

聚丙烯多单体熔融接枝及其共混物研究

李 颖, 谢续明, 陈年欢

(清华大学化学工程系高分子研究所, 北京 100084)

摘要:概括了聚丙烯多单体熔融接枝及其共混物的研究及发展状况,总结了现阶段对多单体熔融接枝机理的研究现状,并提出需要进一步解决的问题。

关键词:聚丙烯; 多单体; 熔融接枝; 机理; 共单体; $Q-e$ 式

聚丙烯(PP)是当今最具发展前途的热塑性高分子材料之一。但是由于它是非极性高聚物,呈化学惰性,不仅限制了它本身的用途,也给PP与其他极性材料,如尼龙(PA),聚酯(PET或PBT),聚碳酸酯(PC)等的共混合金制备带来了困难。所以如何提高PP的极性,并使其带有反应活性较高的官能团,就成为重要的课题。

熔融接枝的方法,由于其操作简便经济,适合工业化生成而成为目前采用的主要方法,总体上说,熔融接枝法是容易实现的,但对于熔融接枝PP体系,由于PP在自由基引发剂作用下降解严重,基体的力学性能劣化,接枝率低。研究表明,只要是通过小分子引发剂来引发PP接枝的方法都有一个共同的问题,那就是小分子引发剂(如过氧化二异丙苯)的引发过程是首先由引发剂裂解成自由基,并与PP分子链上的 α 氢反应生成大分子自由基,然后这个大分子自由基再引发单体聚合。但是在整个反应体系中,PP大分子自由基很容易发生 β 断链,即PP的降解,因此反应过程难以控制,产物的接枝率低,材料的性能劣化不稳定。可见通过常规的只加入PP、过氧化物引发剂及欲接枝单体的熔融接枝体系很难制得接枝率高、性能优良的极性材料。

为了解决上述问题,科研工作者进行了许多成功的尝试。近年来,一些有益的研究集中在使用共单体方面。Hu等^[1]在研究马来酞酐(MAH)对PP的自由基接枝反应时发现,供电单体特别是苯乙烯(St)的存在对提高MAH接枝率和减少PP降解非常有效。Sun等^[2,3]和Cartier等^[4]也对此进行了大量的研究,指出对于自由基引发MAH和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)熔融接枝PP体系,添加St作为共单体,可以抑制PP的降解,同时提高单体的接枝率。Chen等^[5]研究发现,在GMA接枝PP体系中添加少量的St共单体共同接枝,能够有效地抑制PP的降解,同时接枝率大幅度提高。Chen等^[6,7]的研究进一步表明,在GMA或甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)熔融接枝PP的体系中添加少量的St单体共同接枝,所得到的接枝物不仅极性高,还保持了PP良好的力学性能。但是,添加St作共单体并不能提高所有单体的接枝率。Vainio等^[8]在研究噻唑啉基马来酞酐(OXA)对PP的熔融接枝时发现,加入St作为共单体不能提高OXA的接枝率,却能显著减少PP的降解。

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,这种体系有着明显的优点:在选择了合适共单体的前提下,在体系中加入少量共单体,就可明显提高接枝单体的接枝率,并且抑制PP的降解,保持材料原有的力学性能。那么,怎样才能选择合适的共单体,体系中究竟发生

作者简介:李颖 (1971—),女,1994年毕业于北京理工大学。1997年考入清华大学化学工程系高分子研究所攻读硕士学位,主要从事聚烯烃材料的改性与共混研究。

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,但由于体系中反应复杂,给机理的研究造成了困难,至今还少有能够令人信服的解释。

1 多单体熔融接枝抑制聚丙烯降解,提高接枝率

用 MAH 对 PP 进行自由基熔融接枝的研究较早并已经工业化生产,但接枝率较低,一般不超过 1g/100g PP。采用多单体接枝时,情况明显改善,Hu 等^[1]的研究结果表明,MAH 初始用量为 4g/100g PP 时,单组分接枝的接枝率为 0.6 g/100g PP,用 St 作共单体时的接枝率达 1.4 g/100g PP;MAH 初始用量为 10g/100g PP 时,单组分接枝的接枝率为 0.3g/100g PP,用 St 作共单体时的接枝率达 2.6g/100g PP。本课题组最近的研究也表明,St 作共单体确实能大幅度提高 MAH 的接枝率,其 FTIR 谱图见图 1。

