

·研究简报·

聚丙烯粉料固相光接枝马来酸酐的研究*

顾 辉 张志谦 魏月贞

(哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001)

关键词 聚丙烯粉, 紫外辐照, 固相接枝, 表面, 接枝率

聚丙烯(PP)由于其优越的性能价格比而具有广泛的用途,但PP的非极性、易氧化等缺点使其在一些重要领域中的应用受到限制,因此需采用涂层法、等离子体处理、接枝法等方法对PP改性.其中PP表面接枝共聚法可使其脱去主链氢原子,引入极性基团,改善染色性和亲水性,且保持本身原有的特性,因此是一种非常有效的PP改性技术.

表面接枝法有射线辐照接枝、紫外辐照接枝、化学法(引发剂)接枝、等离子体接枝等方法,接枝过程中PP所处物态可分为熔融接枝、溶液接枝、固相接枝等^[1].其中固相接枝是近年来发展迅速的新方法,具有无溶剂污染、设备简单等优点,但需在100℃以上反应较长时间;而光引发接枝可在室温进行,反应时间短,因此两者结合的固相光接枝是一种更加有效、便捷的接枝方法.Ranby等对高聚物表面光接枝大都针对聚合物膜(板)或纤维^[2~7],而对粉末表面进行固相光接枝的方法少见报道.为此我们设计制造了一套沸腾床式粉末光接枝反应器,采用固相光接枝法对PP粉表面进行接枝改性,达到了预期效果.

1 实验方法

将定量的马来酸酐(MAH)和二苯甲酮(BP)加入丙酮或乙酸乙酯中配制成确定浓度的浸渍液,在装有冷凝管的装置中加热到所需温度(50℃以下),投入定量PP粉,浸渍一定时间后取出,待溶剂挥发后加入到沸腾床式光反应器中,在高纯氮吹动下进行悬浮紫外辐照,紫外光波长范围为270~365nm,紫外灯功率400W.光照后的PP粉用丙酮抽提10h,用化学滴定法测定接枝率,其含义为接枝马来酸酐占PP的重量百分比;用日本岛津750型光电子能谱仪测定接枝PP表面官能团种类和含氧量,并进行波形解析;用日本理学D/max-B型X-射线衍射仪测定接枝PP晶态结构参数;用美国Nicolet傅立叶变换漫反射红外光谱分析接枝物形态.

2 接枝率的影响因素

2.1 光敏剂浓度的影响 图1为反应温度20℃,紫外辐照5min,丙酮浸渍液单体浓度30%,浸渍40min条件下光敏剂浓度对接枝率的影响结果.可见固相光接枝的接枝率随BP浓度增大而呈现降低的趋势,这一点不同于溶液光接枝.

* 1997-09-06 收稿,1997-12-08 修稿

2.2 复合光敏剂的影响 图 2 为反应温度 20℃, 紫外辐照 5min, 丙酮浸渍液单体浓度 30%, 浸渍 30min 条件下复合光敏剂浓度对接枝率的影响结果. 固定 BP 用量, 在反应体系中加入米蚰酮(MK)后接枝率提高.

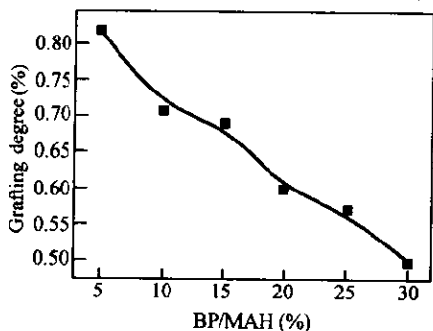


Fig. 1 The effect of concentration of BP on grafting degree

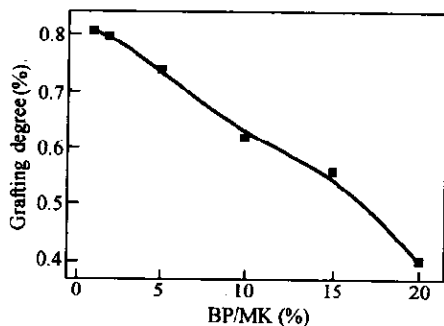


Fig. 2 The effect of concentration of BP and MK on grafting degree

2.3 反应温度的影响 图 3 是反应温度对接枝率的影响结果, 条件为紫外辐照 5min, 丙酮浸渍液单体浓度 30%, 光敏剂浓度 10%, 浸渍 60min. 可见接枝率随温度上升而提高, 然后下降, 在 24℃ 左右达到最高值.

