

固相共聚接枝合成功能化聚丙烯及机理研究*

张立峰 郭宝华 张增民**

(清华大学化学工程系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 通过马来酸酐(MAH)和乙酸乙烯酯(VAc)固相共聚接枝聚丙烯(PP),在二者的投料摩尔比接近 1:1 时,得到了高接枝率的多官能团功能化的 PP.反应的机理是两单体摩尔比接近 1:1 时容易形成较为稳定的过渡态,从而两者的共聚活性大大增加,接枝率大大提高,同时抑制了接枝产品熔体流动指数的增加.这种含有多种官能团(酸酐官能团和酯基官能团)的极性 PP 对于拓展 PP 的应用范围,促进 PP 本身及其共混合金材料的功能化和高性能化有着重要的意义.

关键词 固相接枝,多官能团聚丙烯,双单体

多官能团功能化聚丙烯(PP)对人们有着很强的吸引力.这是因为含多官能团的 PP 可以改善 PP 分子缺乏极性的缺点,扩大 PP 的应用范围;另一方面,多官能团的 PP 可以为 PP 与其它聚合物的共混创造条件,要么直接共混,要么作为共混的增容剂.因而研究多官能团功能化 PP 有着重要的实际意义,近年来对功能化 PP 的研究非常活跃^[1-5].

目前对单官能团接枝功能化 PP 已经有较多研究,特别是通过马来酸酐(MAH)功能化 PP 来得到极性 PP 的研究已经有一些报道,但是无论采用什么接枝方法,单纯用马来酸酐接枝,一方面由于 MAH 分子结构的限制,MAH 的接枝率不是很高,另一方面接枝产品的熔体流动指数非常大,说明 PP 在接枝过程中发生了较多的断链降解.

本文则是使用两种功能化单体——MAH 和乙酸乙烯酯(VAc),采用固相共聚接枝的方法得到了同时具有高含量酯基官能团和酸酐官能团且降解较少的功能化 PP.实验发现二者投料摩尔比接近 1:1 时具有协同效应,可以相互促进接枝反应.这种固相共聚接枝方法是得到功能化 PP 的一种良好方法,得到的这种多官能团功能化的 PP 有着广泛的应用前景.

1 实验原料及过程

1.1 原料

聚丙烯粉料(PP)(PPH-223,中国石化锦州石油化工公司);马来酸酐(MAH)(分析纯,北京化学试剂公司);醋酸乙烯酯(VAc)(分析纯,北京化

学试剂公司);过氧化苯甲酰(BPO)(工业品,重结晶后使用).

1.2 接枝方法

称取 50 g PP 加入三口烧瓶,MAH 加热溶解于 5 g 二甲苯溶剂中,加入烧瓶,再加入 VAc,通氮气保护,密闭装置,开动搅拌,油浴升温至 110℃,待温度恒定后每间隔 16 min 加入 1 g BPO,待最后 1 g BPO 加入后,继续反应 32 min 后结束.用足量的丙酮充分浸泡、洗涤产品,由于丙酮是 VAc 和 MAH 的良溶剂,故可将未反应的单体及未接枝上的低聚物除去,然后置于烘箱中加热干燥.

1.3 接枝产物接枝率的表征

为表征接枝产品中 MAH 和 VAc 的含量,也就是接枝率(定义为 1 g PP 接枝上的 MAH 或 VAc 的百分比),采用了红外定量分析和化学滴定相结合的方法.

首先采用滴定法测定了接枝产品中的酸值:称取干燥好的接枝物样品 2 g,置于 250 mL 三口瓶中,加入 80 mL 二甲苯,加热回流 20 min 左右溶解.冷却后加入过量的 0.1 mol·L⁻¹的 KOH-乙醇标准溶液,加热回流 6 h,以保证 MAH 充分反应,VAc 充分皂化(根据 GB9347-88,可以认为在此反应条件下,VAc 已经完全皂化).待冷却后以酚酞为指示剂,用 0.1 mol·L⁻¹乙酸-二甲苯溶液反滴过量的碱.根据滴定结果,计算出样品的酸值(以 mmolKOH·g⁻¹计).

取少许样品,在平板硫化机上热压成膜,在 NICOLET 560 型 FTIR 上得到了产品的红外谱图.以 MAH 及 VAc 的特征吸收峰与 PP 的内标吸收

峰的吸光度比得到了 MAH 和 VAc 接枝率的相对大小.为确定 MAH 含量的绝对值,特绘制了红外定量分析 MAH 含量的工作曲线.利用工作曲线,可以通过接枝样品红外谱图中 1860 cm^{-1} 附近 MAH 的酸酐特征吸收峰与 PP 内标吸收峰的吸光度比来得到 MAH 的绝对含量.从酸值中扣除 MAH 消耗掉的 KOH 量后,可计算出样品中 VAc 的含量.