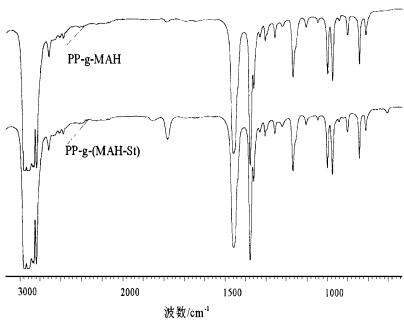


图 1 PP-g-MAH 和 PP-g-(MAH-St) 的 FT-IR 谱图

在 GMA 熔融接枝 PP 的体系中有类似的情况。Chen^[6,7]的研究工作表明,在 PP-GMA 体系中加入 St 作共单体,接枝 PP 的熔融指数显著降低,而 GMA 接枝率明显提高。从红外谱图上可以看出 St 添加前后接枝物谱图的明显变化。图 2 是 St 用量与吸光度比的关系,图 3 是 St 用量对熔融指数的影响。

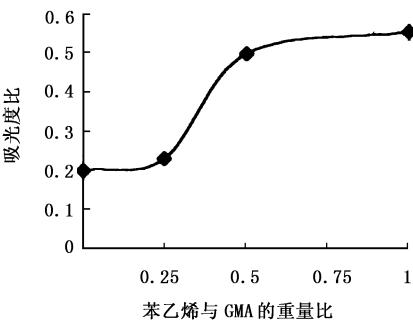


图 2 苯乙烯用量与吸光度比的关系
吸光度比为红外谱图上羰基特征峰与 PP 特征峰的峰面积之比

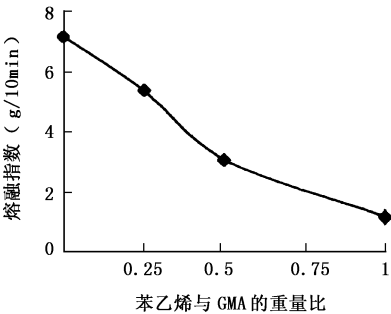


图 3 苯乙烯用量对熔融指数的影响

由于接枝率提高,通过多单体熔融接枝方法制备的接枝 PP 有较高的极性,具有广泛的应用前景。这种极性 PP 不仅极性较高,而且材料性能较好。表 1 说明了 St 共同接枝对 PP 力学性能的影响。本课题组已将制备的极性 PP 用于可喷涂汽车保险杠,在保险杠材料配方中,只添加 10 份极性 PP,就能达到大众汽车公司对汽车保险杠所要求的表面喷涂和力学性能的综合指标。

表 1 添加苯乙烯共同接枝对 PP 力学性能的影响

配比	吸光度比	熔融指数 (g/10min)	拉伸强度/ Mpa	Izod 缺口冲 击强度/J·m ⁻¹	热变形温度 /℃	弯曲模量 /MPa	断裂伸长 率/%
PP1330	—	1.5~2.5	23	100	90	850	200
PP/GMA/DCP=100/6/0.6	0.189	7.2	18	80	—	754	80
PP/GMA/St/DCP=100/5/2.5/0.6	0.655	5.7	23	150	99.9	957	160

2 多单体接枝聚丙烯的机理及共单体的作用机制

从总体上讲,多单体的自由基熔融接枝反应遵循自由基共聚的机理。

Sun 等^[2,3]和 Cartier 等^[4]详细研究了含有 GMA, St 和过氧化物引发剂的 PP 熔融接枝体系,认为它是遵循图 4 所示的反应机理。即在这种双组分单体接枝体系中,首先是 PP 在过氧化物自由基的作用下发生氢消除反应,形成 PP 大分子自由基,该自由基可能发生接枝或断链反应;由于 St 对 PP 大分子自由基的反应活性比 GMA 高,St 优先接枝到 PP 上,形成更加稳定的苯乙烯基大分子自由基,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,因此可以提高接枝率。由此, Cartier^[4]提出,共单体概念的基础在于其进行自由基共聚时的竞聚率。要提高接枝单体的接枝率,共单体必须:

