

文章编号: 1005-8893 (2002) 01-0007-03

聚丙烯超声波溶胀悬浮接枝聚苯乙烯^{*}

徐建平¹, 邓 健¹, 张雪琴², 马 君²

(1. 江苏石油化工学院 材料工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 研究了聚丙烯 (PP) 超声波溶胀悬浮接枝聚苯乙烯 (PS), 考察了聚丙烯牌号、溶胀方法、溶胀时间、反应时间、反应温度、引发剂浓度等对接枝率的影响。结果表明, 最佳接枝条件为: PP/St (质量比) = 1/1, 过氧化苯甲酰 (BPO) 用量为 St 的 1.0%, 60 °C 超声波溶胀 0.5 h, 再在 90 °C 下反应 6 h。

关键词: 聚丙烯; 苯乙烯; 超声波; 悬浮接枝共聚; 接枝率
中图分类号: O 631.2 文献标识码: A

Sakazume 等采用悬浮共聚和挤出共聚方法^[1]合成了 PP-g-PS, 作为 PP、PS 体系的相容剂, 使共混物具有较高的冲击强度, 热变形温度与可印刷性。李乔钧等^[2]用悬浮法和杜慷慨等^[3]用固相接枝法研究了 PP 接枝 PS。在他们研究的基础上, 我们采用超声波溶胀悬浮接枝的方法合成 PP-g-PS, 考察了一系列条件对接枝率的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP 045-2, 南京塑料厂; PP J340 韩国晓星; St (单体) 苯乙烯 南京化学工业公司化学试剂厂; BPO 化学纯; 乙酸乙酯 宜兴市第二化学试剂厂; 丙酮 上海振兴化工一厂; 二甲苯 上海信科化学试剂公司。

1.2 实验方法

将 PP 与洗涤过的 St 单体按一定的配比倒入四口烧瓶中, 加入适量的抗氧化剂, 不同温度下超声波溶胀, 然后迅速升温至某个温度, 加入引发剂, 水和分散剂, 在上述温度下反应一定时间。将反应接枝物用二甲苯加热溶解, 到入沉淀剂中, 分离出未

接枝的 St 均聚物, 将沉淀出的“PP”烘干至恒重, 压制成膜, 作红外分析。差热分析在美国 Perkin Elmer DSC-4 型仪器上进行, 样品先通过 10 °C/min 升温到熔点以上, 恒温 5 min, 再以 10 °C/min 冷却到原温度, 消除热历史后, 再以 10 °C/min 升温 (注: 本文中所有试剂用量均以 St 单体的质量为标准)。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的绘制

将 3 组 PS 含量分别为 5%, 10%, 15% 的 PS/PP 混合物, 在反应式挤出机中共混 5 min, 选取样品, 在平板硫化机上压制成膜, 作红外分析。分别取 $\omega(\text{CH}_3)$ 1 162 cm^{-1} 谱带和 (苯环 c-c) 1 600 cm^{-1} 谱带作为聚丙烯和聚苯乙烯的特征吸收峰, 量其峰高, 求两峰高比, 然后以峰高比 H 1 600/ H 1 162 对 $W_{\text{PS}}/(W_{\text{PP}}+W_{\text{PS}})$ 作图, 即可得红外分析标准曲线。其中 W_{PS} 为接枝于 PP 上的苯乙烯质量, W_{PP} 为 PP 质量。(如图 1)。

