

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.04.010

PP-g-Si 熔融接枝工艺对接枝率的影响

吴明明, 孙占英, 赵雄燕

(河北科技大学材料科学与工程学院, 石家庄 050018)

摘要:以聚丙烯(PP)为基体, γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH570)为接枝单体, 过氧化二异丙苯为引发剂, 通过熔融接枝法制备了硅烷接枝 PP (PP-g-Si) 大分子相容剂, 采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪对 PP-g-Si 进行了表征, 并从定性及定量分析两方面讨论了 KH570 在 PP 上的接枝效果, 研究了挤出温度和螺杆转速对 PP-g-Si 接枝率的影响。结果表明, KH570 以侧链的形式成功接枝到 PP 分子链上; 挤出温度和螺杆转速对 PP-g-Si 接枝率的影响较为复杂, 总体上高螺杆转速下 PP-g-Si 的接枝率较高, 当螺杆转速为 140 r/min 时, 挤出温度为 170℃ 的接枝率最高, 而其它螺杆转速下, 挤出温度为 180℃ 的接枝率最高; PP-g-Si 的最优制备工艺条件为挤出温度 180℃、螺杆转速 120 r/min 或挤出温度 170℃、螺杆转速 140 r/min。

关键词:聚丙烯; γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷; 熔融接枝; 相容剂; 挤出温度; 螺杆转速; 接枝率

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)04-0048-04

Effect of Melt Grafting Process on Grafting Rate of PP-g-Si

Wu Mingming, Sun Zhanying, Zhao Xiongyan

(College of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract : Using polypropylene (PP) as matrix, γ -(methacryloyloxy) propyltrimethoxysilane (KH570) as grafting monomer and dicumyl peroxide as initiator, the silane grafted PP (PP-g-Si) macromolecular compatibilizer was prepared by melt grafting. The grafted product PP-g-Si was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the grafting effects of KH570 were discussed with qualitatively and quantitatively analysis, and the grafting rate of PP-g-Si was studied by controlling the screw rotating speed and extrusion temperature. The results show that KH570 is successfully grafted onto PP molecular chain in the form of side chains. The influences of extrusion temperature and screw speed on the grafting rate of PP-g-Si are complicated. In general, the high grafting rate of PP-g-Si can be reached under high screw speed, the highest grafting rate is obtained under extrusion temperature of 170℃ when the screw rotating speed is 140 r/min, while at other screw rotating speed, the highest grafting rate is obtained when the extrusion temperature is 180℃. The optimal preparation conditions of PP-g-Si show that extrusion temperature is 180℃, screw rotating speed is 120 r/min, or extrusion temperature is 170℃ and screw rotating speed is 140 r/min.

Keywords : polypropylene ; KH570 ; melt grafting ; compatibilizer ; extrusion temperature ; screw rotating speed ; grafting rate

聚丙烯 (PP) 是一种性能优良、应用广泛的通用高分子材料, 但其也具有低温易脆断、与极性增强材料相容性差等缺点, 为了更好地改善 PP 性能, 扩大其应用领域, 因此在工业生产中需要对 PP 进行改性^[1]。常用的 PP 改性方法有填充、共混和接枝改性^[2-4]。其中, 通过对 PP 进行接枝改性, 使其分子链侧

带有反应性基团的官能团, 不仅可以提高其极性, 还可以用作填充或增强复合材料的大分子相容剂, 因此对 PP 进行接枝改性具有重要的实用意义。常采用的 PP 接枝方法有溶液接枝法、熔融接枝法、悬浮接枝法、固相接枝法、辐射和等离子体接枝法等^[5-9]。其中熔融接枝法始于 20 世纪 70 年代, 依靠双螺杆

基金项目: 河北省自然科学基金项目 (E2016208083), 航空轻质复合材料工程实验室 (河北科技大学) 开放课题项目

通讯作者: 孙占英, 副教授, 主要从事植物纤维复合材料方面研究 E-mail: dlwxtj@163.com

收稿日期: 2018-01-18

引用格式: 吴明明, 孙占英, 赵雄燕. PP-g-Si 熔融接枝工艺对接枝率的影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(4):48-51, 57.

Wu Mingming, Sun Zhanying, Zhao Xiongyan. Effect of melt grafting process on grafting rate of PP-g-Si[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4):48-51, 57.