- (1) 与大分子自由基的反应性高于接枝单体;
- (2) 与大分子自由基反应生成的新大分子自由基能与接枝单体共聚。

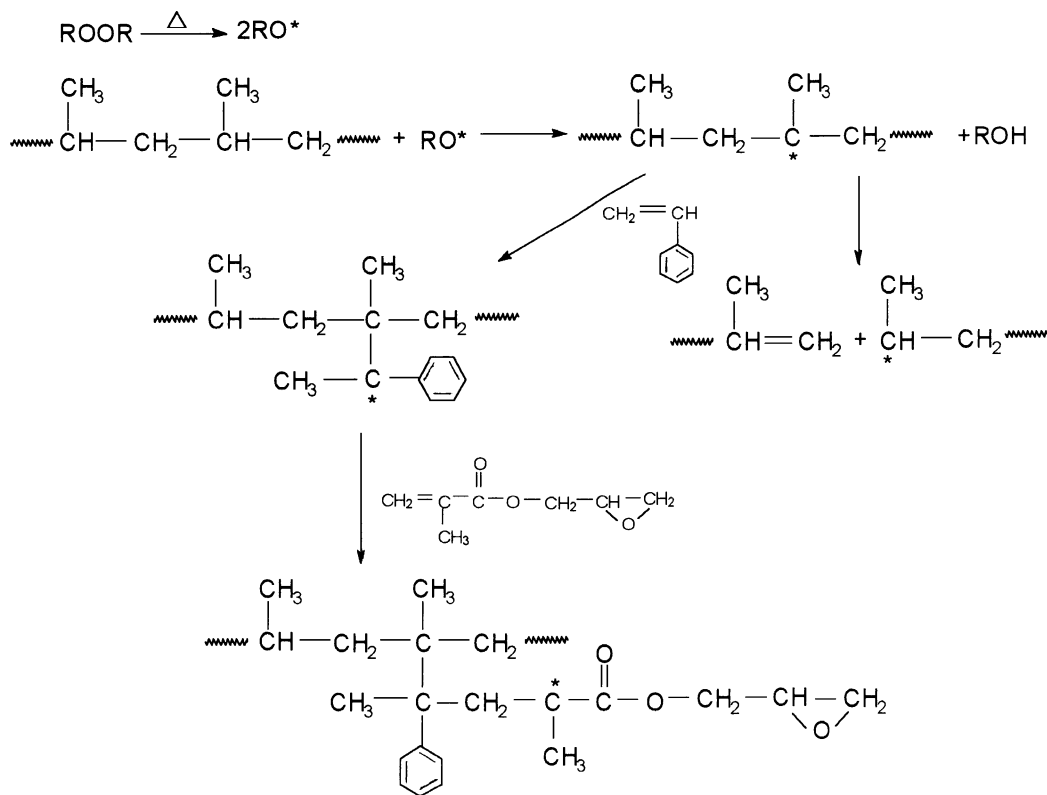


图 4 双组分单体熔融接枝聚丙烯反应机理示意图

Cartier 在其研究中还发现,在等量情况下,GMA 或 St 单独接枝时,St 接枝率远大于 GMA 接枝率;而在共同接枝时,St 接枝率小于 GMA 接枝率,这可能说明,在共同接枝时,有一部分 GMA 分子直接接在 PP 大分子上。通过一些假定和简单计算,他认为:

- (1) 直接接枝在 PP 上的 GMA 数量与是否添加 St 无关;
- (2) 每个苯乙烯基大分子自由基只与一个 GMA 分子共聚。

由于上述推论所基于的数据有限,不一定能真实反映体系中所发生的反应,也不能将其推广应用。

由于 GMA 具有双官能度,在体系中有可能引起交联。在 Wong 等^[9]的研究中发现,对于自由基引发 GMA 和 St 多单体熔融接枝 PP 的体系中,在高接枝率的情况下,PP-g-(GMA-co-St) 接枝共聚物在低频下的存储模量要大于其损耗模量,这表明体系中发生了一定程度的交联反应。但是在以二甲苯为溶剂进行的索式提取实验中未发现任何凝胶,他们推测是体系中的交联程度很低,或是交联链的链强度很低,在进行索式提取时,交联链发生了断链。

在马来酸酐(MAH)熔融接枝 PP 的体系中,由于 MAH 结构对称,反应活性较低。将具有供电能力的单体加入体系中,可以使 MAH 双键上的电荷产生不对称,并使其 π 键具有阴离子自由基的特征,从而提高 MAH 的反应活性。St 是很好的供电单体,它与 MAH 的相互作用可用图 5 来表示。

