

# 反应挤出聚丙烯接枝马来酸二丁酯的研究

何和智 李积迁

(华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广州 510640)

**摘要** 以马来酸二丁酯(DBM)为单体, 反应挤出聚丙烯(PP)接枝 DBM(PP-g-DBM)。研究了口模温度、螺杆转速、单体用量、引发剂过氧化二异丙苯(DCP)对接枝率和熔体流动速率的影响, 并用红外光谱(IR)、差示扫描量热等测试方法对接枝物进行了表征与分析。结果表明, DBM 是用于反应挤出加工的良好接枝单体; IR 表征 DBM 接枝到 PP 分子链上, 且接枝产物中 DBM 残留量较少; PP、DBM、DCP 接枝的最佳温度为 190 ~ 200℃, 螺杆转速不宜过高, DCP 的适宜质量分数为 0.04% ~ 0.10%。

**关键词** 反应挤出 聚丙烯 马来酸二丁酯 接枝率

反应挤出是利用挤出机完成聚合物和反应试剂的接枝反应, 该反应的特点是大规模连续化生产, 生产效率高、工艺操作简单、成本低, 在螺杆的作用下熔融物料有利于物质交换, 同时物料的停留时间短, 产品质量高。完成了传统上只有在反应釜中才能发生的聚合物和反应试剂的接枝化学反应, 具有广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。目前研究主要集中在反应挤出聚乙烯接枝马来酸酐(MAH), 其在共混增容和改性工程塑料等方面也有广泛应用<sup>[3-4]</sup>, 但聚丙烯(PP)反应挤出接枝方面的研究较少, 这是因为 MAH 的沸点较低(202℃), 而与 PP 混合在挤出温度为 200 ~ 220℃时, 混合物中的 MAH 就会沸腾, 接枝物中出现连续的气泡会严重影响接枝物的性能和其后的加工应用<sup>[5]</sup>。而且 MAH 的毒性比较大、易升华, 熔融接枝时易损伤人的眼睛等, 因而用 MAH 接枝共聚物有一定的局限性。有研究表明<sup>[6]</sup>, 马来酸二丁酯(DBM)与 MAH 同样具有接枝反应活性, 而且 DBM 具有高沸点(281℃)、低毒性等特点, 残余的单体可以作为增塑剂存在于混合物中。且 DBM 在室温下是液体, 利于混合及反应加工的进行。

已有文献报道<sup>[7]</sup>, DBM 与 MAH 一样具有反应接枝性。笔者采用 PP 反应挤出接枝 DBM(PP-g-DBM), 研究了工艺条件和配方对 PP-g-DBM 的接枝率( $G$ )的影响。国外采用红外光谱(IR)法成功测定了 PP 接枝 MAH 的  $G$ <sup>[8]</sup>, 笔者采用化学滴定法测定 PP-g-DBM 的  $G$ , 以此来判断反应产物与极性聚合物的相容性, 并研究工艺条件和配方对 PP-g-DBM 的熔体流动性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PP: T30S, 熔体流动速率(MFR)为 3.46 g/

10 min, 茂名石化公司;

DBM: CP, 上海晶纯试剂有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 分析纯, 用无水乙醇结晶两次, 天津市津科精细化工研究所;

KOH、CH<sub>3</sub>COOH: 分析纯, 江苏强盛化工有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 天津市白世化工有限公司;

二甲苯: 分析纯, 天津市元立化工有限公司。

### 1.2 实验仪器及设备

MFR 仪: MP-933 型, 美国 Tinius Olsen 公司;

电热鼓风干燥箱: CS1013 型, 重庆实验设备厂;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC 204C 型, 德国 Netzsch 公司;

IR 仪: NEXUS670 型, 美国 Nicolet 公司;

套式恒温器: TC-15 型, 浙江新华医疗器械厂;

双螺杆挤出机: PLASTI-CORDER 型, 德国 Brabender 公司。

### 1.3 样品制备

按比例称取一定量的 DCP 加入 DBM 溶液中, 然后与 PP 混合均匀, 在双螺杆挤出机中进行反应挤出, 挤出机各段温度分别为: 进料段 195℃, 二段 205℃, 三段 195℃, 机头 190℃; 螺杆转速为 60 r/min; 再经冷却、切粒、干燥得接枝样品。

