

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.12.008

固相接枝法制备高熔体强度聚丙烯的研究

刘太闯,靳玲,徐冬梅,聂恒凯

(徐州工业职业技术学院材料工程技术学院,江苏徐州 221140)

摘要:采用聚丙烯(PP)粉料,以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,多官能团单体季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)为接枝剂,通过固相接枝法制备了高熔体强度 PP。研究表明,抗氧剂的加入能有效控制固相接枝反应中的降解,当 BPO 的用量为 0.05 份, PETA 的用量为 1.6 份,抗氧剂用量为 0.4 份时, PP 粉料的熔体流动速率从改性前的 9.0 g/10 min 下降到 0.9 g/10 min;采用称重法测定的熔体强度为 2.56 g,而改性前 PP 的熔体强度小于 0.05 g。采用改性后的 PP 粉料进行模压发泡,发泡密度可达 0.12 g/cm³。

关键词:聚丙烯;固相接枝;熔体强度;发泡

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)12-0035-04

Study on High Melt Strength Polypropylene Prepared by Solid Phase Grafting Method

Liu Taichuang, Jin Ling, Xu Dongmei, Nie Hengkai

(Institute of Material Engineering Technology, Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Abstract : Using Polypropylene powder, benzoyl peroxide(BPO) as initiator, polyfunctional monomer pentaerythritol triacrylate(PETA) as grafting agent, high melt strength polypropylene by solid phase grafting method was prepared. The results show that antioxidant added is in effective control of degradation in solid phase graft reaction, when the BPO dosage is 0.05 phr, the amount of PETA is 1.6 phr, the amount of antioxidant is 0.4 phr, the melt flow rate of polypropylene powder decreases from 9.0 g/10 min to 0.9 g/10 min; by measuring weight method for the determination of the melt strength, the modified polypropylene melt strength can reach 2.56 g, while the melt strength of polypropylene before modification is less than 0.05 g. By using the modified PP powder, the foam density can reach 0.12 g/cm³.

Keywords : polypropylene ; solid phase grafting ; melt strength ; foam

聚丙烯(PP)发泡材料具有优良的耐热性、良好的低温特性、尺寸形状稳定性、显著的隔热性、良好的环境友好性(可降解性)等。被誉为新一代绿色环保泡沫材料^[1-3]。然而,PP的发泡非常困难。其主要原因是PP是一种结晶聚合物,软化点与熔点非常接近,超过熔点后熔体强度迅速下降,使发泡的气体易于逃逸、泡孔壁破裂而导致泡孔塌陷。

采用高熔体强度 PP 进行发泡是解决 PP 发泡困难的关键。高熔体强度 PP 的制备技术,一直被国外发达国家掌握和控制,从 20 世纪八九十年代至今,高熔体强度 PP 的研究一直是国内大专院校和科研机构的研究热点。

PP 相对于其它聚合物,交联和支化困难,原因是 PP 分子中大量叔碳原子的存在,使其在自由基引发交联或接枝时,易发生分子链断裂的副反应,往往使熔体强度不升反降。

固相接枝反应是在低于聚合物熔融温度的条件下进行,在树脂的表面进行接枝反应^[4],多用于

PP 接枝马来酸酐,采用固相接枝法提高 PP 的熔体强度的研究少有报道。

笔者在不添加任何溶剂和无惰性气体保护的条件下,以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,以季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)为接枝单体,通过固相接枝法制备了适合发泡的高熔体强度 PP。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP 粉料:牌号 045,熔体流动速率(MFR)为 9.0 g/10 min,宁波甬兴化工有限公司;

PETA:工业级,上海光易化工有限公司;

抗氧剂 1010:分析纯,徐州万和化工有限公司;

硬脂酸锌(ZnSt):工业级,合肥市东星化工有限公司;

偶氮二甲酰胺(AC):工业级,郑州金邦化工有

联系人:刘太闯,硕士研究生,讲师,主要研究聚丙烯发泡

收稿日期:2015-09-26

限公司;