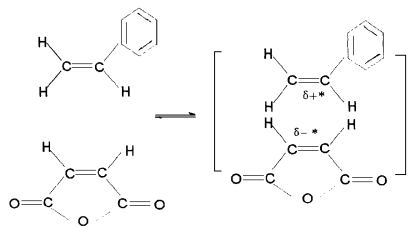


图 5 MAH 与 St 形成电荷转移络合物示意图

图中的复合体称为电荷转移络合物(CTC, charge transfer complex),通过 NMR- H^1 观测由 CTC 引起的双键上质子化学位移的偏离,可以定量了解 MAH 与供电单体之间的相互作用,从而确定所要选择的共单体。Hu^[1]考察了几种供电单体与 MAH 单体相互作用的强度,其中 St 与 MAH 的相互作用较强, α 甲基苯乙烯次之,熔融接枝的结果表明,两种共单体都能有效的提高 MAH 的接枝率,且苯乙烯的效果优于 α 甲基苯乙烯。Hu^[1]用 CTC 的形成来解释 St 对 MAH 熔融接枝聚丙烯的促进作用,但没有对其反应机理进行更深入的研究。

本课题组最近的研究表明,用 St 作共单体确实能够显著提高 MAH 的接枝率,并发现当两种单体 MAH 与 St 用量的摩尔比约为 1:1 时,接枝物的接枝率最高,但其熔体流动速率(MFR)最大^[10]。通过对反应机理的探讨,作者认为 St 和 MAH 的相互作用或反应在接枝反应中起到了重要的作用。在自由基的作用下,St 可与 MAH 反应生成 St-MAH 共聚物(SMA),该共聚物对 PP 的接枝可大幅提高 MAH 的接枝率。当两种单体的摩尔比约为 1:1 时,体系中的接枝反应主要以 SMA 对 PP 大分子自由基的接枝为主,因此接枝物的接枝率较高。当 MAH 单体用量多于 St 单体时,一部分 MAH 单体与 St 反应生成 SMA,另一部分可直接与 PP 大分子自由基进行接枝反应;当 St 单体用量多于 MAH 单体时,与 MAH 反应生成 SMA 之外的 St 单体可先与 PP 大分子自由基反应,并起到稳定 PP 自由基的作用,这时接枝物的 MFR 较小,亦即接枝物的 MFR 与体系中可进行接枝反应的活性种数目有关^[11]。

那么究竟什么样的单体才能作合适的共单体?本课题组^[12]通过 Alfrey-Price 的半经验公式 $Q-e$ 式考察了单体的竞聚率,从表 2 中可以清楚的看出各单体在 Q 值上的差别。接枝单体 GMA、HEMA 及 MMA 与 St 的 Q 值十分接近,因此当在熔融接枝体系中加入 St,在形成苯乙烯基大分子自由基之后,GMA、HEMA 和 MMA 单体均能很容易地与苯乙烯基大分子自由基进行共聚反应,这样也就使更多的接枝单体通过 St 接枝到 PP 的长链上,从而它们的接枝率有大幅度的提高。但对于醋酸乙烯酯(VAc)单体,它与 St 的 Q 值相差甚远,因此难以与苯乙烯基大分子自由基发生反应,这样 VAc 单体就难以通过 St 接上,从而其接枝率反不如不添加 St 单体时的情况。本课题组认为合适的共单体应满足两点要求:

(1) 本身具有强的稳定 PP 大分子自由基的作用,如 St、对甲基苯乙烯等,这样的单体与 PP 大

分子自由基的反应性应比一般接枝单体更大；

(2) 共单体与接枝单体的 Q 值较接近,这样才能保证共单体与 PP 大分子自由基反应生成的自由基能与接枝单体很好的进行共聚反应。

如果选择的共单体仅能满足第一条条件,而它的 Q 值却与接枝单体的 Q 值相差很大,则虽然能有效的抑制 PP 的降解,同时也会导致接枝单体接枝率下降。

表 2 一些单体的 Q 值和 e 值

单体	Q	e
苯乙烯(St)	1.00	-0.80
甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)	0.96	0.20
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	0.78	0.40
甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)	1.78	-0.39
马来酸酐(MAH)	0.86	3.69
醋酸乙烯酯(VAc)	0.026	-0.88

