

多单体熔融接枝无规聚丙烯的合成与表征

朱岩, 郭勇敏, 任莹, 陈璐璐, M. Kalele

(武汉理工大学化学工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:对多单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)和苯乙烯(St)熔融接枝无规聚丙烯(APP)进行了研究. 实验表明: St 的加入不仅可以显著提高 MMA 的接枝率和接枝物的热稳定性而且可减少 APP 的降解. 通过对不同时间段的熔融接枝 APP 产物进行分析, 推断其反应机理为: St 首先接枝到 APP 上, 形成稳定的苯乙烯大分子自由基, 然后再与 MMA 发生嵌段反应.

关键词:无规聚丙烯; 甲基丙烯酸甲酯; 苯乙烯; 熔融接枝

中图分类号: TQ430.6⁺ 61

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.01.014

0 引言

聚丙烯是一种普遍使用的热塑性树脂, 根据聚丙烯甲基侧链空间位置排列的不同, 有等规聚丙烯、间规聚丙烯和无规聚丙烯(APP)之分, 其中用作热熔胶基料的主要是 APP. APP 的甲基侧链呈不规则排列, 是一种白色略带粘性的非结晶型蜡状物, 目前主要用作热熔胶黏剂、一些涂料的有效组分及制造建筑材料用的复合材料等^[1-2]. 由于它是非极性物质, 分子量小, 结构不规整, 内聚力低, 故机械性能和耐热性较差, 从而限制了它的应用.

相关文献资料报道了在聚丙烯分子链上引入适当极性支链, 利用支链的极性和反应性来改善其性能上的不足^[3-5], 效果显著, 但对 APP 的研究很少. 这种加入共单体的熔融接枝体系实际上是多种单体共同接枝的体系, 怎样选择合适的共单体、体系中究竟发生了什么样的反应, 目前国内外对多单体接枝的反应机理研究日趋活跃^[6-8]; 但由于体系中反应复杂, 给机理的研究造成了困难, 至少还少有能够令人信服的解释. 所以本文根据 APP 的结构特征, 以极性单体 MMA 对 APP 进行熔融接枝改性, 以提高 APP 的极性, 并研究添加另一单体 St 后的性能. 通过选取不同时间段的熔融接枝 APP 产物, 对其进行红外光谱(FTIR)、热失重(TG)、碳谱核磁共振(NMR)分析, 来探讨双单体 MMA 和 St 熔融接枝 APP 的反应机理.

1 实验部分

1.1 实验原料

APP5 型, 天津悦海有限公司生产; MMA, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所生产; St, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 过氧化二异丙苯 DCP, 化学纯, 广州嵩源新材料有限公司生产.

1.2 样品制备

1.2.1 接枝物 APP-g-MMA 的制备 将一定量的 APP5 型、MMA、DCP 加入到配有控温控时电力搅拌器和冷凝回流装置的三口烧瓶中, 在温度 130 °C 下均匀搅拌进行熔融接枝. 反应一段时间以后出料, 常温冷却.

将上述接枝样品置于适量二甲苯中, 加热搅拌使之完全溶解, 继续反应 3 h 左右. 反应结束后, 将所得溶液用丙酮沉淀, 然后用布氏漏斗抽滤, 将所得沉淀物在 80 °C 下真空干燥 8 h, 以除去样品中未反应的单体及其均聚物和共聚物, 得到纯化的接枝物 APP-g-MMA.

1.2.2 接枝物 APP-g-St-MMA 的制备 在上述相同配比的 APP、MMA、DCP 中加入一定量的 St, 用相同的方法、条件进行熔融接枝, 分别反应 20, 40, 60 min 以后出料、提纯, 得到不同时间段的纯化接枝物 APP-g-St-MMA.

1.3 样品的表征

1.3.1 红外光谱测试 用 Nexus 型傅立叶红外光谱仪(美国热电尼高力公司)对提纯后的样品进

行 FTIR 分析.

1.3.2 热失重测试 用 STA 449C 型综合热分析仪(德国耐驰仪器制造有限公司)对提纯后的样品进行热分析,温度为从常温到 600 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,空气流速为 50 mL/min.

1.3.3 核磁共振测试 用核磁共振波谱仪对接枝产物 APP-g-St-MMA 进行固体碳谱 NMR 测试.

