

• 研究论文 •

超临界 CO₂ 协助三单体接枝改性聚丙烯

王 鉴* 冉玉霞 邹恩广 董 群 王洪亮

(大庆石油学院化学化工学院 黑龙江 大庆 163318)

摘要 利用超临界二氧化碳(SC CO₂)作为单体的溶剂和聚丙烯的溶胀剂,通过自由基接枝聚合合成了聚丙烯与丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯以及马来酸酐的接枝产物 PP-g-(AA-MMA-MAH)。在单体的选择上采取软、硬单体复配的方式来调节链的柔韧性。考察了溶胀条件、接枝条件以及单体配比对接枝反应的影响,研究表明,PP和单体以及引发剂在 7.74 MPa、47 °C下溶胀 5 h后,75 °C下反应 3 h时接枝率为 4.31%,接枝效率可达 71.83%。产品表征说明单体均匀地接枝到聚丙烯颗粒上;改性后聚丙烯水润湿角降低,亲水性能得到明显改善;接枝单体的引入提高了 PP 的热稳定性。

关键词 超临界 CO₂; 聚丙烯; 三单体; 接枝聚合

Grafting of Polypropylene with Ternary Monomer Assisted by Supercritical CO₂

Wang, Jian* Ran, Yuxia Zou, Enguang Dong, Qun Wang, Hongliang

(Chemistry and Chemical Engineering College, Daqing Petroleum Institute, Daqing Heilongjiang 163318)

Abstract Polypropylene (PP) was swelled with a solution of monomers in supercritical carbon dioxide (SC CO₂), and was grafted with acrylic acid (AA), methyl methacrylate (MMA) and maleic anhydride (MAH) via free radical polymerization leading to PP-g-(AA-MMA-MAH). During monomer selection, combination of soft monomer and hard monomer was used in order to tune flexibility of grafted polymer. The effects of different experimental conditions such as impregnation conditions, reaction conditions and ratio of monomers on grafting reaction were studied. The results indicated that the maximum grafting degree and grafting efficiency of PP with AA, MMA and MAH reached 4.31% and 71.83% respectively under the optimal swelling conditions at 7.74 MPa and 47 °C for 5 h, and reaction conditions at 75 °C for 3 h. After being grafted, the monomers were uniformly distributed in the PP substrate; the water contact angle of the grafted PP decreased, indicating the improvement of hydrophilicity; thermal stability of the product was improved because of introducing the grafted monomers.

Keywords supercritical CO₂; polypropylene; ternary monomer; grafting polymerization

聚丙烯(Polypropylene, PP)作为一种通用高分子材料,近年来发展迅速,是三大通用塑料中产量增长最快的品种。但普通聚丙烯韧性差、低温易脆裂,其非极性的线性链结构和结晶性使其很难与其它极性高分子材料和无机填料相容。用丙烯酸酯、马来酸酐等极性单体对聚丙烯进行接枝改性,其力学性能、染色性、黏合性、

亲水性和耐热性等都得到明显的改善^[1,2]。传统的接枝方法主要有溶液法^[3]、熔融法^[4]、辐照法^[5]以及固相法^[6],这些方法都各有其优缺点。

SC CO₂协助 PP 在固相中接枝,克服了传统工艺存在的一些缺点,如溶液接枝有机溶剂的大量使用及从体系中移除、熔融接枝中聚丙烯严重的断链降解以及固相

* E-mail: mrwj163@163.com

Received August 29, 2008; revised December 3, 2008; accepted January 15, 2009.

黑龙江省科技攻关课题(No. GZ06A402)资助项目。

接枝的表面接枝且接枝难以调控等^[7]. 使用 SC CO₂ 处理过的 PP, 其主链化学结构没有明显的改变, PP 仍然保持其基本的物理化学性质^[8]. 此外, 超临界流体 (SCF/Supercritical Fluids) 独特的物理化学性质^[9] 使之能够充当固相接枝的溶剂和溶胀剂, 它具有类似液体的密度, 能增强和调控对许多化合物的溶剂化能力; 具有类似气体的传递性质和零表面张力, 能增强高黏物系的传质性能, 将普通固相接枝的扩散控制转变为 SC CO₂ 的反应控制, 加速反应进程. CO₂ 是一种环境友好气体, 具有温和的临界性质 ($T_c=31.3\text{ }^\circ\text{C}$, $p_c=7.38\text{ MPa}$)、无毒和价廉等优点, 是一种清洁溶剂, 与聚合物的分子间作用力非常弱且其在常温常压下以气体形式存在, 容易从体系中脱除^[10].

