

·研究简报·

聚丙烯熔融接枝中共单体的作用机理*

谢续明 陈年欢 李 松

(国家教委先进材料开放研究实验室 清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

关键词 聚丙烯, 熔融接枝, 共单体, $Q-e$ 式

聚丙烯树脂是当今最具发展前途的热塑性高分子材料之一, 在聚烯烃与工程塑料, 如与聚酰胺或聚酯的共混合合金中, 聚丙烯接枝共聚物则广泛地被用为相容剂. 此外, 聚丙烯接枝共聚物还广泛应用于极性添加物等, 用于改善制品的表面喷涂性能. 聚丙烯接枝共聚物是通过自由基熔融接枝单体到聚丙烯主链上, 所用的单体大多是马来酸酐或乙烯、丙烯酸类等含反应或极性官能基团的单体.

传统的单组分单体的接枝率. 熔融接枝聚丙烯的方法, 由于反应中聚丙烯容易发生链断裂(β -断键)而降解, 导致接枝率不高且基材的力学性能劣化. Kato 等^[1]及 Sun 等^[2,3]的研究发现在甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝聚丙烯体系中加入适量的苯乙烯(St)可以有效的抑制聚丙烯的降解, 同时大幅度提高 GMA 的接枝率. Chen 等^[4]的研究也表明添加苯乙烯能促进 GMA 的接枝. 在我们先前的研究中^[5], 发现对于甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)或甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)熔融接枝聚丙烯体系, 添加少量的苯乙烯作为共单体, 能够很好的抑制聚丙烯的降解, 保持聚丙烯原有的优良的力学性能, 同时赋予聚丙烯以较高的极性. 但是抑制了聚丙烯的降解并不意味着一定能同时增加接枝单体的接枝率. 熔融接枝聚丙烯体系, 苯乙烯的加入虽然有效地抑制了聚丙烯的降解, 但同时也抑制了乙烯基噁唑啉单体的接枝. 本文通过对一系列单体熔融接枝聚丙烯的研究, 对共单体在接枝体系中的作用机理进行了探讨, 并提出了选择共单体的基本规则.

1 试剂

以聚丙烯 1330(北京燕山石化公司)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)(CR, 洛阳恒光化工厂)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)(AR, 北京化工厂)、醋酸乙烯酯(VAc)(AR, 北京化工厂)、过氧化二异丙苯(DCP)(抚顺)、苯乙烯(St)(AR, 北京化工厂)为原料.

2 仪器

单螺杆挤出机 SJ-30 $\times$ 25B(上海挤出机械厂); Fourier 红外光谱仪 FTIR-8201PC(日本); 熔融指数仪 XR2-400-1(吉林大学机械厂).

3 接枝反应及性能测试

熔融接枝及性能测试的方法和工艺见文献[5].

* 1998-03-20 收稿, 1998-09-10 修稿

4 样品提纯及红外测试

将适量的接枝样品置于三颈瓶中,放入甲苯,加热回流至样品全部溶解.把溶液倾倒入烧杯中,加入过量的丙酮.未反应的单体及其自聚物等仍溶于溶剂中,而 PP 的接枝物则沉淀下来,经抽滤后放入烘箱烘干,热压成膜之后进行红外光谱测试(见图 1).

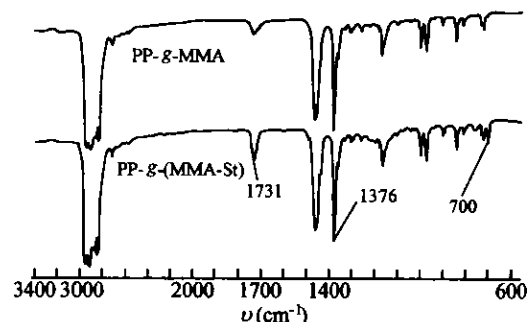


Fig. 1 FTIR spectra of PP-g-MMA and PP-g-(MMA-St)

其中 $\sim 1730\text{cm}^{-1}$ 峰为接枝单体 MMA 中羰基的特征吸收峰, $\sim 1370\text{cm}^{-1}$ 峰是甲基的特征吸收峰, $\sim 700\text{cm}^{-1}$ 峰为单取代苯的特征吸收峰.分别对羰基及甲基峰进行面积积分.羰基与甲基峰面积之比,即两基团吸光度之比(Absorbance ratio),反映的是接枝单体 MMA 接枝率的相对大小.

5 结果与讨论

在聚丙烯熔融接枝体系中,苯乙烯抑制聚丙烯降解的作用是明显的,但对不同接枝单体的接枝情况的影响却不尽相同.分别将 GMA、MMA 和 VAc 熔融接枝聚丙烯,添加苯乙烯作为共单体对接枝反应的影响见表 1.

Table 1 Effects of the addition of styrene on the grafting PP

Monomers*	Styrene (phr)	MFR (g/10min)	Absorbance ratio ($-\text{C}=\text{O}/-\text{CH}_3$)
GMA	0	7.19	0.189
	1.5	5.61	0.234
	3	3.29	0.507
	6	1.00	0.557
MMA	0	1.78	0.296
	3	1.33	0.523
	6	0.56	0.564
	0	21.2	0.047
VAc	3	0.61	0.029
	6	0.53	0.023

* The monomer concentration was fixed at 6phr; DCP=0.6phr for GMA and MMA; DCP=0.3phr for VAc

从表 1 中可以看出,对于三种单体,添加苯乙烯后,聚丙烯的熔融指数都大幅度下降,表明聚丙烯的降解得到了很好地抑制.但是可以发现,对于单体 GMA 和 MMA,添加苯乙烯之后,它们的接枝率有大幅度的提高,但对于单体 VAc,苯乙烯的加入反而使 VAc 的接枝率下降.

