

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.09.007

PP-g-GMA 的制备及其改性 PP/PA6 合金性能

孙晓东,苑会林,李洪飞

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要:采用双螺杆熔融接枝的方法,在引发剂过氧化二异丙苯(DCP)作用下,将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和共单体苯乙烯(St)接枝到聚丙烯(PP)上。通过傅立叶变换红外光谱仪确定了接枝物的生成,采用酸碱滴定法测定了接枝率。探讨了GMA, St, DCP不同用量对PP接枝物的接枝率和熔体流动速率的影响,并将接枝产物PP-g-(St-co-GMA)加入PP/尼龙6(PA6)的合金中,通过注塑成型样条,测定其力学性能,并观察微观结构。结果表明,St的加入能够提高接枝率,抑制副反应的发生。在PP/PA6合金中加入接枝物PP-g-(St-co-GMA),其拉伸强度可提高46.45%,弯曲强度可提高32.47%,但对冲击强度影响不大。

关键词:甲基丙烯酸缩水甘油酯;熔融接枝;接枝率;聚丙烯/尼龙6合金

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)09-0033-05

Preparation of PP-g-GMA and Its Modification with PP/PA6 Alloy

Sun Xiaodong, Yuan Huilin, Li Hongfei

(School of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : Glycidyl methacrylate (GMA) and styrene (St), with initiator (DCP) were grafting on polypropylene (PP) by means of melt grafting. The generation of grafted products was analyzed by using Fourier transform infrared spectroscopy and the grafting ratio was determined via acid-base titration. The effects of different dosages of GMA, St and DCP on the grafting rate and melt flow rate of PP were studied. The grafted product PP-g-(St-co-GMA) was added to PP/polyamide(PA6) alloys by injection molding, mechanical properties was measured and the microstructure was observed. The results show that the addition of styrene make grafting rate can be increased and side reactions can be suppressed. The tensile strength of PP/PA6 alloy with PP-g-(St-co-GMA) is increased by 46.45%, and its flexural strength is improved by 32.47%. But the impact strength of PP/PA6 alloy don't change.

Keywords : glycidyl methacrylate ; melt grafting ; grafting ratio ; polypropylene / polyamide alloy

聚丙烯(PP)属于非极性聚合物,而尼龙6(PA6)属于极性聚合物。两者极性差别很大,直接共混而成合金,性能较差^[1]。要想制备性能优良的塑料合金,必须要改善两者的相容性。为了解决合金的相容性问题,主要就是向合金中加入相容剂或对PP进行接枝改性^[2]。接枝改性主要的方法有:溶液接枝、熔融接枝、固相接枝和辐射接枝等方法,其中熔融接枝由于操作便捷、可连续化生产,故作为接枝改性的首选。目前国内外应用熔融接枝将PP改性后,用于PP/PA6的合金中^[3]。

陈晓丽^[4]利用反应挤出机,将马来酸酐(MAH)成功接枝到PP上,研究了接枝物对合金力学性能的影响。结果表明,加入接枝物后,共混物两相界面模糊,分散相粒径小,两相互容性得到明显提高,说明MAH接枝PP(PP-g-MAH)是PP/PA6共混物的有效增容剂。段良福等^[5]将自制的PP-g-MAH和甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝PP(PP-g-GMA)作为PP/PA6共混体系的相容剂,研究加入接枝物后塑

料合金的各种力学性能及形态结构。结果表明,用PP-g-MAH和PP-g-GMA两种接枝物复合作为相容剂加入到共混物中比单独使用一种的效果好;H. Cartier等^[6]研究了在引发剂的作用下使用GMA、苯乙烯(St)接枝到PP体系中,结果表明,St的加入,可以提高接枝率,并且能够抑制副反应的发生。笔者采用GMA和St,通过双螺杆熔融接枝PP,测定了接枝物的接枝率和熔体流动速率(MFR),分别讨论了接枝单体,共单体和引发剂对其性能的影响。并将接枝产物PP-g-(St-co-GMA)用于PP/PA6合金中,讨论接枝物用量对合金力学性能的影响,并观察了合金断面的形貌。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: T30S, 辽宁华锦通达化工股份有限公司;