本文利用 SC CO₂ 作为多单体的溶剂和聚丙烯的溶胀剂, 选用软、硬单体复配的方式, 用第二单体甲基丙烯酸甲酯 (MMA, 硬单体) 的给电子性来提高具有吸电子性的第一接枝单体马来酸酐 (MAH, 硬单体) 的接枝率并形成较长的接枝支链, 第三单体采用柔性较强的丙烯酸 (AA, 软单体) 来调节接枝物的极性和柔性, 通过自由基聚合进行接枝反应, 在取得高接枝率和接枝效率的同时具有优良的产品性能.

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

PP 粉料 (T30S, 丙酮抽提后使用), 粒径 20~35 目, 大庆石化公司; AA, 分析纯 (减压蒸馏后使用), 上海化学试剂公司; MMA, 分析纯 (减压蒸馏后使用), 天津天驹化学试剂品公司; MAH, 分析纯, 北京化学试剂公司; 偶氮二异丁腈 (AIBN) 经甲醇重结晶后使用; CO₂, 纯度 99.9%, 大庆雪龙气体股份有限公司.

高压反应釜, 100 mL; 高压泵, Series IV 美国科学仪器公司.

1.2 实验方法

将准确称量的 10 g PP, 0.03 g AIBN 以及 0.6 g 复合接枝单体 ($w_{AA} : w_{MMA} : w_{MAH} = 4 : 1 : 1$) 放入高压釜中, 用 CO₂ 置换釜内的空气后将其放入 40 °C 的恒温水浴中, 并用高压泵向釜内注入 CO₂ 至压力达到预设值. 溶胀 4 h 后将反应釜冷却卸压, 缓慢排出釜内的 CO₂ 气体以防 PP 颗粒因发泡破坏其固有的物理机械性能.

将 CO₂ 处理过 PP 颗粒转移到圆底烧瓶中, 通 N₂ 保护, 于 80 °C 下反应 2 h. 反应后的样品溶于二甲苯中并用丙酮沉淀除去未反应的单体以及单体均聚物和共聚物, 得到的沉淀物在 50 °C 下真空干燥至恒重. 根据反应前 PP 的质量 m_0 , 沉淀物的质量 m_1 和所用单体的质量

m_2 , 分别按下式计算接枝率 (GP) 与接枝效率 (GE): $GP = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\%$; $GE = (m_1 - m_0) / m_2 \times 100\%$.

1.3 表征测试

将纯化后的产品热压膜制样, 用 PE 公司生产的 Spectrum One 型红外光谱分析仪测定其 FTIR. 水接触角用上海中晨数字技术设备有限公司生产的 JC2000C1 型静滴接触角/界面张力测量仪测量, 样品制法同红外分析. TG 采用美国 PE 公司生产的 Diamond TG/DTA 进行测定. 产品的拉伸强度按照 GB/T 1040-92, 使用 I 型样进行测定. 熔体流动速率 (MFR) 采用长春第二仪器厂生产的 XNR-400A 熔体流动速率仪在 230 °C, 2.16 kg 负荷下测定. SEM 采用 JEOL JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察断面形貌并拍照.

2 结果与讨论

2.1 溶胀条件对接枝反应的影响

溶胀温度、溶胀压力和溶胀时间对接枝率和接枝效率的影响如图 1~3 所示.

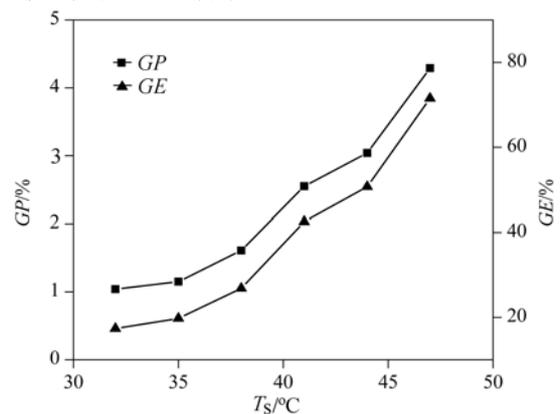


图 1 溶胀温度对接枝反应的影响

Figure 1 Effect of the swelling temperature on grafting reaction
 $p_s = 8.02\text{ MPa}$; $t_s = 4\text{ h}$; $T_r = 80\text{ }^\circ\text{C}$; $t_r = 2\text{ h}$