我们知道自由基引发熔融接枝聚丙烯的反应中,首先是形成 PP 大分子自由基,该自由基很容易发生 β -断键反应从而导致聚丙烯的降解.添加苯乙烯后,由于苯环的共轭稳定作用,PP 大分子自由基容易首先接上苯乙烯单体而形成稳定的苯乙基大分子自由基,这种反应在整个体系中是占优势的反应.接下来的反应则是单体与苯乙基大分子自

由基的反应. 我们知道对于单体的共聚反应, 其决定因素是两单体的竞聚率. 一般说来, 考察单体的竞聚率可通过 Alfrey-Price 的半经验公式 $Q-e$ 式^[7]来判断.

$$r_1 = \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right) \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$
$$r_2 = \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right) \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

式中 $r_i (i = 1, 2)$ 为竞聚率.

$Q-e$ 式中的 Q 值表征的是单体的共轭效应, e 值表征的是单体的极性效应. 其基本原理就是, 若两单体的 Q 值大小比较接近, 则说明这两种单体容易发生共聚; 反之若两单体的 Q 值大小相差很大, 则表明它们不容易发生共聚反应. 表 2 列出了一些单体的 Q, e 值^[8].

Table 2 The Q and e values of some monomers

Monomers	Q	e
Styrene	1.00	-0.80
GMA	0.96	0.20
MMA	0.78	0.40
HEMA	1.78	-0.39
MAH	0.86	3.69
VAc	0.026	-0.88

从表 2 中我们可以很清楚的看出各单体在 Q 值上的差别. 接枝单体 GMA 和 MMA 与苯乙烯的 Q 值十分接近, 因此当在熔融接枝体系中加入苯乙烯, 在形成苯乙烯基大分子自由基之后, GMA 和 MMA 单体均能很容易地与苯乙烯基大分子自由基进行共聚反应, 这样也就使更多的接枝单体通过苯乙烯接枝到聚丙烯的长链上, 从而它们的接枝率有大幅度的提高. 但对于 VAc 单体, 它与苯乙烯的 Q 值则相差甚远, 因此难以与苯乙烯基大分子自由基发生共聚反应, 这样 VAc 单体就难于通过苯乙烯接枝到聚丙烯上, 从而其接枝率反不如不添加苯乙烯单体时的情况.

综上所述, 我们认为对于聚丙烯熔融接枝体系, 共单体的选择要满足两点要求:

1. 本身具有强的稳定聚丙烯大分子自由基的作用, 如苯乙烯, 对甲基苯乙烯等, 这样的大分子自由基的反应性比一般接枝单体更大;
2. 共单体与接枝单体的 Q 值较接近, 这样才能保证共单体与 PP 大分子自由基反应生成的自由基能与接枝单体很好进行共聚反应. 选择的共单体若能满足第一条件, 但它的 Q 值却与接枝单体的 Q 值相差很大, 则虽然能有效地抑制聚丙烯的降解, 但同时也会抑制接枝单体的接枝.

REFERENCES

- 1 Kato Y, Aritomi M. Polym Prepr Japan, 1994, 43:2960~2961
- 2 Sun Y-J, Hu G-H, Lambla M. Angew Makromol Chem, 1995, 229:1~13
- 3 Sun Y-J, Hu G-H, Lambla M. J Appl Polym Sci, 1995, 57:1043~1054
- 4 Chen L-F, Wong B, Baker W-E. Polym Eng & Sci, 1996, 36:1594~1607
- 5 Chen Nianhuan(陈年欢), Xie Xuming(谢续明). Journal of Functional Polymer(功能高分子学报), 1998, 11(1):111~116
- 6 Vainio T, Hu G-H, Lambla M. J Appl Polym Sci, 1996, 61:843~852
- 7 Alfrey T Jr, Price C C. J Polym Sci, 1947, 2:101~109
- 8 Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook, 3rd Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1989. 267~274

THE EFFECT OF COMONOMER IN THE MELT-GRAFTING PP SYSTEM

XIE Xuming, CHEN Nianhuan, LI Song

(Institute of Polymer Science & Engineering, Department of Chemical Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract In the melt-grafting PP system, the addition of appropriate comonomer could significantly enhance the grafting levels of the grafting monomers and reduce the extent of β -scission of PP backbone. The criterion of selecting of the appropriate comonomer in PP radical grafting system was discussed. Monomers with different Q and e values were grafted on PP and the Q - e scheme was applied to describe the relationship between those monomers and the comonomer styrene. It was found that the comonomer worked only when the following two conditions were satisfied: The reactivity of the comonomer towards PP macro-radicals must be greater than that of the grafting monomer; the Q value of comonomer must be close to that of the grafting monomer. The grafting reaction will be restrained if the Q values between the comonomer and the grafting monomer are greatly different.

Key words Polypropylene, Melt-grafting, Comonomer, Q - e scheme