

·研究简报·

聚丙烯与马来酸酐在超临界 CO₂ 中的接枝聚合*

张爱丰 张子勇** 龚亚峰

(暨南大学生命科学技术学院化学系 广州 510632)

关键词 超临界 CO₂, 聚丙烯, 马来酸酐, 接枝

聚丙烯(PP)以其强度高、耐热性好、密度小、易加工和价廉等特点成为重要的通用塑料.但由于非极性的分子结构,其亲水性、染色性、抗静电性、粘接性和印刷性并不理想,难以与极性聚合物和填料共混、复合. PP通过接枝引入极性基团是最常用的化学改性方法.常用的接枝单体有马来酸酐(MAH)^[1-3]、丙烯酸(AA)^[4,5]及丙烯酸酯^[6,7]等.接枝方法主要有溶液^[8]、固相^[1-3,9-11]、熔融(挤出)^[12,13]接枝等,这些方法各有利弊.利用超临界 CO₂ 流体技术进行聚合物改性是近年来发展起来的一种新方法^[14].超临界 CO₂ 流体(临界温度 31.1℃,临界压力 7.38 MPa)以其粘度低,扩散系数大,密度随压力变化大,无毒不燃,化学惰性,不污染环境等独特优点,成为用于高分子合成和改性的一种倍受青睐的介质^[15,16].超临界 CO₂ 流体能够溶解大多数小分子有机物和少数含氟、硅的高分子,对绝大多数聚合物不溶,但能不同程度的溶胀.利用这一性质,可将单体和反应物渗入聚合物,然后对高聚物进行改性和修饰.这一方法具有不破坏聚合物外观、操作和分离简单的明显优点.利用超临界 CO₂ 进行接枝的研究已有报道. Hayes 和 McCarthy^[17]用超临界 CO₂ 为介质,进行了聚 4-甲基-1-戊烯接枝马来酸酐反应. Li 等^[18]和 Liu 等^[19]分别进行了 PP 膜接枝甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯的研究.本文在超临界 CO₂ 中进行了 PP 粒料接枝马来酸酐的反应,探讨了几种因素对接枝率的影响,并表征了接枝物的化学结构和性能.

1 原料与设备

聚丙烯(iPP)粒料(F400),MFR,3.0,广州石油化学公司提供.马来酸酐(MAH),分析纯,广州化

学试剂厂;过氧化二异丙苯(DCP),化学纯,上海化学试剂公司;二甲苯,丙酮,分析纯,广州化学试剂厂,直接使用.高纯 CO₂,广州气体厂.

高压反应釜,容积 50 mL,型号 HL-0.5-20,杭州华黎泵业有限公司制造.

2 聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)的制备

称 3.0 g 聚丙烯、不同量的马来酸酐和 DCP 置于高压反应釜中,充 CO₂ 10 min,排出反应釜中的空气,关闭出口阀.用压力泵注入 CO₂,然后在 2 h 内逐渐升温至 125℃,使压力达到一定值.反应一定时间后,冷却至室温,缓慢排气,收集产物.样品纯化方法为取 1.0 g 产物,加入 20 mL 二甲苯,回流 2 h,待溶解后,趁热倒入丙酮中.沉淀过滤,真空干燥.

3 产物表征

FTIR 测定,样品热压成膜,用 Bruker Equinox 55 型红外光谱仪进行测定.

DSC 测定,PE 公司 DSC-2C,扫描速度 10 K/min, N₂ 通入速度 20 mL/min.

接枝率的测定,取干燥后的纯化物 0.25 g 加入 10 mL 二甲苯溶解,冷却后加入 20 mL 0.1 mol/L 的 NaOH 乙醇溶液,加热回流 4 h.冷却后,用 0.1 mol/L 的 HCl 乙醇溶液滴定.然后按下式计算接枝率:

$$G(\%) = \frac{(V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}}) \times c_{\text{HCl}} \times M_{\text{MAH}}}{2 \times 1000 \times W_{\text{PP}}} \times 100$$

式中 G ,接枝率; V_{NaOH} , NaOH 乙醇溶液的体积; V_{HCl} , HCl 乙醇溶液的体积; c_{HCl} , HCl 乙醇溶液的浓度; M_{MAH} , MAH 的分子量; W_{PP} , PP 的质量.

