

氯化聚丙烯的熔融接枝改性及其粘接性能

于逢源 肖汉文 喻 颖 黄世强*

(湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062)

摘 要 以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,采用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和苯乙烯(St)改性氯化聚丙烯(CPP),通过熔融接枝共聚得到CPP的接枝共聚物(gCPP),并对产物结构进行了红外表征。研究了反应温度、BPO加入量、GMA加入量、以及St与GMA摩尔比对改性氯化聚丙烯粘附性的影响。得出较佳的工艺条件为:反应温度140℃,BPO质量分数为0.4%,GMA质量分数>6%,St与GMA摩尔比为1.4,这种改性氯化聚丙烯对铝箔有很好的粘接效果,粘接强度达到2 449.92 N/m。

关键词 氯化聚丙烯 甲基丙烯酸缩水甘油酯 熔融接枝 粘接

中图分类号:O631.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2006)02-0169-04

聚烯烃材料的非极性和高结晶度,导致其表面能小,难于粘接复合,使其应用受到限制。低氯化聚丙烯(含氯质量分数为20%~40%),具有良好的耐磨性、耐酸性及耐老化性,对难粘接的聚烯烃有良好的粘接效果,广泛用作聚丙烯等非极性塑料的粘合剂及印刷油墨。但由于其本身的内聚力和力学强度较低,对金属的粘接效果有相当大的影响。为了提高其粘接性能,需要在它的分子中引入带有极性基的化合物。溶液接枝法^[1~3]使用的多为甲苯等有毒溶剂,且生产成本较高,因此难于实用化。

近年来,甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)在聚烯烃功能化改性方面的研究不断增多^[4]。以GMA和苯乙烯(St)体系接枝聚丙烯(PP)为例,St优先接枝到PP上,形成更加稳定的St基大分子自由基。这种自由基再与GMA反应,GMA与St大分子自由基的反应速度远大于GMA与PP大分子自由基的反应速率,可以提高GMA的接枝效率,在此反应中活泼单体起着“架桥”的作用^[5]。本文采用GMA和St接枝共聚,不加入任何溶剂,使接枝单体溶胀CPP后进行熔融接枝共聚,制得一种新型热熔胶。结果表明,该热熔胶对铝箔有很好的粘接性能,适合作为铝塑复合板热熔胶。目前,国内外尚未见相关文献报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氯化聚丙烯(CPP,含氯30%~40%)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)均为工业级;苯乙烯(St)、甲苯均为分析纯试剂;过氧化苯甲酰(BPO)为化学纯试剂。Rheomex R232P型密炼机(德国HAAKE公司);XL-D400×400×2型平板硫化机(常州武进橡胶机械厂);Perkin-Elmer Spectrum one型傅立叶变换红外光谱仪(美国);Perkin-Elmer DTLASERS DSC7型差示扫描量热仪(美国);透射电子显微镜TEM-100SX(日本)。

1.2 CPP/GMA/St三元接枝共聚胶粘剂的制备

在室温下将44 g氯化聚丙烯和不同配比的接枝单体、引发剂混合均匀。待单体充分溶胀CPP后,在密炼机中于设定反应条件下进行熔融接枝反应。反应完毕取出产物粉碎后,得到CPP三元接枝共聚胶粘剂。

1.3 产物的纯化

按1 g接枝产物45 mL甲苯的比例将其加入三颈瓶中,90℃下回流1 h后,缓缓倒入搅拌下的K(丙酮):K(甲醇)=3:1的混合溶剂中沉淀,沉淀剂与甲苯的体积比为6:1,搅拌1 h后抽滤,重复操作1次。所得纯化产物在65℃下干燥12 h,65℃下真空干燥12 h。

1.4 产物接枝率和剥离强度的测定

采用在甲苯溶剂中的非水反滴定法^[6]测定接枝率。

在两层用细砂打磨并用丙酮洗涤的铝箔之间加入 CPP 性热熔胶,在平板硫化机 110 ℃、2 MPa 压力下,进行热复合,恒温 3 min 后,取出冷却至室温,在拉力机上按 GB/T 2791-1995 测定其剥离强度。