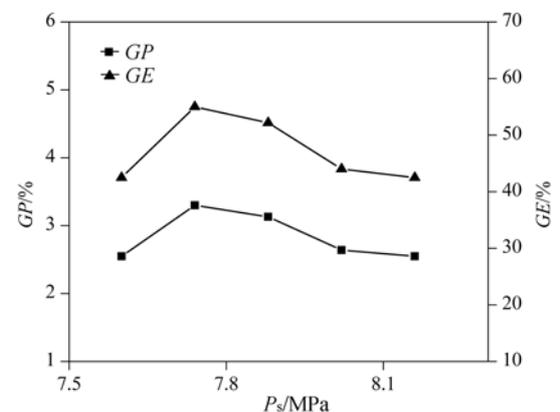


图 2 溶胀压力对接枝反应的影响

Figure 2 Effect of the swelling pressure on grafting reaction
 $T_s = 47\text{ }^\circ\text{C}$; $t_s = 4\text{ h}$; $T_r = 80\text{ }^\circ\text{C}$; $t_r = 2\text{ h}$

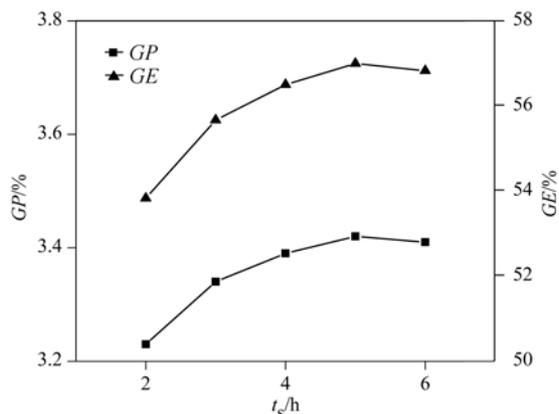


图3 溶胀时间对接枝反应的影响

Figure 3 Effect of the swelling time on grafting reaction

$p_s=7.74$ MPa; $T_s=47$ °C; $T_r=80$ °C; $t_r=2$ h

由图1可见接枝率和接枝效率随着溶胀温度的增加均呈上升趋势, 在溶胀温度为 47 °C 时 GP 达到 4.29%, GE 也可增至 71.5%. 温度升高增强了 SC CO₂ 对 PP 基质的溶胀能力, 且单体分子及聚丙烯大分子链的运动加剧, 有利于小分子向 PP 颗粒内渗入, 接枝率上升; 但温度升高, CO₂ 流体密度降低, 其溶解能力下降, 导致单体和引发剂进入基质中的量减少, 接枝率降低. 正如许群等^[1]的研究发现, 这两种因素相竞争会达到一个平衡, 使接枝率出现最大值. 而本实验却发现, 随着溶胀温度的增加, 接枝率一直呈现上升趋势, 是由于加入的单体以及引发剂量少, 在考察的溶胀温度下单体和引发剂在 SC CO₂ 中的浓度还远远达不到其饱和浓度, 接枝率不会因单体和引发剂从体系中析出而下降, 这与 Wang 等^[12]的研究结果一致.

单体和引发剂被 CO₂ 溶解后, 在 SC CO₂ 相/溶胀的 PP 基质相之间发生分配作用, 当压力较低时, SC CO₂ 的溶剂化能力比较弱, 溶质在聚合物相的分配较多, 接枝率就比较高. 当压力升高时, CO₂ 的溶解能力急剧增大, 溶质在 CO₂ 相中的分配较多而进入高聚物的量减少, 接枝率反而降低; 另一方面增加压力提高了 SC CO₂ 对 PP 基质的溶胀和塑化能力, 使得单体和引发剂在基质中的扩散更加容易, 这有利于接枝反应. 图 2 中随着溶胀压力升高, 接枝率和接枝效率出现最大值正是这两种因素共同作用的结果.

如图 3 所示, 单体的接枝率和接枝效率随溶胀时间的延长而增加, 5 h 后接枝率和接枝效率的变化趋于平缓. 这是由于 PP 在 SC CO₂ 中只能发生有限溶胀. 当溶胀时间足够长后, PP 的溶胀以及接枝单体在 PP 上的吸附均已接近平衡, 吸附量不再随溶胀时间变化, 接枝率保持不变.

