要 用单螺杆挤出机制备了马来酸酐(MAH)-苯乙烯(St)对聚丙烯(PP)的多组分单体自由基熔融接枝体系.研究证实了当两种单体物质的量比约为1:1时,接枝物的接枝率最高,而熔体流动速率(MFR)最大.对反应体系影响因素的研究表明单体用量和引发剂用量对不同单体用量比的系列接枝物的接枝率会产生不同的影响;另外,单体用量增加,接枝物的MFR减小,过氧化二异丙苯(DCP)用量增加,接枝物的MFR增加.对多单体熔融接枝聚丙烯PP-g-(MAH-co-St)的力学性能研究发现,选用合适的单体用量比、单体用量和DCP用量时,所制备的接枝物可具有与纯PP相当或更佳的力学性能.

关键词 聚丙烯, 熔融接枝, 马来酸酐, 苯乙烯

聚丙烯(PP)作为五大通用塑料之一,因具有优良的力学性能,耐化学腐蚀,电绝缘性良好,加工成型比较容易等优点,成为当前最具发展前途的热塑性高分子材料之一.由于聚丙烯是非极性高聚物,其高极性化研究一直是高分子学术界研究的一个重要课题.通过熔融接枝的方法制备极性聚丙烯因操作简便经济,适合工业化生产,成为目前采用的主要方法.

在传统的熔融接枝聚丙烯过程中,由于PP大分子自由基很容易发生 β -断链,导致PP的降解严重,基体的力学性能劣化,且接枝率低.为了解决这些问题,科研工作者进行了许多成功的尝试. Hu 等^[1-3]的研究发现,在甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)或马来酸酐(MAH)熔融接枝PP的体系中,添加苯乙烯(St)作为共单体,可以抑制或减弱PP的降解,同时提高接枝单体的接枝率. Chen 等^[4-7]的研究进一步发现通过多单体熔融接枝的方法获得的接枝物PP-g-(GMA-co-St)不仅接枝率高,而且可以具有与纯PP相当或更佳的力学性能.

我们已经报道^[8,9]了在MAH-St熔融接枝PP体系中,当两种单体的物质的量比约为1:1时,St和MAH可通过自由基反应生成St-MAH共聚物(SMA),体系中的接枝反应主要以SMA对PP大分子自由基的接枝为主,因此接枝物的接枝率最高.当MAH单体用量多于St单体时,一部分MAH

单体与St反应生成SMA,另一部分可直接与PP大分子自由基进行接枝反应;当St单体用量多于MAH单体时,除与MAH反应生成SMA之外的St单体可先与PP大分子自由基反应,并起到稳定PP自由基的作用.

本研究将进一步详细讨论包括两种单体的用量比、单体用量及引发剂用量等各种因素对该反应体系产生的影响,并尝试运用以前所提出的机理对实验数据进行解释.另外,还将研究多单体熔融接枝聚丙烯PP-g-(MAH-co-St)的力学性能,希望通过改变单体及引发剂的用量制备出性能优良的高极性改性聚丙烯.

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯(PP2401,北京燕山石油化学总公司), MFR = 4.5 g/10 min; 马来酸酐(MAH,北京化学试剂公司)分析纯;过氧化二异丙苯(DCP,抚顺化工五厂)工业级;苯乙烯(St)化学纯;二甲苯分析纯;丙酮分析纯.

1.2 样品制备及分离提纯

将一定量的PP, MAH, St及DCP预先混合均匀,用单螺杆挤出机($\Phi = 30$ mm, $L/D = 25$)进行熔融接枝,螺杆温度范围170 ~ 210℃,挤出后造粒,干燥.

* 2001-03-12 收稿, 2001-06-07 修稿; 华南理工大学聚合物成型装备国家工程研究中心科学与技术基金资助项目(基金号 99-001); ** 通讯联系人

将 1 g 接枝物放入三颈瓶中,加入 80 mL 二甲苯加热回流至样品全部溶解,然后加入过量丙酮,未反应的单体及其自聚物以及 MAH 和 St 的共聚物仍溶于溶液,而 PP 及接枝物沉淀下来,沉淀物经抽滤后真空烘干 24 h.