联系人: 苑会林, 教授, 博导, 主要从事塑料加工改性研究

收稿日期: 2016-06-28

PA6: 中国石油化工股份有限公司石家庄炼化分公司;

GMA: 工业纯,北京东华力拓科技发展有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 分析纯,天津市光复精细化工研究所;

二甲苯、St、氢氧化钾、无水乙醇、盐酸、异丙醇: 分析纯,市售。

1.2 主要设备及仪器

啮合同向双螺杆挤出机: KS-20型,江苏昆山科信橡塑机械有限公司;

塑料注射成型机: JPH120型,广东鸿利光电股份有限公司;

MFR仪: XNR-400B型,承德市金建检测仪器有限公司;

电子拉力试验机: TLX-1型,承德市金建检测仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Tensor-27型,美国Bruke公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-4700型, HITACHI公司。

1.3 样品制备

接枝物制备: 将PP, GMA, St, DCP和其它助剂按一定比例充分混合均匀后在双螺杆挤出机中进行熔融接枝反应,挤出机各区温度: 160, 170, 180, 190, 190℃, 螺杆转速: 25 r/min。经拉条、冷却、切粒制得接枝产物PP-g-(St-co-GMA)或PP-g-GMA(无St),其中一部分接枝物进行纯化,测定红外光谱和接枝率。

接枝物纯化^[7-8]: 接枝物在80℃下真空干燥10 h,产物表层的部分未反应的GMA单体因升华被去除。将经干燥处理过的2~3 g接枝物样品放入烧瓶中,加入100 mL二甲苯加热回流2 h,使用布氏漏斗趁热抽滤,滤液迅速倒入丙酮溶液中沉析、静置、过滤,得到的过滤物用丙酮洗涤数次,然后于50℃真空干燥24 h至恒重待用。

PP/PA6合金的制备: 将PP接枝物PP-g-(St-co-GMA), PP和PA6按照一定比例混合,经双螺杆挤出机挤出造粒,干燥后,经塑料注射机注塑成样条。注射温度: 220, 230, 240, 250℃。

整个工艺流程图见图1。

1.4 性能测试

FTIR分析: 将PP接枝物热熔压片,厚度不超

过0.1 mm,用FTIR测定,扫描次数为128,分辨率为8 cm⁻¹。

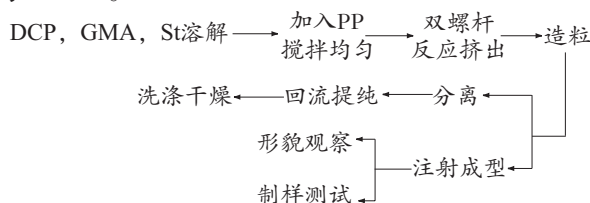


图1 PP/PA6合金制备工艺流程图

接枝率的测定^[9-10]: 准确称取纯化后的样品1.5 g,放入锥形瓶中,加入250 mL二甲苯,加热回流至接枝物完全溶解后,然后加入50 mL KOH/乙醇溶液,加热回流4 h,用已知浓度的HCl/异丙醇标准溶液进行化学滴定。产物接枝率(G)按以下公式计算:

$$G = (V_1 - V_2) \cdot N \times 142.16 \times 10^{-3} / W \quad (1)$$

其中: V_1 为空白实验所消耗的HCl的体积, mL; V_2 为接枝样品所消耗的HCl的体积, mL; N 为HCl/异丙醇溶液的物质的量浓度, mol/L; W 为接枝物的质量, g。

MFR测定: 按GB/T 3682-2000进行,温度230℃,载荷2.16 kg。

力学性能测定: 拉伸性能按GB/T 1040-1992进行,拉伸速度: 50 mm/min; 弯曲性能按GB/T 9341-2008进行,试验速度5 mm/min; 简支梁缺口冲击强度按GB/T 1043-1993进行。

SEM测试: 常温下冲击断口经喷金镀膜后,用SEM观察拍照。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

