

# PP 接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯低聚物的制备及应用

梁淑君<sup>1,2</sup> 刘莲英<sup>1</sup> 杨万泰<sup>1\*</sup>

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 中北大学分校材料科学与工程系, 山西 太原 030008)

**摘要:** 利用半频哪醇休眠基在热、光作用下的再引发特性, 将带有半频哪醇休眠基的甲基丙烯酸缩水甘油酯低聚物 (PGMA-BPH) 与聚丙烯 (PP) 进行熔融接枝, 从而在 PP 大分子链上引入反应性环氧基团, 实现 PP 的功能化改性。初步探讨了接枝反应的机理和反应时间对接枝率的影响。通过 FT-IR 对接枝产物进行了表征, 证实了接枝反应的发生。XRD 和 DSC 的测试结果表明接枝 PP 的晶型由纯 PP 的 晶与 晶的混合体变为单纯的 晶型, 并且其熔点、结晶度及结晶完善程度都有一定程度的提高。将所得接枝 PP 用作 PP 和尼龙 6 (PA6) 的共混相容剂, 分散相 PA6 的相畴尺寸明显减小, 两相的相容性提高。

**关键词:** 甲基丙烯酸缩水甘油酯; 聚丙烯; 半频哪醇休眠基; 功能化; 相容剂

**中图分类号:** TQ325.14

功能化聚丙烯 (PP) 作为聚合物共混改性的相容剂已有广泛研究<sup>[1-3]</sup>, 以过氧化物为引发剂, 采用熔融接枝的方法将马来酸酐 (MAH)、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 等功能性单体接枝聚合到 PP 大分子链上, 然后通过“就地”增容在共混组分相界面处形成共价键, 实现 PP 与其他工程塑料组分间的热力学相容, 这是目前常用的增容方法<sup>[4-7]</sup>。但是, 该方法存在诸多缺点: 首先是接枝反应机理复杂, 导致产物复杂、多样; 其次是接枝体系中过氧化物的存在和残留, 易引起 PP 在熔融接枝和共混过程中严重降解, 最终导致共混体系力学性能下降; 此外, 单体的毒性和高温挥发性对人体和环境也会造成危害。总之, 通过上述途径制备相容剂存在毒性大、气味大、共混物质量不稳定且强度损失大、加工环境污染严重等问题。因此, 进行无过氧化物引发剂和小分子单体、组分简单纯净且无杂质的 PP 接枝改性体系的研究就显得非常必要, 在理论研究和实际应用方面都具有重大意义。

在聚合物分子链上引入休眠基并再引发接枝聚合的方法, 常用于聚合物的表面改性<sup>[8-10]</sup>。利用热作用下半频哪醇休眠基与大分子链发生断裂并产生

自由基的特点, 将带有半频哪醇休眠基的甲基丙烯酸缩水甘油酯低聚物 (PGMA-BPH) 与 PP 进行熔融接枝, 可实现 PP 的功能化改性。这种改性方法具有以下特点: 首先, 反应体系简单, 除基体 PP 和低聚物 PGMA-BPH 外, 无过氧化物引发剂和其它组分, 使得最终产物比较纯净, 不存在残留单体和引发剂, 不会对以后的共混造成不良影响; 其次, 反应过程温和, 不会造成 PP 的严重降解; 此外, 反应过程中不存在小分子单体和引发剂的挥发, 反应环境友好。

本文探讨了采用上述方法对 PP 进行接枝改性的反应机理, 并通过 FT-IR、XRD 和 DSC 等手段对接枝产物进行了表征。将所得功能性接枝 PP 作为 PP/尼龙 6 (PA6) 共混的相容剂, 可实现原位增容, 得到较好的增容效果。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

带有半频哪醇休眠基的 PGMA-BPH ( $\overline{M}_n = 5.3 \times 10^3$ , PGMA 分子链上 BPH 的摩尔分数为 1.72%), 实验室自制<sup>[11]</sup>。二甲苯, 丙酮均为分析纯, 北京益利精细化学品有限公司。甲酸, 北京化学试剂公司, 分析纯。PP, 多孔型, JLZ30S, 熔融指数 25 g/10 min (ASTM, 230, 2.16 kg), 中国石化济南分公司。PA6, 日本宇部兴产株式会社产品, 用前于 80 常压干燥 24 h。

