

文章编号: 1005—8893 (2003) 02—0009—03

甲基丙烯酸缩水甘油酯熔融接枝聚丙烯研究^{*}

高国生¹, 刘春林², 李 毅²

(1. 江苏工业学院 科技处, 江苏 常州 213016; 2. 江苏工业学院)

摘要: 利用双螺杆挤出机研究甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 接枝改性聚丙烯, 探讨了停留时间、单体组成、引发剂用量等因素对接枝反应的影响。结果表明, 通过工艺条件的控制在双螺杆挤出上可制备出接枝率高、流动性、色泽度良好的接枝产物。

关键词: 聚丙烯; 甲基丙烯酸缩水甘油酯; 熔融接枝

中图分类号: TQ 325.1⁺4

文献标识码: A

近年来聚丙烯接枝改性技术的研究异常活跃。对聚丙烯进行化学改性, 在保留其原有特性的同时可以引入所需要的极性基团; 接枝在聚丙烯大分子链上的极性基团使得聚丙烯具有极性和反应性。许多功能性单体均能接枝到聚丙烯上, 如马来酸酐、丙烯酸、GMA 等。其中 GMA 具有高沸点、低毒性的优点, 作为接枝单体引入到聚丙烯分子链上, 可以改善聚丙烯与具有胺基、羧基和羟基等为端基的树脂的相容性, 还可以改善聚丙烯喷涂膜的粘结强度与粘附力。在聚丙烯的化学改性方法中, 熔融接枝具有操作简便、容易实现工业化生产而成为目前采用的主要方法^[1~8]。本文使用双螺杆挤出机对 GMA 与聚丙烯熔融接枝的工艺过程进行了研究, 探讨了工艺因素对熔融接枝的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯 (PP), 南京金陵石化公司; GMA, 苏州安利化工厂; 苯乙烯 (St), 工业品, 市售; 过氧化二异丙苯 (DCP), 工业品, 江苏太仓助剂厂; 抗氧剂 (1010), 工业品, 山东临沂日化二厂。

1.2 主要设备

TE—34 双螺杆挤出机; GH—10 高速混合机;

XLR—400 熔体流动速率测定仪; DSC—7 示差扫描量热仪; IR—460 傅立叶红外光谱仪; XQCB—350×350 平板硫化机。

1.3 试验方法

1.3.1 熔融接枝

以聚丙烯、GMA、St、DCP、1010 等为原料, 按一定比例准确称量加入高速混合机中, 使物料混合均匀。然后将混合物料加入双螺杆挤出机中进行熔融接枝。接枝物切粒备用。

1.3.2 接枝物的纯化

取 1 g 接枝物用 50 mL 二甲苯回流溶解, 冷却后加入适量丙酮沉淀, 沉淀物包于滤纸内在索氏抽提器中用丙酮抽提 8 h 除去未反应单体。抽提物于 80 °C 真空干燥 5 h。

1.3.3 接枝物的红外表征

取纯化的接枝物在 190 °C 的平板硫化机上压制成厚度为 100 μm 左右的透明膜。用红外光谱测定 GMA 的特征吸收峰和 PP 大分子的特征吸收峰, 并计算吸光比 R :

$$R = \log (x_1 / x_2) / \log (y_1 / y_2)$$

其中: x_1 , x_2 分别是 GMA 在 1730 cm^{-1} 处吸收峰基部和顶部的透光率; y_1 , y_2 分别是 PP 在 900 cm^{-1} 处吸收峰基部的透光率; 吸光比 R 可以

^{*} 收稿日期: 2003—02—20

作者简介: 高国生 (1964—), 男, 江苏常州人, 研究生毕业, 主要从事高分子材料研究

表征单体 GMA 接枝率的相对大小。

1.3.4 接枝物结晶参数的测定

在示差扫描量热仪上测定接枝物的结晶熔融曲线样品的结晶度按下式计算:

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^0 \times 100\%$$

其中: ΔH_f 是样品的熔融热焓 (Cal/g); ΔH_f^0 是 100% 结晶的 PP 的熔融热焓 (Cal/g)。

1.3.5 熔体流动速率 (MFR) 的测定

按 GB3682—83 条件为 230 °C, 2 160 g。

2 结果与讨论

2.1 PP 与 GMA 接枝物的结构表征

为了确认接枝物的存在, 采用傅立叶变换红外光谱对接枝物的结构进行表征。纯化的接枝物与纯 PP 的红外光谱如图 1 所示。

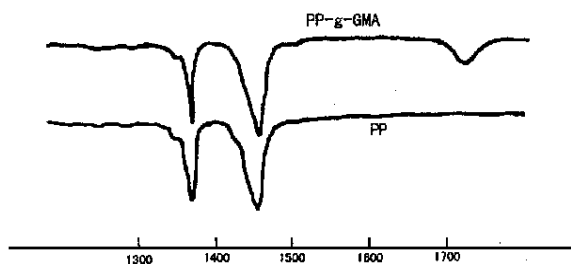


图 1 PP 和 PP-g-GMA 的红外光谱图

从图 1 可以看出, 接枝物的红外光谱上于 1 730 cm^{-1} 出现了吸收峰, 这是酯基的伸缩振动谱带, 而纯 PP 的谱图上并无此峰。由此可以证明接枝反应已发生。