判断接枝单体是否接枝到聚合物上最简单方法就是利用FTIR分析。图2是PP-g-(St-co-GMA), PP-g-GMA和纯PP的FTIR谱图。

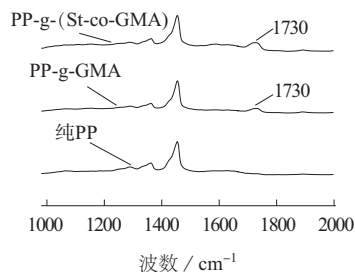


图2 样品的FTIR谱图

从图2可以看出,在1730 cm⁻¹附近出现了明显的环氧基对称伸缩振动吸收峰,由于接枝物已经纯化,说明GMA成功接枝到PP单体上^[11]。并且

加入 St 后,峰的强度比不加 St 要明显,说明 St 能够改善 PP 与 GMA 的接枝反应。

2.2 接枝率的影响

红外光谱只能从定性角度分析接枝情况,而接枝率的测定,则可以反映具体的接枝情况。

(1) GMA 的用量对接枝率的影响。

固定 DCP 用量为 0.08 份,体系中不加入 St, GMA 不同用量时 PP 的接枝率如图 3 所示。

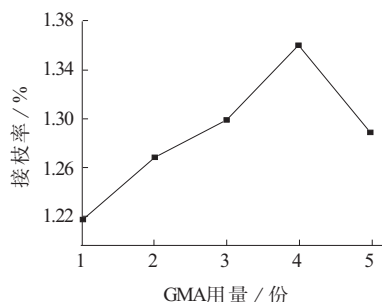


图3 GMA不同用量时PP的接枝率

从图3可以看出,在同一引发剂用量的情况下,随着GMA的用量增加,接枝率呈现先增大后减小的趋势。这主要是因为:反应一开始时,加入的GMA量少,引发剂分解产生的自由基都用于GMA与PP大分子链发生接枝反应,随着GMA的用量逐渐增多,越来越多的单体都用于接枝反应。当GMA用量超过4份后,GMA用量越多,使得处于激发态的GMA数量就多,而引发剂分解产生的自由基数量有限,多余的GMA激发态自由基使自聚反应几率增加,从而导致接枝率下降。

(2) St 的用量对接枝率的影响。

固定GMA用量为4.0份,DCP用量为0.08份,St与GMA不同物质的量比时PP的接枝率如图4所示。

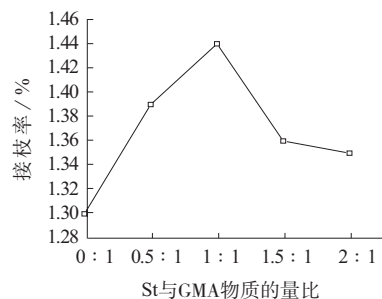


图4 St与GMA不同物质的量比时PP的接枝率

从图4可以看出,将St作为共单体加入接枝反应中,接枝率有了明显的提高,当加入的量和接枝单体用量为1:1时,接枝率达到了1.44%,比未加入St时提高了10.77%。但当St的量大于GMA的量时,

接枝率逐渐下降。这主要是因为:当体系中无St时,GMA直接接枝到PP分子链上,加入St后,由于St活性较大,反应速率远远大于GMA与PP的反应速率,故St优先与PP分子链形成PP-g-St,然后再与GMA接枝,使得接枝率增加。但是当St量大于GMA量的时候,St与GMA之间会发生共聚反应,而GMA的量有限,使得发生接枝反应的GMA用量不够,因此接枝率又下降。

(3) DCP 的用量对接枝率的影响。

固定GMA用量为4.0份,St的用量为:St:GMA=1:1,DCP不同用量时PP的接枝率如图5所示。从图5可以看出,在同一接枝单体用量的情况下,随着DCP的用量增加,接枝率出现先增大后降低的趋势,在DCP加入0.08份时,接枝率达到1.36%的最大值。当未加入引发剂时,由于没有引发物质,故不能发生接枝反应,接枝率为0。这主要是因为:反应一开始时,DCP受热分解产生自由基,这部分自由基会迅速与PP分子链反应,生成稳定的叔碳自由基,与GMA发生接枝反应,使接枝率增加。随着DCP用量越来越多,生成的叔碳自由基越来越多,极易导致发生 β -断裂,降解严重,从而使接枝率下降。