### 1.2 接枝物的制备

将 40 g PP 与 6 g PGMA-BPH 混合均匀后倒入

收稿日期: 2005-01-10

基金项目: 国家自然科学基金 (20174002); 北京市教委高分子化学与物理学科建设项目 (XK100100433/ XK100100540)

第一作者: 女, 1970 年生, 博士生

\*通讯联系人

E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn

已经预热到设定温度的 Brabender 塑化仪中进行熔融接枝,控制温度为 190,转子转速为 30 r/min。反应结束后,趁热将产物压成薄片以备纯化和分析。

### 1.3 产物的纯化

将 1 g 反应产物加入装有 30 mL 二甲苯的圆底烧瓶中,加热回流约 1 h 至完全溶解;然后在搅拌下缓慢倒入丙酮中,丙酮与二甲苯的体积比为 6:1,搅拌 1 h,未反应的低聚物溶于丙酮中,纯 PP 和接枝 PP (PP-g-PGMA) 沉淀出来;抽滤,将沉淀物于 50 下真空干燥 24 h;为确保除去未反应低聚物,可将干燥后产物在索氏抽提器中再抽提 20 h,然后于 50 下真空干燥至恒重。

### 1.4 共混物的制备

将 PP、PA6 和 PP-g-PGMA 按一定比例配料,在 Brabender 塑化仪上进行共混 10 min,温度控制为 210,转子转速为 50 r/min。

### 1.5 接枝物的测试和表征

#### 1.5.1 接枝率的测定

用电子天平(精确度达到 0.0001 g)准确称量纯化前后接枝物的重量。采用公式(1)计算接枝率 GP (g/100 g):

$$GP = (m_{PGMA} / m_{PP}) \times 100\% = [(m_{\text{纯化后}} - m_{PP}) / m_{PP}] \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $m_{PGMA}$  表示 PP 大分子链上接枝 PGMA 的质量,其数值等于纯化后 PP 与接枝前 PP 组分的质量差。

**1.5.2 FT-IR 分析** 将纯化、干燥后的接枝产物在加热台上压成薄片,采用 Nicolet Nexus-670 红外光谱仪进行红外分析。

**1.5.3 XRD 分析** 采用 D/Max2500 VB2 + / PC Rigaku 型衍射系统对接枝共聚物进行 XRD 分析,管压和管流分别为 40 kV 和 200 mA,选用 Cu K $\alpha$  射线( $\lambda = 0.15406$  nm),在  $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$  范围内读取数据。

**1.5.4 DSC 分析** 在 Perkin Elmer 公司 Pyris1 功率补偿型差示扫描量热仪上,在 N<sub>2</sub> 气氛下,对接枝共聚物进行 DSC 分析,升温范围为 25 ~ 250,升温速度为 10 /min,样品用量为 5 ~ 7 mg。采用公式(2)计算聚合物的结晶度 P(%)。

$$P = H_f / H_f^0 \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $H_f$  是 PP 的熔融焓,  $H_f^0$  是结晶度为 100% PP 的熔融焓( $H_f^0 = 209$  J/g)。

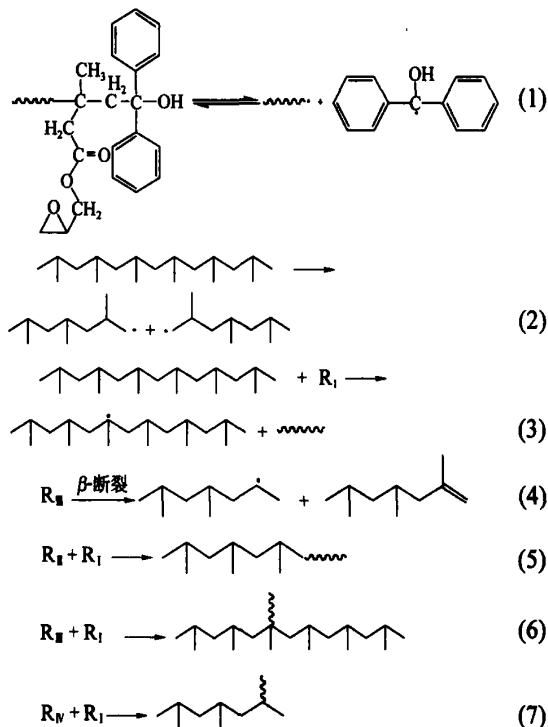
### 1.6 共混物微观形态观察

将共混物样品在液氮中脆断后,用甲酸刻蚀断面 1 h,然后在 Jeol JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)上观察共混物断面形态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 接枝反应机理探讨