2.2 接枝反应条件对接枝反应的影响

保持溶胀条件不变, 接枝率随反应温度的升高, 如图 4 所示出现极大值. 这是温度对单体自聚速率和对引发剂引发接枝反应速率共同影响所造成的. 当反应温度比较低时, 引发剂分解缓慢, 体系中自由基的浓度小, 反应慢, 导致接枝率低; 随着反应温度的升高, 引发剂分解速度加快, PP 主链也随之形成更多的活性中心, 聚丙烯的接枝率快速上升. 反应温度超过 75 °C 后, 自由基的急速增多使得 PP 颗粒活性中心增多的同时, 单体上的活性点也随之增加, 导致 PP 主链 β 断裂以及单体自聚的倾向增大, 使得接枝支链的长度受到影响, 从而导致接枝率下降. 由于超临界 CO₂ 的溶胀渗透将单体均匀地分散在 PP 粒子的内表面, 不会出现局部单体过浓的现象, 从而降低单体的自聚; 且该法采用中温引发剂, 温和的反应温度使主链 β 断裂倾向降低, 因而虽然接枝率随温度升高出现下降趋势但变化比较缓慢.

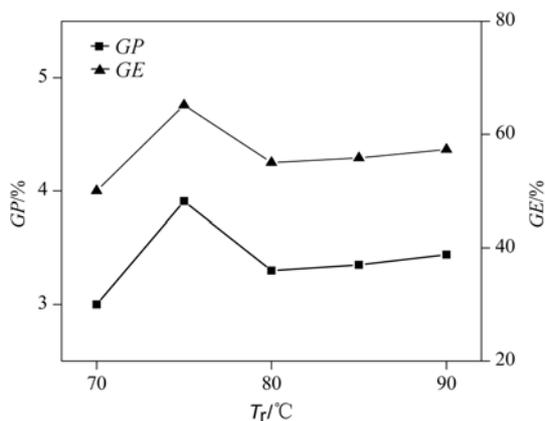


图4 反应温度对接枝反应的影响

Figure 4 Effect of the reaction temperature on grafting reaction

$T_s=47$ °C; $t_s=5$ h; $p_s=7.74$ MPa; $t_r=2$ h

随着反应时间的延长接枝率增加, 反应 3 h 后接枝率保持 4.31% 基本不变, 接枝效率高达 71.83% (图 5). 表明反应 3 h 以后, 引发剂、单体已基本反应完毕, 继续增加反应时间接枝率不再增加, 反而由于反应时间过长, 使 PP 大分子链发生热降解而使接枝率略有下降. 值得注意的是, 在相同的反应条件下, 普通固相接枝需要 5 h 才能达到接枝饱和, 这说明经过 SC CO₂ 的溶胀、渗透处理, 使接枝过程由扩散控制转换为反应控制^[13], 反应时间大大缩短.

2.3 单体配比的影响

由表 1 数据可见, 接枝率随着软、硬单体质量比的逐渐减少而下降, 这是由两方面原因引起的. 一方面是由于软单体 AA 的反应活性较大, 容易接枝到聚丙烯大分子链上, 随着 AA 含量的下降单体总的反应活性降低,

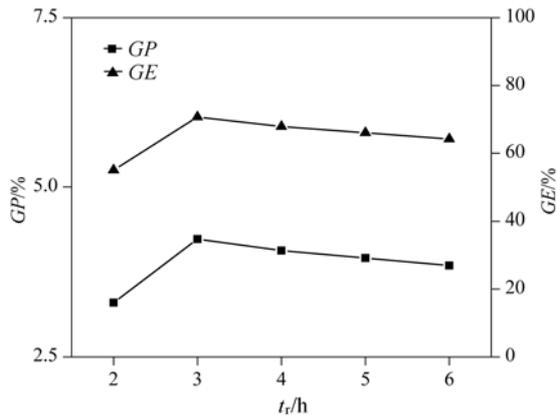


图5 反应时间对接枝反应的影响

Figure 5 Effect of the reaction time on grafting reaction

$p_s=7.74$ MPa; $T_s=47$ °C; $t_s=5$ h; $T_r=75$ °C

表1 单体配对接枝反应的影响^a

Table 1 Effect of the monomer proportion

$w_{AA} : w_{MMA} : w_{MAH}$	GP/%	GE/%
4 : 1 : 1	3.3	55
3 : 2 : 1	2.93	48.83
3 : 1 : 2	1.9	31.67
2 : 3 : 1	1.55	25.83
2 : 2 : 2	1.45	24.17

^a $T_s=40$ °C; $P_s=7.74$ MPa; $t_s=5$ h; $T_r=80$ °C; $t_r=2$ h.

