

聚乙烯-丙烯酸与聚(2-乙基-2-噁唑啉)接枝 共聚物的合成及表征*

陈瑞珠 张 鹰 张云灿 潘恩黎

(南京化工大学高分子系 南京 210009)

欧玉春 于中振

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 选用聚乙烯-丙烯酸(EAA)为接枝母体,首先摸索出2-乙基-2-噁唑啉阳离子开环聚合的规律,得到高转化率端基为活性端离子的聚(2-乙基-2-噁唑啉)(PEOX),再与EAA羟基侧基进行接枝反应,考察了开环聚合条件及接枝反应条件对接枝率的影响,在一定的条件下得到了接枝率>25%的聚乙烯-丙烯酸与聚(2-乙基-2-噁唑啉)的接枝共聚物(EAA-g-PEOX).该接枝物用于聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚丙烯(PBT/PP)共混体系中作相容剂,可提高两者的相容性.

关键词 聚(2-乙基-2-噁唑啉),阳离子开环聚合,接枝共聚,聚(乙烯-丙烯酸)

2-乙基-2-噁唑啉(EOX)可通过阳离子开环异构化聚合^[1,2]生成聚(2-乙基-2-噁唑啉),或称聚(*N*-丙酰基乙烯亚胺)(Poly(2-ethyl-2-oxazoline)),由于2-噁唑啉类化合物的开环聚合不易发生链转移反应和链终止反应,且产物分子量分布相对较窄,人们利用这一特点,合成嵌段和接枝共聚物,用于各种表面活性剂^[3]、界面张力调节剂、乳化剂^[4]、抗静电剂及共混体系的相容剂.

噁唑啉环化学活性很大,可与羧基、氨基、环氧基、卤素及异氰酸酯等反应,如合成侧基含噁唑啉的高分子,共混过程中,利用噁唑啉的活性就地生成接枝和嵌段共聚物作相容剂. Baker等^[5]研究了含噁唑啉环聚苯乙烯与含羧基聚乙烯的反应共混体系; Hietavia等^[6]合成了含噁唑啉环聚丙烯,用于PP/PBT、聚丙烯/尼龙6(PP/PA6)共混体系中,增容效果均很明显. 另一方面,由于PEOX与许多聚合物如聚苯乙烯-丙烯腈(SAN)、聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯(PVDC)等相容,含PEOX的接枝共聚物用于非反应性相容剂, Kobayashi等^[7]将纤维素苯磺酸化引发2-烷基-2-噁唑啉(ROX)阳离子开环聚合制得Cell-g-PROX,目的在改进纤维素与合成高分子的相容性.

本文选用EAA为接枝母体,考察引发剂与单体摩尔比、溶液浓度、聚合时间对EOX溶液聚合的影响,得到高转化率的端基为活性端离子的PEOX. 研究它与EAA溶液接枝规律,得到接枝率为25.7%的接枝物,并研究了EAA-g-PEOX对PBT/PP共混体系的增容作用.

1 实验部分

1.1 主要实验原料

2-乙基-2-噁唑啉,本实验室自制(纯度>99%,水份含量<0.002%);对甲苯磺酸甲酯(MeOTs),AR,英国药剂公司;EAA,AA%为6.7%和22.1%两种,美国DOW化学公司;PBT, $[\eta]=1$,江阴合成纤维总厂;PP1330,燕山石化总厂.

1.2 2-乙基-2-噁唑啉的溶液聚合

将装有搅拌、回流冷凝器的四颈瓶装好,抽真空,充N₂反复5次,用注射器加入一定配比的EOX、溶剂和引发剂(EOX和溶剂用Karl Fischer法测定水份含量,仪器为上海石油仪器厂产的SYP1009-I型微量水份测定仪),在N₂流的保护下升温到预定温度反应. 反应完毕倒出,抽真空,除去溶剂和未反应的单体,根据单体抽出量计算转化率,产物精制后测分子量.

1.3 接枝共聚物 EAA-g-PEOX 的合成与精制

溶液聚合方法同 1.2,同时称取 EAA 树脂在热甲苯中溶解.待溶液聚合至预定时间后,趁热迅速加入 EAA/甲苯溶液,并于 110℃ 下进行接枝反应,保持 10h.反应结束后,趁热倒出反应产物,抽真空除去溶剂甲苯.然后用乙腈萃取 24h,除去单体和均聚物.干燥后,进行氮含量与 AA 含量的测定.

1.4 分析测试

1.4.1 PEOX 分子量的测定 聚合物经氯仿溶解,环己烷沉淀并干燥后,用粘度法测定聚合物的分子量,按 Chin 等^[8]引用的特性粘度和分子量的关系式 $[\eta] = 6.5 \times 10^{-4} M^{0.56}$ 计算粘均分子量.