可能的接枝机理如图 1 所示。首先是自由基的



上式中 R 代表自由基

图 1 PP-g-PGMA 的形成机理

Fig. 1 Illustration of the formation process for PP-g-PGMA 产生过程。当温度超过 80 时,低聚物(PGMA-BPH)中半频哪醇休眠基与分子链相连的共价键发生断裂,形成一低聚物自由基  $R_1$  和半频哪醇自由基(如式 1 所示)。PP 大分子在高温下加工设备的反复剪切挤压作用下发生热力降解而导致大分子链的断链,形成大分子自由基  $R_2$ (式 2),低聚物自由基  $R_1$  向 PP 分子链的转移也可形成 PP 大分子链自由基(以  $R$  表示),见式(3)。 $R_2$  容易发生  $\beta$  断裂形成自由基  $R_3$ (式 4)。然后,PP 大分子自由基  $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_1$  都可与自由基  $R_1$  进行偶合,形成 PP 与 GMA 的接枝物(PP-g-PGMA)(式 5,6,7)。

### 2.2 反应时间对接枝率的影响

为避免 PP 大分子链过度的热力降解,从而引起其力学性能的严重劣化。本文研究过程中最长接

枝反应时间取 30 min。接枝率随反应时间的变化趋势见图 2。从图 2 可以看出,随着接枝反应时间的

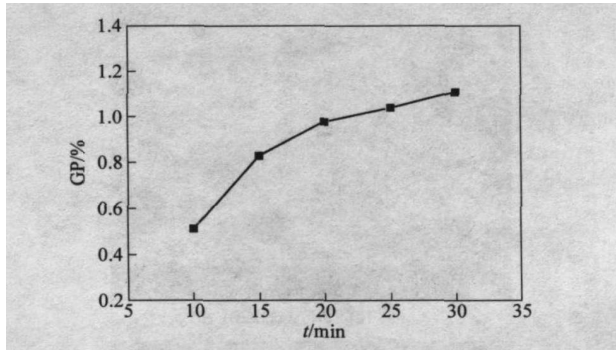


图 2 反应时间对 PP-g-PGMA 接枝率的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on grafting percent

延长,接枝率逐渐升高。10 min 时接枝率为 0.51% (质量比),30 min 时,接枝率达到 1.11%。所得接枝率一般较低,这是由于接枝对象低聚物 PGMA-BPH 所带休眠基的数量较少,使得反应体系中形成的低聚物自由基数目有限,与 PP 链自由基偶合形成的接枝物就少。反应时间延长,形成的 PP 大分子链自由基数量增加,与 GMA 低聚物自由基偶合的机率增大,从而使接枝率提高。

### 2.3 接枝物的表征

图 3 为纯 PP 与纯化后接枝产物的红外光谱图,可以看到,纯化后接枝产物在波数为  $1726\text{ cm}^{-1}$  左右出现一新的吸收峰,这是低聚物上酯羰基  $\text{—C=O}$  的伸缩振动吸收峰,证实接枝反应已经发生。

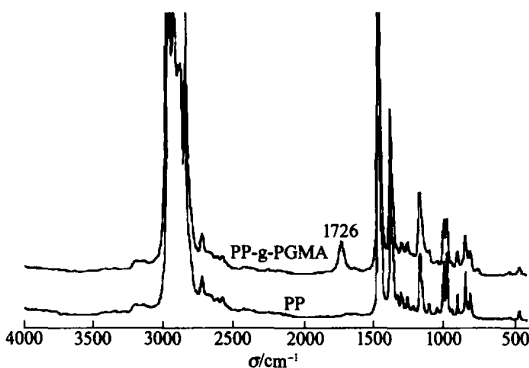


图 3 PP 接枝前和接枝后的 FT-IR

Fig. 3 FT-IR spectra of PP and grafted PP

对接枝共聚物进行 XRD 分析,所得 X 射线衍射图(图 4)显示:纯 PP 与接枝 PP 都出现典型晶型各晶面的衍射峰,从左至右分别为 (110)、(040)、(130)、(111) 及 (-131) 和 (041);纯 PP 的衍射图在  $2\theta = 15.8$  处有一微弱的衍射峰,对应于晶型的

