

聚丙烯粉料固相光接枝丙烯酸的研究

买买提江·依米提 茹克亚·买买提斯迪克 斯玛伊力·克热木 司马义·努尔拉
(新疆大学化学化工学院 乌鲁木齐 830046)

摘要 为了提高聚丙烯(PP)的亲水性和染色性,以二苯甲酮(BP)为光引发剂、使用固相光接枝反应装置,采用固相紫外光接枝法在 PP 粒料表面接枝丙烯酸(AA)单体,并研究了单体含量、引发剂用量、辐照时间和溶胀时间对接枝率的影响规律,以及 PP 接枝前后力学性能的变化。结果表明,AA 用量为 1 mL、引发剂用量为 0.15 g、辐照时间为 30 min、溶胀时间为 12 h 时的接枝率最高。接枝率为 5.2%左右,上染率为 43.4% 时,接枝 PP 的拉伸强度降了 1.37 MPa,但断裂伸长率从 358.3%增加到 396.3%,说明丙烯酸适度接枝对力学性能影响不大。

关键词 聚丙烯, 丙烯酸, 力学性能, 表面光接枝

中图分类号 TQ325.1⁺4, TQ323.4⁺1

聚丙烯(PP)由于来源丰富、价格便宜、性能优良、用途广泛,作为通用高分子材料,目前发展速度是热塑性材料中最快的。由于 PP 的表面非极性,制约了与其它聚合物共混改善耐低温性、抗老化性、染色性和亲水性差等缺点^[1],采用涂层法、等离子体处理、接枝等方法对 PP 进行表面改性可改善以上缺点。表面改性是指在不改变材料及其制品本体性能的前提下,赋予其表面新的性能。PP 表面接枝共聚法可使其脱去主链氢原子,引入极性基团,改善染色性和亲水性,保持本身原有的特性,因此是一种非常有效的 PP 改性技术^[2]。近年来研究表面改性有很多方法,如火焰、电晕放电^[3]、辉光放电^[4]或酸蚀^[5]等表面氧化法、表面活性剂法^[6]、表面接枝聚合等。其中表面接枝改性是材料表面改性中最常见、最有效的方法,主要有表面化学接枝、光化学接枝、等离子体接枝、高能辐射接枝等^[7,8]。按接枝过程中 PP 所处物态可分为熔融接枝、溶液接枝、固相接枝等^[9]。其中固相接枝是近年来发展迅速的新方法,具有无溶剂污染、设备简单等优点,但需在 100 °C 以上反应较长时间;而光引发接枝可在室温进行,反应时间短,因此两者结合的固相光接枝是一种更加有效、便捷的接枝方法。这方面的研究工作已有一些,如 Yang^[10]、李斌等^[11]对 PP 膜或纤维表面光接枝的研究;顾辉^[12]、张志谦等^[13]对 PP 粉料固相光接枝马来酸酐的研究;张正东等^[14]时/空分离光接枝技术在核孔膜表面改性上的应用等。

而对 PP 粒料表面进行固相光接枝改性后,对染色性能和力学性能的研究报道甚少。我们设计制造了一套直管形紫外线高压汞灯固相光接枝反应器,采用固相光接枝法对 PP 粒料表面接枝改性,并对它们染色性能和力学性能进行了研究。

1 试验材料和方法

1.1 主要材料

PP(T30S)(颗粒粒径在 0.4—0.2 mm 之间):工业级,新疆独山子石化总公司乙烯厂;丙烯酸(AA):化学纯,天津市化学试剂研究所科贸公司;二甲苯:分析纯,上海三浦化工仪器有限公司;二苯甲酮(BP):分析纯,天津远航化学品公司有限公司。

1.2 主要设备及仪器

塑料注射成型机, XL-400, 宁波高新协力机电有限公司;微机控制电子万能试验机, CMT6104, 深圳新三思计量公司;红外光谱仪, BRUKER EQUINOX-55, 德国;真空干燥箱, 6030A, 上海精宏实验设备有限公司;集热式磁力搅拌器, DF-II, 江苏省金坛市医疗仪器公司;电子天平, FA1004N, 上海民桥精密科学仪器有限公司;紫外光聚合反应装置(自制,见图1):光源 1000 W 紫外线高压汞灯,后侧装有风扇,排除热量,边侧装有样品转动装置;NETZSCH STA449C 热重分析仪;