### 1.4 性能测试

MFR 测试: 称取已干燥的粒状样品 5 g, 在 230℃条件下, 使用砝码 2.16 kg, 取样 5 个并称重, 计算 MFR 值;

IR 测试: 将样品放在 180℃的平板硫化机上在 10 MPa 作用力下压成透明薄膜, 进行测试;

DSC 分析:将样品切成小片,放入 DSC 样品池中密封、称量,升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,温度范围为室温  $\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

$G$  计算:用分析天平称取样品  $1\text{ g}$ ,加入  $100\text{ mL}$  二甲苯加热回流至完全溶解,待样品冷却到  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右,加入  $20\text{ mL}$  浓度为  $0.05\text{ mol/L}$  的  $\text{KOH}$  - 乙醇标准溶液反应,加热回流约  $20\text{ min}$ ,冷却  $5\text{ min}$ ,加入三滴酚酞指示剂再用浓度为  $0.05\text{ mol/L}$  的乙酸 - 二甲苯标准溶液滴定过量的碱至终点,使溶液由红色变为无色,按式(1)<sup>[9]</sup> 计算  $G$ 。

$$G = \left[ \left( \frac{N_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}} - N_{\text{CH}_3\text{COOH}} V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{2 \times 1000} \times 98.06 \right) / W \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $G$ ——PP 接枝物中 DBM 质量分数, %;

$N_{\text{KOH}}$ —— $\text{KOH}$  - 乙醇溶液的浓度,  $\text{mol/L}$ ;

$N_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ ——乙酸 - 二甲苯溶液的浓度,  $\text{mol/L}$ ;

$V_{\text{KOH}}$ ——加入过量  $\text{KOH}$  - 乙醇溶液的体积,  $\text{L}$ ;

$V_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ ——反滴定中和碱所消耗的乙酸 - 二甲苯溶液的体积,  $\text{L}$ ;

$W$ ——接枝物样品的质量,  $\text{g}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 IR 分析

将反应挤出的样品经过二甲苯溶解 - 丙酮沉淀的办法除去未接枝的 DBM 使产物纯化,进行 IR 测试,结果如图 1 所示。

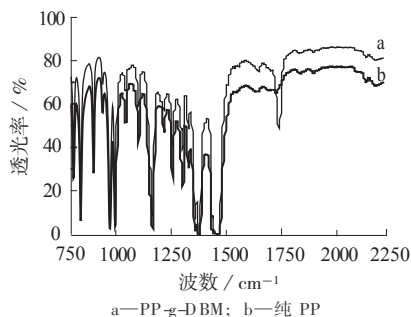


图 1 PP 和 PP-g-DBM 的 IR 谱图

从图 1 可以看出 PP-g-DBM 在  $1740\text{ cm}^{-1}$  处出现了酯基中  $\text{C}=\text{O}$  特征吸收峰,其原因是 DBM 自由基和大分子自由基形成链的偶合终止,PP 分子链和 DBM 间以化学键形式牢固连接在一起。由此可知 PP 分子链上已接枝了 DBM。

### 2.2 DSC 分析

PP-g-DBM 的 DSC 分析结果如图 2 所示。由图

2 可知,随着温度的升高,在  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右开始发生放热反应,在  $168.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  时达到峰值,出现 PP 结晶的熔融吸热峰,再继续升高温度后,尽管 DCP 的分解速度加快,但由于含量较少几乎所剩无几,故没有任何其它峰存在,说明化学反应完全,样品中游离态的 DBM 含量少;再随着温度的升高,当温度达到  $205\text{ }^{\circ}\text{C}$  时开始发生降解,说明反应不宜在高温下进行。