BPO:分析纯,广东省精细化学品工程技术研究中心。

1.2 仪器与设备

高速混合机:SHR-50型,张家港亿利机械有限公司;

MFR仪:MTM1000型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

平板硫化机:QLB-25D/Q型,无锡市第一橡塑机械有限公司;

转矩流变仪:SXX-300型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

电子比重直读天平:XS-365M型,高铁科技股份有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Supra 55 Sapphire型,德国卡尔·蔡司有限公司。

1.3 试样制备

将PP粉料加入到高速混合机中,加热温度设置为105℃,依次加入BPO, PETA和抗氧剂1010混合30 min后,即可制得高熔体强度PP。

向制备的高熔体强度PP加入发泡剂AC,成核剂滑石粉,发泡活化剂ZnSt,混合均匀后进行模压发泡制得模压发泡材料。

将上述材料混合均匀后,采用双螺杆挤出机从扁平机头挤出,得到挤出发泡材料。

1.4 性能测试与表征

MFR按照GB/T 3682-2000测定,测试温度为230℃,负荷为2.16 kg。

熔体强度的测定^[5-6]:将PP熔体在230℃的料筒内保温6 min后,将其完全从毛细管中挤出,挤出时会有一小部分熔体悬挂在口模的出口处。记录将熔体从完全挤出到从口模出口处断裂的时间,并称量断裂料的质量,每个试样重复4次。将这些数据用内插法计算能够悬挂在口模出口处3 min的挤出物的质量,以该质量表示PP的熔体强度。

表观密度按GB/T 6343-2009测定。

2 结果与讨论

2.1 接枝单体的用量对高熔体强度PP的MFR的影响

图1为接枝单体的用量对高熔体强度PP的MFR的影响。从图1可见,在引发剂用量为0.1份,抗氧剂用量为0.1份,反应温度为96℃,反应时间为8 h的条件下,随着接枝单体用量的增加,反应物的

MFR呈下降趋势,当接枝单体的用量为1.6份时,MFR最小,为2.29 g/10 min,比PP原料的MFR(9.0 g/10 min)有了大幅度降低。这是因为多官能团单体有较高的反应活性,能很快地与PP大分子自由基发生反应,从而有效地抑制降解反应,使接枝反应占主导地位,因此MFR降低。当继续增加接枝单体的用量,产物的MFR略有上升,可能是因为接枝单体过多产生了笼蔽效应以及多官能单体的自聚导致的。

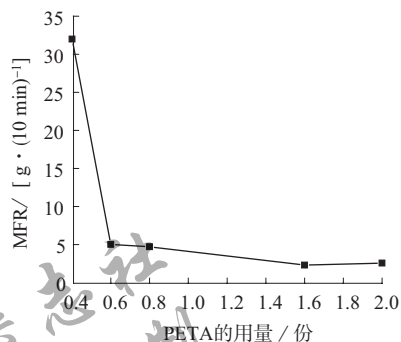


图1 接枝单体的用量对高熔体强度PP的MFR的影响

2.2 引发剂的用量对高熔体强度PP的MFR影响

图2为引发剂的用量对高熔体强度PP的MFR的影响。从图2可见,在接枝单体用量为1.6份,抗氧剂用量为0.1份,反应时间为8 h,反应温度为96℃时,随着引发剂用量的增加,MFR呈上升趋势,当引发剂用量为0.4份时,MFR达到66 g/10 min,远大于PP原料的MFR(9.0 g/10 min),说明体系中发生了大量降解,因为随着引发剂用量的增加,自由基的浓度增加,生成的PP大分子自由基增多,接枝单体不足以抑制降解反应,从而出现了严重的降解现象。