挤出机便可实施接枝,该方法成本低且能连续生产,因此易实现工业化,应用较为广泛。常用的接枝单体有丙烯酸及其酯类、马来酸酐(MAH)、马来酰亚胺等^[10-14],其中关于 MAH 接枝 PP (PP-g-MAH) 的研究相对较多,陈立军等^[15]报道了不同方法制备 PP-g-MAH 的优缺点,并提出了工业放大以及接枝过程中应考虑经济环保等接枝技术的发展方向。陈晓东等^[16]通过优化配方和工艺制备了无气味高接枝率的 PP-g-MAH 新型环保相容剂。虽然 PP-g-MAH 作为界面相容剂用于复合材料体系中,提高了复合材料拉伸强度,但往往对其冲击强度的改善并不明显,甚至有可能会降低。有相关学者发现硅烷接枝 PP (PP-g-Si) 比 PP-g-MAH 的增容效果更好。刘学习等^[17]制备了 PP-g-Si,研究其对 PP/玻璃纤维复合材料界面结合以及力学性能的影响,并与 PP-g-MAH 的增容效果进行了对比,结果表明,PP-g-Si 可以实现对复合材料力学性能的综合改善,并降低复合材料的最大扭矩,整体增容效果优于 PP-g-MAH。PP-g-Si 的制备工艺对其接枝率有重要影响,目前,关于 PP-g-Si 制备工艺的研究较少,故笔者采用熔融接枝法并通过微型双螺杆挤出机制备 PP-g-Si,重点研究挤出温度、螺杆转速对接枝产物接枝率的影响,为进一步提高复合材料界面性能及实际生产应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: Y-2600T, 中国石化上海石油化工股份有限公司;

无味过氧化二异丙苯 (DCP): 湖南方锐达科技有限公司;

γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷 (KH570): 南京创世化工助剂有限公司;

二甲苯: 天津永大化学试剂有限公司;

丙酮: 市售。

1.2 主要仪器及设备

微型双螺杆挤出机: WLG10 型, 螺杆直径 19 mm, 长径比为 8, 上海新硕精密机械有限公司;

电子天平: FA2204B 型, 上海越平科学仪器有限公司;

电子调温电热套: 98-1-B 型, 天津市泰斯特仪器有限公司;

真空干燥箱: DZF-6050 型, 上海精宏实验设备有限公司;

傅里叶红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet iS5 型, 美国 Nicolet 公司。

1.3 试样制备

(1) 熔融接枝反应制备 PP-g-Si。

向挤出机加料口加入 PP 粒料, 在设定的温度和转速下使其转变为熔融状态, 之后将无味 DCP 充分溶解在 KH570 中并缓慢加入挤出机内, 在挤出机机头关闭的情况下自循环 3 min, 然后打开机头出料, 冷却, 切粒。其中 PP/KH570/DCP 的质量比为 10/1/0.1, 采用的挤出温度和螺杆转速见表 1。在引发剂 DCP 的作用下, KH570 与 PP 在高温熔融挤出反应下的接枝原理如图 1 所示。

表 1 PP-g-Si 熔融接枝挤出工艺参数

工艺条件编号	挤出温度/℃	螺杆转速/(r·min ⁻¹)
1 [#]	170	80
2 [#]	170	100
3 [#]	170	120
4 [#]	170	140
5 [#]	170	160
6 [#]	175	80
7 [#]	175	100
8 [#]	175	120
9 [#]	175	140
10 [#]	175	160
11 [#]	180	80
12 [#]	180	100
13 [#]	180	120
14 [#]	180	140
15 [#]	180	160

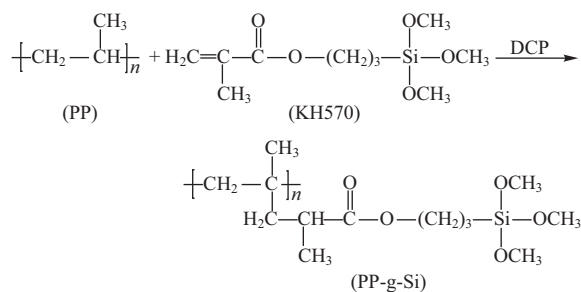


图 1 KH570 与 PP 的熔融接枝原理

(2) 接枝产物的纯化。

称取 1 g 的接枝产物, 用 50 mL 二甲苯回流溶解 30 min, 再用 50 mL 丙酮对其进行沉淀、洗涤、抽滤处理, 得到粉末状固体; 该过程重复 3 次, 最终得到纯化的产物, 将纯化后的产物放入 70℃真空干燥箱中干燥 12 h, 备用。