接枝率下降. 另一方面, AA 的沸点较高, 与另外两种硬单体 MMA 和 MAH 相比由于其饱和和蒸气压低趋向于以液体形式存在, 因而更易于渗透进 PP 颗粒内部并吸附在 PP 的无定形区以及结晶缺陷处, 导致 AA 加入量高时接枝率高. 研究还发现, 当软、硬单体配比保持不变而 MMA 与 MAH 的质量比大于 1 时接枝率相对高一些. MMA 既具有吸电子性又具有给电子性, 具体哪种性质起支配作用取决于其存在的体系, 在该接枝体系中由于有强吸电子性的 MAH 存在, 使 MMA 体现给电子特性, 因而可分别与 AA、MAH 形成电荷转移络合物, 有利于接枝反应进行. 值得一提的是单独接枝 MAH 时, 产物的接枝率还不到 1%, 本实验的高接枝率正是三单体之间有很好的协同作用的表现.

3 产物表征

3.1 FTIR 分析

与原料 PP 相比, 经过二甲苯溶解和丙酮沉淀处理除去未反应的单体以及单体均聚物和共聚物的 PP-g-(AA-MMA-MAH) 的 FTIR 谱图(图 6)在 1713, 1735 和 1781 cm^{-1} 处出现明显的吸收峰, 它们分别是羧酸的 C=O 伸缩振动峰、酯类 C=O 伸缩振动峰和酸酐的特征吸收峰, 表明 AA、MMA 和 MAH 均已经接枝到 PP 链上.

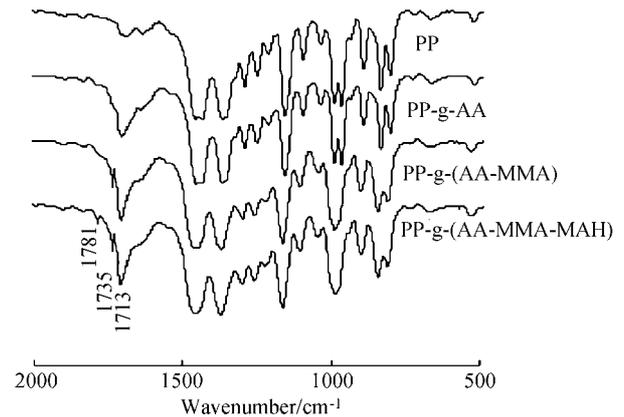


图6 原料 PP 与 PP 接枝产物的 FTIR 曲线

Figure 6 FTIR spectra of virgin PP and grafted PP

3.2 TG 分析

由图 7 可见, 接枝改性后 PP 的热失重特性发生明显的变化. 与原料 PP 相比, 改性后 PP 有更高的起始分解温度, 其 100% 分解温度相对于原料 PP 高出 50 °C, 即接枝改性 PP 的热稳定性得到了提高. 这是由于 PP 分子叔碳上的氢原子被单体分子所取代^[14], 极性单体对 PP 产生诱导作用使其分子内的电子云重新分布, 原子间的键能增强, PP 大分子主链的热稳定性得到提高.

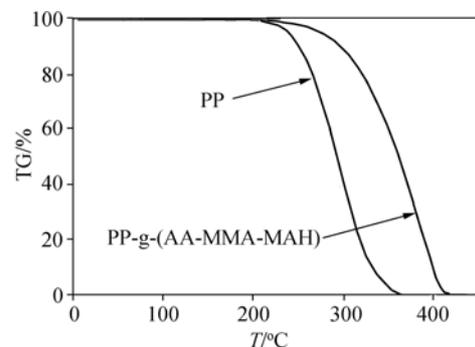


图7 原料 PP 与 PP 接枝产物的 TG 曲线

Figure 7 TG curves of virgin PP and grafted PP

3.3 水接触角分析

改性后聚丙烯(GP=2.54%)的水接触角为 72°比原料聚丙烯的 90°有明显的下降趋势, 说明三单体接枝可以有效地提高 PP 的极性, 亲水性得到明显改善.