乌鲁木齐市科技局种子基金(K08141003)资助

第一作者:买买提江·依米提,男,1969年12月出生,2007年于新疆大学获硕士学位,从事功能高分子合成及应用研究

通讯作者:司马义·努尔拉, E-mail: ismayilnu@sohu.com

收稿日期:初稿 2009-11-11, 修回 2009-12-30

723 型分光光度计,北京北科沪仪厂。

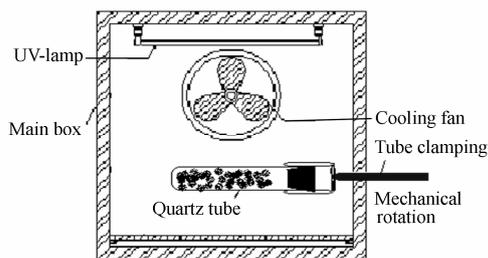


Fig.1 The reaction equipment of solid UV-grafting

1.3 UV 光接枝聚合

称定量的二苯甲酮(BP)置于石英管中,加入适量的溶剂二甲苯使 BP 溶解,再加入一定量的干燥原料 PP 混合均匀;将混合后的样品在 40 °C 的暗箱中放置一定时间,使 PP 在溶有 BP 的溶液中溶胀处理一定时间;将在溶胀处理后的 PP 原料放入石英管中,并加入适量的接枝丙烯酸单体,搅拌均匀立刻进行 3—5 min 的保氮,然后放置在自制紫外光聚合反应装置里。用 1000 W 紫外灯连续光照一定时间,并同时打开风扇(降低光照箱里的温度)和缓慢旋转试样架使聚合物粒料充分辐照,得到接枝 PP 树脂。

1.4 接枝率计算(化学滴定法)

将接枝 PP 移锥形瓶中加入丙酮抽提,洗完后的 PP 移置 200 目的尼龙滤布袋中,放入恒温水浴锅中的大烧杯里进行清洗(水浴锅的温度为 80 °C),分别用蒸馏水清洗 6 次,然后完全干燥;将干燥的接枝 PP 称量放置 250 mL 锥形瓶中,移取 50 mL 的 NaOH 标准溶液倒入锥形瓶中,再放入 80 °C 的恒温水浴锅中回流 2.5 h;将回流后的锥形瓶中含有未反应 NaOH 溶液的洗涤液体移入容量瓶中进行定容;容量瓶中移出一定量的溶液并加入 2 滴酚酞指示剂,使用 HCl 标准溶液进行滴定至无色,记录 HCl 溶液的使用量(至少移出 3 组,取平均值以尽量减小误差),最后计算出接枝率($r_g, \%$)。

$$r_g = \left\{ \left[(C_{\text{NaOH 溶液}} \cdot V_{\text{NaOH 溶液}} - C_{\text{HCl 溶液}} \cdot V_{\text{HCl 溶液}}) \right] / M_{\text{AA}} \times 0.1 \right\} \times 100\%$$

式中, M_{AA} 为丙烯酸的摩尔质量, 72.06 g/mol; $C_{\text{NaOH 溶液}}$ 为 NaOH 溶液浓度, mol / L; $V_{\text{NaOH 溶液}}$ 为 NaOH 溶液用量, mL; $C_{\text{HCl 溶液}}$ 为 HCl 溶液浓度, mol / L; $V_{\text{HCl 溶液}}$ 为 HCl 溶液用量, mL; m 为加入丙烯酸质量。

1.5 染色性能的测定^[15]