1.3 接枝物的红外分析

提纯后的接枝物经 190℃ 热压成膜,用红外光谱仪(Nicolet 560)对样品进行红外光谱分析.定量分析时以 2723 cm^{-1} 处的 PP 特征峰作为内标,分别对红外谱图上的羧基特征峰(1782 cm^{-1} 和 1790 cm^{-1})和 PP 特征峰(2723 cm^{-1})的峰面积进行积分,其峰面积之比即为两基团吸光度之比(Absorbance ratio 或 R_a),它反映了 PP 上 MAH 接枝量的相对大小,即 MAH 的相对接枝率;同样可计算苯环特征峰(704 cm^{-1})与 PP 特征峰的吸光度比,以表示 St 的相对接枝率^[8].

1.4 接枝物的熔体流动速率测定

接枝物的熔体流动速率(MFR)测定按 ASTM1238 标准,用 XR2-400-1 熔体流动速率测定仪在 230℃,2.16 kg 载荷下测试.

1.5 力学性能测试

经干燥后的样品用 ZG-630 注射机注射制成力学性能测试标准试样,用 LJ-1000 型拉力试验机按 GB-1040 测定试样的拉伸性能,拉伸速率 50 mm/min;按 GB1843-84 用 UJ-40 冲击实验机测定缺口冲击强度.

2 结果与讨论

2.1 接枝反应的影响因素

2.1.1 单体用量对接枝反应的影响 在以前的研究^[8]中,我们已经研究了固定 MAH 用量和 DCP 用量时,St 用量对接枝物吸光度比和 MFR 的影响,并已指出,接枝物的 MAH 接枝率在两种单体物质的量比约为 1:1 时达到最大,而接枝物的熔融指数也达到最大.图 1 表示了固定 St 用量为 PP 的 1.5% (质量分数),DCP 用量为 PP 的 0.3% (质量分数)时,MAH 用量分别对接枝物 MAH 吸光度比、St 吸光度比及 MFR 的影响.

从总体上看,接枝物的接枝率和 MFR 均有随 MAH 用量增加而先增加后减小的趋势,并且 MAH 接枝率和 MFR 均是在 MAH 用量为 1.5 g/100 g PP 达到最大值,也就是说在两种单体物质的量比约为 1:1 时达到最大值,这与以前研究的结果相符合.由于两种单体的分子量相近,后续实验中以两

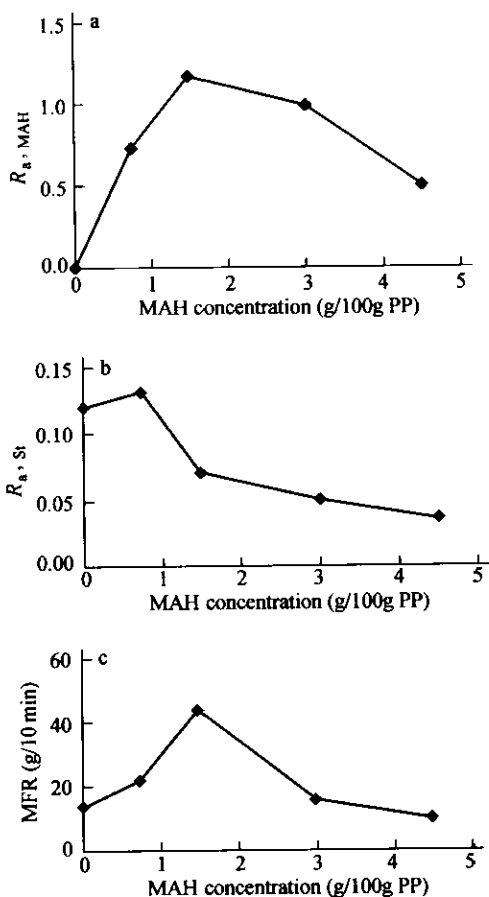


Fig.1 Effect of MAH concentration on absorption ratio of MAH(R_a , MAH) (a), absorption ratio of St(R_a , St) (b) and melt flow rate(MFR) (c) of the grafted PP

St concentration fixed at 1.5 g/100 g PP, DCP fixed at 0.3 g/100 g PP

种单体的质量比来近似其物质的量比.