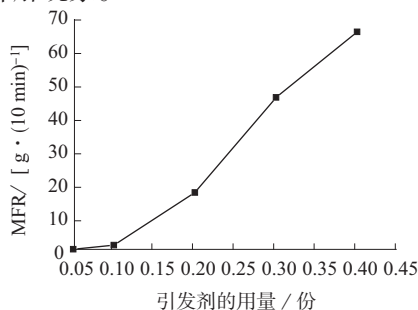


图2 引发剂的用量对高熔体强度PP的MFR的影响

2.3 抗氧剂的加入对高熔体强度PP的MFR影响

表1为抗氧剂的加入对高熔体强度PP的MFR的影响。从表1可见,抗氧剂的加入对反应物的MFR的影响很大。当引发剂用量为0.05份,多官能团单体PETA的用量为1.6份,没有加抗氧剂的反应物MFR为9.2 g/10 min,与PP原料的MFR

相当。而加入抗氧剂 0.1 份后,产物的 MFR 可降低到 $1.04 \text{ g}/10 \text{ min}$;当引发剂用量为 0.1 份时,加入 0.1 份抗氧剂时的 MFR 为 $16.7 \text{ g}/10 \text{ min}$,而没加抗氧剂时的 MFR 为 $66 \text{ g}/10 \text{ min}$ 。PP 含有大量的叔碳原子,在固相接枝反应中,PP 的接枝交联和聚丙烯大分子的降解是同时进行的。抗氧剂的加入能有效地抑制降解反应,从而增加交联接枝反应倾向。可见抗氧剂的加入对于固相接枝体系尤为重要,抗氧剂在固相反应中能有效地抑制降解反应,提高固相接枝效果。

表 1 抗氧剂的加入对高熔体强度 PP 的 MFR 的影响

编号	BPO/ 份	PETA/ 份	抗氧剂 1010 / 份	PP/ 份	MFR/ [$\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$]
1 [#]	0.05	1.6	0	100	9.2
2 [#]	0.05	1.6	0.1	100	1.04
3 [#]	0.1	0.8	0	100	66
4 [#]	0.1	0.8	0.1	100	16.7

图 3 是接枝单体的用量为 1.6 份,引发剂 BPO 的用量为 0.1 份时,抗氧剂的用量对高熔体强度 PP 的 MFR 的影响。从图 3 可见,随着抗氧剂的增加,反应物的 MFR 呈下降趋势,当抗氧剂用量为 0.15 份时, MFR 为 $3.74 \text{ g}/10 \text{ min}$,当抗氧剂用量为 0.4 份时, MFR 下降至 $0.9 \text{ g}/10 \text{ min}$ 。这是因为抗氧剂的加入能有效地抑制降解倾向,随着抗氧剂的增加,大分子降解倾向降低,而接枝倾向增加。

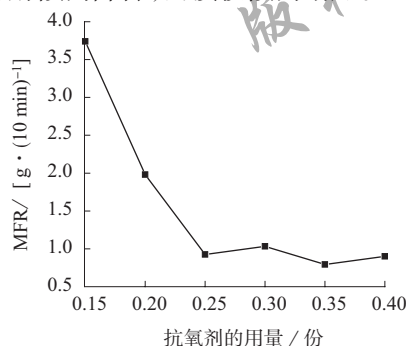


图 3 抗氧剂的用量对高熔体强度 PP 的 MFR 的影响

2.4 反应温度对高熔体强度 PP 的 MFR 的影响

图 4 是反应温度对高熔体强度 PP 的 MFR 的影响。由图 4 可见,随着反应温度的增加反应物的 MFR 呈现出先降低后增加的趋势,反应温度为 100°C 时, MFR 最低 ($1.1 \text{ g}/10 \text{ min}$),说明固相接枝反应的最佳温度在 100°C 左右。这是因为温度低时,引发剂的分解不充分,引发接枝交联相对较少,而随着反应温度的升高,引发剂的分解速度增加,自由基初始浓度增加,生成 PP 大分子自由基的浓度增加,从而增加了降解倾向,使产物的 MFR 升高。

