

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.09.024

增容剂甲基丙烯酸丁酯接枝聚丙烯的研究^{*}

杨爱华¹, 涂绍勇²

(1. 武汉生物工程学院化学与环境工程系, 武汉 430415; 2. 武汉生物工程学院生物工程系, 武汉 430415)

摘要:以甲基丙烯酸丁酯(BMA)为接枝单体,过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,采用固相接枝技术对聚丙烯(PP)进行改性,制备了BMA接枝PP(PP-g-BMA)。研究了接枝反应工艺条件对接枝率的影响,采用傅立叶变换红外光谱表征与分析了PP-g-BMA,并对PP-g-BMA在PP/聚对苯二甲酸乙二酯(PET)共混物中的增容作用进行了验证。结果表明,当反应温度为130℃、引发剂的质量分数为6%、单体BMA质量分数为10%,接枝反应3 h,成功制得了接枝率为3.75%的PP-g-BMA;PP-g-BMA可明显改善PP/PET共混物的界面相容性,相对于PP-g-MAH,其增容的PP/PET共混物的力学性能和加工流变性能更好。

关键词:聚丙烯;固相接枝;甲基丙烯酸丁酯;接枝率;增容剂

中图分类号: TQ320.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)09-0111-04

Study on Compatilizer Polypropylene Grafted with Butyl Methacrylate

Yang Aihua¹, Tu Shaoyong²

(1. Department of Chemistry and Environment Engineering, Wuhan Bioengineering Institute, Wuhan 430415, China; 2. Department of Bioengineering, Wuhan Bioengineering Institute, Wuhan 430415, China)

Abstract: Polypropylene grafted with butyl methacrylate (PP-g-BMA) was prepared by solid phase grafting with BMA as grafting monomer and benzoyl peroxide (BPO) as initiator. The graft product was characterized and analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy. The effects of reaction temperature, initiator dosage, monomer concentration and reaction time on the grafting ratio were studied and the compatibilization effect of PP-g-BMA on PP/polyethylene terephthalate (PET) blend was also studied. The results show that PP-g-BMA with grafting ratio of 3.75% is successfully prepared after grafting for 3 hours at 130℃ when the mass fraction of the initiator and BMA is 6% and 10% separately. PP-g-BMA can evidently improve the interface compatibility of PP/PET, comparing with PP-g-MAH, the mechanical properties and processing rheological property of PP/PET/blend PP-g-BMA are better.

Keywords: polypropylene; solid phase grafting; butyl methacrylate; grafting ratio; compatilizer

聚丙烯(PP)因其分子中不含任何极性基团,致其染色性、粘合性、亲水性、抗静电性、低温抗冲击等性能较差^[1]。为了扩大PP的应用领域,近年来,不少学者对PP进行接枝改性^[2-3]。

PP接枝改性产物是改善聚烯烃和极性聚合物共混物性能的一种理想的增容剂。有报道用熔融反应挤出法和固相接枝法制备马来酸酐(MAH)及其酯类接枝PP^[4-5],但MAH是环状物,在接枝时位阻效应使接枝率较低,并且毒性较大,遇到有机胺类物质容易变成紫红色,使接枝物不透明,而甲基丙烯酸丁酯(BMA)的结构为直链小分子,是毒性较低的透明液体。由于熔融挤出接枝反应的PP降解严重,接枝率低,且产物后处理也比较困难;而固相接枝法反应条件温和,工艺简单可行,后处理简单,加之国内对PP-g-BMA固相制备技术的报道尚少。因此,

笔者利用固相接枝技术制备PP-g-BMA,主要研究了接枝反应工艺条件对接枝率的影响,旨在获得高接枝率的PP-g-BMA,以适合各种共混改性应用^[6]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 粉料,熔体流动速率(MFR)为3 g/10 min (2.16 kg, 190℃),中国石油化工股份有限公司武汉分公司;

BMA: 分析纯,天津市化学试剂二厂;

聚对苯二甲酸乙二酯(PET): 武汉石油化工股份有限公司;

