试验研究

双单体固相接枝制备亲水性PP*

姚瑜[1]　张军[1]　王晓琳[2]　蒋姗[1]　温建志[3]

(1.南京工业大学材料科学与工程学院,210009; 2.清华大学化学工程系,北京,100084;

3.山东招远膜天集团有限公司,265400)

摘要:研究了以苯乙烯(St)为共聚单体、聚丙烯(PP)固相接枝丙烯酸(AA)的反应工艺。探讨了反应时间、温度、共聚单体用量及引发剂用量等因素对接枝反应的影响。通过FTIR分析证实,AA和St确实接枝到PP链上形成PP-g-(St-AA)接枝物,并采用水接触角方法表征了接枝物的亲水性能。结果表明,当反应温度为120℃、反应时间为90 min,PP∶AA∶St∶BPO(过氧化苯甲酰)质量比为100.0∶10.0∶2.0∶0.4时,可获得AA最大接枝率为4.46%。与相同试验条件下,未加入St的PP固相接枝AA体系相比,提高了2.32%,水接触角由81.3°减小到76.4°,亲水性能得到进一步改善。

关键词:　聚丙烯　固相接枝　丙烯酸　苯乙烯　亲水性

近年来,通过聚丙烯(PP)接枝改性制备出了许多新型、高性能的改性PP材料[1,2]。与普通固相接枝法对比,双单体固相共聚接枝改性PP是一种得到高极性PP的有效方法。采用亲水性的丙烯酸(AA)作为接枝单体,以苯乙烯(St)为共聚单体,探讨了PP固相接枝AA反应时各因素对接枝反应的影响,并对接枝物的亲水性、结构和热性能进行了研究。

1　试验部分

1.1　原料

PP,S700,扬子石油化工股份有限公司;过氧化苯甲酰(BPO),分析纯,宜兴市第二化学试剂厂;AA,St,二甲苯,均为分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;丙酮,分析纯,上海化学试剂有限公司。

1.2　仪器与设备

WMZK-01型温度指示控制仪,上海华辰医用仪表有限公司;JJ-1型精密增力电动搅拌机,常州国华电器有限公司;XMTA-700型电热鼓风干燥箱,重庆银河实验仪器厂;ZK-82B型真空烘箱,上海实验仪器厂;NEXUS 670型傅立叶变换红外光谱分析仪,美国Nicolet公司;100-00 230型角度测量计,美国Ramé-Hart公司;STA 449C/6/F热重分析仪,德国Netzsch公司;DSC-7C型差示扫描量热仪,美国Perkin-Elmer公司。

1.3　PP的固相接枝反应

称取25.0 g PP粉,加入到500 mL三颈烧瓶中,打开搅拌器,搅拌速率为60 r/min,通入氮气置换以去除三颈烧瓶中的氧气,加热油浴至反应温度。称取BPO溶于一定量AA(经事先减压蒸馏提纯)和二甲苯的混合液,油浴达到规定温度后,用滴管把混合液滴入到三颈烧瓶中,开始计时,再迅速滴入事先称量好的St。在规定温度下反应结束后,冷却,取样进行测试。

1.4　测试与表征

1.4.1　产物纯化处理

称取2.0 g左右的固相接枝产物,经溶解、过滤、洗涤、干燥处理后待用。

1.4.2　红外光谱分析

将经过纯化处理的样品在180℃平板上热压成透明薄膜进行FTIR分析,扫描范围从4 000～400 cm^{-1},分辨率4 cm^{-1}。

1.4.3　接枝率测定

PP-g-(St-AA)的接枝率测定采用酸碱滴定湿化学法,接枝率定义为接枝上的丙烯酸占接枝物的质量百分数。准确称取0.5 g纯化物,在

收稿日期:2004-11-30;修改稿收到日期:2005-02-05。

作者简介:姚瑜,女,1980年生,在读硕士研究生,主要从事聚丙烯亲水性改性研究。

*该课题属于国家"863"资助项目(编号2002AA328020)。

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

100 mL 二甲苯中加热回流 0.5 h,充分溶解。溶液冷却至 70 ℃左右,移入 10 mL KOH-无水乙醇标准溶液,再加热回流 2 h。然后于 70 ℃水浴中静置至温度恒定,以 4 滴 1 %溴代百里酚蓝/无水乙醇为指示剂[3],用已知浓度的 HCl-无水乙醇溶液将深蓝色溶液滴至亮黄色并保持稳定。滴定中溶液须保持 70 ℃恒温,同时做空白实验加以比较。上述滴定剂分别用邻苯二甲酸氢钾($C_8H_5O_4K$)和无水碳酸钠(Na_2CO_3)标定,指示剂分别为 0.1 %的酚酞/无水乙醇和甲基/蒸馏水。接枝率(G)计算式为:

$$G=\frac{M\times(V_{KOH}N_{KOH}-V_{HCl}N_{HCl})}{1000m}\times 100\ \% \quad (1)$$