3.4 DSC 分析

图 8 为 PP 原料及接枝产物的 DSC 曲线, 从中得到 PP 原料和接枝产物的熔点 T_m 和表观熔融焓 ΔH_m 的数据, 取每克 100% 结晶 PP 的熔融热 $\Delta H^0(209$ J/g), 按式 $C_a = (\Delta H_m / \Delta H^0) \times 100\%$ 计算出表观结晶度(C_a), 结果见表 2.

从表 2, 图 8 中可以看出, 接枝物与 PP 的线形一致,

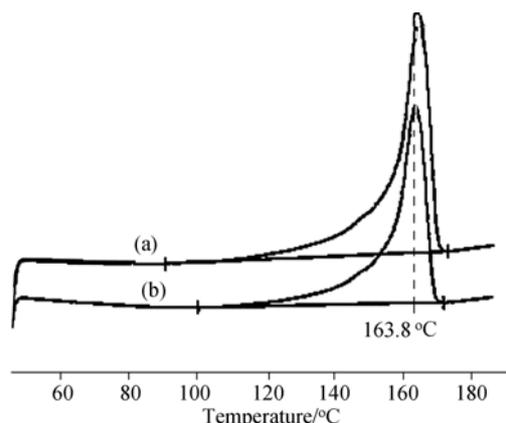


图 8 原料 PP 与 PP 接枝产物的 DSC 曲线

Figure 8 DSC thermographs of virgin PP (a) and PP-g-(AA-MMA-MAH) samples (b)

表 2 原料 PP 与 PP 接枝产物的相关参数

Table 2 Related parameters of virgin PP and PP-g-(AA-MMA-MAH)

Sample	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$C_d/\%$
PP	164.7	93.5	44.74
Grafted PP	163.8	92.1	44.07

接枝改性没有改变聚丙烯的基本热学性质. 但 PP 接枝产物的熔点降低, 表观结晶度降低. 支链的形成和支链中环状结构单元的引入影响了 PP 结晶的完善程度, 因此在熔融过程中链段由结晶态向熔融态转换需要的能量降低, T_m 和 ΔH_m 都降低; 表观结晶度下降是由于接枝破坏了链结构的规整性, 并且扩大了分子链间的距离所致. 接枝产品的熔程变短是由于分子量分布变窄, 且产品的起始熔融温度有所升高, 因此可以推测接枝反应主要发生在分子量较小的分子上.

3.5 产品的拉伸强度和 MFR

接枝改性后产品(GP 为 1.86%)的拉伸强度为 36.29 MPa 比原料(37.02 MPa)略有减少, 可以推测软、硬单体复配使用抵消了由于支链引入造成的产品力学性能下降. PP-g-(AA-MMA-MAH)的 MFR 为 2.6 g/10 min 比原料(2.9 g/10 min)有所降低, 分析原因可能是由于接枝过程中 PP 分子断链降解得到有效的抑制, 且新形成的接枝支链的存在增加了大分子之间的缠绕, 进而阻碍了分子的空间自由运动所致, 具体机理有待进一步研究.

3.6 SEM 分析

由图 9 可以看出, 改性后 PP 粒子内外表面 SEM 图有明显的变化. 经改性后的 PP 粒子外表面有明显的突起且突起分布比较均匀, 表明单体已经均匀接枝到 PP 颗粒表面; 接枝 PP 与原料 PP 的内部形貌也有很大差异

但是不如外表面明显, 说明接枝单体实现了对 PP 的内部接枝, 但内部接枝率明显较外部接枝率低. 由此可以看出超临界 CO₂ 协助 PP 固相接枝产品的接枝率呈现由表及里逐渐递减的趋势, 这与 Muth 等^[15]得到的结果一致.

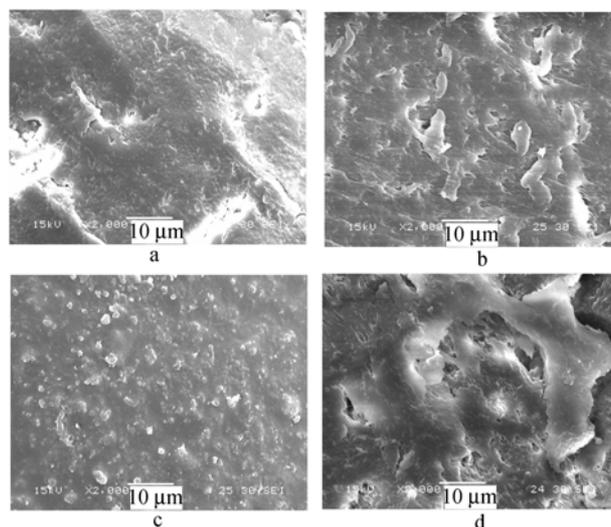


图 9 纯 PP 外表面/内表面(a/b)与接枝 PP 外表面/内表面(c/d)的 SEM 照片

Figure 9 SEM images of surface of virgin PP (a), inner of virgin PP (b), surface of grafted PP (c), inner of grafted PP (d)