1.4.2 EAA-g-PEOX 的分析

1.4.2.1 丙烯酸含量的测定 以甲苯作溶剂,百里酚兰-DMF 溶液为指示剂,以标准 KOH/C₂H₅OH 溶液滴过量,再以标准 HCl/C₂H₅OH 回滴至终点,计算丙烯酸含量(以 AA% 表示).

1.4.2.2 定氮分析 按 Kjeldahl 法定氮,试样在硫酸和催化剂作用下消化,加 NaOH 水蒸汽蒸馏,放出 NH₃ 以饱和硼酸溶液吸收,最后以标准 HCl 溶液滴定至终点.

$$N\% = \frac{[V_{HCl}] \times [N_{HCl}] \times 14}{W} \times 100\%$$

式中 $[N_{HCl}]$ 、 $[V_{HCl}]$ 分别为标准 HCl 溶液的浓度(mol/L)和体积(mL); W 为样品的质量(mg);14 为氮原子量.

1.4.2.3 接枝率的测定 接枝率表示接枝的 PEOX 的质量 $W_{g(PEOX)}$ 占接枝物总质量 W_g 的百分数,以 $d_g\%$ 表示

$$\text{接枝率 } d_g\% = \frac{W_{g(PEOX)}}{W_g} \times 100\%$$

根据接枝物的结构,可以用氮含量 $N\%$ 来表征接枝率即

$$d_g\% = \frac{N\%}{14 \times 100} \times 99 \times 100 = 7.07N\%$$

其中 14 为氮原子量,99 为 2-乙基-2-噁唑啉的分子量.

1.4.2.4 接枝物中 PEOX 支链的平均链节数 为了了解接枝情况,引进了 PEOX 支链平均链节数的概念,来表征接枝物 EAA-g-PEOX 中 PEOX 支链的平均链长度,以 DP_{bran} 表示,经推导出如下关系式^[9]

$$DP_{bran} = \frac{M_{AA} \cdot N\%}{(14 - M_{EOX}N\%) \cdot (AA\%)_0 - 14 \cdot AA\%}$$

式中 M_{AA} 、 M_{EOX} 分别为丙烯酸、EOX 的分子量,14 为氮的原子量, $(AA\%)_0$ 、 $AA\%$ 分别为原料 EAA 及接枝物中丙烯酸的百分含量.

根据接枝物中丙烯酸含量 $AA\%$ 和 $N\%$ 就可计算出 PEOX 支链的平均链节数.

1.4.3 红外光谱分析 用 FTIR550 型红外光谱分析仪对 PEOX、EAA、EAA-g-PEOX 进行 IR 分析,采用涂膜法,记录 4000~500cm⁻¹ 的 IR 谱图.

1.4.4 EAA-g-PEOX 与 PBT/PP 共混及力学性能测试 将 PBT、PP 及 EAA-g-PEOX 按一定比例混合均匀后,在 SHL-35 型双螺杆挤出机(上海化工机械四厂)上挤出共混,并注塑成标准试条,按 GB1043-79,GB1040-79,GB1042-79 分别测定冲击、拉伸、弯曲强度.

2 结果与讨论

2.1 2-乙基-2-噁唑啉的溶液聚合溶剂的选择

本文的目的是合成 EAA-g-PEOX,分二步进行,首先是 EOX 溶液聚合产生带有活性铰离子的 PEOX,第二步是接枝共聚合.所以控制好溶液聚合的条件对接枝聚合十分重要.为此比较了以乙腈和甲苯作溶剂时 EOX 的溶液聚合.

2.1.1 EOX 浓度对聚合过程的影响 乙腈是 PEOX 的良溶剂,在任何浓度下均为均相体系,随着溶剂用量增加,EOX 浓度下降,聚合速率下降. PEOX 在甲苯中部分溶解,当体系浓度在 50% 以上,聚合体系为透明均相体系.当体系浓度 < 50% 时,就出现分层,见表 1.表 1 可见,随着单体浓度下降,聚合转化率降低.