4 结果

PP 接枝马来酸酐,常用的几种方法均不同程

* 2003-06-12 收稿,2003-10-20 修稿;广东省自然科学基金资助项目(基金号 021198);** 通讯联系人

度地存在一些问题.溶液接枝法通常使用二甲苯溶剂,反应温度约在 130℃,溶剂的大量使用存在分离、后处理及环境问题.固相接枝法,事实上也要使用少量溶剂,反应温度稍低(100~130℃),但依然存在溶剂的分离及接枝反应的不均匀性问题.熔融接枝法,由于熔体的粘度大,接枝反应只能是通过熔融挤出进行.虽然操作简单,但反应温度较高,通常在 170℃ 以上,往往会导致 PP 的降解.而 PP 在超临界 CO₂ 介质中接枝马来酸酐,可在较低的温度(125℃)下进行,且不改变 PP 的外观形态(粉状或颗粒状).由于溶有单体的超临界 CO₂ 介质对 PP 的溶胀渗透作用,接枝反应的均匀性显然要好于固相法.因此,与其它几种接枝方法相比,PP 的超临界 CO₂ 接枝反应显示出操作和分离过程简单、无污染及接枝率相对较高(5.23%)的显著优点.

样品经处理后进行 FTIR 测定,在 1720.6 cm⁻¹ 处出现了明显的羰基吸收峰,表明 MAH 已接枝到 PP 上,得到 PP-g-MAH 接枝共聚物.不同接枝率(1.19%、4.15% 和 5.23%)样品的 DSC 升温曲线表明,接枝样品对相转变温度的影响较小,少量马来酸酐的引入,并不降低 PP 的结晶性能.相反,接枝样品的熔融温度总体上略有提高,而热焓的提高却较为明显,表明在实验的接枝率范围内,极性基团的引入,有利于提高 PP 的结晶性能.用粘度法(溶剂为十氢萘,135℃)考察了接枝前后 PP 分子量的变化(见表 1),表明在 125℃ 进行接枝反应对 PP 分子量影响较小.

Table 1 The data of intrinsic viscosity and viscosity-average molecular weight of PP and PP-g-MAH samples

	PP	PP-g-MAH	
Graft degree(%)	0	2.93	5.23
Intrinsic viscosity × (10 ⁻²)	2.17	2.18	2.12
Viscosity-average molecular weight(× 10 ⁻⁵)	2.63	2.65	2.56

几种影响因素对 PP 接枝率的考察结果见图 1~5.当 PP(3.0 g)和 DCP 用量(0.15 g)不变时,随 MAH 用量(0.15~0.90 g)增大,接枝率开始明显增大,当 MAH 的用量增加到 0.6 g 时,接枝率达到 5.23%,随后则略有降低(见图 1).DCP 的用量不变,生成的大分子链的自由基的数目不变.由于开始加入的 MAH 的量较少,增加单体用量,使得与同等数目的大分子自由基反应的 MAH 量增多,必然导致接枝率的增加.达到一定接枝率后,由于能够与大分子链自由基反应的单体总量恒定,继

续增加 MAH 用量,故对接枝率的影响变小.此时体系中未反应的单体浓度增加,产物中的残留量也增大,长时间在高温下反应,容易引起变色.DCP 在接枝反应中起着提供初级自由基、夺取叔氢、产生大分子自由基的重要作用.当单体用量(0.6 g)不变时,接枝率随 DCP 用量的变化出现一个峰值(图 2).DCP 用量(0.05~0.25g)增加,分解产生的初级自由基多,从而生成的大分子自由基也多,接枝率升高.但生成的大分子自由基的密度增大,可能伴随着交联反应发生,使接枝率降低.