准确称取 0.05 g 的阳离子嫩黄,放在小烧杯中,加热水溶解移入 1000 mL 的容量瓶中,加蒸馏水稀释至刻度待用。用移液管吸取规定量的染液分别倒入 3 个锥形瓶中,并将它们置于恒温水浴锅内加热。当温度升到 60 °C 时,分别投入不同接枝率和空白的样品进行染色,染完后把样品去除水洗,将洗涤液和残留液合并,冲稀一定体制,在其最大吸收波长处测量其吸光度,进行比较并计算上染率($r_a, \%$)。上染率计算式如下:

$$r_a = \left(1 - \frac{A_i}{A_0} \right) \times 100\%$$

式中, A_i 为不同样品染色留液吸光度; A_0 为空白染锅的吸光度;

1.6 力学性能分析

按照 GB/T1040-92 用材料电子万能试验机对不同处理的 PP 注塑标准样条进行测试,取平均值。拉伸速度: 100 mm/min; 温度: 25 °C。

1.7 FTIR 分析

将接枝 PP 粒料在 170 °C 下压制成膜,用无水乙醇清洗薄膜表面。采用 BRUKER EQUINOX-55 型红外光谱仪进行测试表征。

1.8 TG 和 DSC 分析

将一份 PP 空白样与接枝率为 5.2% 的 PP 试样,采用 NETZSCH STA449C 差热-扫描量热分析仪进行测试表征,升温速度: 10 °C/min; 气氛: 氮气; 坩埚材料: 陶瓷。

2 结果与讨论

2.1 单体含量对接枝率的影响

PP 为 10 g,引发剂量为 0.1 g,二甲苯量为 3 mL,光照时间为 30 min 的情况下,使用丙烯酸单体用量分别为 0.5、1、1.5 和 2 mL,计算接枝率,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,在开始阶段,产物的接枝率随 AA 含量的增加而增大,AA 含量为 1 mL 有一个最佳值,超过这个含量,接枝率反而下降。这是随着单体 AA 含量增大,AA 在较高温度下由紫外光直接引发的自聚反应加剧,生成的均聚物附着于接枝粉料表面上,影响粉料表面的接枝反应的继续进行,因而 AA 含量过高时接枝率反而降低^[16,17]。

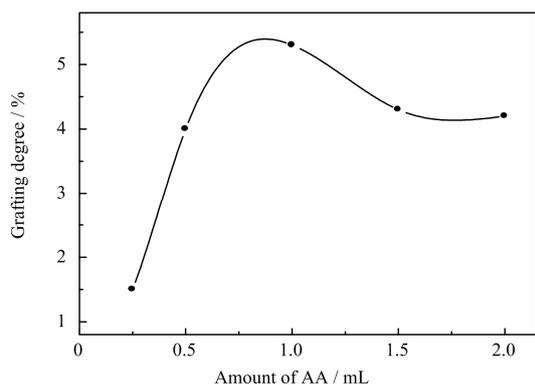


Fig.2 Effect of amount of AA on grafting degree

2.2 引发剂用量对接枝率的影响

PP 为 10 g, 二甲苯为 3 mL, 丙烯酸为 1 mL, 光照时间为 30 min 的情况下, 使用引发剂分别为 0.05、0.1、0.15、0.2 和 0.25 g, 计算接枝率, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 随着 BP 用量增加, 分解产生自由基增多, 从而生成的大分子自由基增多, 接枝率升高。当 BP 用量增加到一定程度后, 生成的大分子自由基的密度增大, 可能伴随着交联反应的进行, 使接枝率下降^[16,17]。