300 晶面<sup>[12]</sup>,而这在接枝 PP 衍射图中没有出现,表明纯 PP 以  $\beta$ -单斜晶型结构为主,同时含有少量的  $\alpha$ -六方晶型结构,而接枝 PP 则是单纯的  $\beta$ -单斜晶型结构。可见,接枝链 PGMA 的引入,阻碍了 PP 晶型的形成。

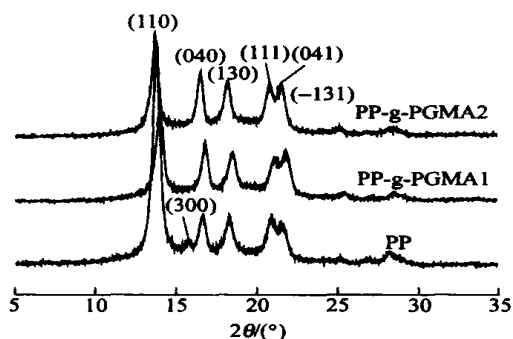
此外,从表 1 列出的 XRD 对比分析结果可以看到:对于接枝 PP,随着接枝率的提高,晶面间距 ( $d_{hkl}$ ) 有逐渐减小的趋势,这可能是由于晶型的转变引起的。接枝后,PP 各个晶面如 (040)、(130) 和 (111) 晶面的衍射峰相对强度 ( $I$ ) 相对于接枝前 PP 都有所加强。根据衍射理论,衍射强度取决于晶体的微晶尺寸和微晶数目,可见接枝链 PGMA 的引入对 PP 晶体的微晶尺寸和微晶数目产生了一定的影响。

表 1 PP 和接枝 PP 的 XRD 分析结果对比

Table 1 Comparison of XRD data for virgin PP and grafted PP

GP/ %	hkl	$2\theta / (^\circ)$	$d_{hkl} / \text{nm}$	$I$
0	110	13.81	0.643	100
	040	16.64	0.536	12.5
	130	18.29	0.486	15.3
	111	20.84	0.426	15.3
0.98	110	14.04	0.641	100
	040	16.81	0.532	43.5
	130	18.46	0.485	40.4
	111	21.07	0.426	50.4
1.11	110	13.77	0.630	100
	040	16.54	0.527	44.8
	130	18.24	0.480	40.6
	111	20.83	0.421	29.9

对接枝物进行 DSC 分析(见表 2),可以看到,接枝 PP 的熔点 ( $T_m$ ) 比纯 PP 的熔点提高了  $2.3^\circ\text{C}$ ,结晶度由接枝前的 35.60% 增加到 52.01%。同时,接枝 PP 的熔融终点  $T_{m0}$  与熔融起点  $T_{m1}$  的差值较之纯 PP 有所减小,说明接枝后 PP 结晶的完善程度有所提高。本实验中,PP 接枝低聚物的接枝率较低,PP 分子链上的接枝点较少,因而不会太多影响结晶时 PP 大分子链的有序排列;由于等规 PP 中  $\beta$  晶型的熔点是不相同的,其中  $\beta_1$  晶型较高,为  $165^\circ\text{C}$ , $\beta_2$  晶型较低,为  $145\sim 150^\circ\text{C}$ 。由 XRD 分析结果可知,纯 PP 为  $\beta_1$  晶与  $\beta_2$  晶的混合物,而接枝 PP 则是单纯的  $\beta_1$  晶型,由此推测,可能是晶型的改变