接枝物的 St 吸光度比是在 MAH 用量为 0.75 g/100 g PP 时达到最大,这也可用我们所提出的机理进行解释.当体系中不加入 MAH 单体时,只有 St 单体可与由过氧化物引发生成的 PP 大分子自由基反应,并生成较稳定的苯乙烯基大分子自由基,这时接枝物的熔融指数较低,且有较高的 St 接枝率.当体系中加入较少 MAH 单体时,部分 St 单体与 MAH 单体反应生成 SMA 共聚物后接枝于 PP 主链上,其余的 St 单体仍优先与 PP 大分子自由基反应, SMA 对 PP 的接枝可生成较长的接枝链,因此接枝物的 St 吸光度比高于未添加 MAH 单体时的体系.当两种单体的物质的量比达到 1:1 时,接枝链主要以 SMA 对 PP 接枝的方式生成,因此 MAH 的接枝率达到最大值,但由于直接与 PP 大分子自由基反应的 St 单体量减少,使

接枝物的 MFR 增大,同时接枝物的 St 吸光度比减少.继续增加 MAH 单体的用量,一部分自由存在的 MAH 单体会与 PP 大分子自由基反应,并阻碍了 SMA 共聚物的进一步接枝,因而接枝物的 MAH 和 St 吸光度比均下降,同时 MER 也有所降低.

2.1.2 单体用量对接枝反应的影响 图 2 表示了固定两种单体质量比为 1:1,且 DCP 用量为 0.5 g/100 g PP 时,接枝物的 MAH 和 St 吸光度比以及 MFR 与单体用量的关系.随着单体用量的增加,接枝物的 MAH 和 St 接枝率均相应增加,而熔融指数随之降低.一方面,增加单体用量,可参与接枝的单体数增多,从而部分抑制了 PP 的降解;另一方面,单体之间的共聚和均聚反应也要消耗引发剂,使参与引发 PP 大分子的引发剂数量减少,也减少了 PP 的降解,因此接枝物的 MFR 随单体用量的增加显著降低.

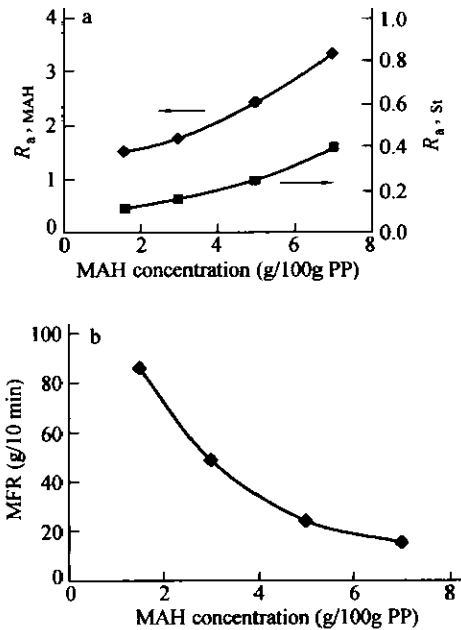


Fig.2 Effect of monomer concentration on Ra(a) and MFR (b) of the grafted PP
 $m(\text{MAH}):m(\text{St})=1:1, m(\text{DCP})=0.5\text{ g}/100\text{ g PP}$

图 3 中将两种单体用量比分别为 1:1 和 1:0.5 的两个系列接枝物与单体用量的关系进行了比较,其 DCP 用量均为 0.3 g/100 g PP.图中 $m(\text{MAH}):m(\text{St})=1:1$ 系列接枝物随单体用量的变化与图 2 所示的情况基本相同,只是由于加入体系中的总引发剂量相对较少,单体用量(MAH 或 St)从 1.5 g/100 g PP 增加到 3.0 g/100 g PP 时,

