

聚丙烯亲水性改性

姚 瑜¹ 张 军¹ 王晓琳² 徐建海¹

(1 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009; 2 清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘 要 以聚丙烯(PP)为主体, 聚丙烯接枝丙烯酸(AA)共聚物(PP-g-AA), 以乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)为改性剂, 利用机械共混法制备亲水性聚丙烯。结果表明 $m(\text{PP})/m(\text{PP-g-AA})/m(\text{EAA}) = 70/15/15$ 时, 水接触角为 82.9° , 比纯 PP 下降了近 10° 。PP-g-AA 的加入能有效地改善 PP 与 EAA 的相容性, 从而改善体系的亲水性。试验表明 PP/PP-g-AA/EAA 三元共混过程中没有发生化学反应; 当 $m(\text{PP})/m(\text{EAA}) = 70/30$ 时, 共混物中随着体系中 EAA 逐渐被 PP-g-AA 所取代(PP-g-AA 添加量从 5% 增加到 30%), 亲水改性 PP 的热稳定性能较 PP 略有提高。

关键词 聚丙烯; 聚丙烯接枝丙烯酸共聚物; 乙烯-丙烯酸共聚物; 共混; 亲水性

中图分类号 TQ 325.1⁺4 **文献标识码** A **文章编号** 1000-6613(2005)09-1020-05

Study on Hydrophilic Modification of Polypropylene

Yao Yu¹, Zhang Jun¹, Wang Xiaolin², Xu Jianhai¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009;

2 Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Ternary blends of polypropylene, polypropylene grafted acrylic acid copolymer (PP-g-AA) and ethylene-acrylic acid copolymer (EAA) were prepared by melt blending. The results showed that the contact angle of water of PP/PP-g-AA/EAA blend 70/15/15 (mass ratio) was 82.9° , while that of original PP was 92.3° . It was indicated that the addition of PP-g-AA to the PP/EAA system could minimize interfacial tension and improve adhesion between the two immiscible phases, thus improving the hydrophilic charactersitics of the blend. No extraordinary peak was shown in FTIR spectra of PP/PP-g-AA/EAA blends. The crystallization onset temperature and peak temperature of PP part ($T_c^{\text{on}}(\text{PP})$ and $T_c^{\text{p}}(\text{PP})$) in PP/EAA 70/30 blend increased with the increase of PP-g-AA content and the decrease of EAA content. The results of thermal analysis also showed that the optimal mass ratio was PP/PP-g-AA/EAA = 70/15/15, while its thermal stability was improved.

Key words polypropylene; polypropylene grafted acrylic acid copolymer; ethylene-acrylic acid copolymer; blend, hydrophilicity

聚丙烯(polypropylene, PP)是一种性能优异、用途广泛的聚烯烃材料, 在包装、电器、化工行业中都有广泛的应用。聚丙烯还可与其他材料填充或共混改性, 制得满足不同使用要求的材料, 但由于其极性弱, 表面能低, 亲水性能较差, 很大程度上限制了聚丙烯的应用范围。为了克服这些缺陷, 扩展聚丙烯的应用范围, 常对其进行改性处理, 使得改性后的聚丙烯具有良好的亲水性。目前解决聚丙烯亲水性的方法主要有聚丙烯本体改性、表面处理改性和共混改性^[1]。采用聚丙烯和亲水性或极性聚

合物共混改性是最简便的方法, 它只需借助混炼设备, 共混后可以有效地改善聚烯烃塑料的亲水性^[2-11]。

本文报道采用机械共混法, 以聚丙烯为主体, 聚丙烯接枝丙烯酸共聚物(PP-g-AA), 乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)为改性剂, 对 PP 进行亲水改性

收稿日期 2005-05-12; 修改稿日期 2005-06-24。

基金项目 国家“863”(No. 2002AA328020)资助项目。

第一作者简介 姚瑜(1980-), 女, 硕士研究生。联系人 张军, 教授。电话 025-83587264; E-mail zhangjun@njut.edu.cn。