PP-g-PGMA1, GP=0.98%; PP-g-PGMA2, GP=1.11%

图 4 PP 和接枝 PP 的 X 射线衍射图

Fig. 4 XRD patterns of PP and grafted PP

引起了 PP 熔点的提高。张景春<sup>[13]</sup>用 DSC 研究接枝对 PP 结晶温度的影响,发现接枝链的存在极大地促进了 PP 的异相成核。所以,接枝链 PGMA 对 PP 的结晶应该也会起到异相成核的作用,从而促使接枝后 PP 的结晶度和熔点都有所提高。

表 2 PP 和接枝 PP(GP=0.98%)的 DSC 分析结果对比

Table 2 Comparison of DSC data for virgin PP and grafted PP(GP=0.98%)

样品	$T_m/$	$H_f/J \cdot g^{-1}$	$T_{m0}/$	$T_{m1}/$	结晶度/ %
PP	163.8	74.4	110.9	172.0	35.60
PP-g-PGMA	166.1	108.7	126.6	173.3	52.01

$T_{m0}$ : 熔融起点,  $T_{m1}$ : 熔融终点

### 2.4 PP/PA6 增容共混

将所得 PP 接枝共聚物(GP=0.98%)与 PP/PA6 体系以质量比为 80/20/10(PP/PA6/PP-g-PGMA)的投料比混合后在 Brabender 塑化仪上进行反应性增容共混,同样配比和条件下,将不加 PP 接枝共聚物的 PP/PA6 体系共混作为对比。扫描电镜观察共混物断面的形貌(见图 5),可以看到,对于简单的机械共混物,由于两相之间极性相差较大,缺乏黏结力,分散相 PA6 的粒子粗大,为光滑的球状粒子,直径达到 5~8 $\mu$ m(图 5a),呈现为典型的不相容体系。加入接枝率为 0.98%的接枝共聚物 PP-g-PGMA 后,由于 PA6 的端胺基可与接枝共聚物支链上的活泼环氧基发生化学反应,形成接枝物 PP-g-PA6,该接枝物分散在两相界面处,成为两相之间的相容剂,加大了两相大分子链间的缠结,从而改善了两相之间的黏结强度,使 PA6 的粒径较之简单机械共混时有了明显下降,其粒径在 2~5 $\mu$ m

(图 5b)。

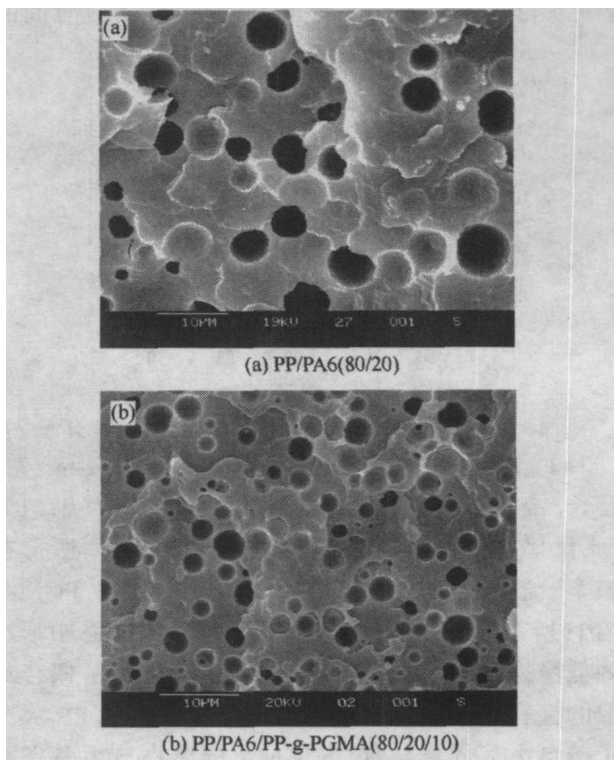


图 5 共混物断面的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM micrographs of PP/PA6 blends

### 3 结论

本文在不添加过氧化物引发剂的情况下,利用低分子量甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物分子链上半频哪醇休眠基在热作用下的再引发特性,得到了含有功能性官能团环氧基的接枝共聚物 PP-g-PGMA,实现了 PP 的功能化改性。将所得功能化 PP(PP-g-PGMA)应用于 PP 和 PA6 共混体系的反应性增容,可以有效地改善其相容性。与传统过氧化物引发剂引发的接枝方法相比,本文所研究的方法具有反应体系单纯、产物组成简单、反应过程温和、反应环境友好等特点,为 PP 的功能化改性开发了一条新的途径。