接枝物的 MFR 急剧下降,这可能主要是因为单体的共聚或均聚反应消耗了部分引发剂.对于 $m(\text{MAH}):m(\text{St})=1:0.5$ 系列接枝物,虽然其 MFR 也随单体用量的增加而降低,但其 MAH 接枝率在图中所示的范围内只是随单体用量的增加而稍有增加.对于该系列,体系中存在的一部分游离 MAH 单体可直接与 PP 大分子自由基反应,并抑制了进一步的接枝反应,这可以从红外谱图上得到证实.当 MAH 用量为 1.5 g/100 g PP 时,红外谱图上 MAH 羰基在 1790 cm^{-1} 处有明显的吸收,说明有较多的 MAH 单元是单独接枝在 PP 链端的^[8-10].随着单体用量按比例的增加,体系中的游离 MAH 单体数量也增加,虽然单独接在 PP 链上的 MAH 单体量增加,但以 SMA 共聚物形式接枝上的单体量可能会有所下降,因此接枝物上总的 MAH 接枝率基本不变.

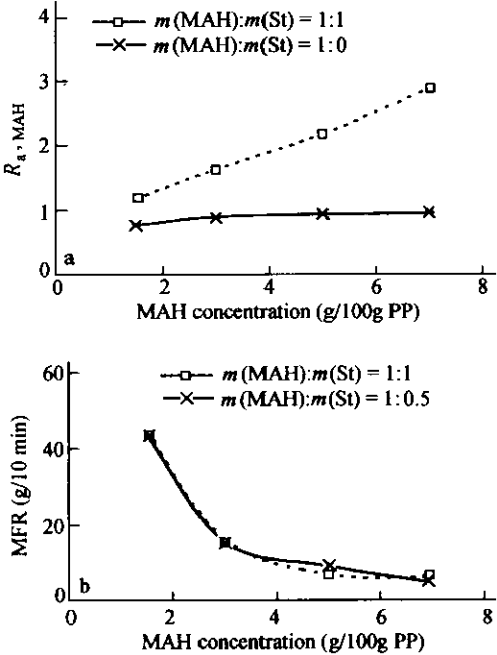


Fig.3 Effect of monomer concentration on Ra, MAH(a) and MFR (b) of the grafted PP for two series.
DCP content fixed at 0.3 g/100 g PP

2.1.3 DCP 用量对接枝反应的影响 从以前对 MAH-St 多单体熔融接枝 PP 反应机理的讨论中^[8]可以知道,对于不同单体用量比的 3 个系列接枝体系,变化 DCP 用量对接枝反应会产生不同的影响.总的来说,在其他条件不变的情况下,增加 DCP 用量会使体系中生成更多的 PP 大分子自由基,可能同时增加体系中的接枝和降解反应,因此接枝物的 MFR 会增大.对于两种单体用量比

$m(\text{MAH}):m(\text{St})$ 分别为 1:0.5 和 1:1.5 的系列接枝物,增加 DCP 用量会使前者的 MAH 接枝率增加,而使后者的 MAH 接枝率减少^[8]。

图 4 表示了两种单体质量比为 1:1 时,接枝物的 MAH 接枝率及 MFR 随 DCP 用量的变化。对于图 4(a)中的两个系列接枝物,其 MAH 相对接枝率均随 DCP 用量增加先增大而后减小,而接枝物的 MFR 则主要是随 DCP 用量的增加而增加。对于 MAH 与 St 用量均为 3 g/100 g PP 的系列接枝物,其 MAH 相对接枝率在 DCP 用量为 PP 的 0.3% (质量分数) 时达到最大值。结合图 4(b)中该系列接枝物 MFR 随 DCP 用量的变化,可以看到接枝物的 MFR 在 DCP 用量大于 0.3% (质量分数) 后急剧上升,即 PP 降解严重。对于 MAH 与 St 用量均为 5 g/100 g PP 的系列接枝物也有着类似的情况,只不过接枝率最大值所对应的 DCP 用量因总单体用量的不同而有所不同,另外,当 DCP 用量增加到一定程度时,接枝物的 MFR 随之增加的幅度也变小。由此可见,对于 $m(\text{MAH}):m(\text{St})=1:1$ 系列,引发剂用量在一定范围内增加有助于 PP 的接枝反应,但当引发剂用量过大时,由于 PP 降解严重,接枝率反而有所下降。

单体接枝的方法对 PP 接枝改性通常由于 PP 的降解而使材料的性能劣化。从表 1 中可以看出,通过多单体接枝的方法可以减少 PP 的降解,在提高接枝率的同时,得到力学性能与纯 PP 相当的接枝极性材料。