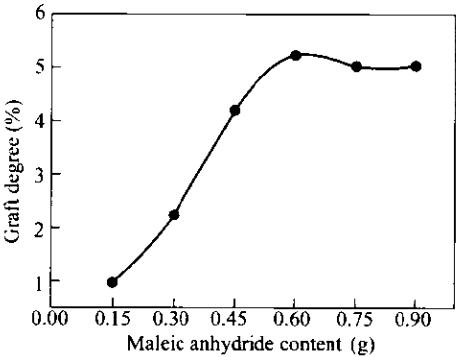


Fig. 1 Effect of the content of MAH on the graft ratio at 125℃ and 15 MPa
PP = 3.0 g, DCP = 0.15 g

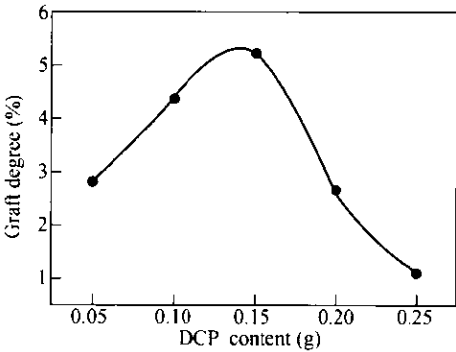


Fig. 2 Effect of the content of DCP on the graft degree at 125℃ and 15 MPa
PP = 3.0 g, MAH = 0.6 g

当 PP 为 3.0 g, MAH 为 0.6 g, DCP 为 0.15 g 时,考察了压力、温度和时间对接枝率的影响.压力与接枝率的关系曲线显示在压力为 15 MPa 时接枝率出现最大值(图 3).这可能是随着压力的增加,一方面超临界 CO₂ 的溶剂化能力增强,使得渗透在 PP 中的马来酸酐的解渗透能力增大;另一方面 PP 的溶胀度增大,增强了对 MAH 的吸附能力.峰值正是两种影响竞争平衡的结果.反应温

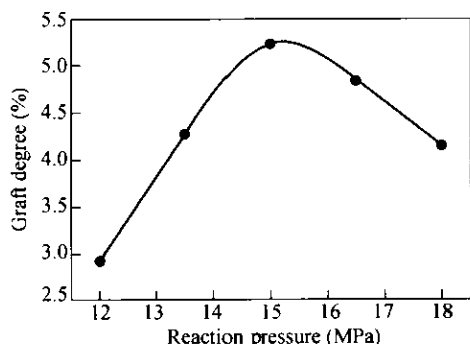


Fig. 3 Effect of the pressure on the graft degree at 125°C for 5 h

PP = 3.0 g, DCP = 0.15 g, MAH = 0.6 g

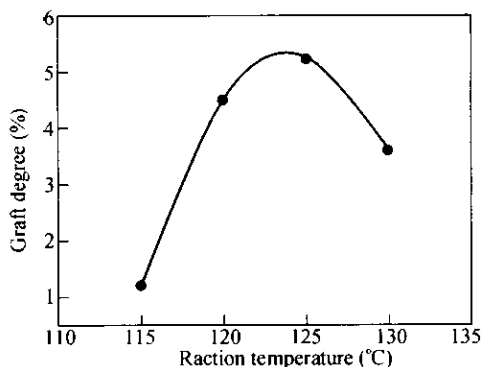


Fig. 4 Effect of the temperature on the graft degree at 15 MPa for 5 h

PP = 3.0 g, DCP = 0.15 g, MAH = 0.6 g

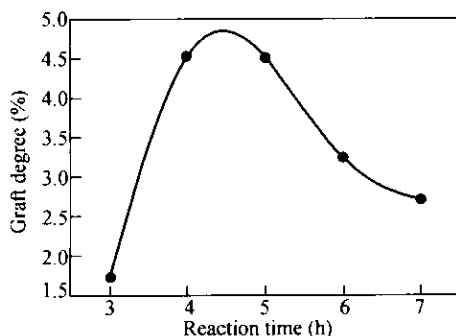


Fig. 5 Effect of reaction time on graft degree at 120°C under 15 MPa

PP = 3.0 g, DCP = 0.15 g, MAH = 0.6 g

度对接枝率的影响表明,随着温度升高接枝率上升,在 125°C 左右达到最大值,随后下降(图 4).这是因为在 125°C 左右,引发剂分解速率已明显增大.升温使分解速度继续加快,不仅使自由基的浓度过大,使其相互碰撞而失活的机会也增加,而且温度过高聚合物颗粒会开始熔化、发粘,导致传热传质变差,接枝率也会降低.

反应时间对接枝率的影响如图 5 所示,开始时接枝率随着反应时间的增加而增大,一定时间后,引发剂和单体均反应完全,即使延长反应也难以继续进行,同时还伴随着副反应的发生,接枝率反而降低.