2.4 PP 表面处理的影响 PP 表面经等离子体处理后以及 PP 经一次接枝后, 在相同反应条件下, 接枝率均高于未改性时的接枝率, 结果见图 4 和图 5. 分别以 MAH 的丙酮溶液和乙酸乙酯溶液浸渍 PP 粉料, 发现使用表面张力较高、且对 MAH 溶解度较低的乙酸乙酯溶剂比丙酮具有更高的接枝率, 结果见图 6

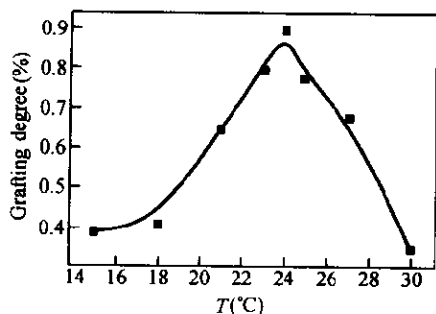


Fig. 3 The effect of reaction temperature on grafting degree

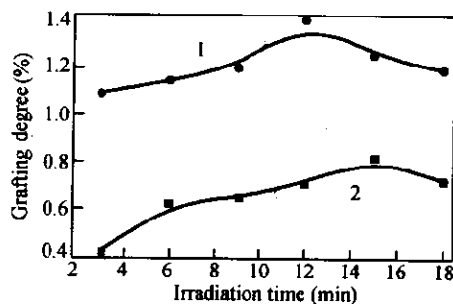


Fig. 4 The effect of irradiation time of PP surface with plasma on grafting degree
1. Plasma; 2. Original

3 固相光接枝 PP 的 XPS 和 FT-IR 分析

对接枝前后 PP 的 C_{1s} 电子峰进行谱线分离, 各电子峰的电子结合能和化学位移列于表 1. 可见 PP 表面接枝 MAH 后, 化学环境的改变对 PP 中碳原子 1S 壳层电子结合能产生影响, 对应的光电子谱线发生向高结合能的化学位移. 在接枝 PP 的 C_{1s} 峰中分离出化

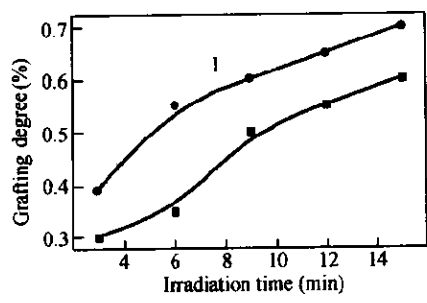


Fig. 5 The effect of second graft on grafting degree
1. Second; 2. First

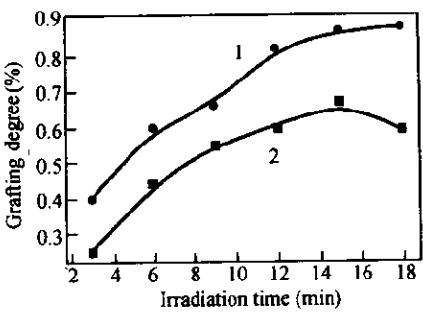


Fig. 6 The effect of dipping solvent on grafting degree
1. Ethyl acetate; 2. Acetone

学位移为 2.15eV 的电子峰,对应基团为 $\text{—CH}_2\text{—C(=O)—}$,表明 MAH 分子以单环方式接枝到 PP 主链上. 信号较弱的分离电子峰化学位移为 4.00eV, 对应基团为

$\text{—CH}_2\text{—C(=O)—OH}$, 这可能是接枝上的 MAH 分子少量水解的结果;纯 PP 样品中的羰基和醚键是光降解或热降解的产物. 接枝 PP 粉表面经漫反射红外光谱分析表明,其 C=O 伸缩振动较纯 MAH(1780cm^{-1})向高频位移,且仍为双峰,说明烯键打开参加反应,解除了与 C=O 的共轭作用;在 $1300\sim1100\text{cm}^{-1}$ 区域内产生了 C—O—C 伸缩振动吸收峰,证明了酸酐的存在;且 MAH 在共聚体系中的竞聚率 r_1 一般低于 10%,均聚几率极小,因此在 PP 表面并未形成聚马来酸酐长枝链.