Table 1 Effect of Styrene on mechanical properties of multi-monomer grafted PP

Sample	$R_{\text{a,MAH}}$	MFR (g/10 min)	Tensile strength ^a (MPa)	Impact strength ^b (J/m)	Elongation at break (%)
PP	—	4.0	31	28	670
PP/MAH/DCP = 100/3/0.3	0.23	15	30	18	930
PP/MAH/St/DCP = 100/3/1.5/0.15	0.82	7.0	35	29	680
PP/MAH/St/DCP = 100/5/2.5/0.3	1.02	8.9	34	27	630

^a Tensile strength at yield;

^b Notched Izod impact strength

为了进一步了解 St 用量对接枝物力学性能的影响,分别对不同 St 用量和 DCP 用量的接枝物的力学性能进行了测试。图 5 表示了固定 MAH 用量为 PP 的 3% (质量分数),且 DCP 用量分别为 PP 的 0.15% 和 0.3% (质量分数) 时,St 用量对接枝物的屈服拉伸强度、缺口冲击强度和断裂伸长率的影响。从图中可以看出,在给定单体用量的情况下,增加 DCP 用量会使接枝 PP 的拉伸强度略有下降,冲击强度下降较大,这可能是由于接枝物的 MFR 随 DCP 用量的增加而增加,也就是说接枝物的分子量有所降低而导致材料的强度稍下降。在 DCP 用量相同的情况下,St 用量较少时,如图中 St 用量为 MAH 用量的一半即 1.5 g/100 g PP 时,接枝物的综合性能较好;当 St 用量等于或超过体系中 MAH 的用量时,接枝物的断裂伸长率大幅度下降,可由原来的 600% 下降为不足 50%,使接枝物的综合性能变差。这可能是由于此时较多的长链 SMA 接枝在 PP 主链上,由于 SMA 的 T_g 很高(高于 100℃),较多的长 SMA 侧链可能使整个材料的玻璃化温度提高,从而使材料变为脆性;同时体系中还有可能存在未接枝上的 SMA 共聚物甚至少量苯乙烯均聚物(尤其是在 St 用量大于 MAH 用量时),它们有可能成为材料中的应力集中物而降低材料的强度。

图 6 表示了将 DCP 用量固定为 PP 的 0.3% (质量分数),两种单体 MAH 和 St 的用量比为 1:0.5 时,单体用量对接枝物力学性能的影响。当单

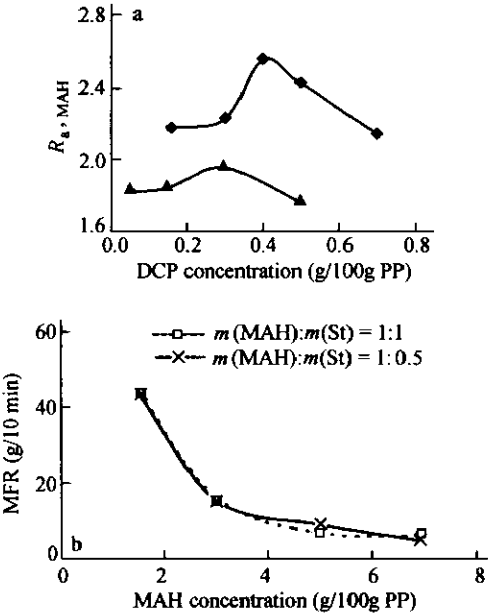


Fig.4 Effect of DCP content on $R_{\text{a,MAH}}$ (a) and MFR (b) of the grafted PP with different monomer content.