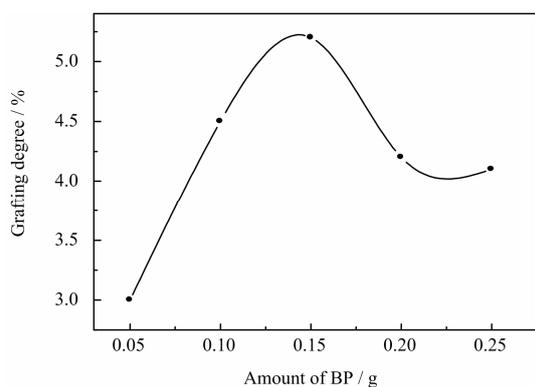


Fig.3 Effect of amount of BP on grafting degree

2.3 辐照时间和温度对接枝率的影响

PP 为 10 g, 引发剂量为 0.15 g, 二甲苯为 3 mL, 丙烯酸为 1 mL, 使用光照时间分别为 20、30、40 和 50 min, 做光照时间对接枝率的影响试验, 结果如图 4 所示。在 5 min 时装置内温度为 33℃左右, AA 对聚丙烯的接枝率几乎为零, 当辐照时间超过 10 min 后, 装置内温度逐渐升高, 接枝率也逐渐增加, 当辐照时间达到 30 min 时, 装置内温度升到 65℃左右 (由于风扇的作用, 辐照 25 min 以后, 装置内的温度基本保持 65℃左右, 不随辐照时间的延长而升高), 这时接枝率达到最大值。当光照时间超过 30 min 后, 接枝率不再改变。但会降低材料的韧性^[18]。

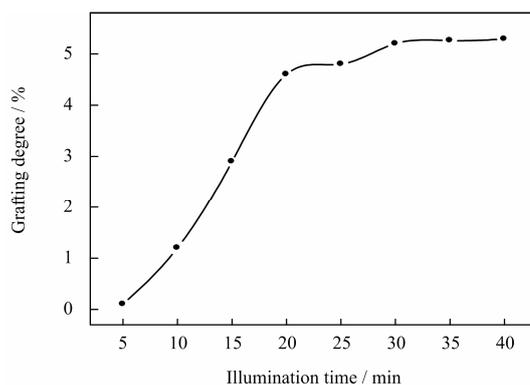


Fig.4 Effect of Illumination time on grafting degree

2.4 溶胀时间对接枝率的影响

PP 为 10 g, 引发剂量为 0.15 g, 二甲苯为 3 mL, 丙烯酸为 1 mL, 光照时间为 30 min。使用溶胀时间分别为 4、8、12 和 16 h, 做溶胀时间对接枝率的影响试验。结果如图 5 所示。

从图 5 中可以看出, 随着溶胀时间的延长, 聚合物的接枝率在增加, 溶胀时间 12 h 时最高, 然后接枝率不再增加。因为溶有引发剂的溶剂能渗透到 PP 粉料表面, 使得每一粒渗有引发剂分子的粉料在紫外光辐照下可以夺取一个 H 产生表面自由基, 同时引发丙烯酸单体接枝聚合。说明用溶有引发剂的溶剂对 PP 粉料溶胀处理, 有助于引发剂分子渗透粉料表面的稳定和均匀性, 也就提高了单体的接枝率^[20]。

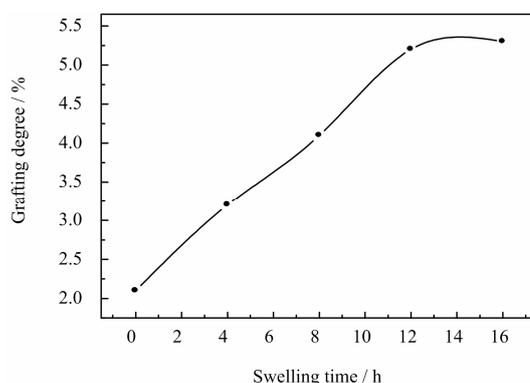


Fig.5 Effect of swelling time on grafting degree

2.5 红外光谱分析结果

光引发剂 BP 受紫外光引发, 从 PP 大分子链上夺取氢, 产生大分子自由基, 从而引发 AA 单体接枝聚合。图 6 为 PP 光接枝 AA 前后红外吸收光谱, 其中, PP⁰ 为纯聚丙烯的红外谱图; PP-g-AA¹ 为接枝率为 5.2% 并经后处理的接枝 PP 的红外光谱。从谱图中可以看到在 1376.82、1456.25、2722.82、2956.54 和 3193.77 cm⁻¹ 等处的强吸收峰基本吻合,

光接枝对 PP 的基本结构无影响,而在 PP-g-AA¹ 红外谱图中 1734.92 cm⁻¹ 处的较强峰为羧基的伸缩振动吸收峰。由此说明,光接枝 AA 的 PP 粒料上含有羧基^[18,19]。