Table 1 XPS data of original PP and grafted PP

Sample	No.	Binding energy (eV)	Chemical shift (eV)	Functional group
Original PP	1	284.60	-	$\text{—CH}_2\text{—}$
	2	286.25	1.65	—C—O—
	3	287.60	3.00	—C=O
Grafted PP	1	285.50	-	$\text{—CH}_2\text{—}$
	2	287.10	1.60	—C—O—
	3	288.50	3.00	—C=O
	4	289.50	4.00	$\text{—CH}_2\text{—C(=O)—OH}$
	5	287.65	2.15	$\text{—CH}_2\text{—C(=O)—O—}$

表 2 为 PP 接枝前后表面含氧量变化的定量结果, 含氧量用 O_{1s} 与 C_{1s} 电子峰面积之比 O_{1s}/C_{1s} 表征. 纯 PP 的 O_{1s}/C_{1s} 值为 3.24, 接枝 PP 为 7.12, 含氧量提高一倍以上; 接枝 PP 表面经氩离子刻蚀 5s 后, O_{1s}/C_{1s} 值为 5.24, 仍比纯 PP 高, 这表明接枝反应发生在 PP 表面一定深度内.

Table 2 Oxygen content of grafted PP surface

Sample	Assigned atom	Relative		Standard		O_{1s}/C_{1s}
		Height	Area	Height	Area	
Original PP	C_{1s}	98.30	96.86	100.00	100.00	3.24
	O_{1s}	1.70	3.14	1.73	3.24	
Grafted PP	C_{1s}	95.76	93.35	100.00	100.00	7.12
	O_{1s}	4.24	6.65	4.43	7.12	
Grafted PP, etched by Ar	C_{1s}	97.16	95.02	100.00	100.00	5.24
	O_{1s}	2.84	4.98	2.92	5.24	

4 固相光接枝 PP 的 WAXD 分析

固相光接枝 PP 的各晶态参数列于表 3. 结果表明, 纯 PP 与接枝 PP 的衍射曲线相近, 特征衍射角 (2θ) 位置几乎不变, 因此 PP 固相接枝 MAH 后晶型并未发生变化, 仍为 α

Table 3 WAXD data of original PP and grafted PP

Sample	hkl	$2\theta(^{\circ})$	INT	I/I_0	$d(\text{nm})$	$L_{hkl}(\text{nm})$	X_c
Original PP	110	14.08	1283	100	0.6285	7.593	46.0 %
	040	16.86	1208	94	0.5254	10.344	
	130	18.52	726	57	0.4787		
	111	21.18	926	72	0.4191	14.600	
	$\bar{1}30 + 04\bar{1}$	21.84	1004	78	0.4066	7.907	
Grafted PP	110	13.84	1089	100	0.6393	7.591	45.9 %
	040	16.74	1028	94	0.5292	8.919	
	130	18.42	631	58	0.4813		
	111	21.20	819	75	0.4188	13.780	
	$\bar{1}30 + 04\bar{1}$	21.86	812	75	0.4063	10.420	

晶型. 各主要晶面间距 d 值略有改变, 但改变幅度不大, 即接枝反应主要发生在非晶区和晶区缺陷处的 PP 主链上, 在晶区发生接枝的几率很小. 各晶面的相对积分强度值基本不变, 说明固相光接枝对 PP 分子链排列的有序程度没有影响, 因此接枝前后 PP 结晶度均为 46%, 而引发剂 (如 BPO) 引发的固相接枝则使接枝 PP 结晶度提高.

REFERENCES

- 1 Singh R P. *Progress of Polymer Science*, 1992, 17: 251~281
- 2 Yang W T, Ranby B. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 62(3): 533~544
- 3 Yang W T, Ranby B. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 62(3): 545~557
- 4 Yang W T, Ranby B. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 63(13): 1723~1732
- 5 Shi W F, Ranby B. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 51(7): 1129~1139
- 6 Zhang P Y, Ranby B. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 43(4): 621~636
- 7 Qu B J, Ranby B. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 48(4): 701~709

STUDY OF PHOTOINITIATED SOLID PHASE GRAFTING MALEIC ANHYDRIDE ONTO POLYPROPYLENE POWDER

GU Hui, ZHANG Zhiqian, WEI Yuezheng

(*Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001*)

Abstract MAH is grafted on PP powder surface by photoinitiated solid phase graft copolymerization with BP or MK as photosensitizer. The grafting degree, which is influenced by factors of the concentration of photosensitizer, reaction temperature, irradiation time, and surface treatment of PP is studied. The grafting extent and crystal structure of MAH-gPP are characterized by XPS, WAXD and FT-IR. Results indicated the grafting degree increases with the concentration of MK, the preferred reaction temperature is 24℃. After plasma treating and the first-grafting of PP surface, the adsorption of the monomer on PP surface increases. The contact state between the monomer and PP macromolecule is improved and the grafting degree is increased also.

Key words PP powder, UV-irradiation, Solid phase graft, Surface, Grafting degree