2 结果与讨论

2.1 产物的表征

用平板硫化机将接枝 CPP 在 Teflon 板间压片,压力为 2 MPa,温度 160 ℃,加压时间 3 min。

所得接枝 CPP 的红外光谱如图 1 所示。图中可明显看出,在 $1\,716\text{ cm}^{-1}$ 处有很强的吸收峰,这是 GMA 中的羰基吸收峰, 839 和 816 cm^{-1} 为环氧基的吸收峰,以及 St 在 $1\,604\text{ cm}^{-1}$ 处的 C=C 伸缩振动吸收峰。说明 St 以及 GMA 这 2 种单体均与 CPP 发生了接枝共聚反应。

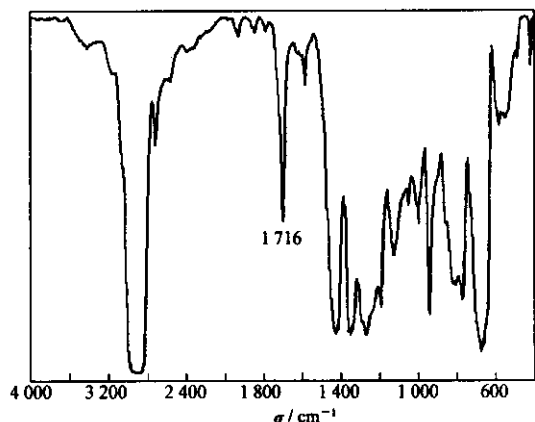


图 1 接枝 CPP 的红外图谱

Fig. 1 Infrared spectrum of purified gCPP

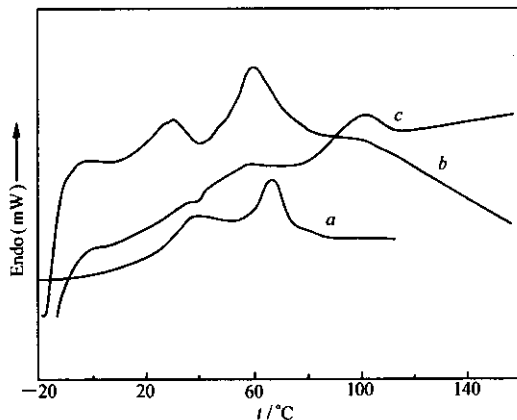


图 2 CPP (a)、纯化接枝 CPP (b) 和未纯化接枝 CPP (c) 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of (a) CPP, (b) purified gCPP and (c) unpurified gCPP

2.2 接枝 CPP 的 DSC 分析和透射电镜观察

图 2 分别为 CPP (a)、纯化接枝 CPP (b) 和未纯化接枝 CPP (c) 的 DSC 曲线。从图中可以看到, CPP 在 30 ℃ 左右有明显的玻璃化转变过程^[7]。60 ~ 80 ℃ 范围内出现的是 CPP 的熔融峰,超过 90 ℃ 的 CPP 变得不稳定, DSC 曲线发生明显的起伏。提纯后的 gCPP 在 100 ℃ 以下仍是不稳定的。而未提纯 gCPP 的 DSC 曲线不仅没有出现明显的熔融峰,而且在 100 ℃ 左右出现很宽的小峰,而提纯后的 gCPP 则无此峰。据此推测是没有参加接枝反应的 St 和 GMA 单体所形成共聚物的玻璃化转变。