研究。采用水接触角方法表征 PP/PP-g-AA/EAA 共混物的亲水性,研究了共混质量比对改性 PP 亲水性能的影响。用扫描电镜(SEM)、红外光谱(FTIR)、差示扫描量热分析(DSC)以及热重分析(TGA)分别对 PP/PP-g-AA/EAA 共混体系的形态、结构、结晶性能和热稳定性能进行了表征。

1 试验部分

1.1 原料

聚丙烯 F401, 熔体流动速率(MFR) = 2.3 g/10 min, 扬子石油化工公司生产;聚丙烯接枝丙烯酸共聚物, 实验室自制, 接枝率为 0.85% (质量分数, 通过酸碱滴定法确定); 乙稀-丙烯酸共聚物 Primacor 3002, MFR = 9.8 g/10 min, 丙烯酸质量分数 8%, 美国陶氏化学生产。

1.2 仪器与设备

双辊筒塑炼机, SK-160B, 上海橡胶机械厂; 25 t 平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂; 接触角仪, 100-00 230, 美国 Ramé-Hart 公司; 扫描电子显微镜, SX-40 型, 工作电压 20 kV, 日本明石公司(KASHI); 傅里叶变换红外光谱分析仪, NEXUS670, 美国 NICOLET 公司; 差示扫描量热仪, DSC-7C 型, 美国 Perkin-Elmer 公司; 差热/热重分析仪, STA 449C/6/F, 德国 Netzsch 公司。

1.3 共混物的制备

控制双辊筒塑炼机的前后辊筒温度 170 左右, 辊距 1.0 mm 加入 PP, 待 PP 包辊呈透明状, 再加入 PP-g-AA 与之共混, 打包 3~5 次, 混合均匀后加入 EAA 颗粒, 然后控制 0.5 mm 的小辊距再次打薄通 3 次, 混合均匀后出片待用。

1.4 共混物的表征

红外光谱分析: 将样品在 180 的平板硫化机上热压成透明薄膜进行分析, 扫描范围从 4000~400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} 。

接触角的测定: 样品制法同红外分析。在样品台上滴一滴蒸馏水, 使样品膜紧紧地粘附在样品台上。用微量进量器抽取 2 μL 去离子水滴加到样品膜上, 10 秒后测量角度。

扫描电子显微镜: 将所需测定的共混物试样放在液氮中淬断, 用离子溅射仪在样品断面渡一层金膜, 然后用扫描电镜进行观察和拍照。扫描电镜工作电压为 20 kV, 照片放大倍数为 2000 倍。

2 结果与讨论

2.1 PP/PP-g-AA/EAA 共混比对接触角的影响

2.1.1 PP 与 PP-g-AA 二元共混物

PP 与 AA 固相接枝物 PP-g-AA 用量对共混物体系水接触角的影响, 如图 1 所示。

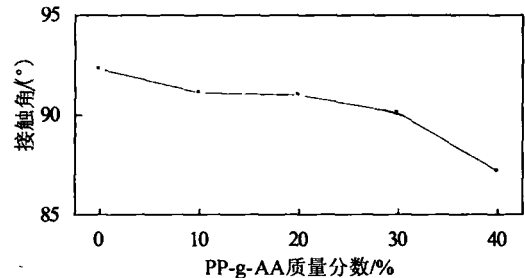


图 1 PP/PP-g-AA 共混物膜水接触角与 PP-g-AA 质量分数的关系

从图 1 可见, 水接触角随共混物中 PP-g-AA 含量的增大而单调下降。这是因为 PP-g-AA 的含量增大, 则 PP/PP-g-AA 共混物中极性单体丙烯酸的含量增大, 共混物表面极性上升。从图 1 还可以看出, 当接枝 PP 的质量分数增大到 40% 时, 接触角为 87°, 仅比纯 PP 降低了 5°, 改性效果不明显。于是考虑在体系中添加富含高极性丙烯酸的 EAA 部分替代 PP-g-AA, 期望得到改性效果明显的亲水性聚丙烯。