式中:M ——AA 的相对分子质量;

V_{KOH} ——KOH-无水乙醇标准溶液的体积,mL;

N_{KOH} ——KOH 无水乙醇标准溶液的浓度,mol/L;

V_{HCl} ——HCl-异丙醇标液的体积,mL;

N_{HCl} ——HCl-异丙醇标液的浓度,mol/L;

m ——纯化样品的质量,g。

1.4.4 接触角测定

样品制法同红外分析。在样品台上滴 1 滴蒸馏水,使样品膜紧紧地粘附在样品台上。用微量进量器抽取 2 μL 去离子水滴加到样品膜上,10 s 后测量角度。

1.4.5 差式量热扫描(DSC)

操作在氮气气氛中进行,升温、降温速率均为 10 ℃/min。结晶度 X_c 按以下公式计算:

$$X_c=\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*}\times 100\ \% \quad (2)$$

式中,ΔH_f 是试样的熔融热焓,J/g;ΔH_f^* 是 iPP 的 100 %结晶的熔融热焓,为 209 J/g。

1.4.6 热重分析(TGA)

将试样放入氧化铝坩埚中,在氮气保护下从室温升至 500 ℃,升温速率 10 ℃/min。

2 结果与讨论

2.1 接枝产物的红外分析

分别对 PP,AA 单独接枝 PP 的接枝产物 PP-g-AA 以及 AA-St 共同接枝 PP 的接枝物 PP-g-(St-AA)进行红外光谱分析,谱图如图 1 所示。由图 1 可见,有 2 条接枝物的曲线在 1 705 cm^{-1} 附近出现一强吸收峰,此峰为羰基的特征吸收峰。表明 AA 确实接枝到 PP 链上。共单体(AA 和 St)接枝 PP 在 700 cm^{-1} 和 1 556 cm^{-1} 附近多了 2 个吸收峰[4],而这 2 个特征吸收峰均是苯环的特征吸收峰,表明接枝产物中除含有 AA 以外,还含有 St,说明 AA 与 St 确实发生了共接枝反应。

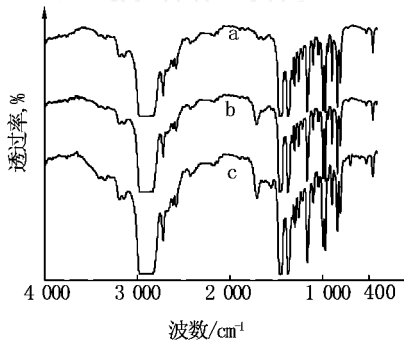

图 1 3 种 PP 的红外谱图

a —PP;b —PP-g-AA;c —PP-g-(St-AA)

2.2 苯乙烯用量对接枝率和接触角的影响

图 2 是固定 AA 用量为 PP 的 10 %(质量分数,下同),BPO 用量为 PP 的 0.4 %时,St 用量对接枝物的接枝率和接触角的影响。从图 2 可以看出,AA 固相接枝 PP 反应体系中未加入 St 时,AA 接枝率仅为 2.14 %,水接触角为 81.3 °。加入少量 St,AA 的接枝率便显著增长,而且随着 St 用量的增大,AA 的接枝率不断提高,水接触角不断减小,材料亲水性变好。当 St 用量为 2 %时,接枝率达到最大值 4.46 %,接触角降到最小,为 76.4 °。随 St 用量的继续增大,接枝率开始下降,接触角变大。当 St 用量达 3 %后继续增加,接枝率和接触角的变化不大。

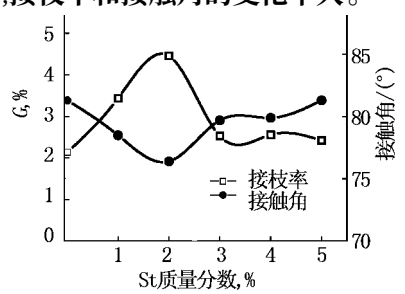

图 2 St 用量对接枝率和接触角的影响

注:反应条件为 120 ℃,90 min,60 r/min。

2.3 反应时间对接枝率和接触角的影响

图 3 是 AA 用量为 PP 的 10 %,St 用量为

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

PP 的 2 %,BPO 用量为 PP 的 0.4 %,反应温度为 120 ℃时,反应时间对接枝物的接枝率和接触角的影响。由图 3 可以看出,PP 接枝率随反应时间的延长而增加,接触角随时间延长而减小。由此可见,反应时间太长,对于接枝率的提高并没有太大效果,在本实验中取 90 min 即可。