1.4 FTIR 表征

取少量经纯化并干燥的接枝产物熔成薄片, 通过 FTIR 仪对其进行定性和定量分析。扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 定性分析

在 KH570 的 FTIR 谱图上, C=O 基团特征峰一般位于 $2343 \sim 2365 \text{ cm}^{-1}$ 处, Si—O—C 基团特征峰一般位于 $1080 \sim 1110 \text{ cm}^{-1}$ 处, 因此若能在接枝产物的 FTIR 谱图上发现这两处的特征峰, 则表明 KH570 在 DCP 引发下成功接枝到了 PP 的分子链上。

图 2、图 3 和图 4 分别为为 1[#]~5[#], 6[#]~10[#], 11[#]~15[#] 工艺条件下接枝产物的 FTIR 谱图。通过图 2、图 3 和图 4 可以发现, 不同工艺条件下制备的接枝产物在 $2351 \sim 2364 \text{ cm}^{-1}$ 处和 $1090 \sim 1104 \text{ cm}^{-1}$ 处均出现了 C=O 基团特征峰和 Si—O—C 基团特征峰, 表明接枝产物确实为 PP-g-Si。进一步可观察到, 不同工艺条件下两种基团特征峰出现的位置并不相同, 造成这种特征峰位置移动的原因可能是接枝侧链的位置、数量或结构不同, 但都能说明在选择的熔融接枝工艺范围内, KH570 均能在 DCP 的引发下接枝到 PP 分子链上。

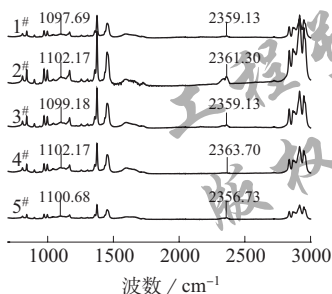


图 2 1[#]~5[#] 工艺条件下接枝产物的 FTIR 谱图

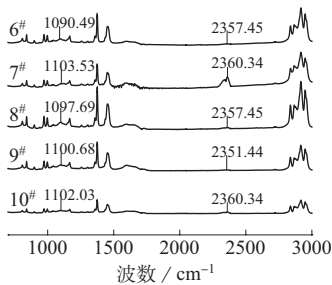


图 3 6[#]~10[#] 工艺条件下接枝产物的 FTIR 谱图

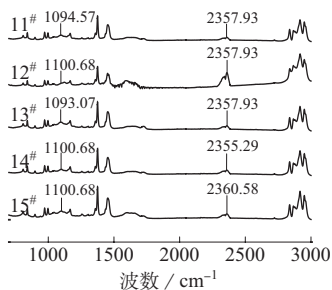


图 4 11[#]~15[#] 工艺条件下接枝产物的 FTIR 谱图

为了进一步证明 KH570 确实在 DCP 引发下接枝到 PP 分子链上, 对比了 PP-g-Si 和纯 PP 原料的 FTIR 谱图, 如图 5 所示。从图 5 可以发现, 与纯 PP 的谱图相比, PP-g-Si 的谱图上出现了位于 1104.35 cm^{-1} 处的 Si—O—C 基团特征峰和位于 2356.01 cm^{-1} 处的 C=O 基团特征峰, 再次证明 KH570 确实接枝到了 PP 分子链上, 同时次甲基吸收峰位置由纯 PP 的 839.67 cm^{-1} 右移到了 841.03 cm^{-1} 处, 说明引入了侧链, 证明了 KH570 是以侧链形式接枝到 PP 分子链上。