2.2 PP 悬浮接枝 St 单体最佳条件的确定

* 收稿日期: 2001-10-22

作者简介: 徐建平 (1966-), 男, 江苏靖江人, 硕士, 2-本院 2001 届高分子材料专业毕业生。

2.2.1 溶胀曲线的绘制

图2是PP(J-340)在不同温度下,吸收St单体质量随时间变化的情况。

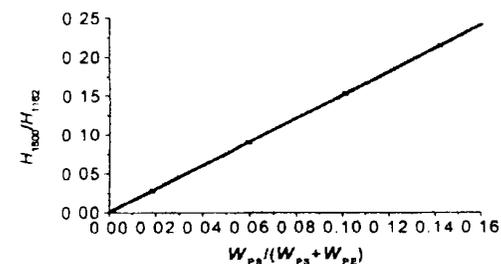


图1 红外光谱定量分析标准曲线

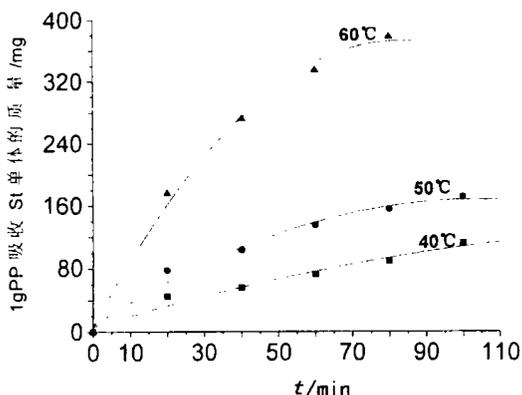


图2 PP溶胀曲线

由图2可知,在相同时间下,温度越高,吸收的苯乙烯量越大,而且到达溶胀平衡的时间越短。但温度太高,会引起苯乙烯单体自聚,这样St单体减少,接枝率会下降。结合文献[4],我们选择60℃下,溶胀0.5h作为溶胀条件(同时加入0.5%抗氧化剂)。

2.2.2 不同溶胀方法对接枝率的影响

将配有PP/St=1/1(质量比)的两个反应瓶分别置于超声波发生器及水浴中60℃溶胀0.5h,再在85℃反应4h,其接枝结果如表1。

表1 不同溶胀方法对接枝率的影响

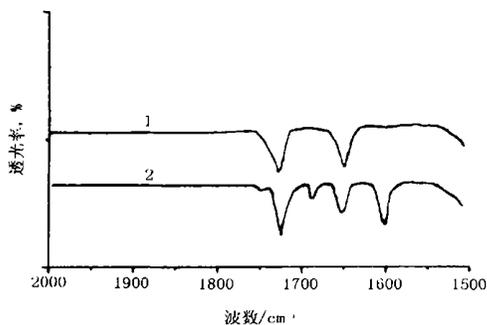
溶胀方法	超声波	水浴
接枝率/%	9.8	6.5

由上表可见,采用超声波溶胀其接枝率高于水浴溶胀。

为了从接枝物中完全分离PS均聚物,对PP/PS简单共混物及接枝物分别进行沉淀分离,将沉淀出的PP作红外分析,结果如图3。有图可见,简单共混物分离出的PP在1600cm⁻¹处无苯环吸收峰,而接枝物沉淀出的‘PP’却有,由此可以证明:该沉淀法能彻底分离出均聚的PS。

2.2.3 PP品种对接枝率的影响

不同种类的PP,因其生产工艺不同,其组成、结构也不同。而悬浮接枝反应受PP结构、组成、等规度、粒径、孔隙率的影响。表2比较了PP共聚物(J-340)和PP均聚物(045-2)对St接枝率的影响。



1-PP; 2-接枝PP

图3 PP和接枝PP红外光谱图

表2 PP品种对St接枝率的影响

PP品种	J-340	045-2
反应温度/℃	90	90
接枝率/%	9.5	4.9

说明: PP/St=1:1, 60℃超声波溶胀0.5h, BPO 1.0%, 90℃反应4h。

由表2可知,PP(J-340)由于结构中还具有其它单体,降低了PP的等规度,使St易于渗透到PP链上,接枝率较高。

2.2.4 超声波溶胀时间对接枝率的影响

在上述最佳条件下,改变超声波溶胀时间,考察其对接枝率的影响,其结果图4(PP(J-340)/St=1/1,60℃超声波溶胀,1.0%BPO,90℃反应4h),由图4可以看出超声波溶胀时间过长,接枝率反而降低,为了合理解释这一现象,我

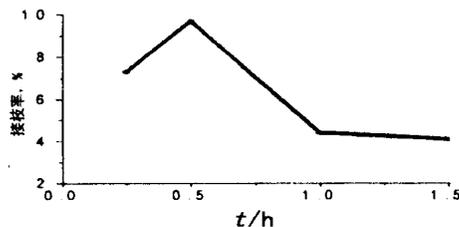


图4 超声波溶胀时间对接枝率的影响

们作了进一步的分析。将一定量的苯乙烯单体放入超声波里,升温至60℃。不同时间从烧瓶吸取少许St溶液,滴入甲醇溶液中,发现半小时后有白色絮状物产生,说明已有PS生成,如果苯乙烯单体中加入0.5%的抗氧化剂1010,60℃下超声波溶胀0.5h未发现PS产生,1h后,有明显的白色絮