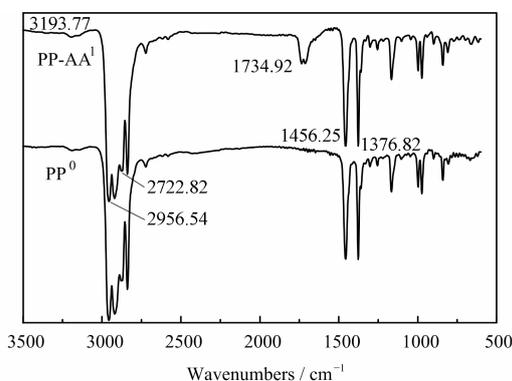


Fig.6 FTIR spectra of grafted PP

2.6 TG 和 DSC 曲线分析结果

图 7 和图 8 为 PP 光接枝 AA 前后 TG 和 DSC 曲线图,图中 PP⁰ 为纯聚丙烯,PP-g-AA¹ 为接枝率 5.2% 的试样。从 TG 和 DSC 曲线看,接枝试样与纯 PP 样的 TG 和 DSC 曲线几乎重合。在 TG 曲线上 26℃ 至 250℃ 之间试样失重均为 5.24%,认为在 250℃ 以下为聚合物中少量残存小分子物和水分损失。从 250℃ 开始是聚合物主链在较高温度下的断裂降解,PP⁰ 从 250℃ 到 400℃ 失重为 90.82%,而 PP-g-AA¹ 从 250℃ 到 450℃ 失重为 90.82%,这可能是 PP 在接枝过程中聚合物分子量有所增加或发生了部分交联,导致其降解速率延缓的原因。在 DSC 曲线 166.7℃ 处接枝试样与纯 PP 样都出现了结晶熔融吸热峰,说明在最佳试验条件下辐照接枝对 PP 粉料结晶度和结晶结构没有影响^[20]。

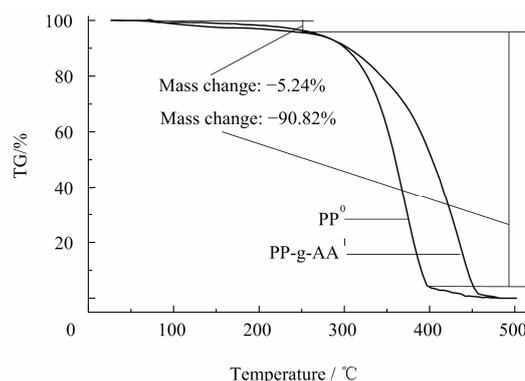


Fig.7 TG curves of grafted PP

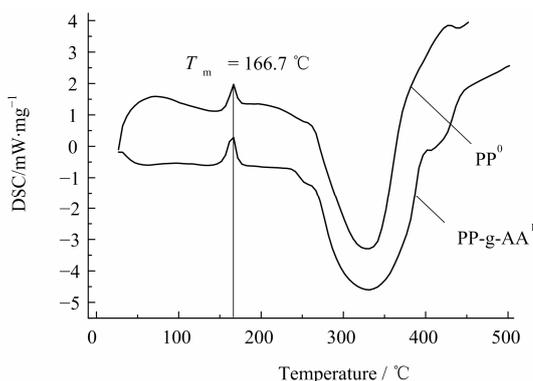


Fig.8 DSC curves of grafted PP

2.7 拉伸试验测试结果

从表 1 可以看到,试样 PP⁰ 和 PP¹ 的拉伸强度都非常接近,说明试样 PP¹ 通过 65℃ 下辐照 30 min 和 80℃ 热水洗涤处理后 PP 本体结构无任何改变。PP-g-AA² 的接枝率较高为 6.0%,但断裂伸长率从 358.3% 降到 19.78% 明显是脆性断裂,这是辐照温度过高导致高温氧化降解。而试样 PP-g-AA¹ 保持了结晶聚合物的应力-应变曲线的特点,虽然拉伸强度降了 1.37 MPa,但断裂伸长率增加,说明丙烯酸适度接枝可提高 PP 的断裂韧性和塑性形变。