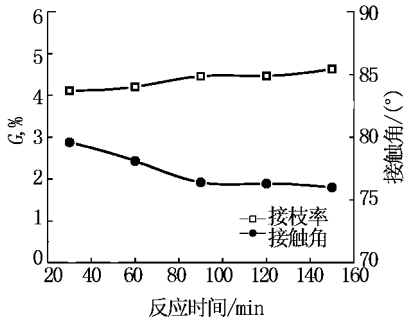

图 3 反应时间对接枝率和接触角的影响

注:反应条件 120 ℃, 60 r/ min。

2.4 反应温度对接枝率和接触角的影响

图 4 是固定 AA 用量为 PP 的 10 %,St 用量为 PP 的 2 %,BPO 用量为 PP 的 0.4 %、反应时间为 90 min 时,反应温度对接枝物的接枝率和接触角的影响。由图 4 可见,接枝率随着反应温度的升高出现先上升后下降的趋势,在 120 ℃左右时达到最大。当温度从 100 ℃上升到 120 ℃时,接枝率的增长幅度很大,从 1.60 %增加到 4.46 %,温度继续升高至 150 ℃时,接枝率不升反降,降低幅度较大,从 4.46 %到 0.90 %。接触角呈现出与接枝率变化相反的趋势,随反应温度的升高先减小后增大,最小值出现在 120 ℃处。

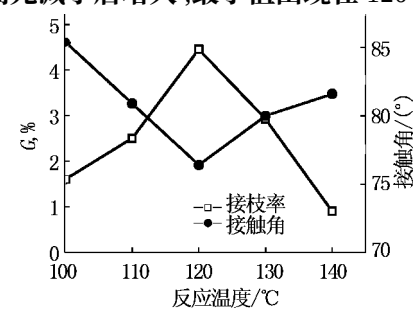

图 4 反应温度对接枝率和接触角的影响

注:反应条件 90 min, 60 r/ min。

2.5 引发剂用量对接枝率和接触角的影响

图 5 是 AA 和 St 用量分别为 10 %和 2 %,二甲苯为 10 %,反应温度为 120 ℃,反应时间 90 min 时,BPO 用量对接枝率和接触角的影响。由图 5 可以看出,随着 BPO 用量的增大,接枝率呈先升后降变化趋势,接触角先减小后增大。当 BPO 用量为 0.4 份左右时,接枝率和接触角分别达到最大值和最小值。

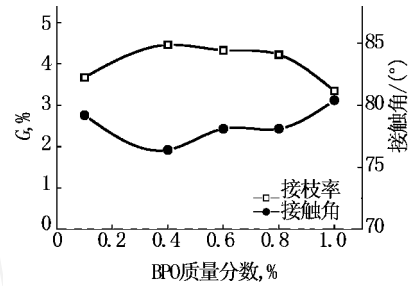

图 5 BPO 用量对接枝率和接触角的影响

注:反应条件 120 ℃, 90 min, 60 r/ min。

2.6 接枝 PP 的 DSC 和 TGA 分析

表 1、表 2 是 DSC 的分析数据。接枝改性后 PP 的结晶温度略有上升,熔融温度略有下降。接枝 PP 的结晶起始温度与结晶峰值温度的差(t_{onset}-t_c)比纯 PP 明显减小。表明接枝后,结晶速率加快。由于引入接枝链后使 PP 晶区的规整性变差,因而使熔点降低[5]。分析 PP,PP-g-AA 和 PP-g-(St-AA)的 DSC 熔融结果(表 2)发现,接枝 PP 结晶度有所提高。这是因为 AA 主要接枝在 PP 表面上,在结晶过程起到结晶成核作用,结晶度相应提高。但当接枝上的 AA 链过多或过长时,反而影响了 PP 的结晶,使得结晶度有所下降。

表 1 3 种 PP 的 DSC 结晶数据

项目	t_{onset}/ ℃	t_c/ ℃	(t_{onset} - t_c) / ℃	△H_c/ (J ·g^{-1})
PP	122.5	117.0	5.5	92.6
PP-g-AA(2.14 %)	123.9	120.6	3.3	91.4
PP-g-(St-AA) (3.44 %)	123.1	119.4	3.7	92.4
PP-g-(St-AA) (4.46 %)	122.4	118.4	4.0	91.7

注:△H_c是结晶焓。PP-g-AA(2.14 %)中的 2.14 %为接枝率,下同。

表 2 3 种 PP 的 DSC 熔融数据

项目	t'_{onset}/ ℃	t_m/ ℃	△H_f/ (J ·g^{-1})	X_c, %
PP	156.2	161.6	87.3	41.8
PP-g-AA(2.14 %)	155.2	160.7	91.2	43.6
PP-g-(St-AA) (3.44 %)	154.5	159.3	92.9	44.4
PP-g-(St-AA) (4.46 %)	154.0	159.3	91.6	43.8