### 参 考 文 献

[1] Koning C, Duin M V, Pagnoulle C, et al. Strategies for compatibilization of polymer blends [J]. Prog Polym Sci, 1998, 23: 707 - 757.  
 [2] Chung T C. Synthesis of functional polyolefin copolymers with graft and block structures [J]. Prog Polym Sci, 2002, 27: 39 - 85.  
 [3] Papadopoulou C P, Kalfoglou N K. Comparison of com-

- patibilizer effectiveness for PET/PP blends: their mechanical, thermal and morphology characterization [J]. *Polymer*, 2000, 41: 2543 - 2555.
- [4] Pesetskii S S, Jurkowski B, Makarenko O A. Free radical grafting of itaconic acid and glycidyl methacrylate onto PP initiated by organic peroxides [J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86: 64 - 72.
- [5] Sun Y J, Hu G H, Lambla M. Free radical grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene in a co-rotating twin screw extruder [J]. *J Appl Polym Sci*, 1995, 57: 1043 - 1054.
- [6] Herve C, Hu G H. Styrene-assisted melt free radical grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene [J]. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 1998, 36: 1053 - 1063.
- [7] Tommi V, Hu G H, Morand L, *et al.* Functionalized polypropylene prepared by melt free radical grafting of low volatile oxazoline and its potential in compatibilization of PP/PBT blends [J]. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61: 843 - 852.
- [8] Yang W T, Rånby B. Radical living graft polymerization on the surface of polymeric materials [J]. *Macromolecules*, 1996, 29: 3308 - 3310.
- [9] Wang Y X, Zhong W B, Yang W T. Facile surface superhydrophilic modification: NVP/MBA inverse microemulsion surface-grafting polymerization initiated by UV light [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 1788 - 1793.
- [10] Janorkar A V, Metters A T, Hirt D E. Modification of poly(lactic acid) films: enhanced wettability from surface-confined photografting and increased degradation rate due to an artifact of the photografting process [J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 9151 - 9159.
- [11] Liang S J, Deng J P, Yang W T. Preparation of low-molecular-weight polymers of glycidyl methacrylate via UV initiated photopolymerization [J]. *Chinese J Polym Sci*, in press.
- [12] Ščudla J, Raab M, Eichhorn K J, *et al.* Formation and transformation of hierarchical structure of  $\alpha$ -nucleated polypropylene characterized by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy [J]. *Polymer*, 2003, 44: 4655 - 4664.
- [13] 张景春, 谢续明, 柯华. GMA/苯乙烯多组分单体接枝聚丙烯结晶行为研究 [J]. *高分子学报*, 2002 (1): 13 - 17.

## A novel method for functionalization of polypropylene with oligomer of glycidyl methacrylate

LIANG Shu-jun<sup>1,2</sup> LIU Lian-ying<sup>1</sup> YANG Wan-tai<sup>1</sup>

(1. College of Materials of Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Department of Material Science and Engineering, The Branch of North University of China University, Shanxi Taiyuan 030008, China)

**Abstract:** A novel approach for functionalization of polypropylene (PP) is developed. Low-molecular-weight polymers of glycidyl methacrylate (PGMA) were grafted onto PP in the molten state, by means of reactivation of semipinacol dormant end groups on PGMA. The product was characterized by FT-IR, XRD and DSC measurements. The FT-IR spectra of the product confirmed the occurrence of grafting. From the analysis of XRD and DSC data, it can be seen that the melting temperature, crystallinity and the degree of crystallinity of the grafted PP were all increased, relative to the values for pure PP. The grafting of PP led to the transformation from a mixture of  $\alpha$  and  $\beta$  forms into the  $\beta$  form alone. The grafted PP can act as a reactive compatibilizer for PP/PA6 blends, and SEM micrographs of the blends showed that the PP-g-PGMA has a markedly enhanced miscibility in the PP/PA6 blend.

**Key words:** glycidyl methacrylate; polypropylene; semipinacol dormant groups; functionalization; compatibilizer