$m(\text{MAH}) = m(\text{St})$: ◆ 5 g/100 g PP, ▲ 3 g/100 g PP

2.2 马来酸酐-苯乙烯多单体接枝聚丙烯的性能
2.2.1 多单体接枝聚丙烯的力学性能 聚丙烯是综合性能优良的通用材料,用传统的单组分

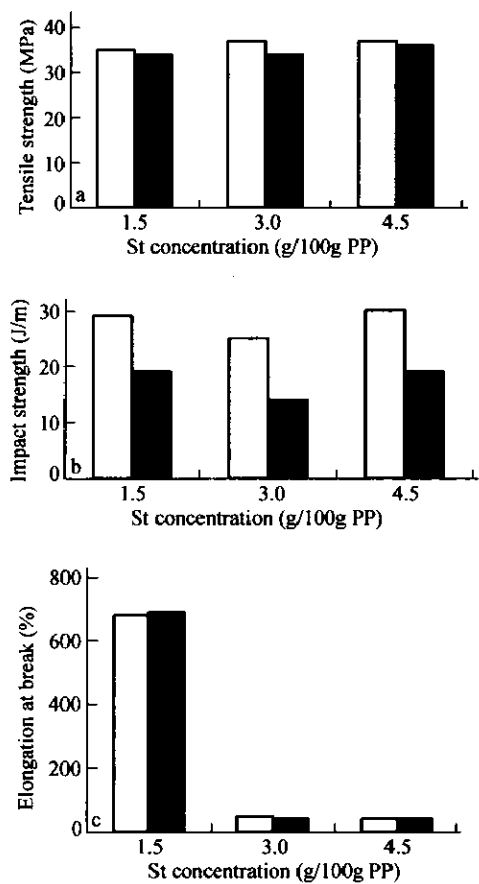


Fig.5 Effect of St concentration on tensile strength(a), impact strength (b) and elongation at break (c) of the grafted PP with different DCP content

■ DCP = 0.3 g/100 g PP; □ DCP = 0.15 g/100 g PP

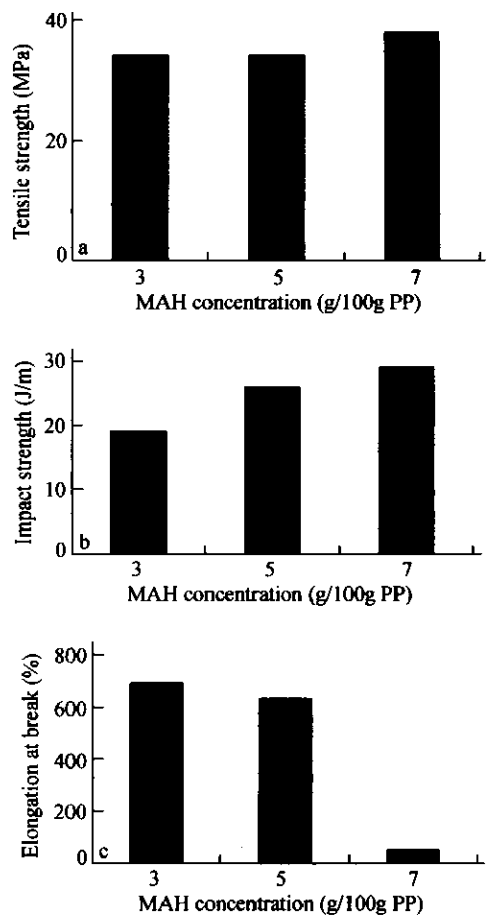


Fig.6 Effect of monomer concentration on tensile strength (a), impact strength (b) and elongation at break (c) of the grafted PP

$m(\text{MAH}):m(\text{St})=1:0.5, m(\text{DCP})=0.3 \text{ g/100 g PP}$

体用量在图示范围内增加时,接枝物的拉伸强度和缺口冲击强度均略有增加,但当 MAH 用量达到 7 g/100 g PP 时,接枝物的断裂伸长率急剧下降。

综合上面两个图中的数据说明,对 MAH-St 共同接枝 PP 的体系,当两种单体 MAH 与 St 的用量比约为 1:0.5,且单体用量适当(如 MAH 用量 5 g/100 g PP)时,可得到综合性能较好的接枝 PP 材料。

综上所述,对 MAH-St 多单体自由基熔融接枝 PP 体系的研究表明,用 St 做共单体能够显著提高 MAH 的接枝率,证实当两种单体物质的量比约为 1:1 时,接枝物的接枝率最高。单体用量对不同系列接枝物的接枝率会产生不同的影响:对两种单体用量比为 1:1 的系列接枝物,接枝率随单体用量的增加显著增加;对于两种单体用量比 $m(\text{MAH}):m(\text{St})$ 为 1:0.5 的系列接枝物,增加单体用量时,接枝率的增加不明显。两个系列接枝物