1.4 PP-g-MAH/VAc 熔体流动指数(MFR)的测定

在 230°C , 2.16 kg 负荷的标准条件下,于 XRZ400 熔体流动速率仪上测定了接枝样品的熔体流动指数.

2 结果与讨论

2.1 PP-g-MAH/VAc 的红外谱图

由图 1 可以看到,PP-g-MAH 和 PP-g-MAH/VAc 的红外谱图与纯 PP 的谱图相比,在 1860 cm^{-1} 和 1780 cm^{-1} 波数处都出现了酸酐的特征峰,表明 MAH 接枝到了 PP 上.同时,在 PP-g-MAH/VAc 的 $1600\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 的放大吸收谱图上(见图 2),我们看到在 $1720\sim 1745\text{ cm}^{-1}$ 之间出现了一个肩峰,这是 VAc 分子中酯羰基的伸缩振动峰,由于和 1780 cm^{-1} 附近 MAH 中酸酐的羰基伸缩振动峰部分重叠,所以形成了一个肩峰,这说明 VAc 同时接枝到了 PP 分子上.

2.2 PP-g-MAH/VAc 产品中不同单体的接枝率

对于接枝产品中的 MAH,我们可以通过峰形孤立的 1860 cm^{-1} 左右的酸酐特征峰的吸光度与 810 cm^{-1} 左右的 PP 内标峰的吸光度比来表征其含量的相对大小.为了得到 MAH 的绝对含量,我们特意绘制了一条工作曲线,用已知 MAH 含量的 PP-g-MAH 作红外谱图,以 1860 cm^{-1} 左右酸酐的

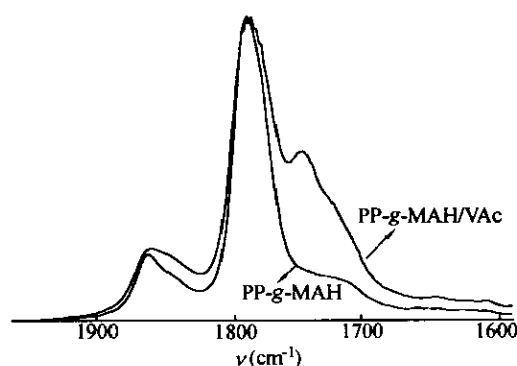


Fig.2 Characteristic absorption peaks of PP-g-MAH/VAc and PP-g-MAH at $1600\sim 2000\text{ cm}^{-1}$

特征峰与 810 cm^{-1} 左右的 PP 内标峰的吸光度比对 MAH 的含量作图,通过最小二乘法拟合,得到下面的拟合表达式:

$$Y = 0.88075 + 1.93747X \text{ (相关系数 } 0.99762)$$

其中 Y = MAH 的含量, X = 吸光度比.

VAc 的含量用滴定法得到的样品的酸值减去 MAH 所消耗的酸值,再通过相应的计算得到.

表 1 是 VAc 的用量变化对 MAH 和 VAc 的接枝率的影响,在各个配方中,MAH 的用量固定为 10%,BPO 的用量固定为 10%.

Table 1 The MAH and VAc content in PP-g-MAH/VAc

VAc dosage (%)	$A_{1860\text{ cm}^{-1}} / A_{810\text{ cm}^{-1}}$	MAH content (%)	VAc content (%)
0	1.62	3.96	0
2	1.34	3.48	1.27
4	1.36	3.52	3.66
6	1.47	3.73	2.02
8	2.02	4.79	3.90
10	2.29	5.32	6.47
12	1.56	3.91	9.10
10*	-	-	3.34**

* No MAH; ** Experimental data

由表 1 的数据可见,在 $0\sim 10\%$ 的范围内,基本上是随着 VAc 用量的增加,MAH 和 VAc 的接枝率都逐渐增加.当 VAc 用量大于 10% 以后,MAH 的接枝率下降.尤其在 VAc 用量为 8% 和 10% 时,MAH 的接枝率明显增加,达到最大值.MAH 单体分子的空间位阻效应使得它很难均聚,在我们的实验中,在 10% MAH 用量的条件下,一般的熔体挤出接枝只能得到 1% 左右的接枝率,即使是固相接枝,也只能做到 3.96%.VAc 单体单独接枝