过氧化苯甲酰(BPO)、无水乙醇、二甲苯、邻苯

^{*} 武汉市教育局资助项目(2007k70)

联系人: 杨爱华, 硕士, 讲师, 主要从事高分子改性及涂料的研究

收稿日期: 2013-06-16

二甲酸氢钠、NaOH:化学纯,市售。

1.2 主要设备及仪器

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Impact 420 型, 美国 Nicolet 公司;

双螺杆挤出机: SHJ-30 型, 南京橡塑机械厂;

注塑机: XS-ZY-125 A 型, 浙江塑料机械制造厂;

微机控制电子万能试验机: NDW-90 型, 深圳凯强利机械有限公司;

冲击试验机: XJU-22 型, 承德试验机有限责任公司;

MFR 测定仪: RL-Z1B 型, 上海思余连科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) PP-g-BMA 的合成。

将 PP 粉料与二甲苯按一定的比例加入装有回流冷凝管、搅拌器的三口烧瓶中, 置于油浴锅中加热。待温度升至反应温度时保温 30 min。将一定量的 BMA 和 BPO 分两次加入烧瓶中, 接枝反应一定时间。冷却后取出粗产物, 用无水乙醇洗涤、抽滤, 并用丙酮抽提 24 h 后干燥、备用。

(2) PP/PET 共混物的制备。

将接枝率为 3.75% 的 PP-g-BMA, PP, PET 及少量助剂按一定比例混合均匀后, 用双螺杆挤出机在 170~230℃ 下挤出造粒制得 PP/PET 共混物, 然后注塑成标准试样。

1.4 性能测试与表征

(1) 接枝率测定。

称取 1.0 g 纯化后的 PP-g-BMA, 加入一定量的二甲苯, 在加热和回流条件下用邻苯二甲酸氢钠标定好的 NaOH-乙醇溶液进行滴定, 并做空白试验。接枝率 G 按式 (1) 计算:

$$G = \frac{(V_2 - V_1) \times C \times M}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: V_2 ——接枝试样滴定中消耗 NaOH-乙醇溶液的体积, mL;

V_1 ——纯 PP 试样滴定中消耗 NaOH-乙醇溶液的体积, mL;

C ——NaOH-乙醇溶液的浓度, mol/mL;

M ——BMA 的相对分子质量, g/mol;

m ——接枝试样质量, g。

(2) FTIR 测试。

将纯化后的 PP 及 PP-g-BMA 在一定温度下制

成薄膜后进行 FTIR 测试。

(3) PP/PET 共混物性能测试。

拉伸强度按 GB/T 1040.1-2006 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试, 测试条件为 190℃, 2.160 kg。

2 结果与分析

2.1 接枝产物的 FTIR 分析

图 1 为纯 PP 与接枝产物 PP-g-BMA 的 FTIR 谱图。从图 1 可以发现, PP-g-BMA 的 FTIR 谱图在 1730 和 1640 cm^{-1} 附近出现较强的吸收峰, 它们分别为酯基和碳碳双键的特征吸收峰, 这是因为 PP 大分子在引发剂的作用下脱去 β 位碳原子上的 H 形成大分子自由基, 然后与单体自由基发生偶合终止, 使 PP 链上出现双键和酯键。这表明 BMA 确实接枝到了 PP 上。