注:t'_{onset}和 t_m是熔融起始温度和熔融峰值温度,△H_f是熔融焓。

有文献报道将失重 50 %温度(t_{50}),用来评价热稳定性[5]。利用热重分析仪测试纯 PP 及 4

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

种不同接枝率的 PP 固相接枝物热失重的试验数据。结果表明,未经接枝改性的 PP 的 t_{50} 为 451.4 ℃,接枝率为 0.19 %和 1.31 %的 PP-g-AA 接枝物 t_{50} 分别提高了 4.6 ℃和 12.1 ℃。这是由于 PP 分子链叔碳上的氢被单体分子取代,使 PP 大分子主链的热稳定性增加,所以接枝产物比纯 PP 具有更高的热分解温度,且随着接枝率的增大,接枝改性 PP 的热稳定性提高。而加入共聚单体 St 后,接枝率为 3.44 %和 4.46 %的 PP-g-(St-AA) 的 t_{50} 分别降低到 419.2 ℃和 412.7 ℃,远远低于纯 PP 的 t_{50},接枝率越高下降幅度越大。St 的加入虽然提高了 AA 的接枝率,但却大大降低了 PP 的热稳定性。

3 结论

a) 以 AA 为单体,St 为共聚单体,采用固相接枝法制备 PP-g-(St-AA),通过红外分析证实在 PP-g-(St-AA)的谱图上有羰基及苯环的特征吸收峰,表明 PP 与 AA,St 确实发生了共接枝反应。

b) 当 St 用量从 0 增加到 2 %时,AA 的接枝率从 2.14 %上升到 4.46 %,接触角从 81.3 °减小至 76.4 °,亲水性得到较大改善。St 用量从 2 %增加到 5 %,AA 接枝率下降至 2.43 %。

c) 当反应温度为 120 ℃,反应时间为 90 min,PP ∶AA ∶St ∶BPO 质量比为 100.0 ∶10.0 ∶2.0 ∶0.4 时,可获得 AA 最大接枝率 4.46 %,水接触角为 76.4 °。

d) DSC 及 TGA 分析表明,接枝改性 PP 的结晶速率比纯 PP 高,同时它的结晶温度略微上升,熔融温度略有下降,而结晶度可能提高。PP-g-AA 接枝物的热稳定性高于纯 PP,但共聚单体 St 的加入,使 PP-g-(St-AA)接枝物的耐热性下降。

参 考 文 献

1 Rengarajan Ramesh, Vicic Michael, Lee Sunggyu. Solid phase graft copolymerization. I. Effect of initiator and catalyst. J of App Polym Sci, 1990, 39(8):1 783～1 791

2 宋波,孙景志,王勇等. 聚丙烯的接枝改性. 沈阳化工, 1997, (2): 44～46

3 Sclavons M, Franquinet P, Carlier V, et al. Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy. Polymer, 2000, 41(6): 1 989～1 999

4 薛奇. 高分子结构研究中的光谱方法. 北京: 高等教育出版社, 1995. 38

5 吴春蕾,章明秋,容敏智. 聚丙烯固相接枝苯乙烯和丙烯酸乙酯的研究. 中国塑料, 2002, 16(8): 48～52

PREPARATION OF HYDROPHILIC PP WITH DUAL MONOMER SOLID PHASE GRAFTING

Yao Yu[1] Zhang Jun[1] Wang Xiaolin[2] Jiang Shan[1] Wen Jianzhi[3]

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, 210009;
2. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084;
3. Shandong Zhaoyuan Motian Group Co., Ltd, 265400)

ABSTRACT

Polypropylene (PP) was modified by solid-phase graft copolymerization with acrylic acid (AA), using styrene (St) as the co-monomer. Effects of various factors such as concentrations of co-monomer and initiator, reaction time and temperature, on grafting reaction were investigated. It was proved by FTIR that AA and St were actually grafted onto the PP backbone. The surface hydrophilicity of grafted PP was measured by a static contact angel measurement. As a result, the maximum graft degree of acrylic acid was achieved as 4.46 % when the reaction was operated under 120 ℃, for 90min with PP ∶AA ∶St ∶BPO = 100 ∶10 ∶2 ∶0.4 (mass ratio), which increased 2.32 % compared with the same condition without St. The contact angle with water decreased from 81.3 °(no St added) to 76.4 °, indicating an enhanced hydrophilicity for the grafted PP.

Keywords: polypropylene; solid phase graft; acrylic acid; styrene; hydrophilicity

© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net