这样,可以用 $Q-e$ 式来帮助选择共单体,这就提供了一种简单并且直观的选择共单体的方法。但应注意,由于 $Q-e$ 规则没有考虑空间位阻效应,使用 $Q-e$ 规则时也会存在一些例外。Cartier^[4]在其研究中曾经使用与 GMA 的 Q 值相近的 α 甲基苯乙烯作为共单体,但不能提高 GMA 熔融接枝的接枝率,这是因为位阻效应使 α 甲基苯乙烯对 PP 大分子自由基的反应性较弱,同时它与 GMA 共聚的能力也较弱。另外,由于现有的研究中所选用的共单体主要集中在 St,对 $Q-e$ 规则的应用还需要更多的验证。

3 多单体熔融接枝聚丙烯的共混物研究

一般地,如果接枝所得的极性材料中极性基团本身又是反应性基团,那么这种极性材料还可应用于反应共混合金中,在以往的研究中,主要采用的是用丙烯酸、MAH 接枝改性 PP 作为相容剂。Ide 等^[13]和其他一些研究者^[14~17]发现和证实,用 MAH 接枝改性的聚丙烯(MPP),在与 PA 和 PA/PP 熔融共混时,其酸酐基团能与 PA 的端氨基发生化学反应生成新的共聚物 PA-co-PP,指出正是该共聚物对 PA、PP 起实质性增容作用。近两年来,有关 MAH 和丙烯酸接枝改性聚烯烃在工程塑料与聚烯烃的共混合金中的应用研究仍不断见报道。

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)含有在反应共混中活性强的环氧基团^[18,19],能够与 PA、PC、PET 及 PBT 中的胺基或羧基发生反应,它还是一种碱性接枝单体,近年来引起研究者广泛的兴趣,有关含 GMA 基团的聚合物作为反应共混合金体系相容剂的报道很多^[20,21]。Chen 等^[22]研究了 GMA 和 St 多组分熔融接枝 PP 的影响因素以及得到的接枝改性物对 PP/NBR 合金相容性的影响。

用单组分单体熔融接枝的方法所制备的接枝物,由于 PP 降解严重,虽具有一定的可反应基团,但其力学性能较差,因而在添加量大的时候反而引起共混合金力学性能下降。用多组分单体接枝的方法,能够抑制 PP 的降解,其所制得的接枝物在作增容剂方面应该具有较多的优越性。但将多单体接枝产物用于共混物的研究,国内外尚少有详细报道,只有本课题组在这方面做了一些工作。Chen^[23,24]研究了多单体接枝产物 PP-g-(GMA-co-St)对 PP/尼龙 6(PA 6)共混物的形态结构,

玻璃化转变温度(T_g)和力学性能的影响。结果表明,PP-g-(GMA-co-St)中的环氧基团与尼龙6末端的胺基发生化学反应,原位生成PP-6的共聚物,有效的改善了PA6与PP的相容性,可以使PP均匀分散在PA6基体中,相区尺寸明显减少,提高了拉伸强度。此外通过透射电镜观察,发现PA6/PP-g-(GMA-co-St) (70/30)合金中存在着特殊的相分离结构。

由于多单体熔融接枝方法获得的PP-g-(GMA-co-St)材料保持了PP原有的优良的力学性能,可将其较大比例的用于共混物制备,而不是仅作为增容剂添加共混物中。微相分离结构的存在,我们推测是由于PP-g-(GMA-co-St)比一般的单组分熔融接枝获得的接枝物具有更高的接枝率,在同一接枝链上具有更多的环氧基团,并且接枝链具有一定的长度,当它与PA6反应时,生成了较多的PP-PA6共聚物,因而形成了微相分离的特殊结构。

从前面的叙述可以看到,在选择了合适共单体的前提下,用多单体熔融接枝的方法可以得到高接枝率、低PP降解的极性PP材料,其优良的性能和在共混合金中的强相容剂作用说明多单体熔融接枝的方法具有广阔的应用前景。但由于多种单体的存在使体系变得复杂,给机理的研究造成一定的困难,仍有许多疑问亟待解决。首先是如何选择合适的共单体。St之所以能作为一些接枝单体的合适的共单体,部分归功于其苯环与双键的共轭作用,那么是否能选择其他共单体,具有共轭作用,但不带有苯环基团,以适应不希望苯环出现的那些极性材料的制备。本课题组对Q-e规则的应用在这方面提供了有益的提示,但仍需更多的实验数据进行补充和验证。另外,在St作共单体、GMA作接枝单体的体系中,由于St进行自由基反应的活性高,若以等量的St和GMA单独接枝PP时,St的接枝率大大高于GMA的接枝率,而当两单体共同接枝时,GMA的接枝率却高出很多,这虽然是希望出现的结果,但为什么会出现这样的结果?是否对其它合适的多单体接枝体系也会出现同样的情况?在PP-g-(GMA-co-St)/PA6合金中出现的微相分离现象也值得进行更多的研究。总的来说,如果能对多单体接枝的机理以及接枝物的分子结构进行深入的研究并取得令人信服的结果,将会大大扩展这一方法的适用性和应用前景。