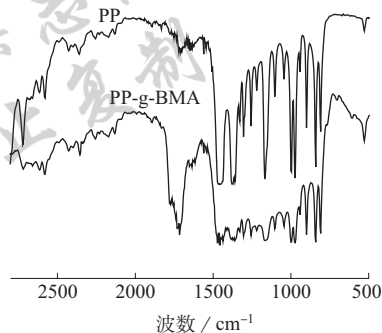


图 1 PP 和 PP-g-BMA 的 FTIR 谱图

2.2 PP-g-BMA 固相接枝反应条件的研究

(1) 反应温度对接枝率的影响。

保持引发剂 BPO 的质量分数为 3%, 单体 BMA 的质量分数为 5%, 在不同的反应温度下接枝反应 2 h, 得到的接枝产物的接枝率如图 2 所示。

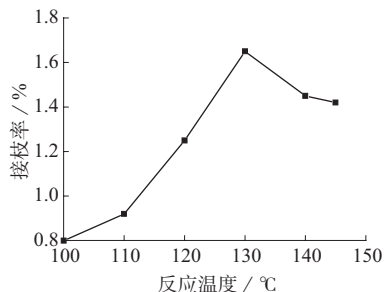


图 2 反应温度对接枝率的影响

由图 2 可知, 接枝率随反应温度的提高呈先升后降的趋势。随着反应温度从 100℃ 升高到 130℃, 接枝率逐步提高, 接枝率在 130℃ 时达到最大值。这是因为反应温度不同, 引发剂分解速率将有差异, 随着温度的升高, 分解速率加快, 达到最大自由基浓

度的时间也越短,反应过程中引发的单体和大分子自由基浓度也更大,同时,在较高的反应温度下 PP 分子链也具有较高分子链运动能力。同样,当温度较低时,PP 大分子不能被界面剂很好地溶胀,且自由基扩散速度慢,从而影响接枝率;而当温度超过 130℃,会引起单体自聚反应加速,且温度过高,引发剂容易失活,同时 PP 降解加重,导致接枝率反而降低。因此,接枝反应温度确定为 130℃。

(2) 单体用量对接枝率的影响。

保持引发剂质量分数为 3%,改变接枝单体的用量,在 130℃下接枝反应 2 h,得到的接枝产物的接枝率如图 3 所示。

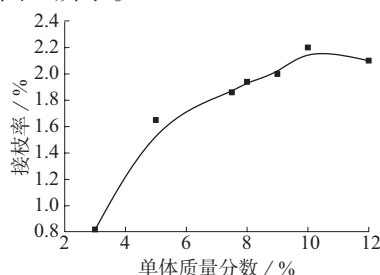


图 3 单体用量对接枝率的影响

由图 3 可见,接枝率随着单体用量的增加先增加后趋于平缓,当单体质量分数为 10% 时,接枝率达到最大值,为 2.2%,再增加单体用量,接枝率略有下降。这是因为随着单体用量的增加,能引发的单体自由基也随之增长,从而接枝率增加;但当单体质量分数超过 10% 后,BMA 的均聚反应与接枝聚合反应竞争,更多单体参与了自身的均聚反应,同时有限的引发剂也消耗殆尽,因而接枝率不再提高。因此,可以确定单体 BMA 的质量分数为 10%。

(3) 引发剂用量对接枝率的影响。

保持接枝单体质量分数为 10%,改变引发剂用量,在 130℃下接枝反应 2 h,得到的接枝产物的接枝率如图 4 所示。

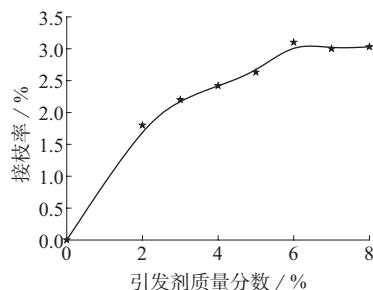


图 4 引发剂用量对接枝率的影响

由图 4 可知,随着引发剂用量的增加,接枝率逐渐增加,但当引发剂质量分数增加到 6% 后,接枝率不再增加,趋于稳定。这是因为随着引发剂用量的

增加,能引发的大分子自由基和单体自由基也增加,对提高接枝率比较有利;而当引发剂质量分数高于 6% 后,虽然能引发的自由基浓度增加了,但此时过多的单体自由基相互碰撞的机会也增加,从而使 BMA 的自聚反应程度提高,并且过多的引发剂容易加剧 PP 的降解反应,因而接枝率并没有继续升高。因此,可以确定引发剂的质量分数为 6%。