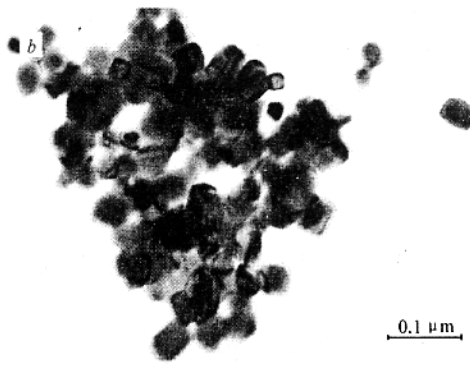
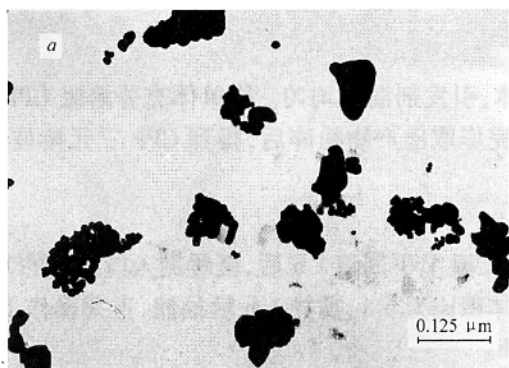


图 3 接枝 CPP 电镜照片

Fig. 3 TEM micrographs of grafted CPP

a. copolymer and homopolymer of GMA/St; b. aggregation of copolymer and homopolymer of GMA/St

图 3 为接枝 CPP 透射电镜照片。图 3a 可见 接枝 CPP 连续相中确实存在颗粒状分散物 , 为不能溶解在甲苯溶剂中部分 GMA/St 的共聚及均聚物 ; 图 3b 为部分 GMA/St 的共聚及均聚物颗粒发生了团聚。

2.3 GMA 用量对产物接枝率的影响

图 4 显示 , CPP 的接枝率随着 GMA 单体用量的增大而增加。说明 GMA/St 体系与 CPP 有较好的反应性 , 在较低单体加入量时即可获得较高接枝率。

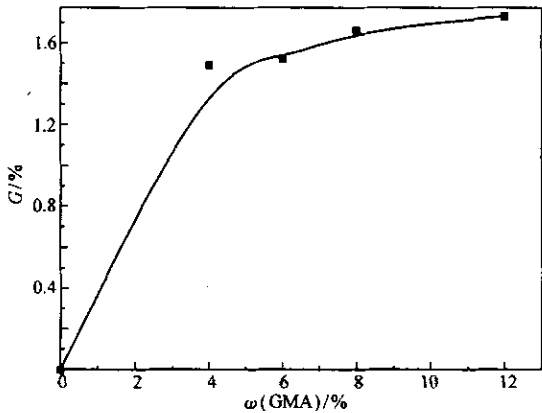


图 4 GMA 加入量对接枝率的影响
Fig.4 Effect of addition amount of GMA
on the grafting of CPP
 $n(\text{St})/n(\text{GMA})=1$, $\omega(\text{BPO})=0.4\%$, $140\text{ }^{\circ}\text{C}$

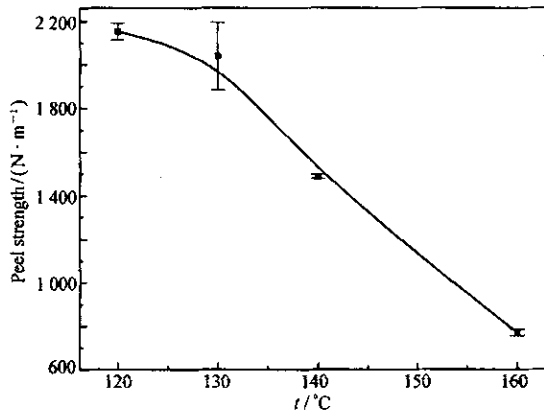


图 5 不同反应温度对剥离强度的影响
Fig.5 Effect of reaction temperature
on the peel strength
 $\omega(\text{GMA})=10\%$; $\omega(\text{BPO})=0.4\%$, $n(\text{St})/n(\text{GMA})=1$

2.4 对热熔胶粘接性能的影响因素

2.4.1 反应温度 不同反应温度下制备的的接枝 CPP 热熔胶对铝箔的粘接性能如图 5 所示 , 随着温度升高 , 粘接性能迅速下降。这与接枝 CPP 热熔胶在熔融接枝反应中 CPP 本身发生降解反应 , 造成 CPP 自身的力学性能下降有关。尽管更高的反应温度可以保证单体更快地与大分子自由基反应 , 但高温下 CPP 的降解加剧 , 因此选择较低的反应温度 , 既可防止 CPP 降解 , 又能保证反应有效地进行。