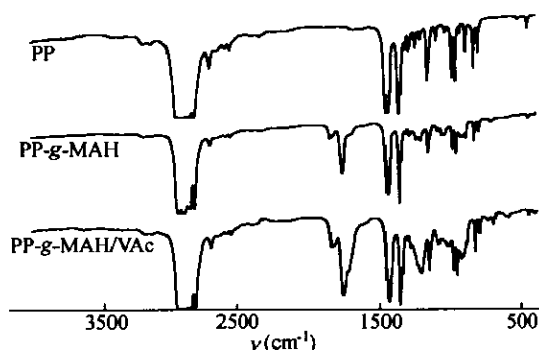


Fig. 1 IR spectra of PP, PP-g-MAH and PP-g-MAH/VAc

PP时的接枝率也不高,VAc的起始用量为10%时,接枝率只有3.34%。而在MAH固相接枝PP的过程中,加入10%的VAc,MAH的接枝率能够达到5.32%,同时VAc的接枝率达到6.47%,得到了两种官能团含量都较高的功能化聚丙烯。

2.3 PP-g-MAH/VAc产品的熔体流动指数

图3是在标准测试条件下接枝产品的熔体流动指数。

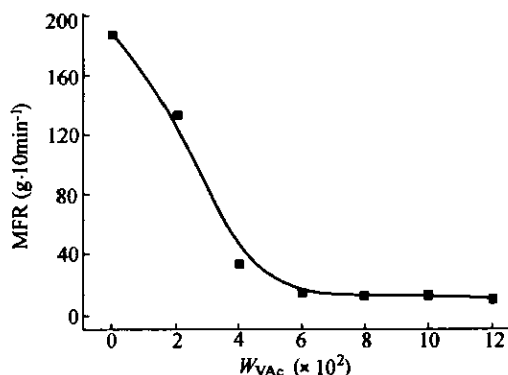


Fig. 3 Melt flow rate (MFR) of PP-g-MAH/VAc
230°C, 2.16 kg

由图3的数据可见,随VAc用量的增加,接枝产品的MFR逐渐下降,当VAc的用量超过6%以后,接枝产品的MFR基本上不再有很大的变化。在无VAc存在时,接枝产品的MFR非常大,表明

在接枝反应过程中PP的断链降解非常严重,VAc的存在可以有效的抑制PP大分子的降解。

2.4 MAH/VAc固相共聚接枝PP的机理探讨

在MAH单独固相接枝PP的过程中,由于1,2二取代及环状结构的影响,MAH分子的空间位阻很大,在PP接枝上一个MAH分子后,这种MAH自由基很难继续与MAH单体反应,只能靠其它未接枝的增长活性点继续与MAH反应才能使MAH的接枝率增加,这样就导致了较低的MAH接枝率。

而VAc的分子空间位阻很小,容易与大分子自由基反应,形成的自由基可以继续与MAH反应,而更重要的是极性因素对 α, β 取代单体相对活性的影响是很大的^[6],当增长自由基进攻单体时,首先要形成过渡状态,而由推电子基团(或吸电子基团)极化的单体双键与由吸电子自由基(或推电子自由基)极化的自由基所形成的过渡状态比较稳定,容易加成而进行链增长。VAc中的酯基是一个推电子基团,而MAH中的酸酐基团是一个吸电子基团,无论是VAc自由基与MAH单体还是MAH自由基和VAc单体,二者在一起有利于过渡态的形成。当二者的分子数目为1:1时,二者之间很容易形成一种比较稳定的过渡态,从而具有较高的共聚活性,导致两单体接枝率的同时提高。过渡态的形成示意图见图4。

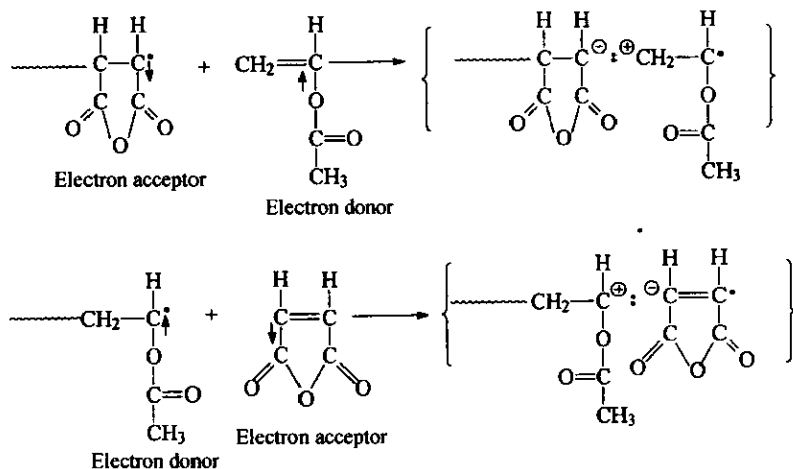


Fig. 4 Schematic mechanism of the formation of transition state of MAH/VAc during the graft polymerization