Table 1 The tensile test data of PPs with different treatment

Sample	Grafting degree / %	Tensile strength / MPa	Breaking strength / MPa	Elongation at break / %
PP ⁰	0	31.29	21.5	358.3
PP ¹	0	31.35	21.2	352.8
PP-g-AA ¹	5.2	29.92	13.3	396.3
PP-g-AA ²	6.0	27.97	27.6	19.78

Note: PP⁰ is a pure PP sample; PP¹ is a pure PP sample which was washed at 80℃ with water after irradiation 30min at 65℃; PP-g-AA¹ is a grafting sample which was washed at 80℃ with water after irradiation 30min at 65℃; PP-g-AA² is a grafting sample which was washed at 125℃ with water after irradiation 30min at 65℃.

2.8 上染率的测定结果

接枝 PP 试样和空白试样进行阳离子染料的上

染率试验研究,结果见表 2 所示。从表中可以看出,空白试样和接枝率为 0 的试样的上染率均为 0,说明他们表面没有可以与阳离子染料反应的酸性基

团。而接枝率分别为 5.2%和 6%的试样上染率为 43.4 和 59.9。说明接枝率越高、PP 表面酸性基团越多, 染色性越好。因为接枝试样表面所含的酸性基团在水中电离, 使接枝 PP 表面带有负电荷, 阳离子染料在水中溶解, 形成带正电荷的色素离子, 由于静电引力, 染料被吸附在 PP 表面^[15,21]。

Table 2 Dye experiment data of PPs with different grafting degree

No.	Grafting degree /%	Absorbance /A	Uptake rate /%
PP ⁰	0	1.995	0
PP ¹	0	1.995	0
PP-g-AA ¹	5.2	1.130	43.4
PP-g-AA ²	6	0.800	59.9

3 结论

1. 与气相法、液相法和连续液相法相比, 固相接枝法具有粉料的比表面高, 易吸附较多的接枝单体, 单体共聚利用率高的特点, 接枝改性后的粉料在与其他聚合物或填料共混时相容性和染色性得到改善^[19-21]。

2. 最佳实验条件: AA 用量为 1 mL、引发剂用量为 0.15 g、辐照时间为 30 min、溶胀时间为 12h 时, 接枝率为 5.2%左右, 上染率为 43.4%。

3. 试样 PP-g-AA¹ 红外谱图中 1734.92 cm⁻¹ 处的较强羧基的伸缩振动吸收峰, 说明光接枝 AA 的 PP 粒料上含有羧基。接枝样与纯 PP 样的 TG 和 DSC 曲线几乎重合。在 DSC 曲线 166.7℃ 处接枝试样与纯 PP 样都出现了结晶熔融吸热峰, 说明最佳试验条件下辐照接枝对 PP 粉料结晶结构没有影响。

4. PP-g-AA¹ 保持了结晶聚合物的应力-应变曲线的特点, 虽然拉伸强度、断裂强度有所降低, 但断裂伸长率增加, 说明丙烯酸适度接枝可提高 PP 的断裂韧性和塑性形变。

参考文献

- 1 白功健, 胡兴洲. 高分子通报, 1995, (1): 27-33
BAI Gongjian, HU Xingzhou. Polymer Bulletin, 1995, (1): 27-33
- 2 赵敏, 高俊刚. 改性聚丙烯新材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 85-161
ZHAO Min, GAO Jungang. Polypropylene modification novel material. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 85-161
- 3 Iwata H, Ikada Y, Tazuke S. J Polym Sci Chem Ed, 1988, **26**(2): 309-314