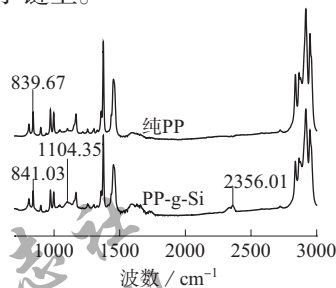


图 5 纯 PP 和 PP-g-Si 的 FTIR 谱图

2.2 FTIR 定量分析

为避免 CO_2 引起的误差, 以位于 $1080 \sim 1110 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的 Si—O—C 基团特征峰为接枝物 PP-g-Si 的内标峰。由 OriginPro 9.0 软件计算其峰面积 S_1 , 其可代表吸光度为 A_1 。

PP 的特征内标峰可选择 $840, 1156, 1370, 2722 \text{ cm}^{-1}$ 等处的峰^[18]。为最大程度排除实验中加入的 KH570 对 PP 特征峰的影响, 选取 PP 特征峰为次甲基伸缩振动峰即 $(840 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$ 处强度适中的独立峰。同样, 由 OriginPro 9.0 软件计算其峰面积 S_2 , 其可代表吸光度为 A_2 。

A_1 / A_2 可以用来表征接枝产物 PP-g-Si 接枝率的相对大小。各工艺条件下的 A_1 / A_2 比值见表 2。

表 2 不同工艺条件下 PP-g-Si 的 A_1 / A_2 比值

工艺条件编号	A_1 / A_2 比值
1 [#]	1.482 6
2 [#]	1.375 7
3 [#]	1.366 6
4 [#]	1.937 5
5 [#]	1.695 8
6 [#]	1.522 3
7 [#]	1.408 7
8 [#]	1.475 5
9 [#]	1.653 1
10 [#]	1.711 8
11 [#]	1.707 2
12 [#]	1.524 5
13 [#]	1.974 8
14 [#]	1.573 8
15 [#]	1.822 6

取表 2 数据,以 $A1/A2$ 比值为纵坐标、以螺杆转速为横坐标,绘制不同挤出温度下的 $A1/A2$ 比值—螺杆转速曲线,如图 6 所示。

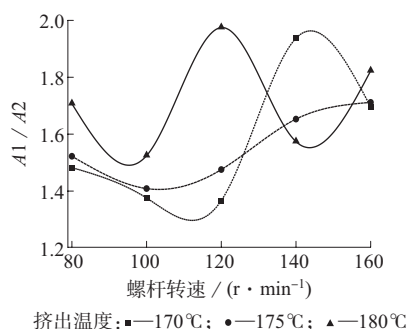


图 6 不同挤出温度下 $A1/A2$ 比值—螺杆转速曲线图

由图 6 可以观察到以下现象:①当螺杆转速从 80 r/min 升至 100 r/min 时,3 种挤出温度下 PP-g-Si 的接枝率均有所下降,但挤出温度为 180℃时的接枝率明显高于其它挤出温度下的接枝率;②当螺杆转速从 100 r/min 升至 120 r/min 时,挤出温度为 170℃时的接枝率略有下降,但随着挤出温度提高,接枝率开始提升,当挤出温度达到 180℃时,接枝率大幅提升;③当螺杆转速从 120 r/min 升至 140 r/min 时,挤出温度为 180℃时的接枝率大幅下降,而随着挤出温度的下降,接枝率开始提升,当挤出温度为 170℃时,接枝率大幅提升,接近 180℃时 120 r/min 工艺条件下的接枝率;④当螺杆转速从 140 r/min 升至 160 r/min 时,挤出温度为 170℃时的接枝率下降明显,而随着挤出温度的上升,接枝率开始提升,当挤出温度达到 180℃时,接枝率提升明显。

由以上现象可以得出以下结论:①当螺杆转速从 100 r/min 升至 160 r/min 时,接枝率随挤出温度的变化似乎呈现出周期性的变化,由于考虑到螺杆转速过高易引起 PP 降解等问题,实验中采用的螺杆转速最高为 160 r/min,因此这种周期性的变化还需后续实验进一步验证;②高螺杆转速下的接枝率总体上相对较高,当螺杆转速为 140 r/min 时,挤出温度为 170℃的接枝率最高,而其它螺杆转速下,挤出温度为 180℃的接枝率最高;③当螺杆转速从 100 r/min 升至 120 r/min 时,将挤出温度由 170℃提高至 180℃可大幅提升接枝率,当螺杆转速从 120 r/min 升至 140 r/min 时,将挤出温度由 180℃降至 170℃可大幅提升接枝率,两种情况下获得的接枝率十分接近,且明显高于其它工艺条件下的接枝率。由此可以看出,在 PP-g-Si 的制备过程中,