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 是 APP、APP-g-MMA、APP-g-St-MMA 三种样品的红外光谱图.对比 APP(样品 A)的红外光谱,样品 B 在 1 733 cm^{-1} 处出现了羰基的特征吸收峰,说明 MMA 已经接枝到 APP 上;样品 C 不仅在 1 727 cm^{-1} 处出现了羰基的特征吸收峰,在 702 cm^{-1} 处还出现了苯基的特征吸收峰,说明 MMA 和 St 都已接枝到 APP 上.

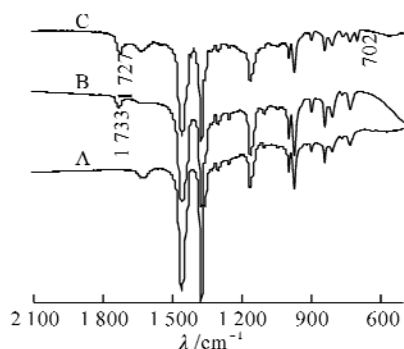


图 1 APP、APP-g-MMA、APP-g-St-MMA 的红外光谱
Fig.1 FTIR curves of APP, APP-g-MMA, APP-g-St-MMA
注:A 为 APP; B 为 APP-g-MMA; C 为 APP-g-St-MMA.

从样品 B 和样品 C 的 MMA (1 727 cm^{-1} 和 1 733 cm^{-1}) 的峰面积之比,可知样品 C 的 MMA 接枝率比样品 B 的接枝率高.

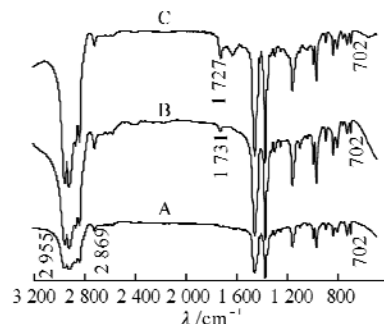


图 2 20、40、60 min APP-g-St-MMA 的红外光谱图

Fig.2 FTIR curves of APP-g-St-MMA about 20, 40, 60 min
注:A、B、C 分别为 20、40、60 min 的 APP-g-St-MMA 的红外光谱图.

图 2 为熔融接枝反应分别为 20、40、60 min 得到的 APP-g-St-MMA 的红外光谱图.从图 2 可

知:在 2 800~3 000 cm^{-1} 为甲基的对称和不对称伸缩振动;在熔融接枝 20 min 后的样品 A 的光谱图中,甲基的对称和不对称伸缩振动比较弱,且只出现了苯基特征峰,说明 St 已经接枝到 APP 上;在熔融接枝 40 min 后的样品 B 的光谱图中,甲基的对称和不对称伸缩振动增强,不但出现了苯基特征峰,在 1 731 cm^{-1} 处还出现了羰基的特征峰,说明 St 和 MMA 都已经接枝到 APP 上;而在熔融接枝 60 min 后的样品 C 光谱图中,不但有苯基和羰基的特征峰,并且羰基的吸收峰强度和甲基的对称和不对称伸缩振动都有增强,说明此时 MMA 的接枝率比样品 B 的高.

从上述分析中可以推测:在双单体熔融接枝 APP 的过程中,由于 St 的空间位阻比 MMA 的小,导致 St 对 APP 大分子自由基的反应活性比 MMA 高,所以 St 先接枝到 APP 上,且由于苯环的共轭效应,使得形成的苯乙烯基大分子自由基更加稳定;之后再与 MMA 反应,因此可以提高 MMA 的接枝率,有效控制了 APP 主链的降解.

2.2 热分析

APP5 型、APP-g-MMA 和 APP-g-St-MMA 的 TG 和 DTG 如图 3、图 4 所示.从图 3 和图 4 中可知,从室温开始加热的升温过程中,APP5 型开始失重的温度为 196 $^{\circ}\text{C}$,APP-g-MMA 是在 234 $^{\circ}\text{C}$ 开始失重,而 APP-g-St-MMA 在 238 $^{\circ}\text{C}$ 才开始失重,在整个加热过程中,APP-g-MMA 和 APP-g-St-MMA 的失重速率比 APP 的要快一些,APP5 型达到最大失重速率时的温度为 379.9 $^{\circ}\text{C}$,APP-g-MMA 为 370 $^{\circ}\text{C}$,APP-g-St-MMA 为 345.9 $^{\circ}\text{C}$,但是三者达到最大失重率时的温度相差不大,都在 400 $^{\circ}\text{C}$ 左右,以上分析表明:

a. 由于极性单体 MMA 中含有酯键,提高了 APP5 型的热稳定性,而在加入了第二单体 St 后,接枝物 APP-g-St-MMA 的热稳定性要比 APP-g-MMA 的高,这是由于 St 的苯环的共轭效应,提高了接枝物的热稳定性,热稳定性大小依次为 APP-g-St-MMA > APP-g-MMA > APP5 型;

b. 由于在相同质量下,APP、APP-g-MMA 和 APP-g-St-MMA 的组成成分不同,且 APP-g-MMA 和 APP-g-St-MMA 的规整度要比 APP 的差一些,尽管 APP-g-MMA 和 APP-g-St-MMA 开始失重的温度比 APP 型高得多,但其失重速率比 APP 型的要快一些,但是我们所制备的改性 APP 是作为热熔胶使用的,其使用的温度范围为 120~200 $^{\circ}\text{C}$,因此可以认为 APP-g-MMA 和 APP-g-St-MMA 达到了改性目的,提高了 APP 在

使用过程中的对热稳定性。

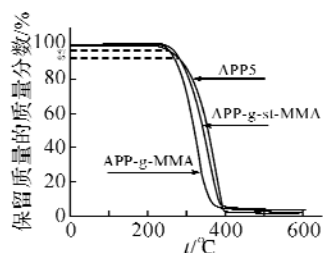


图 3 APP、APP-g-St-MMA、APP-g-MMA 热重曲线

Fig. 3 TG curves of APP, APP-g-St-MMA, APP-g-MMA

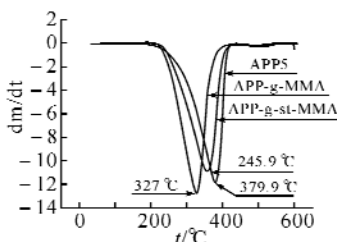


图 4 APP、APP-g-St-MMA、APP-g-MMA 微商热重曲线

Fig. 4 DTG curves of APP, APP-g-St-MMA, APP-g-MMA

2.3 核磁共振碳谱分析

图 5 是 APP g St MMA 的核磁共振碳谱图。部分特征峰归属如表 1 所示。

表 1 APP-g-St-MMA 内含特征峰

Table 1 Spectral peaks of APP-g-St-MMA

代号	特征峰	化学位移
1	-CH ₃	δ29.36~δ33.45
2	CH ₂ R	δ37.02~δ46.93
3	-CHR ₂	δ37.02~δ46.93
4	季碳	δ51.23~δ61.74
5	苯环碳	δ125.61, δ127.76, δ129.84, δ143.65
6	羰基碳	δ176.59

从表 1 得出接枝物的分子链上含有的基团有 -CH₃、-CH₂R、-CHR₂、季碳、苯环和羰基, MMA 和 St 已经接枝到 APP 主链上。

2.4 接枝机理探讨

在 APP 的自由基接枝过程中,其最主要的副反应为降解反应。根据以上分析,可以推测,首先是过氧化物 DCP 产生的自由基使 APP 上的次甲基氢脱去,形成 APP 的大分子自由基,该自由基可能发生接枝或 β-断链反应而降解;由于 St 对 APP 大分子自由基的反应活性比 MMA 高,所以 St 优先接枝到 APP 主链上,同时由于苯环的共轭效应,St 接枝到 APP 主链上后,使得大分子自由基更加稳定,谢续明^[6]等提出,对于这类自由基共聚反应,反应单体的竞聚率是决定因素。Q 值越接近,则说明这两种单体易发生反应。在本研究体系中,接枝单体 MMA 的 Q 值(0.78)和 St 的 Q 值(1.00)比较接近,因此,当在体系中加入 St,在形成苯乙烯大分子自由基后,MMA 单体能容易的与 St 发生数段反应,因此有效控制了 APP 主链的降解。