表2是接枝反应时MAH/VAc两单体的投料摩尔比,反应结束后接枝上的摩尔比以及在1600~2000 cm^{-1} 波数范围内,不同MAH/VAc配比得到的PP-g-MAH/VAc产品的红外吸收谱图中酯羰

基的波数。

由表2的数据可见,当MAH/VAc二者的投料比接近1:1时,接枝产品中二者的摩尔比也接近1:1。同时VAc的酯羰基的吸收峰波数在MAH/

VAc 的摩尔比接近 1:1 时,达到最大值 1745 cm^{-1} 。吸收峰向高波数发生了明显移动,表明这种情况下酯羰基受到了强吸电子基团的影响。这种现象的发生只能是邻近的 MAH 酸酐强吸电子作用的结果。这都说明当 MAH/VAc 二者的投料摩尔比接近 1:1 时,在接枝共聚的过程中形成了过渡状态。这时,在接枝产品中 MAH 和 VAc 单元接近于交替共聚,示意图见图 4。由前面的接枝率数据可知,这种过渡状态的形成有利于两种单体接枝率的同时提高。

Table 2 The initial dosage ratio of MAH/VAc, content ratio of *g*-MAH/*g*-VAc and wavenumber of estercarbonyl group in PP-*g*-MAH/VAc

Initial dosage mass ratio of MAH/VAc	Initial dosage mole ratio of MAH/VAc	Mole ratio of <i>g</i> -MAH/ <i>g</i> -VAc in PP- <i>g</i> -MAH/VAc	Wavenumber of ester carbonyl group in PP- <i>g</i> -MAH/VAc (cm^{-1})
10/2	4.39	2.41	1720
10/4	2.19	0.84	1724
10/6	1.46	1.62	1724
10/8	1.10	1.08	1745
10/10	0.88	0.72	1745
10/12	0.73	0.38	1726

2.5 接枝产品熔体流动指数变化的分析

在 MAH 单独接枝 PP 的过程中,形成的 PP 大分子叔碳自由基容易发生 β 断裂,导致大分子断链;同时,在大分子链上形成的 MAH 自由基,由于很难再与 MAH 单体发生加成反应,所以只好向大分子链发生链转移或者发生自由基之间的偶合反应。向大分子链转移的结果是又形成新的叔碳自由基,而又可能发生新的 β 断裂,导致分子量降低,熔体流动指数增加。

而加入 VAc 以后,如前所述,无论是 MAH 自由基还是 VAc 自由基都容易继续发生与另一种单体的共聚反应,从而减少了向大分子自由基链转移的机会,使大分子发生导致分子量降低的 β 断裂的机会减少,减少了熔体流动指数的增加。

综上所述,在 MAH 和 VAc 双单体固相共聚接枝 PP 的过程中,由于二者容易形成稳定的中间过渡态,使得二者在接近分子数 1:1 时接枝率都大大提高,并且减少了熔体流动指数的下降。这种含有多种官能团(酸酐官能团和酯基官能团)的极性 PP 对于拓展 PP 的应用范围,促进它的功能化和高性能化有着重要的意义。

REFERENCES

- 1 Oromchie A R, Hashemi S A, Meldrum I G, Waters D N. *Polymer International*, 1997, 42(1): 117 ~ 120
- 2 Nachtigall S M B, Stedile F C, Felix A H O, Mauler R S. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 72(10): 1313 ~ 1319
- 3 Thompson M R, Tzoganakis C, Rempel G L. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 71(3): 503 ~ 516
- 4 Huang H, Liu N C. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 67(12): 1957 ~ 1963
- 5 Vainio T, Hu G, Lamba M, Seppala J. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 63(7): 883 ~ 894
- 6 Ying Shengkang(应圣康), Yu Fengnian(余丰年). *Theory of Copolymerization(共聚合原理)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1984. 310 ~ 317

SYNTHESIS OF MULTIFUNCTIONAL POLYPROPYLENE VIA SOLID CO-GRAFTING AND THE MECHANISM STUDY

ZHANG Lifeng, GUO Baohua, ZHANG Zengmin

(Institute of Polymer Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Functional monomers, maleic anhydride (MAH) and vinyl acetate (VAc) were used as co-monomers in the solid grafting process of polypropylene (PP). The high graft ratio of both VAc and MAH were obtained when the initial mole ratio of MAH/VAc approaches 1:1. The reaction mechanism was that molecules of these two monomers could form a stable transition state during the graft polymerization process, and then the reaction activity of both molecules was enhanced. At the same time, the product's melt flow rate (MFR) was decreased with the increase of VAc's dosage. This multifunctional PP containing anhydride groups and ester groups at the same time can widen PP's application area and will promote the realization of novel PP blends.

Key words Multifunctional polypropylene, Solid grafting, Co-monomers