REFERENCES

- 1 Yu Jian(余坚), He Jiasong(何嘉松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (1): 87 ~ 92
- 2 Yu Jian(余坚), He Jiasong(何嘉松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (5): 513 ~ 519
- 3 Yu Xiaoqiang(于晓强), Wang Jingyuan(王静媛), Li Feng(李峰), Qin Dongqi(秦东奇), Xu Bing(徐冰), Tang Xinyi(汤心颐). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (1): 26 ~ 31
- 4 Jin Mingzhong(金明钟), Lü Kun(吕坤), Shi Nai(施耐), Wu Jinguang(吴瑾光), Xu Duanfu(徐端夫). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (1): 93 ~ 96
- 5 Srinivasa G S, Choudhary M S, Naqvi M K, Rao K V. Eur Polym J, 1996, 32(6): 695 ~ 700
- 6 Huang H, Zhu C Y, Zhou Z F, Liu N C. Reactive & Functional Polymers, 2001, 50: 49 ~ 55
- 7 Laurent Assoun, Steven C Manning, Robert B Moore. Polymer, 1997, 39(12): 2571 ~ 2577
- 8 Zhang Suning(章苏宁), Lou Liying(娄丽颖), Gu Mingchu(顾明初), Pan Zhiyuan(潘治园). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 1999, 12(4): 419 ~ 422
- 9 Zhang Yanzhong(张艳中), Fan Zhiqiang(范志强), Liu Zhao(刘钊), Zhang Yuqing(张玉清), Feng Linxian(封麟先). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (4): 432 ~ 437
- 10 Zhang Lifeng(张立峰), Guo Baohua(郭宝华), Zhang Zengmin(张增民). J Tsinghua Univ (Sci & Tech)(清华大学学报(自然科学版)), 2001, 41(10): 5 ~ 8
- 11 Zhang Guangping(张广平), Zhang Yi(张翼), Dai Gance(戴干策). China Plastics Industry(塑料工业), 2002, 30(2): 17 ~ 19
- 12 Moad G. Prog Polym Sci, 1999, 24: 81 ~ 142
- 13 Shi Dean(施德安), Yin Jinghua(殷敬华). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2001, 18(11): 865 ~ 868
- 14 Zhang Aifeng(张爱丰), Zhang Ziyong(张子勇). Chemistry(化学通报), 2003, 66(2): w11, 1 ~ 6

- 15 Canelas D A, DeSimone J M. *Adv Polym Sci*, 1997, 133: 103 ~ 140
- 16 Cooper A I, DeSimone J M. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 1996, 1: 761
- 17 Hayes H J, McCarthy T J. *Macromolecules*, 1998, 31: 4813 ~ 4819
- 18 Li D, Han B X, Liu Z M. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202: 2187 ~ 2194
- 19 Liu Z M, Song L P, Dai X H, Yang G Y, Han B X, Xu J. *Polymer*, 2002, 43: 1183 ~ 1188
- 20 Brandrup J, Immergut E H. *Polymer Handbook*. New York: Wiley, 1975. IV-9

GRAFTING OF MAH AND POLYPROPYLENE IN SUPERCRITICAL CO₂ MEDIUM

ZHANG Aifeng, ZHANG Ziyong, GONG Yafeng

(*Department of Chemistry, College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632*)

Abstract The grafting of maleic anhydride onto a granular polypropylene (PP) using supercritical CO₂ as a solvent and swelling agent was studied to prepare granular PP-*g*-MAH polymers. The factors affecting the graft degree of PP, such as the monomer content, initiator content, reaction temperature and reaction pressure were discussed. The maximum graft degree of PP with MAH in supercritical CO₂ medium was 5.23% under the optimal reaction conditions at 125°C and 15 MPa for 5 h. By using the supercritical CO₂ technique the operation of grafting reaction and separation of products became simple and easy to deal with. The formation of PP-*g*-MAH grafting copolymer was evidenced by FTIR measurements. An absorption peak at 1720.6 cm⁻¹ assigned to the stretching vibration of carbonyl groups was observed. DSC results indicated that the grafting gave almost no influence of *T_g* values, but may increase the crystallinity of PP.

Key words Supercritical CO₂, Polypropylene, Maleic anhydride, Grafting