2.4.2 引发剂用量 图 6 为剥离强度随 BPO 用量的变化。图中可见 , 当 $\omega(\text{BPO})=0.4\%$ 时 , 剥离强度最大 , 随后剥离强度迅速减小。因为开始反应时 , 随着 BPO 量的增加 , 产生的大分子自由基的浓度随之增加 , 从而使接枝反应速度加快 , 接枝率提高 , 所以粘接性能增加。但当 BPO 用量增加到一定量时 , 对 CPP 分子链的诱导分解反应加剧 , 造成热熔胶粘接性能降低。

2.4.3 GMA 用量 不同 GMA 单体用量与 CPP 熔融接枝所得 CPP 热熔胶对铝箔的粘接性能见图 7 , $\omega(\text{GMA})<6\%$ 时 , 热熔胶与铝箔的粘接能力变化不大 , 剥离强度值也很低 ; 当 $\omega(\text{GMA})>6\%$ 时 , 剥离强度迅速增大。这是因为当 GMA 用量低时 , 由 GMA 与 CPP 熔融时产生的 HCl 发生副反应 , 消耗掉一定环氧基团^[8] , 因而对产物粘接性能的提高没有贡献。而 $\omega(\text{GMA})>6\%$ 时 , 多余 GMA 单体通过分子中的不饱和双键与大分子自由基反应接枝到主链中去 , 大量环氧基得以保存 , 从而使粘接能力迅速增加。

2.4.4 St 用量 在相同的反应条件下 , 改变 $n(\text{St})/n(\text{GMA})$ 比对剥离强度的影响如图 8 所示。图中可见 , 剥离强度随 St 摩尔数的增加而增加 , 说明 St 单体的引入能够大幅度提高 GMA 的接枝率。但当 $n(\text{St})/n(\text{GMA})$ 达 1.5 以上时 , 剥离强度反而下降。这是因为过量 St 的引入降低了 CPP 改性的程度及部分 St 单体发生热聚合生成低聚体 , 在 CPP 连续相中起到内增塑的作用 , 使接枝 CPP 粘接强度下降。

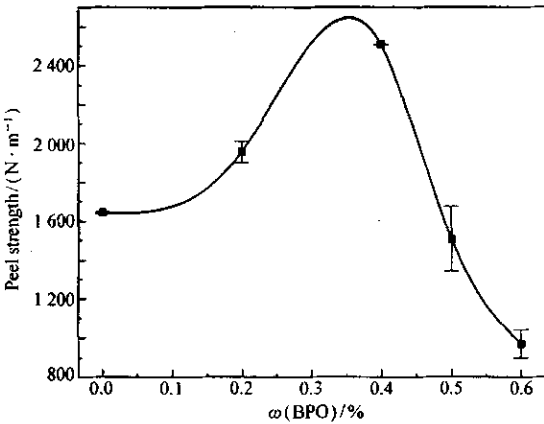


图 6 BPO 加入量对剥离强度的影响
Fig.6 Effect of BPO amount on the peel strength
 $\omega(\text{GMA})=10\%$; $n(\text{St})/n(\text{GMA})=1$; $t=140\text{ }^{\circ}\text{C}$

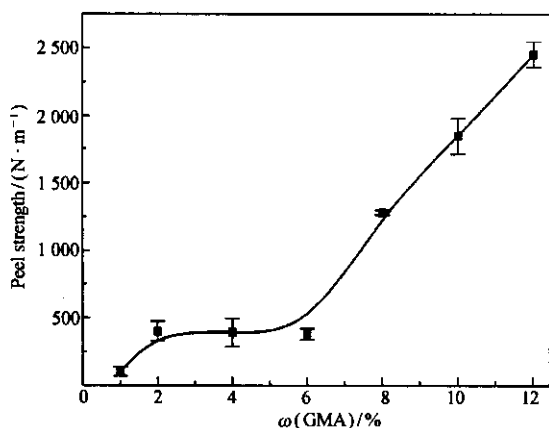


图7 GMA 单体加入量对剥离强度的影响

Fig. 7 Effect of quantity of the GMA
on peel strength

$n(\text{St})/n(\text{GMA}) = 1$; $\omega(\text{BPO}) = 0.4\%$ $t = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$