挤出温度及螺杆转速对接枝率的影响较为复杂,若要获得高的接枝率,则需要综合考虑挤出温度及螺杆转速对产物接枝效果的影响,并作出相应调整。

3 结论

(1) FTIR 定性分析结果表明, KH570 以侧链形式成功接枝在 PP 分子链上。

(2) PP-g-Si 的最优制备工艺条件为挤出温度 180℃、螺杆转速 120 r/min 或挤出温度 170℃、螺杆转速 140 r/min。

参考文献

- [1] Zhang Y, Liu J, Hu W, et al. The chemical modification and characterization of polypropylene membrane with environment response by in-situ chlorinating graft copolymerization[J]. Applied Surface Science, 2017, 412:627–637.
- [2] Premalal H G B, Ismail H, Baharin A. Comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites[J]. Polymer Testing, 2002, 21(7):833–839.
- [3] Bozsódi B, Romhányi V, Pataki P, et al. Modification of interactions in polypropylene / lignosulfonate blends[J]. Materials and Design, 2016, 103:32–39.
- [4] 刘晓敏,周红军,黄开菊,等. 聚丙烯接枝改性研究进展 [J]. 广东化工, 2008, 35(2):16–18.
Liu Xiaomin, Zhou Hongjun, Huang Kaiju, et al. Research development on the modification of polypropylene by grafting[J]. Guangdong Chemical Industry, 2008, 35(2):16–18.
- [5] 胡海东,王雅珍,马立群,等. 丙烯酸腈溶液接枝聚丙烯的研究 [J]. 齐齐哈尔大学学报:自然科学版, 2004, 20(3):10–12.
Hu Haidong, Wang Yazhen, Ma Liqun, et al. Study on grafting reaction of acrylonitrile onto solution polypropylene[J]. Journal of Qiqihar University: Natural Science Edition, 2004, 20(3):10–12.
- [6] Li Z, Wang L, Ma Y H, et al. A facile method to prepare polypropylene / poly(butyl acrylate) alloy via water-solid phase suspension grafting polymerization[J]. Chinese Chemical Letters, 2015, 26(11):1351–1354.
- [7] Tong G S, Liu T, Hu G H, et al. Supercritical carbon dioxide-assisted solid-state free radical grafting of methyl methacrylate onto polypropylene[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2007, 43(1):64–73.
- [8] Hassan M I U, Taimur S, Yasin T. Upcycling of polypropylene waste by surface modification using radiation-induced grafting[J]. Applied Surface Science, 2017, 422:720–730.
- [9] Prachar J, Novak I, Kleinova A, et al. Plasma grafting of polypropylene with organosilanes and its alkylamine treatment[J]. Vacuum, 2016, 127:38–44.
- [10] Mandal D K, Bhunia H, Bajpai P K, et al. Radiation-induced