Table 1 Effect of EOX concentration on conversion

EOX/toluene (V/V)	[EOX] (mass %)	Conversion (%)	State
2/1	69.6	98.4	Homogeneous phase, transparent
1/1	52.5	96.0	Homogeneous phase, transparent
1/1.5	43.0	90.5	Two phase
1/2	36.8	74.8	Two phase

[MeOTs] = 1.5mol%, 100℃, 60min

2.1.2 甲苯与乙腈作溶剂对聚合过程的影响 以上讨论可知,当单体浓度 > 50%,甲苯与乙腈均为均相聚合,但用甲苯作溶剂,反应温度可提高至 100℃,实验证明,反应速率大大提高,60~70min,聚合转化率可达 95% 以上,见表 2. Rivas^[1]也曾做过 EOX 在甲苯中进行溶液聚合的研究,采用的反应温度较低,且在细管中进行,转

化率不高,与其相比,本文增加了搅拌,提高了反应温度,强化了热力学和动力学因素,短时间即获得高转化率.另外,第二步接枝反应是 EAA/甲苯

溶液加入 PEOX 溶液中,所以第一步以甲苯作溶剂更有利于接枝反应的进行.

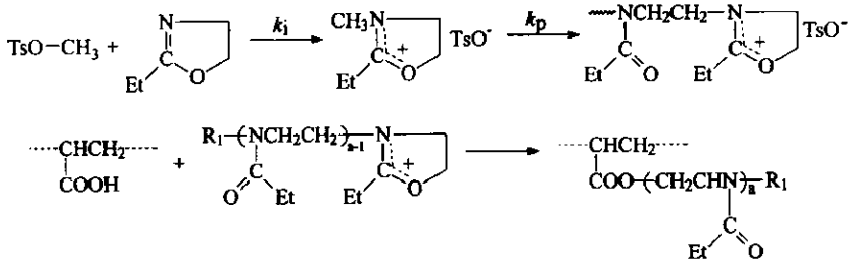
Table 2 Effect of different slvents on EOX polymerization

Solvent	Reaction condition				Convesion (%)	$\bar{M}$ (g/mol)
	[MeOTs] (mol%)	[EOX] (mass%)	T (℃)	t (min)		
CH ₃ CN	1.5	69.6	80	300	94.2	16700
Toluene	1.5	69.6	100	60	98.4	9700

2.2 EAA 与 PEOX 的溶液接枝反应

为引发剂,写出 EOX 阳离子开环聚合及与 EAA 接枝共聚的反应方程式.

2.2.1 EAA-g-PEOX 的红外分析 以 MeOTs



对 PEOX、EAA 及 EAA-g-PEOX 进行红外分析,结果见图 1.从图中 a 可以看出 EAA 在 1704cm⁻¹处有 -COOH 的特征吸收峰.从 b 可以看出 PEOX 在 1639cm⁻¹处有叔酰胺的特征吸收峰.c 是经乙腈萃取 24h 后产物的红外谱图,在 1639cm⁻¹处仍有叔酰胺的特征吸收峰,在 1704cm⁻¹有一 -COOH 的吸收峰,说明部分 -COOH 与噁唑啉鎓离子反应生成了接枝共聚物.

2.2.2 溶液聚合条件对接枝产物的影响

2.2.2.1 反应时间的影响 由表 3 可以看出随着溶液聚合反应时间的增加,接枝率是先增大后减小,支链平均聚合度逐渐增大,这是由于当溶液聚合时间较短时产生的均是链长较短的 PEOX 活性链和未反应单体.此时与 EAA 进行接枝反应,则由于接上去的支链较短而使接枝率偏小,随着溶液聚合时间延长,PEOX 链长不断增加,从而使接枝物支链长度增加,接枝率增大,但同时 PEOX 链的位阻效应也逐渐增大,其链端与 EAA 分子发生接枝反应机会逐渐减小,反应点减少,从而使接枝率又有减小的趋势.两方面综合影响的结果是接枝率随着溶液聚合反应时间的延长先增大后减小,当溶液聚合反应时间为 70min 时,接枝率达到最大为 25.7%.

Table 3 Effect of times of fires-step polymerization time on graft copolymer

t (min)	d _g (%)	AA (%)	DP _{brn}
30	21.6	4.34	16
50	23.6	4.66	39
70	25.7	4.71	74
95	25.2	4.78	81
110	24.6	4.83	84

First-step polymerization: [MeOTs] = 1.5mol%, [EOX] = 69.6mass%, 100℃; Graft copolymerization: 110℃, 10h