2.1.2 PP/PP-g-AA/EAA 三元共混物

表 1 为聚丙烯的质量分数占 70% 时, $m(\text{PP-g-AA})/m(\text{EAA}) = 0 \sim 30\%/30\% \sim 0$, 不同配比对 PP/PP-g-AA/EAA 三元共混体系水和二碘甲烷接触角的影响。表 1 中同时给出了纯 PP 的接触角。PP 的水和二碘甲烷接触角分别为 92.3° 和 57.9°, 接枝率为 0.85% (质量分数) 的 PP-g-AA 的接触角分别下降至 81.7° 和 51.1°; 极性 EAA 的更小, 分别为 76.5° 和 49.7°。从表 1 可以看出, 聚丙烯 70% 共混体系, 两种液体的接触角表现出相同的变化趋势, 最小值同时出现在 $m(\text{PP})/m(\text{PP-g-AA})/m(\text{EAA}) = 70/15/15$ 三元共混体系共混比的情况, 水和二碘甲烷接触角分别为 82.9° 和 53.5°。接触角的下降, 原因很复杂, 其中表面极性的变化是一个重要因素^[13]。接触角的下降程度通常与极性组分的表面能有关, 极性的液滴易于在极性的表面铺展, 接触角的值下降。实验结果还显示 $m(\text{PP})/m(\text{EAA}) = 70/30$ 的水和二碘甲烷接触角分别为 92.7° 和 58.2°, 均与纯 PP 的

表 1 聚丙烯(70%)共混体系水和二碘甲烷接触角

对比项	接触角/(°)	
	蒸馏水	二碘甲烷
PP F401	92.3	57.9
PP-g-AA (接枝率为 0.85%)	81.7	51.1
EAA 3002	76.5	49.7
$m(\text{PP})/m(\text{PP-g-AA})/m(\text{EAA})$		
70/0/30	92.7	58.2
70/5/25	89.5	56.7
70/10/20	84.1	54.8
70/15/15	82.9	53.5
70/20/10	85.1	53.5
70/25/5	87.2	54.9
70/30/0	90.1	56.0

接触角相近。而 PP/PP-g-AA 体系 $m(\text{PP})/m(\text{PP-g-AA}) = 70/30$ 的水和二碘甲烷接触角分别为 90.1 和 56.0°, 均低于纯 PP 的值。用于共混的 EAA 中含 8% 的 AA, 而接枝 PP 中仅含有 0.85% 的 AA, EAA 的极性远远高于接枝 PP 的极性。由此推测, 共混物的相容性也是影响材料亲水性的一个重要因素。接枝 PP 的含量降低, 导致共混体系相容性变差, 制膜时 EAA 链段很难迁移到膜表面, 因此膜表面极性下降。固定 PP 含量为 70% 时, PP-g-AA 与 EAA 存在最佳共混比, 这点可以利用图 2 SEM 直观地看出。