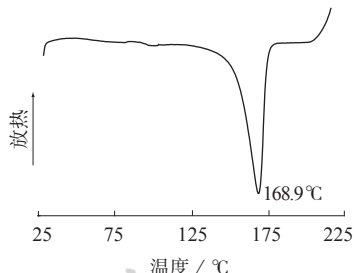


图 2 PP-g-DBM 的 DSC 谱图

### 2.3 口模温度对 PP-g-DBM 的 $G$ 和 MFR 的影响

PP-g-DBM 的  $G$  和 MFR 随挤出机口模温度的变化如图 3 所示。从图 3 可以看出,随着挤出机口模温度的提高,PP-g-DBM 的  $G$  降低,这说明高温不利于接枝,要想得到较高的  $G$ ,需在满足加工条件的前提下尽可能低温挤出,其最佳加工温度为  $190 \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;而随着挤出机各段温度的升高, MFR 迅速提高,这是由于 PP 在高温下发生  $\beta$  链断裂使得流动性增大所致。而且 PP-g-DBM 作为增容剂在改性工程塑料(如聚酰胺 6)等时,随着  $G$  的提高,共混物的力学性能随之增大,而接枝物中的残留单体不影响增容效果。

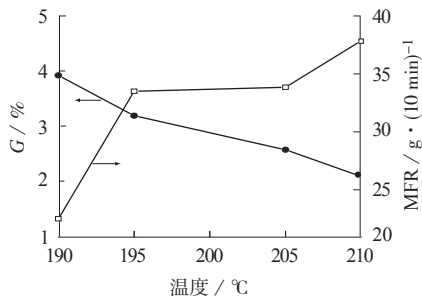


图 3 口模温度对 PP-g-DBM 的  $G$  和 MFR 的影响

### 2.4 螺杆转速对 PP-g-DBM 的 $G$ 和 MFR 的影响

螺杆转速对 PP-g-DBM 的  $G$  和 MFR 的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着螺杆转速的提高,反应物料在料筒中的停留时间缩短,从而导致引发剂 DCP 在料筒中没有足够时间分解成自由基而引起引发作用,使得接枝物的  $G$  和 MFR 降低,特别是当转速增大到  $90\text{ r/min}$  时,  $G$  显著降低,说明物料在料筒中没来得及发生反应就已经被挤出。

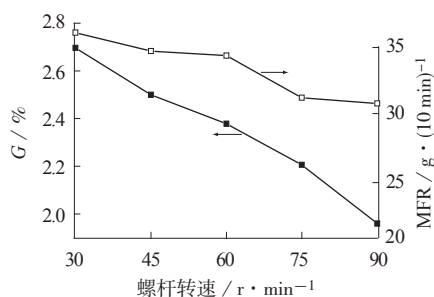


图4 螺杆转速对PP-g-DBM的G和MFR影响

## 2.5 DBM用量对PP-g-DBM的G和MFR的影响

PP-g-DBM的G和MFR随DBM用量变化如图5所示。从图5可以看出,随着DBM用量的增加,接枝物的G增大,而MFR先降低后增加。这是因为随着DBM含量的增加,发生反应的几率增加,故G明显增加。当DBM的质量分数小于4%时,随着接枝到PP链上的DBM的极性基团的增加,分子间的作用力增大,促使接枝物的MFR明显下降;当DBM的质量分数大于4%时,由于大部分单体DBM接枝到PP分子链上,剩余少量的DBM单体以增塑剂的形式存在于接枝物中,故随着DBM含量的增加,MFR明显增加。

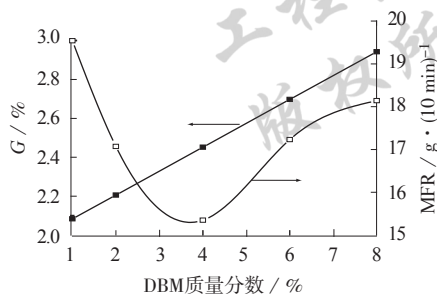


图5 DBM用量对PP-g-DBM的G和MFR的影响

## 2.6 DCP用量对PP-g-DBM的G和MFR的影响

图6显示了接枝物的G和MFR随引发剂DCP用量的变化情况。从图6可以看出,随着DCP用量的增加,PP-g-DBM的G和MFR都随之增加,DCP的适宜质量分数为0.04%~0.10%。这是因为随着DCP用量增多,分解产生的自由基也增多,从而引发生成的大分子自由基增多,促使发生接枝反应和PP链发生β链断裂的机会就增加。值得注意的