2.2 引发剂用量对熔融接枝的影响

过氧化二异丙苯 (DCP) 作为聚烯烃熔融接枝的引发剂, 其半衰期较长, 与聚丙烯熔融接枝的反应条件有较好的匹配性, 反应产物可以得到较高的接枝率^[2,6]。从图 2 中可以看到, 吸光比 R 随着 DCP 浓度的增加而增加, 当 DCP 用量大于 0.09% 以后吸光比 R 变化不大。由于吸光比 R 与接枝率成正比例关系, 因此可以说明接枝率随 DCP 用量的增加而增加, 图 3 表明接枝产物的熔体流动速率随 DCP 浓度的增大而增大, 由于 DCP 分解的自由基攻击 PP 大分子并产生大分子自由基, 增大 DCP 浓度, DCP 分解所产生的自由基浓度增加, DCP 自由基进攻 PP 的叔氢原子形成 PP 叔碳自由基的浓度增高, 因而 PP 降解的可能性增加。

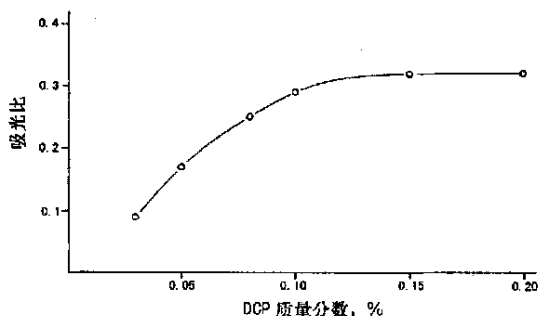


图 2 引发剂 DCP 用量与吸光比 R 的关系

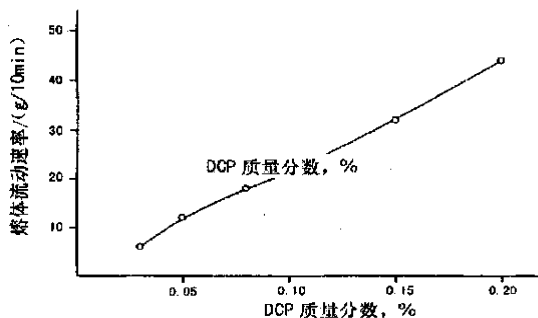


图 3 引发剂 DCP 用量与熔体流动速率的关系

2.3 单体组成比及用量对熔融接枝的影响

图 4 给出了单体组成比及其用量对接枝产物吸光比 R 的影响, 对于纯单体接枝体系, 随 GMA 单体用量的增加接枝物的吸光比呈非线性上升趋势, 可以说明产物的接枝率随着单体 GMA 浓度的增加而增加。因为 GMA 单体浓度的升高, 增加了大分子自由基与 GMA 反应的机会, 从而有利于接枝反应的进行。采用苯乙烯、GMA 双单体熔融接枝体系, 可以看出接枝物的吸光比先是增加较快, 在单体浓度达到 PP 用量的 7.5% (质量百分数) 时, 吸光比 R 的增加幅度变小, 且双单体体系的接枝率显著优于纯单体体系。由图 5 可见, 随着苯乙烯单体用量的增加, 接枝产物的熔体流动速率显著降低。在双单体接枝体系当中, 苯乙烯优先接枝到

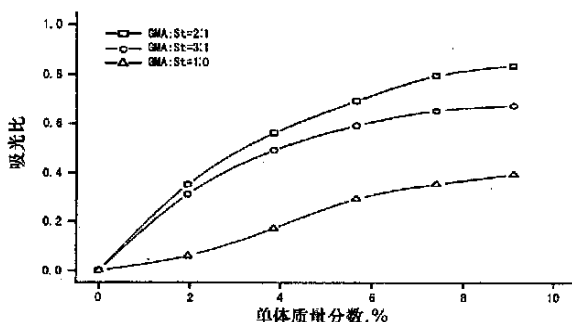


图 4 单体组成比及其用量与吸光比的关系

PP 上, 形成稳定的苯乙基大分子自由基, 之后再与 GMA 反应, 其反应速率远大于 GMA 与 PP 大分子自由基的反应速率。大部分的 PP 大分子自由基为接枝反应所消耗, 因此也就降低了 PP 大分子链的断裂, 抑制了 PP 的降解, 提高了接枝率^[9]。