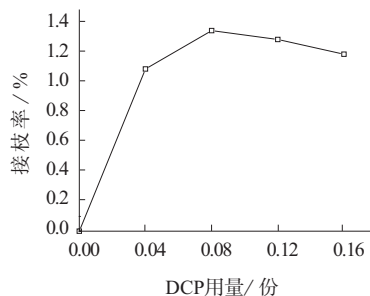


图5 DCP不同用量时PP的接枝率

2.3 MFR的影响

判断接枝产物性能优劣的第二重要指标就是MFR,从MFR中可以反映接枝物熔体的流动速率,从而能推断出副反应的发生情况。

(1) GMA 用量对 MFR 的影响。

固定DCP用量为0.08份,体系中不加入St,GMA不同用量时接枝物的MFR如图6所示。从图6可以看出,在同一引发剂用量的情况下,随着GMA的用量增加,MFR呈现逐渐减小的趋势,并最终趋于平衡。这主要是因为:反应一开始时,加入的GMA量少,引发剂分解产生的自由基都用于GMA与PP大分子链发生接枝反应,随着GMA的

用量逐渐增多,越来越多的单体都用于接枝反应,而引发产生降解副反应的自由基数目减少,使得副反应得到抑制,因此 MFR 不断降低,并趋于平衡状态。

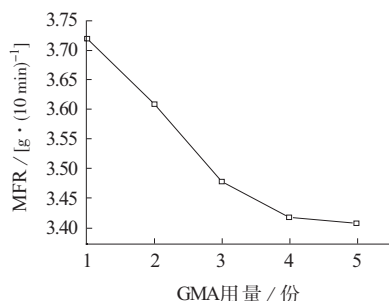


图6 GMA不同用量时接枝物的MFR

(2) St用量对MFR的影响。

由文献[12]可知,熔融接枝反应温度较高,反应速率较快,接枝效率较低,容易产生交联、降解等副反应。因此考虑添加第二单体作为共单体,以提高接枝率,同时抑制副反应的发生。又因为GMA的共轭效应 Q 值为0.96, St的 Q 值为1,两者的 Q 值很接近,容易在自由基聚合中发生共聚反应,一方面可以提高接枝产率,另一方面,由于St中苯环的共轭效应使得St单体极易与PP大分子自由基反应,从而抑制PP的降解。固定GMA用量为4.0份,DCP用量为0.08份,St与GMA不同物质的量比时接枝物的MFR如图7所示。

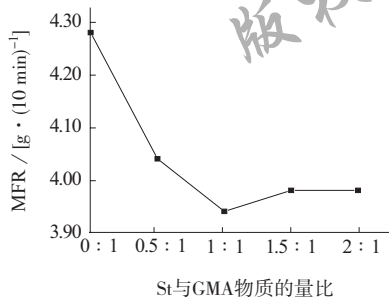


图7 St与GMA不同物质的量比时接枝物的MFR

从图7可知,随着共单体的加入,MFR逐渐降低,当GMA:St=1:1时,此时接枝率最大,MFR最小,随着St用量继续增大,MFR变化较小并趋于平衡。这主要是因为过量的St会优先与PP大分子自由基发生反应,形成PP-g-St,容易与GMA发生接枝反应,从而抑制PP降解的发生,故MFR降低。

(3) DCP用量对MFR的影响。

固定GMA用量为4.0份,St的用量为:St:GMA=1:1,DCP不同用量时接枝物的MFR如图8所示。从图8可以看出,随着DCP用量的增加,MFR逐渐增大。且当DCP用量大于0.04份后,

MFR增加明显。这是因为随着DCP用量的增大,引发分解产生更多的自由基,这些自由基与PP分子链形成大分子自由基,并迅速消耗GMA的用量,而GMA用量固定,当消耗完后,多余的引发剂自由基就会使PP分子链上的叔碳自由基发生断裂,产生严重的降解副反应,分子量严重下降,故导致熔融流动速率增大。