4 结论

超临界 CO₂ 可以作为聚丙烯固相接枝的溶剂和溶胀剂, 通过调节溶胀温度和溶胀压力, 可以灵活地调节接枝到 PP 大分子链上的单体的量, 当接枝率为 4.31% 时接枝效率高达 71.83%. 获得的接枝产物的接枝率呈现由表及里逐渐递减的趋势, 且单体均匀地分布在 PP 粒子内外表面. 改性后聚丙烯的水接触角降到 72°, 亲水性能得到明显改善, 产品热稳定性得到提高. 该法溶剂的分离、脱除过程简单, 避免了有毒有机溶剂的使用, 绿色环保, 有广阔的工业化前景.

References

- Li, C. Q.; Zhang, Y.; Zhang, Y. X. *Polym. Test.* **2003**, *22*, 191.
- Yang, X. B.; Zhan, X. L.; Chen, F. Q. *Chem. React. Eng. Technol.* **2003**, *19*, 103 (in Chinese).
(杨小波, 詹晓力, 陈丰秋, 化学反应工程与工艺, **2003**, *19*, 103.)
- Zhao, X. S.; Zhang, J. H.; Zheng, C. H.; Pan, Y.; Zhu, Z.; Ding, X. B.; Peng, Y. H. *J. Funct. Polym.* **2003**, *16*, 77 (in Chinese).
(赵兴顺, 张军华, 郑朝晖, 潘毅, 朱珠, 丁小斌, 彭宇行,

- 功能高分子学报, **2003**, *16*, 77.)
- 4 Shi, D.; Yang, J. H. *Polymer* **2001**, *2*, 5549.
- 5 She, Z.; Yin, G. N.; Ping, Z. H. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 2027 (in Chinese).
(余振, 殷冠南, 平郑骅, 化学学报, **2006**, *64*, 2027.)
- 6 Alpesh, C. P.; Ragesh, B.; Rao, P. V. C.; Rao, K. V.; Devi, S. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 2477.
- 7 Wang, J.; Ran, Y. X.; Ding, L. L.; Wang, D. Q. *Chem. React. Eng. Technol.* **2008**, *24*, 173 (in Chinese).
(王鉴, 冉玉霞, 丁丽丽, 王德秋, 化学反应工程与工艺, **2008**, *24*, 173.)
- 8 Zhai, W. T.; Yu, J.; Ma, W. M.; He, J. S. *Macromolecules* **2007**, *40*, 73.
- 9 Nalawade, S. P.; Picchioni, F.; Janssen, L. P. B. M. *Process Polym. Sci.* **2006**, *31*, 19.
- 10 Sunggyu, L.; Soonjong, K. *US 5663237*, **1997** [*Chem. Abstract* **1997**, *127*, 221178].
- 11 Xu, Q.; Hou, Z. Z.; Zhang, Y. C.; Huang, H. *Chin. J. Appl. Chem.* **2007**, *24*, 416 (in Chinese).
(许群, 后振中, 张延超, 黄河, 应用化学, **2007**, *24*, 416.)
- 12 Wang, Y.; Liu, Z. M.; Han, B. X.; Dong, Z. X.; Wang, J. Q.; Sun, D. H.; Huang, Y.; Chen, G. W. *Polymer* **2004**, *45*, 855.
- 13 Tong, G. S.; Liu, T.; Hu G. H. Hoppe, S.; Zhao, L.; Yuan, W. K. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 5290.
- 14 Yao, Y.; Zhang, J.; Wang, X. L.; Wen, J. Z. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2005**, *24*, 21 (in Chinese).
(姚瑜, 张军, 王晓琳, 温建志, 化工进展, **2005**, *24*, 21).
- 15 Muth, O.; Hirth, T.; Vogel, H. J. *Supercrit. Fluids* **2000**, *17*, 65.

(A0808292 Sun, H.)