(4) 反应时间对接枝率的影响。

保持单体质量分数为 10%,引发剂质量分数为 6%,在 130℃下反应不同时间,得到的接枝产物的接枝率如图 5 所示。

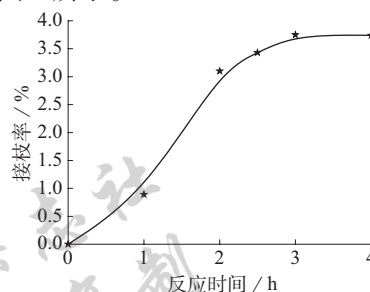


图 5 反应时间对接枝率的影响

由图 5 可知,在反应时间 2.5 h 内,随着反应时间的延长,接枝率迅速增加,当反应时间为 3 h 时接枝率趋于稳定,可达到 3.75%。这可能是因为反应开始阶段,引发剂浓度较高,其能有效引发 PP 和 BMA 不断地进行接枝反应;但当反应时间超过 3 h 后,由于引发剂在 130℃下的半衰期较短,此时引发剂也基本分解完毕,导致自由基浓度迅速降低,接枝率也基本稳定,此后再延长接枝反应时间意义并不大。因此,可以确定最佳反应时间为 3 h。

2.3 PP-g-BMA 对 PP/PET 共混物性能的影响

PP 是非极性聚合物,PET 是极性聚合物,它们在热力学上是不相容的。为提高 PP/PET(质量比为 55/45)共混物的相容性,分别向其加入 5 份的 PP-g-BMA 和 PP-g-MAH,研究了两者对共混物力学性能和加工流动性能的影响,结果如表 1 所示。

表 1 PP-g-BMA 和 PP-g-MAH 对 PP/PET 共混物性能的影响

共混物种类	MFR / [g · (10 min) ⁻¹]	拉伸强度 / MPa	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
PP/PET	4.34	33	5.2
PP/PET/PP-g-BMA	16.56	39	6.4
PP/PET/PP-g-MAH	14.37	37	5.8

由表 1 可以看出,向 PP/PET 共混物中加入 PP-g-BMA 后,共混物的 MFR、拉伸强度和缺口冲击强度明显得到了提高,且比 PP-g-MAH 的好,说明 PP-g-BMA 作为 PP/PET 共混物的增容剂,有效改善了 PP 与 PET 间的界面相容性,从而提高了 PP

/PET 共混物的力学性能和加工流动性能。

3 结论

(1) PP-g-BMA 的 FTIR 谱图中,在 1730 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 处出现了 PP 谱图中所没有的酯基伸缩振动特征峰和碳碳双键特征峰,表明 BMA 确实接枝到了 PP 分子上。

(2) 采用固相接枝技术,当接枝反应温度为 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、引发剂 BPO 的质量分数为 6%、单体 BMA 的质量分数为 10%、接枝反应时间为 3 h 时,可得到接枝率为 3.75% 的 PP-g-BMA。

(3) PP-g-BMA 作为 PP/PET 共混物的增容剂,有效改善了 PP 与 PET 间的界面相容性,提高了共混物的力学性能和加工流动性能。

参考文献

- [1] Lazar M, Hrkova L, Schulze U. Grafting and degradation reactions at the synthesis of interpenetrating polymer networks in situ from polyethylene and butyl methacrylate[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 1996, 33(3): 261–273.
- [2] 栾涛,申红望,谢邦互,等.聚丙烯固相接枝马来酸酐的接枝率影响因素的研究[J].塑料工业,2009,37(S1):14–17.

Luan Tao, Shen Hongwang, Xie Banghu, et al. Studies on influence factors of grafting ratio of solid-phase polypropylene grafted with maleic anhydride[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(S1): 14–17.

- [3] 谈小翀,杨爱华,樊庆春,等.固相法化学降解等规聚丙烯[J].合成树脂及塑料,2005,22(6):17–20.
Dan Xiaochong, Yang Aihua, Fan Qingchun, et al. Chemical degradation of isotactic PP by solid state reaction[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2005, 22(6): 17–20.
- [4] Xie Xuming, Chen Nianhua, Guo Baohua. Study of multi-monomer melt-grafting onto polypropylene in an extruder[J]. Polym Int, 2000, 49(12): 1677–1683.
- [5] 杨爱华,谈小翀,童身毅,等.马来酸二丁酯固相接枝聚丙烯[J].合成树脂及塑料,2006,23(1):18–21.
Yang Aihua, Dan Xiaochong, Tong Shenyi, et al. Solid phase grafting of dibutyl maleate onto polypropylene[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2006, 23(1): 18–21.
- [6] 杨爱华,涂绍勇,万晶晶,等. PP/PP-g-DBM/ CaCO_3 复合材料的力学性能[J].合成树脂及塑料,2010,27(1):33–35.
Yang Aihua, Tu Shaoyong, Wan Jingjing, et al. Mechanical properties of PP/PP-g-DBM/ CaCO_3 composites[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2010, 27(1): 33–35.