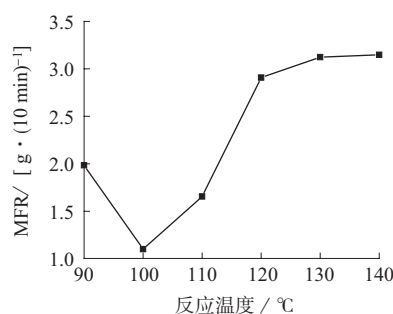


图 4 反应温度对高熔体强度 PP 的 MFR 的影响

2.5 固相接枝前后 PP 熔体强度对比

表 2 为固相接枝前、后 PP 的熔体强度的对比。结果表明,固相接枝前的 PP 的熔体强度小于 0.05 g ,而固相接枝后 PP 的抗熔垂能力大幅度提升。固相接枝后配方 5[#]~8[#] 的 PP 的熔体强度为 $1.34 \sim 2.56 \text{ g}$,可见固相接枝法可大幅度提高 PP 的熔体强度。

表 2 固相接枝前后 PP 熔体强度的对比

编号	BPO/ 份	PETA/ 份	抗氧 剂 / 份	PP/ 份	熔体强度 / g
0 [#] 1)				100	低于 0.05
5 [#]	0.1	0.8	0.1	100	2.31
6 [#]	0.1	1.6	0.1	100	2.34
7 [#]	0.1	1.6	0.15	100	1.34
8 [#]	0.05	1.6	0.4	100	2.56

注:1) 0[#] 为固相接枝前配方。

2.6 固相接枝前后 PP 发泡效果对比

图 5 是固相接枝前的 PP 发泡材料的 SEM 照片。图 6 是固相接枝后 PP 发泡材料的 SEM 照片。

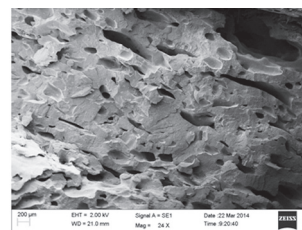


图 5 固相接枝前 PP 发泡材料的 SEM 照片

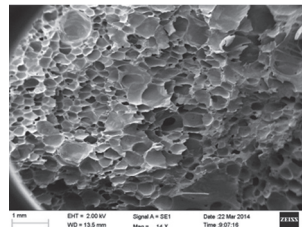


图 6 固相接枝后 PP 发泡材料的 SEM 照片

从图 5、图 6 对比可见,固相接枝后 PP 发泡材料的泡孔细密,为闭孔结构,泡孔壁较薄,发泡效果好,发泡材料的密度为 $0.12 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。而固相接枝前的 PP 发泡材料,泡孔较少,泡孔形态不规则,泡孔

壁厚较厚,发泡效果差,发泡材料密度为 0.63 g/cm^3 。

3 结论

(1) 抗氧剂的加入能很好地抑制固相接枝中的降解反应。

(2) 接枝单体具有较高的反应活性,有助于提高固相接枝倾向,抑制降解倾向。

(3) 引发剂的用量、固相接枝的反应温度会影响到固相接枝反应中的自由基初始浓度,自由基初始浓度高,降解倾向增加。

(4) 当固相接枝反应温度为 100°C ,引发剂的用量为 0.05 份,多官能团单体的用量为 1.6 份,抗氧剂的用量为 0.4 份,反应后的熔体强度可达 2.56 g (测重法),较反应前的熔体强度 (0.05 g) 提高明显,发泡效果明显改善,模压发泡密度可达 0.12 g/cm^3 。

参考文献

- [1] 王占军,刘晨光,贺爱华. 高熔体强度聚丙烯制备的研究进展[J]. 塑料工业,2014(8):1-6.
Wang Zhanjun, Liu Chenguang, He Aihua. Research advances in preparation of high melt strength[J]. China Plastics Industry, 2014(8):1-6.
- [2] Yu Long, Toikka G, Dean K, et al. Foaming behavior and cell structure of poly(lactic acid) after various modifications[J]. Polymer International, 2013, 62(5):759-765.
- [3] Wang Lu, Wan Dong, Qiu Jian, et al. Effects of long chain branches on the crystallization and foaming behaviors of polypropylene-g-poly(ethylene-co-1-butene) graft copolymers with well-defined molecular structures[J]. Polymer, 2012, 21:4 737-4 757.
- [4] 王鉴,李青,孟庆明,等. 不同协助技术固相接枝改性聚丙烯的研究[J]. 化学工程师,2014(8):71-74.
Wang Jian, Li Qing, Meng Qingming, et al. Study on different technical assistance grafting modification of polypropylene in solid phase[J]. Chemical Engineer, 2014(8):71-74.
- [5] 占国荣,周南桥,彭响方. 聚合物的熔体强度及其测试技术[J]. 中国塑料,2003, 17(8):79-82.
Zhan Guorong, Zhou Nanqiao, Peng Xiangfang. Melt strength of polymers and its measurement technology[J]. China Plastics, 2003, 17(8):79-82.
- [6] 王红英,胡徐腾,李振宇,等. 高熔体强度聚丙烯的制备与表征[J]. 化学进展,2007(6):932-958.
Wang Hongying, Hu Xuteng, Li Zhenyu, et al. Preparation and characterization of high melt strength polypropylene[J]. Progress in Chemistry, 2007(6):932-958.