2.2 PP/PP-g-AA/EAA 三元共混体系的形态

图 2 是聚丙烯的质量分数为 70% 时含有不同比例的 PP-g-AA/EAA 共混物断面的 SEM 电镜照片。

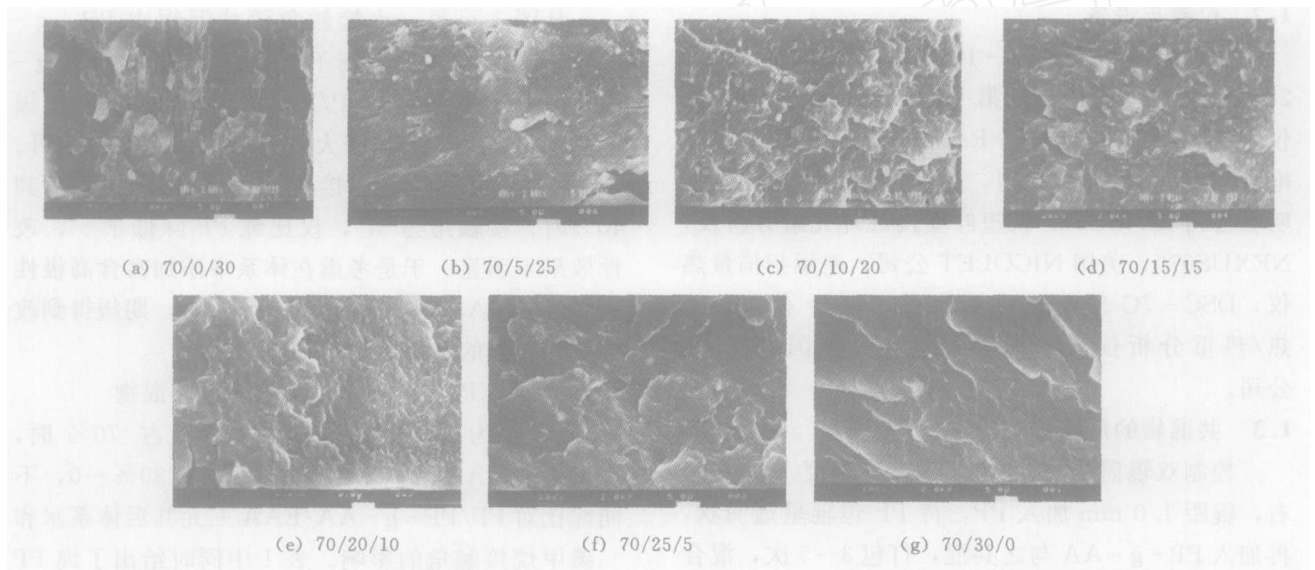


图 2 不同配比的 PP/PP-g-AA/EAA (质量比) 三元共混体系的断面的电镜照片 (×2000)

图 2(a) 为不加固相接枝物 PP-g-AA 时的电镜照片, EAA 粒子清晰可见, 并且两相之间的断裂面上存在空洞; 随着共混物中固相接枝物 PP-g-AA 含量增多, 共混物界面层逐渐变得模糊, 相容性变好; 当 PP-g-AA 含量超过 20% 后, 共混物体系形成均一相[图 2(e)]。由[图 2(e)]可以看出, PP-g-AA 与 PP 具有较好的相容性, 接枝链段的存在促进 PP 与 EAA 的界面黏合。加入 PP-g-AA 较好地改善了共混体系的相容性。

2.3 共混体系的红外光谱表征

为了研究共混过程对 PP 结构的影响, 将共混物 PP/PP-g-AA/EAA 及 PP、PP-g-AA、

EAA 的红外光谱进行比较, 如图 3 所示。

由图 3 可以看出, PP 在 1376 cm^{-1} 处是甲基 (CH_3) 的变形振动峰, 1164 cm^{-1} , 998 cm^{-1} , 973 cm^{-1} , 841 cm^{-1} 处为与 PP 结晶度有关的特征谱带。PP-g-AA 与 PP 的红外光谱图相比, 在 1713 cm^{-1} 处有一个特征峰, 这是羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动峰, 表明 AA 的确接枝到了 PP 上。EAA 在 1704 cm^{-1} 处为羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动峰, 在 723 cm^{-1} 处为亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 的面内摇摆振动谱带, 认为是 4 个或 4 个以上的亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 呈直链相连而形成的振动峰。 $m(\text{PP})/m(\text{PP-g-AA})/m(\text{EAA}) = 70/15/15$ 的共混物与 PP 和 PP-

g-AA 及 EAA 的红外光谱图相比,并没有产生新的特征峰,因而认为三元共混过程中没有发生化学反应。

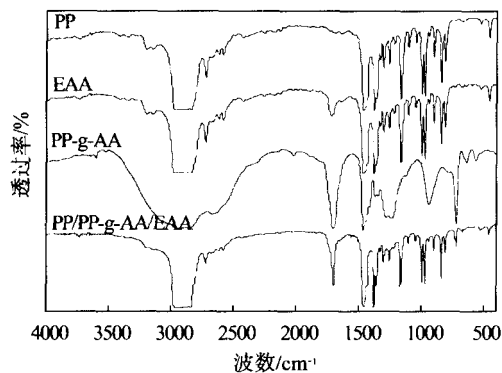


图3 $m(\text{PP})/m(\text{PP-g-AA})/m(\text{EAA})=70/15/15$ 共混物与 PP, PP-g-AA, EAA 红外谱图的比较