我国聚氨酯产业稳居世界首位

日前,中国聚氨酯工业协会弹性体专业委员会“2013 年聚氨酯弹性体年会”在青海省西宁市召开。

中国聚氨酯工业协会秘书长朱长春表示:“2012 年,受全球金融动荡的影响,化工行业经历了严峻的考验,经济增速大幅放缓,经济效益明显下降。但是聚氨酯产业仍然保持了良好的增长速度,呈现出稳增长态势。”

据协会秘书处统计,除部分原材料产品受到产能快速扩张的影响表现出价格增长乏力外,大部分产品增长率超过了 10% 以上。2012 年全国聚氨酯产销量达到 780 万 t,其中聚氨酯泡沫塑料产销量 320 万 t,氨纶 35 万 t,聚氨酯合成革浆料和鞋底原液 195 万 t,聚氨酯涂料 130 万 t,聚氨酯胶粘剂和密封胶 40 万 t,聚氨酯弹性体 60 万 t,比 2011 年增长 11.5%,其中聚氨酯弹性体增长速度超过 20%。到 2012 年年底聚氨酯产销量占全球总产量 40% 以上,稳居世界首位。

(复材网)

国内塑料薄膜前景广阔,绿色化时代来临

塑料薄膜因产量大且品种繁多,在农业、工业、建筑等领域具有广泛的用途。目前我国塑料薄膜的产量约占塑料制品总产量的 20%,是塑料制品中产量增长较快的类别之一。今后几年国内市场对塑料薄膜的需求量将以 9% 的速度持续增长,我国塑料薄膜的市场前景十分广阔。

目前我国塑料薄膜的消费约 2/3 用作包装材料,农用塑料薄膜约占 30%,其余用作电工材料、感光材料和电子信息材料等。

我国是农用塑料薄膜生产和使用最多的国家。农用塑料薄膜主要是棚膜和地膜、饲草用膜、遮阳网、防虫网等现代农用覆盖材料。目前我国各种棚膜年使用量约 150 万 t,年更新需求量约 70 万 t。使用的薄膜为普通聚氯乙烯薄膜、聚氯乙烯无滴膜、普通聚乙烯薄膜、聚乙烯无滴膜、聚乙烯多功能复合膜以及 EVAC 多功能复合膜等。

我国地膜覆盖面积平均每年增长 1000 万亩左右,目前地膜覆盖面积已达 2 亿亩以上,每年地膜的实际消费量约 45 万 t,居世界首位。

随着农业科学技术的迅速发展,对地膜的需求量将会继续增长。我国塑料薄膜产业面临重大发展机遇,相关企业应加大技术投入,合理利用资源,尽快弥补在生产技术和材料供应方面存在的不足,从而在塑料薄膜市场上赢得更多的份额。

当前塑料软包装薄膜的绿色化也成了重要的发展趋势之一。尽管绿色包装目前还没有一个完全统一的定义,但一般说来,能够循环复用、再生利用或降解腐化,且在产品的整个生命周期中对人体及环境不造成公害的适度包装,称为绿色包装。

绿色包装最重要的含义是保护环境,同时也兼具资源再生的意义。绿色包装在其整个生命周期过程中,遵循循环经济“减量化、再利用、资源化”的经济活动行为原则,使包装对环境的影响降到最低限度。近年来在塑料废弃物资源化和再利用等方面都不断取得进展,并逐步解决了二次污染问题,预计未来发展前景将更为广阔。

(卓创资讯)