2.2.2.2 引发剂浓度对接枝率的影响 由表 4

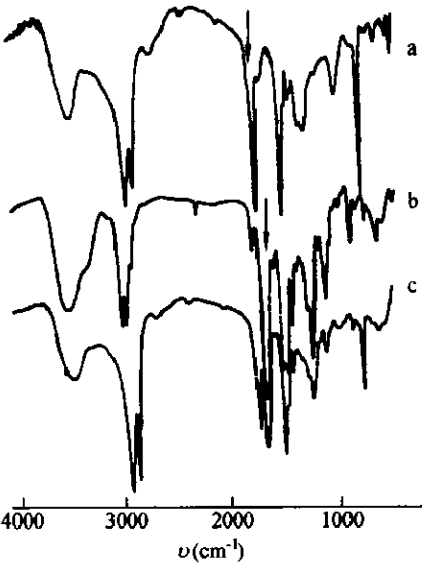


Fig.1 IR spectra of EAA a)、PEOX b) and EAA-g-PEOX c)

可见,溶液聚合引发剂浓度对接枝率的影响与反应时间的影响相类似,其原因也类似.随着 PEOX 链长的增加,接枝反应的位阻也增加,反应点相对减少,使接枝率出现一个峰值.

2.2.3 接枝反应条件对接枝率的影响 2.2.3.1

接枝反应时间与反应温度对接枝率的影响 由图 2 可见接枝反应进行到 6h,接枝率已达到 23.7%,再延长反应时间,接枝率变化不大.这是由于在发生接枝反应的同时,PEOX 的阳离子均聚合也在进行,接枝点数相对减少,而 PEOX 链长在不断增加,位阻效应逐渐增大,从而使接枝率增势趋缓.

Table 4 Effect of initiator concentration on graft copolymer

[MeOTs](mol%)	d_g (%)	AA(%)	DP_{bran}
2.9	24.9	4.64	47
2.0	25.0	4.74	67
1.5	25.7	4.71	74
1.2	21.4	5.10	95
1.0	17.1	5.44	113

First-step polymerization: [EOX] = 69.6%, 100℃, 70min; Graft copolymerization: 100℃, 10h

试验中提高接枝反应温度,接枝率明显增加,取 100℃、105℃、110℃ 反应,接枝率 d_g % 分别为 16.3、22.5、25.7.

2.2.3.2 PEOX 与 EAA 的摩尔配比(理论值)对接枝反应的影响

由于接枝反应是 PEOX 的活性噻唑啉鎓离子与 EAA 上的羧基发生的 1:1 反应,所以本实验考察了 PEOX 与 EAA 中的 AA 摩尔比(理论值)对接枝反应的影响.由图 3 可知,当 PEOX 与 AA 摩尔比为 1:(5~6)时,接枝率最大,其它配比情况下接枝率下降. Baker 等^[5]在研究 OPS(含 1% 噻唑啉的 PS)与 CPE(AA 含量为 9% 的乙 烯-丙 烯酸 共 聚 物)的 共 混 体 系 时,也 发 现 噻 唑 啉 基 与 羧 基 的 反 应 存 在 类 似 的 现 象. Baker 认为造成大部分的羧基未与噻唑啉反应的原因可能是,1)丙烯酸在 EAA 中的分布不均,丙烯酸分布较稠密的区域则位阻效应明显.2)少量分布在 EAA 支链上的丙烯酸更容易克服位阻效应与噻唑啉反应,而多数分布在 EAA 主链上的丙烯酸因为位阻效应难以反应.具体原因还有待更深入研究.

2.2.3.3 接枝母体的羧基含量对接枝反应的影响

除了采用 AA% 为 6.7% 的 EAA 与 PEOX 进行接枝反应外,本实验还研究了 AA% 为 22.1%

的 EAA' 及羧基含量更小的氧化聚乙 烯 蜡 (CPEW)(酸值为 16.4mgKOH/g)与 PEOX 反应的情况.由于 CPEW 本身并不含有丙烯酸,为了统一表征,三者都用 COOH% 来表征.

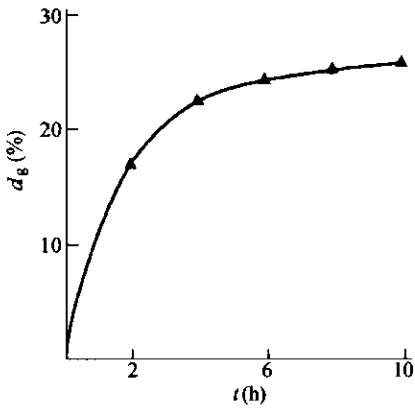


Fig. 2 Plot of grafting degree versus time

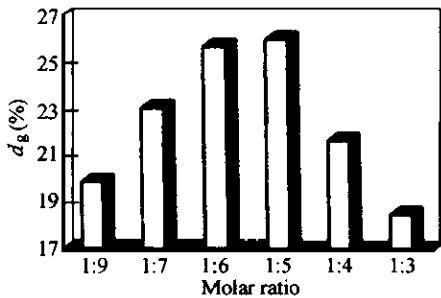


Fig. 3 Effect of PEOX to AA molar ratio on grafting degree

由表 5 可见,接枝母体的 COOH% 增大,接枝率也相应增大,但增幅与 COOH% 不成比例,CPEW 由于其 COOH 含量太低,在用量相同的情况下,发生接枝反应的几率很小,接枝率较低.但是用 AA% 值提高了三倍的 EAA' 代替 EAA 进行接枝反应时,接枝率却只提高了 20%.