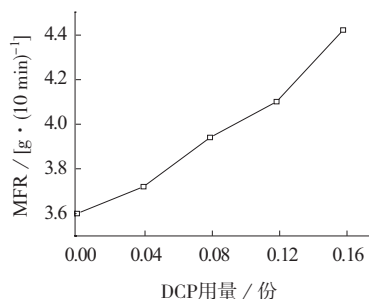


图8 DCP不同用量时接枝物的MFR

2.4 力学性能

表1为PP-g-(St-co-GMA)接枝物不同用量时PP/PA6合金的力学性能。

表1 PP-g-(St-co-GMA)不同用量时PP/PA6合金的力学性能

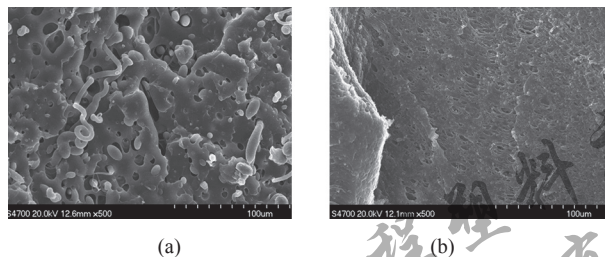
试样编号	接枝物用量 / 份	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
1 [#]	0	26.885	38.845	8.65
2 [#]	2	38.548	46.893	9.1
3 [#]	4	39.300	50.474	9.0
4 [#]	6	39.373	51.457	8.81
5 [#]	8	37.232	49.451	8.73
6 [#]	10	36.485	46.638	8.69

1[#]为纯PP/PA6合金,2[#]~6[#]分别为加入2~10份接枝物后的合金。从表1可以看出,在未加入接枝物中,其拉伸强度只有26.885 MPa,弯曲强度为38.845 MPa,冲击强度为8.65 kJ/m²。而加入接枝物后,其力学性能有大幅度的提高。且随着接枝物加入量的增加,拉伸强度出现先增加后降低的结果,加入6份接枝物,拉伸强度达到39.373 MPa的最大值,提高了46.45%。而弯曲强度也是出现先增大后降低的趋势,其最大值为51.457 MPa,提高了32.47%。但当加入2份PP-g-(St-co-GMA)后,冲击强度达9.1 kJ/m²,提高了5.20%,且随接枝物加入量的增大,其冲击强度在逐步降低,但都比未加入接枝物的数值大。这说明添加PP-g-(St-co-GMA)只提高了其拉伸强度和弯曲强度,但对冲击强度的影响不大。

2.5 微观结构

将接枝物PP-g-(St-co-GMA)加入PP/PA6合

金中,注塑成样条,常温下冲击断口,经镀膜喷金后,观察其断口形貌,见图9。其中图9a为纯PP/PA6合金的断面图(PP/PA6=80/20)。图9b为加入6份接枝物的PP/PA6合金断面图。从图9a中看出,PP为连续相,PA6为分散相,PA6以大颗粒分散在PP中,且两者的共混物中,分散相粒径较大,孔洞清楚,呈现脆性断裂,说明两者是不相容的体系。而加入PP-g-(St-co-GMA)6份后,可以明显看出两相界面模糊,分散相粒径变小,且没有出现较大的孔洞,呈现韧性断裂。说明两者在加入接枝物后,呈现部分相容的状态。这主要是因为,加入接枝物后,PP-g-(St-co-GMA)作为界面改善剂,降低了PP和PA6之间的界面能,改善了界面张力,使PA6更好地分散在PP基体中。说明PP-g-(St-co-GMA)是PP/PA6合金良好的相容剂。



a—PP/PA6=80/20; b—PP/PA6/PP-g-(St-co-GMA)=74/20/6
图9 PP/PA6和PP/PA6/PP-g-(St-co-GMA)断面的SEM照片