状物, 即有大量的 PS 产生。从上面可以看出, 超声波溶胀时间太长, 会导致苯乙烯自聚, 降低接枝率, 所以我们确定最佳溶胀时间为 0.5 h。

2.2.5 不同反应温度对接枝率的影响

变化反应温度, 考察温度对接枝率的影响, 结果如表 3。由表可知, 随反应温度的升高, 有利于接枝率的提高, 但由于反应温度为 95 °C 时水相沸腾剧烈, 水汽挥发严重, 故取与 95 °C 时接枝率相差不大的 90 °C 作为反应温度。

表 3 接枝率随反应温度变化数据表

$t/^\circ\text{C}$	85	90	95
接枝率, %	9.5	10.4	10.9

说明: PP/St=1/1, 60 °C 超声波溶胀 0.5 h, BPO 1.0%, 反应 6 h。

2.2.6 反应时间对接枝率的影响

固定其他条件, 改变反应时间, 考察反应时间对接枝率的影响, 其结果如表 4。由表可知, 随反应时间的增加, 接枝率上升。当反应时间达 6 h 后, 接枝率基本保持不变, 所以选择 6 h 为最佳反应时间。

表 4 接枝反应时间对接枝率的影响

时间/h	2	4	6	8
接枝率, %	5.6	9.5	10.4	10.8

说明: PP (J340) / St=1/1, 60 °C 超声波溶胀 0.5 h, 1.0% BPO, 90 °C 反应 6 h。

2.2.7 引发剂 (BPO) 用量对接枝率的影响

引发剂分解诱发 PP 产生大分子自由基, 其用量对接枝率影响较大, 由表 5 可知, 随 BPO 用量增多, 接枝率则先上升, 达一定值后, BPO 用量增加, 接枝率反而下降。这是由于在较高的引发剂

浓度下, 初始自由基增多, 使 PP 大分子自由基和初始自由基间的链终止反应加快, 另外初始自由基数量增多, 也促进了 St 自聚反应, 而且引发剂浓度增大对 PP 降解也有一定的影响, 所以接枝率会下降。我们选用 BPO 含量为 1.0% 为最佳引发剂浓度。

表 5 引发剂用量对接枝率的影响

BPO 用量, %	0.5	1.0	1.5
接枝率, %	6.3	10.4	8.7

说明: PP/St=1/1, 60 °C 超声波溶胀 0.5 h, 90 °C 反应 6 h。

3 结 论

PP 超声波溶胀悬浮接枝 PS 的最佳条件: 选用共聚 PP (J-340) 与 St 单体按质量比 1:1 混合, 将其在 60 °C 超声波中溶胀 0.5 h, 再加入苯乙烯质量的 1% 的 BPO, 与 PP+St 等质量的水及少量分散剂, 在 90 °C 下反应 6 h。

参考文献:

- [1] Sakazume Suehiro, Oriksa Yuichi. Thermoplastic Polymer Blends with Good Impact Resistance and Adhesion [P]. EP 435247, 1991-06-03.
- [2] 李乔钊, 李春成, 潘恩黎, 等. 聚丙烯悬浮接枝聚苯乙烯的研究 [J]. 合成树脂及塑料, 1996, 13 (1): 7-10.
- [3] 杜慷慨. 聚苯乙烯与聚丙烯固相接枝研究 [J]. 塑料工业, 1999, 27 (4): 4-6.
- [4] 徐建平, 刘春林, 龚方红, 等. LLDPE 反应挤出接枝苯乙烯的研究 [J]. 合成树脂及塑料, 2000, 17 (2): 10-13.

Suspension Grafting of Styrene onto Polypropylene by Swelling of Ultrasonic Wave

XU Jian-ping¹, DENG Jian¹, ZHANG Xue-qing², MA Jun²

(1. Department of Polymer Material, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The suspension grafting of styrene (St) on to polypropylene (PP) by swelling of ultrasonic wave has been studied. The effects of types of polypropylene (PP), swelling time, reaction time, reaction temperature and concentration of BPO on the grafting ratio have been examined. The better experimental conditions include PP/St=1/1, BPO 1.0%, 60 °C swelling in ultrasonic wave for 0.5 hour and reacting for 6 hours at 90 °C.

Key words: polypropylene; styrene; ultrasonic wave; suspension grafting