参考文献:

- [1] Hu G H, Flat J J, Lambla M, Makromol Chem, Macromol Symp, 1993, 75: 137~157.
- [2] Sun Y J, Hu G H, Lambla M, Angew Makromol Chem, 1995, 229: 1~13.
- [3] Sun Y J, Hu G H, Lambla M, J Appl Polym Sci, 1995, 57: 1043~1054.
- [4] Cartier H, Hu G H, J Polym Sci, Part A, 1998, 36: 1053~1063.
- [5] Chem L F, Wong F, Baker W E, Polym Eng Sci, 1996, 36: 1594~1607.
- [6] 陈年欢, 谢续明. 材料研究学报, 1997, 11: 141~144.
- [7] 陈年欢, 谢续明, 李松. 功能高分子学报, 1998, 11: 111~116.
- [8] Vainio T, Hu G H, Lambla M, et al, J Appl Polym Sci, 1996, 61: 843~852.
- [9] Wong B, Baker W E, Polymer, 1997, 38: 2781~2789.
- [10] 李颖, 谢续明. 99中国高分子学术论文报告会, f-52, f-54.
- [11] 李颖, 谢续明. 高等学校化学学报, 2000, 21: 637~642.
- [12] 陈年欢, 谢续明, 李松. 高分子学报, 1990, 3: 357~360.
- [13] Ide F, Hasegawa A, J Appl Polym Sci, 1974, 18: 963~970.
- [14] Holsti M R, Seppala J, Ikkala O T, Polym Eng Sci, 1992, 32: 868.
- [15] Gonzalez M A, Keskkula H, Paul D R, J Polym Sci, Part B, 1995, 33: 1751.
- [16] Jakeda Y, Paul D R, J Polym Sci, Part B, 1992, 30: 1273~1280.

(下转第9页)

Single-chain Condensed State and Interpenetrated Multi-chain Condensed State of Polymers

QIAN Ren-yuan

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract: The macromolecular chain in single-chain condensed state is of looped chain conformation because of van der Waals attractive interaction between the intra-chain monomer units along the chain. As the attractive interaction between intra-chain monomer units in multi-chain condensed state is shielded by the attractive interaction between inter-chain monomer units of the neighboring chains in inter-penetration, the molecular chain in multi-chain condensed state is of Gauss conformation. The methods of preparing samples of single-chain condensed state, the experimental observations of single-chain single crystals, single-chain glasses and the stretching of solvent swollen single-chain rubbery state are briefly discussed. The process of transition from a single-chain condensed state to a multi-chain condensed state, that is the process of polymer coil inter-penetration, is a problem lacking basic understanding at the present time.

Key words: Single-chain condensed state; Multi-chain condensed state; Looped chain; Gauss chain; Chain inter-penetration

(上接第 78 页)

- [17] Park S J · J Eur Polym, 1990, 26, 131~139.
- [18] Liu N C, Xie H Q, Baker W E · Polymer, 1993, 34, 4680~4689.
- [19] Chen S H · Chang F C · J Appl Polym Sci, 1994, 51, 955~964.
- [20] Zhang X, Yin Z, Yin J · J Appl Polym Sci, 1997, 64, 1489~1498.
- [21] Yin Z H · J Appl Polym Sci, 1997, 63, 1857~1863.
- [22] Chen L F, Wong B, Baker W E · Polym Eng Sci, 1996, 36, 1594~1607.
- [23] 陈年欢, 谢续明, 李松 · 高分子学报, 1999, 4, 527~533.
- [24] 陈年欢, 谢续明, 李松 · 高等学校化学学报, 1999, 20, 1159~1161.

Research of Multi-monomers Melt-grafted PP and Its Blends

LI Ying, XIE Xu-ming, CHEN Nian-huan

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: The research of multi-monomers melt-grafting onto PP and blending of grafted PP were reviewed. The researching on mechanism of the grafting reaction were summarized, then questions needing further imploring were proposed.

Key words: Polypropylene; Multi-monomers; Melt grafting; Mechanism; Comonomer; Q-e scheme