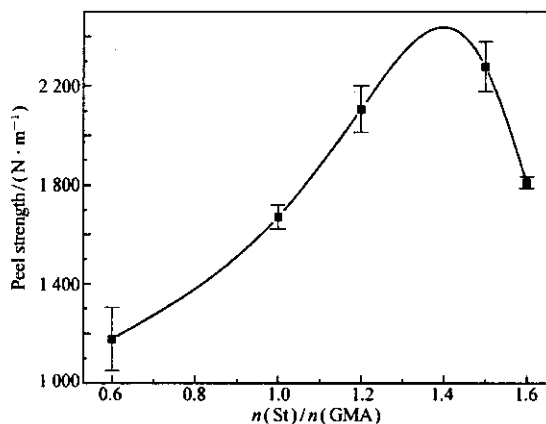
图8 不同 $n(\text{St})/n(\text{GMA})$ 对剥离强度的影响

Fig. 8 Effect of the ratio of $n(\text{St})/n(\text{GMA})$
on peel strength

$\omega(\text{GMA}) = 10\%$; $\omega(\text{BPO}) = 0.4\%$ $t = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$

参 考 文 献

- 1 YANG Zi-Shan(杨自善), HUANG Shi-Qiang(黄世强), ZHANG Xiang-Cai(张香才), et al. *J Central China Normal Univ(Nat Sci)* 华中师范大学学报(自然科学版) [J], 1998, 22(1): 51
- 2 HUANG Guang-Fu(黄光佛), SUN Zheng-Guang(孙争光), LI Sheng-Biao(李盛彪), et al. *China J Colloid Polym(胶体与聚合物)* [J], 2000(3): 40
- 3 YANG Qi-Biao(杨启彪), YANG Zi-Shan(杨自善). *Polym Mater Sci Eng(高分子材料科学与工程)* [J], 1994(2): 30
- 4 Hu G H, Cartier H. *J Appl Polym Sci* [J], 1999, 71: 125
- 5 Sun J, Hu G H, Lamba M. *J Appl Polym Sci* [J], 1995, 57: 403
- 6 Johnsen K, Kirkhorn S. *J Appl Polym Sci* [J], 1996, 59: 651
- 7 LIU Ye-Qiu(刘治球), ZHU Ya-Fei(祝亚非), XU Jia-Rui(许家瑞). *Polym Mater Sci Eng(高分子材料科学与工程)* [J], 2003, 19(4): 152
- 8 XIAO Wei-Dong(肖卫东), HE Pei-Xin(何培新), HE Ben-Qiao(何本桥), et al. *The Application of the Polymeric Additives(聚合物材料用化学助剂)* [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1999: 285

Study on Modification and the Adhesion Properties of Chlorinated Polypropylene

YU Feng-Yuan, XIAO Han-Wen, YU Ying, HUANG Shi-Qiang*

(Faculty of Chemistry and Materials Science, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract Grafting of glycidyl methylacrylate (GMA) on chlorinated polypropylene (CPP) by melt grafting process was carried out with benzoperoxide (BPO) as the initiator, and the structure of the purified product was characterized by FTIR. Effects of reaction temperature, amount of BPO and monomer on the adhesion properties of the modified CPP were studied. The optimized reaction conditions are: reaction temperature $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\omega(\text{BPO}) = 0.4\%$, $\omega(\text{GMA}) > 6\%$, and $n(\text{St})/n(\text{GMA}) = 1.4$. The experimental results show that the chlorinated polypropylene has a better adhesion property for aluminum and the value of peel strength reaches $2\,449.92\text{ N/m}$.

Keywords chlorinated polypropylene, glycidyl methylacrylate, melt grafting, adhesion property