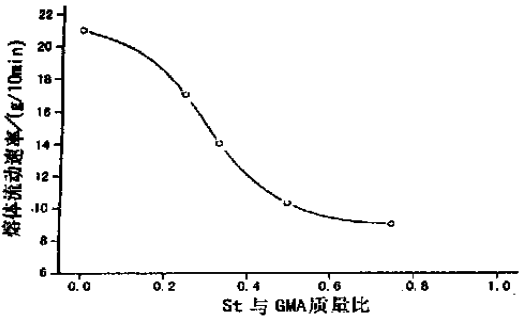


图 5 单体组成比对接枝产物熔体流动速率的影响

2. 4 螺杆转速与喂料速度对接枝产物影响

由表 1 可见, 物料在挤出机料筒中停留时间较长会加剧 PP 的热氧降解和单体 GMA 的分解, 使得接枝产物表现为 MFR 增大、外观变黄、接枝率增幅不大、产量减少; 若停留时间太短, 则产物的接枝率下降幅度较大, 影响接枝效率。由螺杆转速与喂料速度协同调节, 可以获得最佳的停留时间。

表 1 螺杆转速与喂料速度对接枝产物的影响

螺杆转速 /(r/min)	喂料转速 /(r/min)	吸光比	MFR /(g/10 min)	接枝物 外观	产量 /(kg/h)
90	30	0.72	15	深黄色	6.3
180	60	0.69	13	微黄色	9.8
240	90	0.50	10	微黄色	12.2

3 结 论

①通过工艺条件的控制在双螺杆挤出机上实现

GMA、St 双组分接枝 PP 是可行的。②采用双组分熔融接枝, 能够有效地控制熔融接枝过程中 PP 的严重降解反应, 大幅度提高了接枝产物的接枝率。③随 DCP 用量增加可以提高接枝物的接枝率, 但超过 0.12% 后接枝率变化不大, 而产物的熔体流动速率急剧增加, 聚丙烯降解严重。

参考文献:

[1] Sun Y J, Hu G H, Lambla M. Free Radical Grafting of Glycidyl Methacrylate onto Polypropylene in a Co-Rotating Twin Screw Extruder [J]. J Appl polym Sci. 1995, 57: 1 043-1 054.

[2] 潘泳康, 阮吉敏, 周达飞. GMA 熔融接枝聚丙烯的研究 [J]. 华东理工大学学报. 1997, 23 (2): 204-209.

[3] 谢续明, 陈年欢. 高极性聚丙烯的制备及应用 [J]. 合成树脂与塑料, 1999, 16 (5): 35-37.

[4] 李敬泽, 王均, 吴永刚. 高极性 PP 熔融接枝物的制备及应用 [J]. 现代塑料加工应用, 1999, 11 (6): 6-9.

[5] 刘念才, 黄华, 周持兴. 甲基丙烯酸缩水甘油酯熔融接枝粉末聚丙烯的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13 (1): 27-32.

[6] 俞强, 李锦春, 夏汉中. 聚丙烯反应性挤出接枝马来酸酐的研究 [J]. 江苏石油化工学院学报, 1997, 9 (1): 20-25.

[7] Huang H, Liu N C. Nondegradative Melt Functionalization of Polypropylene with Glycidyl Methacrylate [J]. J Appl polym Sci, 1998, 67: 1 957-1 963.

[8] 吕晖辉, 黄华, 刘念才. 聚丙烯自由基接枝改性进展 [J]. 中国塑料, 1999, 13 (8): 10-15.

[9] 李颖, 谢续明, 陈年欢. 聚丙烯多单体熔融接枝及其共混物研究 [J]. 高分子通报, 2000, 2: 73-77.

Study on the Melt Grafting Synthesis of Polypropylene-g-Glycidyl Methacrylate

GAO Guo-sheng¹, LIU Chun-lin², LI Yi²

(1. Office of Science and Technology, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The melt grafting of glycidyl methacrylate (GMA) onto polypropylene in a co-rotating twin screw extruder was studied. The influences of different factors such as reaction time, concentration of monomer and initiator on grafting reaction were explored. Grafting yields of GMA with high grafting degree and good flowing and gloss properties were obtained through the control of experimental conditions. GMA was high boiling and low toxic as monomer grafting on polypropylene molecular, it could improve polypropylene compatibility with polyimide polyester and so on, it could improve polypropylene coating adhere property.

Key words: polypropylene; glycidyl methacrylate; melt grafting