的 MFR 均随单体用量的增加而减少。

DCP 用量对不同单体用量比的系列接枝物的接枝率也会产生不同的影响:对于两种单体用量比 $m(\text{MAH}):m(\text{St})$ 为 1:0.5 的系列接枝物,增加 DCP 用量使接枝物的 MAH 接枝率增加;对于两种单体用量比 $m(\text{MAH}):m(\text{St})$ 为 1:1.5 的系列接枝物,增加 DCP 用量使接枝物的 MAH 接枝率减少;对两种单体用量比为 1:1 的系列接枝物,引发剂用量在一定范围内增加有助于 PP 的接枝反应,但当引发剂用量过大时,由于 P 降解严重,接枝率反而有所下降,同时,接枝率最大值所对应的 DCP 用量因总单体用量的不同而有所不同。各系列接枝物的 MFR 值均随 DCP 用量的增加而增加。

对多组分熔融接枝聚丙烯 PP-g-(MAH-co-St) 的力学性能(拉伸强度,断裂伸长率和缺口冲击强度)研究发现,当两种单体 MAH 和 St 的用量比约为 1:0.5 时,选用合适的 DCP 用量(如 0.15 g/100 g

PP 或 0.3 g/100 g PP) 及单体用量(如 MAH 用量不 PP 相当或更佳的力学性能。
超过 5 g/100 g PP) 时, 所制备的接枝物可具有与纯

REFERENCES

- 1 Sun Y J, Hu G H, Lamba M. *Angew Makromol Chem*, 1995, 229: 1 ~ 13
- 2 Cartier H, Hu G H. *J Polym Sci, Part A*, 1998, 36: 1053 ~ 1063
- 3 Hu G H, Flat J J, Lamba M. *Makromol Chem, Macromol Symp*, 1993, 75: 137 ~ 157
- 4 Chen Nianhuan(陈年欢), Xie Xuming(谢续明). *Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*, 1997, 11(suppl): 141 ~ 144
- 5 Chen Nianhuan(陈年欢), Xie Xuming(谢续明), Li Song(李松). *Functional Polymer(功能高分子学报)*, 1998, 11(1): 111 ~ 116
- 6 Xie Xuming(谢续明), Chen Nianhuan(陈年欢), Li Song(李松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (5): 527 ~ 530
- 7 Xie Xuming, Chen Nianhua, Guo Baohua, Li Song. *Polym Int*, 2000, 49: 1677 ~ 1683
- 8 Li Ying(李颖), Xie Xuming(谢续明). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2000, 21: 637 ~ 642
- 9 Li Ying, Xie Xuming. *Polymer*, 2001, 42: 3419 ~ 3425
- 10 Roover B D, Sclavons M, Carlier V. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1995, 33: 829 ~ 842

STUDY OF MELT FREE RADICAL GRAFTING OF MALEIC ANHYDRIDE AND STYRENE ONTO POLYPROPYLENE AND ITS PROPERTIES

XIE Xuming, LI Ying, ZHANG Jingchun

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

YANG Xun

(*Department of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200333*)

Abstract Free radical melt-grafting of the multi-monomer system of maleic anhydride(MAH)/styrene(St) onto polypropylene(PP) has been studied by means of a single-screw extruder. It has been proved that the grafting degree and the melt flow rate(MFR) of the grafted PP both reached maximum points when molar ratio of the two monomer was 1:1. Monomer concentration and DCP content were found to have different effects on grafting level of the grafted PP obtained in systems with different concentration ratio of MAH to St. Besides, the MFR values of the grafted PP decreased with increasing monomer concentration and increased with increasing DCP content. The multi-monomers melt grafted PP, *i. e.* PP-*g*-(MAH-*co*-St) was investigated for its properties. Excellent mechanical properties were obtained when suitable monomer concentration ratio, monomer concentration and DCP content were applied to the grafting system.

Key words Polypropylene, Melt-grafting, Maleic anhydride, Styrene