- of mini-screw in the screw extruding spray head[J]. Polymer Bulletin, 2010, 64(7):727-738.
- [3] 陈英姿. 超声作用对聚苯乙烯和聚丙烯以及聚丙烯共混填充体系结构与性能影响的研究 [D]. 成都: 四川大学, 2004.
- Chen Yingzi. Effect of ultrasound irradiation on PS and PP as well as PP based blends[D]. Chengdu:Sichuan University, 2004.
- [4] 赵丹阳, 王敏杰, 李凯, 等. 聚合物微挤出成型过程流动的均匀性 [J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(7):159-162.
- Zhao Danyang, Wang Minjie, Li Kai, et al. Flow uniformity of polymer micro extrusion processing[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(7):159-162.
- [5] Lin J F, Li F, Zhang J F. A new approach to investigate real flow stress in micro-extrusion[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(S2):s232-s238.
- [6] Liu F, Peng L F, Lai X M. Study on the size effect and the effect of the friction coefficient on the micro-extrusion process[M]//Tarn T J, Chen S B, Zhou C. Robotic Welding, Intelligence and Automation. Lecture Notes in Control and Information Sciences:vol 362. Berlin:Springer, 2007:493-499.
- [7] Zhao D, Jin Y, Wang M, et al. Experimental study and molecular dynamics simulation of wall slip in a micro-extrusion flowing process[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C:Journal of Mechanical Engineering Science, 2011, 225(5): 1 175-1 190.
- [8] 罗佳, 刘亚青, 付一政, 等. 超声波对聚合物挤出成型的影响及研究进展 [J]. 绝缘材料, 2008(5):56-59.
- Luo Jia, Liu Yaqing, Fu Yizheng, et al. Research development of effect of ultrasonic on polymer extrusion moulding[J]. Insulating Materials, 2008(5):56-59.
- [9] 李霞, 田海港, 张伟伟, 等. 超声塑化注射系统环形间隙的设计与仿真 [J]. 中国机械工程, 2017, 28(15):1 884-1 889.
- Li Xia, Tian Haigang, Zhang Weiwei, et al. Design and simulation of annular clearances for ultrasonic plasticizing injection systems[J]. China Mechanical Engineering, 2017, 28(15):1 884-1 889.
- [10] 魏灵娇. 超声波辅助挤出成型的数值分析与实验研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- Wei Lingjiao. Numerical analysis and experimental study of extrusion assisted by ultrasonic vibration[D]. Changsha:Central South University, 2014.
- [11] 刘迎. 超声作用对聚丙烯及其复合材料结构与性能影响的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- Liu Ying. Study of the effects of ultrasound on the structure and properties of polypropylene and its composites[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2016.
- [12] Jin Guobao, Wang Minjie, Zhao Danyang, et al. Design and experiments of extrusion die for polypropylene five-lumen micro-tube[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2014, 214(1):50-59.
-
- (上接第 51 页)
- grafting of acrylic acid onto polypropylene film and its biodegradability[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2016, 123:37-45.
- [11] Roh J U, Ma S W, Lee W I, et al. Electrical and mechanical properties of graphite / maleic anhydride grafted polypropylene nanocomposites[J]. Composites Part B:Engineering, 2013, 45(1):1 548-1 553.
- [12] 郑超. 马来酸酐接枝聚丙烯的制备及应用性能的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2013:1-50.
- Zheng Chao. Study on the preparation and application performance of PP-g-MAH[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2013:1-50.
- [13] 李瑶, 宋师伟, 段艳兵, 等. 双马来酞亚胺熔融接枝聚丙烯的研究 [J]. 塑料科技, 2011, 39(7):54-57.
- Li Yao, Song Shiwei, Duan Yanbing, et al. Study on bi-maleimide grafted polypropylene by melt extrusion[J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(7):54-57.
- [14] 王学敏, 刘大壮. 酸碱滴定法测定马来酸酐接枝氯化聚丙烯的接枝率 [J]. 工程塑料应用, 2009, 37(1):52-55.
- Wang Xuemin, Liu Dazhuang. Study on the grafting yield of maleic anhydride grafted chlorinated polypropylene by neutralization titration[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(1):52-55.
- [15] 陈立军, 陈丽琼, 张欣宇, 等. 马来酸酐接枝聚丙烯的方法及其发展 [J]. 合成树脂及塑料, 2006(6):68-71.
- Chen Lijun, Chen Liqiong, Zhang Xinyu, et al. Methods of grafting maleic anhydride onto polypropylene and their development[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2006(6):68-71.
- [16] 陈晓东, 柴振中, 杨涛, 等. 无气味高接枝率马来酸酐接枝聚丙烯的制备与应用 [J]. 塑料工业, 2009, 37(2):62-66.
- Chen Xiaodong, Chai Zhenzhong, Yang Tao, et al. Preparation and application of odorless and high grafting ratio PP-g-MAH[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(2):62-66.
- [17] 刘学习, 戴干策. PP-g-Si 对 PP/GF 的增容作用 [J]. 中国塑料, 2004, 18(8):44-47.
- Liu Xuexi, Dai Gance. Compatibilization of silane grafted polypropylene on PP / GF composites[J]. China Plastics, 2004, 18(8):44-47.
- [18] 尹骏, 张军. 马来酸酐与聚烯烃接枝产物的表征 [J]. 功能高分子学报, 2002, 15(1):99-106.
- Yin Jun, Zhang Jun. Characterization and quantification of maleic anhydride grafting polyolefin[J]. Journal of Functional Polymers, 2002, 15(1):99-106.