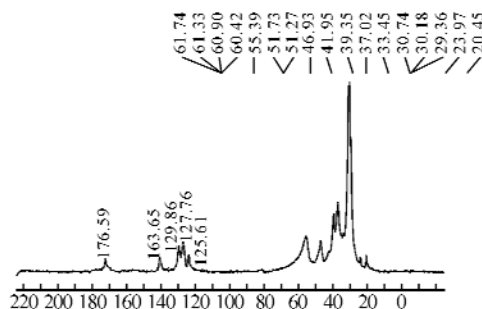


图 5 APP-g-St-MMA 的¹³C-NMR 谱

Fig. 5 ¹³C-NMR of APP-g-St-MMA

综上,反应机理可用图 6 表示,其中 A 为生成双单体接枝物的反应过程,B 为 APP 的副反应降解过程。

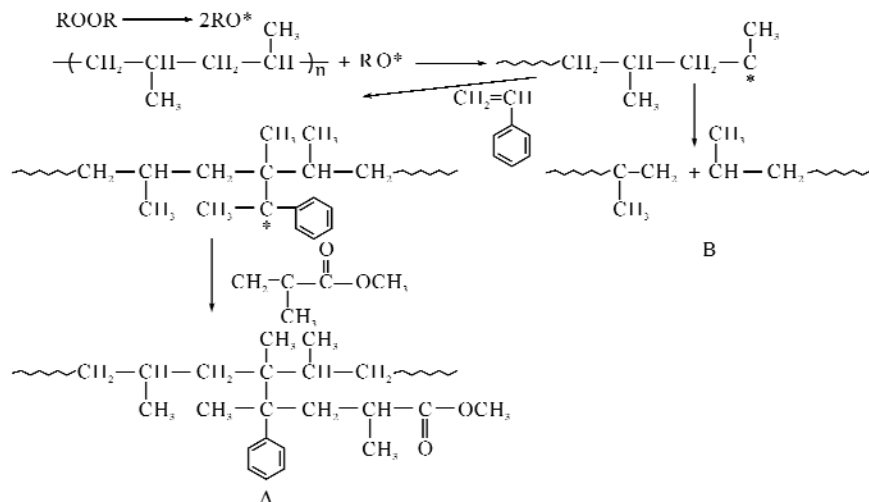


图 6 多单体熔融接枝 APP 反应历程

Fig. 6 Reactions of Multi-Monomer Melt Grafting of APP

3 结 语

a. St 的加入不仅可以显著提高 MMA 的接枝率和接枝物的热稳定性,而且可减少 APP 的降解;

b. 通过反应机理分析得出: St 首先接枝到 APP 上,形成稳定的大分子自由基,然后再与 MMA 发生嵌段反应。

参考文献:

- [1] 石军,李建颖. 热熔胶黏剂实用手册[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [2] 赵敏,高俊刚,邓奎林,等. 改性聚丙烯新材料[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [3] 蒋志强,杨其,赵亮,等. 双单体接枝聚丙烯的制备及

性能研究[J]. 塑料工业,2007,35(7):12-15.

- [4] Mai Kan Cheng, Li Zheng Jun, Zeng Han Min. Physical properties of PP-g-AA prepared by melt extrusion and its effects on mechanical properties of PP[J]. Applied Polymer Science,2001,80:2609-2616.
- [5] 侯连龙. 多单体接枝聚丙烯的制备、表征及增容 PP/PVC 共混体系的研究[D]. 河北:河北大学理学院,硕士学位论文,2003.
- [6] 谢续明,陈年欢,李松. 聚丙烯熔融接枝中共单体的作用机理[J]. 高分子学报,1999,3:351-354.
- [7] 李颖,谢续明. 马来酸酐-苯乙烯多组份单体熔融接枝聚丙烯的机理研究[J]. 高等学校化学学报,2000,21(4):637-642.
- [8] Li Y, Xie X M, Guo B H. Study on styrene assisted melt free-radical grafting of Maleic anhydride onto polypropylene[J]. Polymer,2001,42(8): 3419-3425.

Study on mechanism of multi monomer melt grafting onto atactic polypropylene

ZHU Yan, GUO Yong-min, REN Ying, CHEN Lu-lu, M. Kalele

(School of Chemical Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The multi monomer of methyl methacrylate (MMA)/styrene (St) melt grafting onto atactic polypropylene (APP) was studied. The result showed that the addition of St to the melt-grafting system as a comonomer not only could greatly improve the degree of MMA graft onto APP and enhance the thermally stable of the melt grafting production, but also could reduce the degradation of APP. Through the analysis of the melt-grafting production which is obtained in different time, we can conclude the mechanism is: the St graft onto APP first, and form the stable styryl macroradicals, then MMA block onto the styryl macroradicals.

Key words: atactic polypropylene; methyl methacrylate; styrene; melt grafting

本文编辑:张 瑞