3 结论

由于 PP-g-AA 的接枝率仅为 0.85%, 采用单一 PP-g-AA 与 PP 共混改性对提高 PP 的亲水性效果不明显, 用含有较多极性单体 AA(8%) 的 EAA 部分代替 PP-g-AA 加入共混体系中, 可以有效地减小接触角, 从而提高 PP 的亲水性, PP/PP-g-AA/EAA 三元共混物的最佳共混比为 70/15/15 (质量比)。EAA 极性比 PP-g-AA 强, 与 PP 不相容, 三元共混体系中 PP-g-AA 接枝物起到相容剂的作用。红外光谱分析表明, $m(\text{PP})/m(\text{PP-g-AA})/$

$m(\text{EAA})=70/15/15$ 的共混物在三元共混过程中没有发生化学反应。

参 考 文 献

- 1 Wu S, 潘强余, 吴敦汉译. 高聚物的界面与粘合 [M]. 北京: 纺织工业出版社, 1987. 191~192
- 2 Novak I, Krupa I, Luyt A S. [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 94 (2): 529~533
- 3 Novak I, Florian S. [J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1994, 13 (16): 1211~1212
- 4 Caudill Vance E, Halek George W. [J]. *J. Plastic Film & Sheeting*, 1992, 8 (2): 140~154
- 5 McEvoy Ruth L, Krause Sonja. [J]. *Macromolecules*, 1996, 29 (12): 4258~4268
- 6 Donley James P, Wu David T, Fredrickson Glenn H. [J]. *Macromolecules*, 1997, 30 (7): 2167~2174
- 7 Son Tae Won, Park Jun Ho, Lee Dong Won, et al. [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 71 (7), 1029~1038
- 8 Mathiowitz Edith, Jacob Jules S, Jong Yong S, et al. [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 80 (3): 317~327
- 9 Novak I, Florian S. [J]. *J. Mater. Sci.*, 2001, 36 (20): 4863~4867
- 10 Choi Chi Hoon, Yoon Lee Keun, Kim Byung Kyu. [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 60 (5): 779~785
- 11 Son Tae Won, Lim, Sang Kyoo, Lee Dong Won, et al. [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 73 (6): 1049~1057
- 12 Konar J, Kole S, Avasthi B N, et al. [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 61 (3): 501~508
- 13 黄兆阁, 冯绍华, 邱桂学等. [J]. *塑料工业*, 2003, 31 (5): 41~42, 51

(编辑 王改云)

· 征订启事 ·

欢迎订阅 2006 年《化工科技市场》杂志

《化工科技市场》由全国化工商品情报中心站主办, 北京慧聪国际资讯有限公司协办, 面向国内外公开发行的国家级化工科技类月刊。本刊 1978 年创刊, 被评为首届《CAJ-CD 规范》执行优秀期刊。本刊全面报道国内外最新化工技术进展及市场发展趋势, 内容涵盖无机化工、有机化工、高分子化工、精细化工、生物化工、化工环保、化工设备、化工自动化及仪表、化工技术与经济等学科和领域。主要栏目: 发展论坛、科研与开发、技术与创新、装备应用、调研报告选登; 政策导向、行业动态、新产品新技术、技

术转让与合作、技术需求与难题求解、专利信息等。本刊 ISSN 1009-4725, CN 12-4314/TQ, 邮发代号 82-925, 定价 114 元/年。读者可到当地邮局订阅, 也直接与编辑部联系订阅。

地址: 北京市海淀区西直门北大街 42 号华星大厦 B 座 3 层《化工科技市场》编辑部

邮编: 100088 E-mail: chemt@hc360.com
电话: 010-80726235 http://www.chem.hc360.com
传真: 010-80728005 联系人: 刘旭东