3 结论

(1) 从FTIR谱图上明显看出,GMA成功接枝到PP分子上,且加入St后接枝程度提高。

(2) 从接枝率和MFR上看出,随着GMA用量的增大,接枝率出现先增大后减小的趋势。而随着DCP用量的增加,MFR逐渐增大。

(3) 在PP/PA6合金中,加入接枝物PP-g-(St-co-GMA),其力学性能得到提高,其中拉伸强度可提高46.45%,弯曲强度可提高32.47%,但对其冲击强度影响不大。

参考文献

- [1] 谷亚新,田莹,张文霖,等.相容剂对HDPE/PA6共混体系加工性能和阻隔性能的影响[J].塑料科技,2014,42(5):71-74.
Gu Yaxin, Tian Ying, Zhang Wenlin, et al. Effects of compatibilizer on processing performance and barrier properties of HDPE/PA6 blends[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(5):71-74.
- [2] Asgari M, Masoomi M. Thermal and impact study of PP/PET fibre composites compatibilized with glycidyl methacrylate and maleic anhydride[J]. Composites: Part B, 2012, 43:1164-1170.
- [3] 杨旭宇,王治国.相容剂对PA6/PP合金性能的影响[J].现代塑料加工应用,2013(3):43-45.
- Yang Xuyu, Wang Zhiguo. Effects of compatibilizer on properties of PA6/PP Alloy[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2013(3):43-45.
- [4] 陈晓丽.聚烯烃反应挤出接枝MAH和GMA的研究[D].青岛:青岛科技大学,2006(6):63-64.
Chen Xiaoli. Study on the grafting of polyolefin with MAH and GMA by reactive extrusion[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2006(6):63-64.
- [5] 段良福,李炳海.PP-g-MAH和PP-g-GMA增容PP/PA6共混体系的研究[J].塑料助剂,2007(3):36-37.
Duan Liangfu, Li Binghai. Study on PP/PA6 blending system compatibilized by PP-g-MAH and PP-g-GMA[J]. Plastic Additives, 2007(3):36-37.
- [6] Cartier H, Hu Guohua. Styrene-assisted melt free radical grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 36(7):1053-1063.
- [7] 祝宝东,王鉴,李红伶,等.苯乙烯/二乙烯苯协助马来酸酐熔融接枝聚丙烯研究[J].中国塑料,2012,26(6):50-55.
Zhu Baodong, Wang Jian, Li Hongling, et al. Melt grafting of polypropylene with maleic anhydride assisted by styrene/divinylbenzene[J]. China Plastics, 2012, 26(6):50-55.
- [8] 郑超.马来酸酐接枝聚丙烯的制备及应用性能的研究[D].上海:华东理工大学,2013.
Zheng Chao. Study on the preparation and application performance of PP-g-MAH[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013.
- [9] 先旭阳,张举,吴智华.GMA对PLA-g-MAH/GMA共聚物性能的影响[J].塑料科技,2014,42(5):88-92.
Xian Xuyang, Zhang Ju, Wu Zhihua. Effect of GMA on property of PLA-g-MAH/GMA copolymer[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(5):88-92.
- [10] 郭可锐.聚烯烃接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(PO-g-GMA)的制备、结果表征及应用研究[D].大连:大连理工大学,2014.
Guo Kerui. Synthesis, characterization and application of polyolefin grafted glycidyl methacrylate(PO-g-GMA)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
- [11] 田政,潘丽莎,熊亚林,等.相容剂马来酸酐-苯乙烯接枝聚丙烯的制备及性能研究[J].塑料科技,2012,40(9):84-89.
Tian Zheng, Pan Lisha, Xiong Yalin, et al. Study on the properties of polypropylene grafted with maleic anhydride and styrene and its preparation[J]. Plastics Science and Technology, 2012, 40(9):84-89.
- [12] 李岩,李颖,谢续明.马来酸酐-苯乙烯多组分单体熔融接枝高密度聚乙烯机理及性能研究[J].高分子学报,2011(4):347-352.
Li Yan, Li Ying, Xie Xuming. Styrene assisted melt free radical grafting of maleic anhydride onto high density polyethylene and properties of the graft copolymer[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(4):347-352.