- 4 Suzuki M, Kishida A, Iwata H. Macromolecules, 1986, **19**: 1804-1811
- 5 Brewis D M. Surface and Pretreatment of plastics and Metals. London: Applied Science Publishers, 1982. 199-211
- 6 Torstensson M, Ranby B. J Appl Polym Sci, 1981, **23**: 126-138
- 7 Sing R P. Progress of Polym Sci, 1992, **17**: 251-281
- 8 He C C, Gu Z Y. J Appl Polym Sci, 2003, **89**: 3931-3944
- 9 Aly R O, Mostafa T B, Molhtar S M. Polymer Testing, 2002, **21**: 857-865
- 10 Yang W T, Ranby B. J Appl Polym Sci, 1997, **63**(3): 1723-1732
- 11 李斌, 陈文广, 王晓工, 等. 高分子学报, 2002(6): 780-785
LI Bin, CHEN Wenguang, WANG Xiaogong. Acta Polymerica Sinica, 2002(6): 780-785
- 12 顾辉, 张志谦, 魏月贞. 高分子学报, 1998, **5**(5): 603-607
GU Hui, ZHANG Zhiqian, WEI Yuezheng. Acta Polymerica Sinica, 1998, **5**(5): 603-607
- 13 张志谦, 王卓, 金政, 等. 材料科学与工艺, 2002, **10**(4): 379-381
ZHANG Zhiqian, WANG Zhuo, JIN Zheng. Mat Sci Technol, 2002, **10**(4): 379-381
- 14 张正东, 李默涵, 刘莲英, 等. 北京化工大学学报, 2006, **33**(2): 64-67
ZHANG Zhengdong, LI Mohan, LIU Lianying. J Beijing Univ Chem Technol, 2006, **33**(2): 64-67
- 15 蔡苏英. 染整技术实验[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2005. 183-236
CAI Suying. Dyeing & finishing technology experiments. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2002. 85-161
- 16 孙义明, 邹小明, 彭少贤, 等. 现代塑料加工应用, 2006, **18**(2): 3-8
SUN Yiming, ZOU Xiaoming, PENG Shaoxian, *et al.* Mod Plast Process Appl, 2006, **18**(2): 3-8
- 17 张志谦, 王卓, 金政, 等. 材料科学与工艺, 2002, **10**(4): 379-381
ZHANG Zhiqian, WANG Zhuo, JIN Zheng, *et al.* Mater Sci Technol 2002, **10**(4): 379-381
- 18 金朝锋, 申屠宝卿, 翁志学. 化学反应工程与工艺, 2004, **20**(2): 146-150
JIN Chaofeng, SHEN tuBaoqing WENG Zhixue. Chem React Eng Technol, 2004, **20**(2): 146-150
- 19 杨小波, 詹晓力, 陈丰秋. 化学反应工程与工艺, 2003,

- 19**(2): 103-107
YANG Xiaobo, ZHAN Xiaoli, CHEN Fengqiu. *Chem React Eng Technol*, 2003, **19**(2): 103-107
- 20 徐绍刚, 杨万泰. *高分子材料科学与工程*, 2001, **17**(6): 165-168
XU Shaogang, YANG Wantai. *Polym Mater Sci Eng*, 2001, **17**(6): 165-168
- 21 解云川, 杨青芳. *高分子材料科学与工程*, 2002, **12**(5): 7-11
JIE Yunchuan, YANG Qingfang. *Polym Mater Sci Eng*, 2002, **12**(5): 7-11

Study on polypropylene powder grafted with acrylic acid by photo-initiated solid phase technique

Mamatjan YIMIT Rukiya MATSIDIK Ismayil KIRAM Ismayil NURULLA

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

ABSTRACT In order to increase the hydrophilicity of polypropylene (PP), acrylic acid(AA) was grafted on to the surface of PP powder by means of photo-initiated solid phase grafting reaction with the photo-sensitizer of benzophenone in the reaction equipment of UV polymerization. The effects of AA content, amount of initiator, irradiation time, and swelling time on grafting degree were systematically studied. The result shows that in the processing of AA grafting reaction the highest value, 5.2%, of grafting degree can be obtained when the content of AA is 1 mL, amount of initiator is 0.15 g, irradiation time is 30 min and swelling time is 12 h. With the grafted sample the dye ability is 43.4%, tensile strength drops 1.37 MPa of the grafted PP, but breaking extension degree increases to 396.3% from 358.3%. This indicates that the effect of moderate grafting of acrylic acid on the mechanical performance of PP is not obvious.

KEYWORDS Polypropylene, Acrylic acid, Mechanics performance, Surface photo-grafting

CLC TQ325.1⁺4, TQ323.4⁺1