伊朗重回塑料市场,我国塑机企业或从中受益

伊朗核协议正式达成意味着伊朗将全面回归国际原油市场。伊朗拥有全球 10% 原油储备,是世界第 4 大产油国。伊朗石油部副部长声称,在制裁取消后,伊朗希望快速将原油出口产量翻一番,将会从目前的 120 万桶/日增加至 230 万桶/日。作为 OPEC 第二大产油国,伊朗对目前全球石油供应的市场份额争夺表现出积极态度,表示将推动 OPEC 的其他成员国更新卡塔尔市场配额体系。

这一消息使全球最大塑料展——德国 K 展的主办方决定与伊朗最大塑料展建立合作关系。杜塞尔多夫展览公司(K 展主办方)将组织国际展商参与 2016 年 4 月 13~17 日于德黑兰举行的伊朗国际塑料展。

专家预测,伊朗对机械和设备的需求,尤其是塑料和橡胶领域,将会上涨。

根据 Euromap 数据显示,我国的设备供应商是伊朗塑胶机械市场的最大收益者,我国设备供应商对伊朗的出口值增幅最大,2013 年为 4900 万欧元(5470 万美元),2014 年升至 1.11 亿欧元(1.24 亿美元)。相比之下,同期 Euromap 成员公司对伊朗的出口值由 3100 万欧元(3460 万美元)升至 4800 万欧元(5360 万美元)。(中国塑料机械网)

2020 全球塑料垃圾管理市场收益或超 1690 亿元

根据全球第二大市场研究机构 Marketsand Markets 日前发布的研究报告显示,2020 年,全球塑料垃圾管理市场年

收益有望增至 265.733 亿美元(约合人民币 1690 亿元),期间年复合增长率大约为 3.02%。

随着城市人口不断增加,工业化进程加快,以及消费者意识不断增强,全球塑料垃圾管理市场需求不断增加。同时,随着环保要求提高,政府出台更为严格的塑料垃圾及衍生物管理控制将进一步促进市场需求的增长,从而减少垃圾污染,保护环境。

但是,缺乏适当的基础设施和废物产生的废物管理的参与程度低也是阻碍这个行业发展的主要因素。

报告中指出,容易产生塑料垃圾的材料主要包括聚丙烯,低密度聚乙烯,高密度聚乙烯,聚氯乙烯,聚氨酯,聚苯乙烯和聚对苯二甲酸乙二酯。塑料垃圾主要来自住宅、商业和工业等行业。

根据塑料垃圾管理提供的服务来看,通常是通过采集和运输进行回收利用、焚烧和处理。再生塑料市场根据终端使用最后进入包装、建筑施工、纺织服装、汽车和家具等行业。

从供应商来看,威立雅环境集团(法国),苏伊士环境公司(法国),废物管理公司(美国),共和服务公司(美国),和 Stericycle 公司(美国)将成为全球领先的塑料垃圾管理服务供应商。此外, Clean Harbors 公司(美国), Progressive Waste Solution 公司(加拿大), ADS 废物控股公司(美国),卡万塔控股公司(美国),和瑞曼迪斯公司(德国)也将成为极具市场竞争力的供应商。(电缆网)