Table 5 Effect of different carboxy group content of raw polymer on raft copolymer

	CPEW	EAA	EAA'
COOH% (Raw polymer)	1.32	4.19	13.8
COOH% (Graft copolymer)	0.99	2.90	9.43
$N_{PEOX} : N_{COOH}$ (mol)	1:1.5	1:5.5	1:20
d_g (%)	13.1	24.9	28.9
DP_{bran}	29	47	41

[MeOTs] = 2.9mol%, 110℃, 70min

2.3 EAA-g-PEOX 对 PBT/PP 共混体系的增容作用

EAA-g-PEOX 接枝物主链为非极性的 PE, 支链为极性的 PEOX, 预测可作为极性与非极性聚合物共混的相容剂, 用在 PBT/PP 共混体系中, 初步研究表明, EAA-g-PEOX 能有效地改善 PBT/PP 共混体系的相容性, 提高界面的粘接性

能, 当 PBT/PP = 80/20 时, 随着增容剂用量的增加, 冲击、拉伸、弯曲性能均出现一个峰值, 接枝物的最佳加入量为 2~3phr, 与没有加相容剂的相比, 冲击强度提高 80%, 弯曲、拉伸强度亦有相应的提高. 该接枝物作为增容剂应用方面有关的研究工作将另文发表.

REFERENCES

- 1 Rivas B L, Ananias S I. *Polymer Bulletin*, 1992, 28:3~8
- 2 Chen RuiZhu(陈瑞珠), Ni Xufeng(倪旭峰), Qi Hong(漆虹), Li Hong(李红), *Journal of Nanjing University of Chemical Technology*, 1996, 18:9~14
- 3 Miyamoto M, Aoi K, Saegusa T. *Macromolecules*, 1989, 22:3540~3543
- 4 Litt M, Chen T T, Hsieh B R. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1986, 24:3407~3422
- 5 Baker W E, Saleem M. *Polymer*, 1987, 28:2057~2062
- 6 Hietavja P, Heino M, Vainio T, Seppälä J. *Polym Bull*, 1996, 37:353~359
- 7 Kobayashi S, Kaku M, Saegusa T. *Macromolecules*, 1988, 21:1921~1925
- 8 Thomas T Chiu, Bruce P Thill, William J Fairchok. In: J E Glass eds, *Water-Soluble Polymers*, Washington DC: American Chemical Society, 1986. 425~433
- 9 Zhang Ying(张鹰). Master Degree Thesis of Nanjing University of Chemical Technology, 1998

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAFT COPOLYMER OF EAA WITH POLY(2-ETHYL-2-OXAZOLINE)

CHEN Ruizhu, ZHANG Ying, ZHANG Yuncan, PAN Enli

(Department of Polymer, Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing 210009)

OU Yuchun, YU Zhongzhen

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

Abstract The title graft copolymer was synthesized by a two-step polymerization process. In the first step the monomer of 2-ethyl-2-oxazoline (EOX) was polymerized by cationic ring-opening polymerization with MeOTs as initiator in toluene. The prepolymer of poly(*N*-propionyl-ethylenimine) (PEOX) having living propagating end of oxazolinium ion in toluene was obtained with average molecular weight less than 10,000g/mol. Then the EAA (ethylene-acrylic acid copolymer) was grafted through the reaction of pendant carboxy group of EAA with the terminated living oxazolinium ion of PEOX in toluene. The effect of various parameters such as reaction condition of cationic polymerization, grafting reaction time and temperature, reactive group in EAA and PEOX molar ratio, and carboxy group content in EAA on grafting degree and average degree of polymerization in the graft chain were evaluated. It was found that there was a maximum grafting degree of graft copolymers, when the EAA/PEOX molar ratio is in the range of 5~6. The graft copolymer EAA-g-PEOX with grafting degree>25% can be obtained under some specific conditions, such copolymer can be used as compatibilizer in PBT/PP blends to improve the compatibility of the two phases and the mechanical properties.

Key words 2-Ethyl-2-oxazoline, Poly(*N*-propionylethylenimine), Cationic ring-opening polymerization, Grafting copolymerization, Ethylene-acrylic acid copolymer