是,当DCP含量为零时,仍可以发生单体接枝反应,但G和MFR较低。

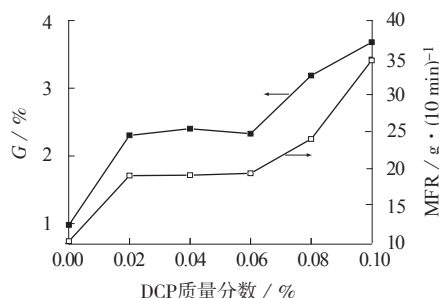


图6 DCP用量对PP-g-DBM的G和MFR的影响

## 3 结论

(1) DBM是用于反应挤出加工的良好接枝单体,易于接枝到PP分子链上,得到较高的接枝率,而残余的DBM起到增塑的效果。

(2) IR的研究表明,DBM已接枝到PP分子链上,且接枝物中DBM残留量较少。

(3) PP、DBM、DCP反应挤出过程中的最佳加工温度为190~200℃,螺杆转速不宜过高,DCP的适宜质量分数为0.04%~0.10%。

## 参考文献

- [1] 王益龙,刘安栋.反应挤出技术研究进展[J].现代塑料加工应用,2004,16(2):35-38.
- [2] Tzoganakis C. Reactive extrusion of polymers: a review[J]. Polymer Technology, 1989, 9(4): 321-330.
- [3] 段良福,李炳海. PP-g-MAH和PP-g-GMA增容PP/PA6共混体系的研究[J].塑料助剂,2007(5):6-40.
- [4] 王宁,王益龙,赵庆,等.聚乙烯反应挤出接枝马来酸酐的研究[J].塑料科技,2008,36(1):28-32.
- [5] 王益龙,刘广宇,黄葆同,等.反应性挤出聚丙烯接枝偶联马来酸酐的研究[J].合成树脂及塑料,1994,11(3):24-27.
- [6] 李笃信,贾德民,郭宝春. PP-g-DBM增容聚丙烯/尼龙6共混物的性能研究[J].工程塑料应用,2000,28(8):31-33.
- [7] 王益龙,张鸿金,黄葆同,等.反应挤出聚乙烯接枝马来酸二丁酯的研究[J].高分子材料科学与工程,1994(3):50-54.
- [8] Nachtigall S M B, Baumhardtneto R, Mauler R S. A factorial design applied to polypropylene functionalization with maleic anhydride[J]. Polymer Engineering and Science, 1999, 39(4): 630-637.
- [9] 谈晓宏,曾繁漆,陈玉光.马来酸酐改性氯化聚乙烯的合成及粘结性能研究[J].中国粘胶剂,1999,8(6):5-8.

## STUDY ON REACTIVE EXTRUSION OF GRAFTING DIBUTYLMALEATE ON PP

He Hezhi, Li Jiqian

(National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, South China University of Technology,

Guangzhou 510640, China)

**ABSTRACT** Polypropylene grafted with dibutylmaleate (DBM) was derived by reactive extrusion. The influence of die temperature, screw speed, the dosage of monomer and initiator (DCP) on graft rate and melt flow rate were studied. The graft copolymer was

characterized and analyzed by the determination of the IR and DSC spectra. The results showed that DBM was a kind of graft monomer with good efficiency during reactive extrusion processing which was proofed by IR. The optimal processing temperature was 190℃ to 200℃, and screw speed should not be too high. The suitable mass ratio of DCP was 0.04% to 0.10%.

**KEYWORDS** reactive extrusion, polypropylene, dibutylmaleate, degree of grafting

### 美生物塑料公司研制生物无纺产品

近期,美国 Nature Works 公司在 2009 年国际无纺布技术会议( INTC) 上宣布该公司两种新型低碳足迹的 Ingeo 生物基切片正式商业化投产,此两种级别的切片可用来生产熔喷无纺产品,广泛应用于纸巾和过滤产品领域。

Nature Works 公司纤维及无纺产品总监罗伯特·格林先生( Robert Green) 指出,随着市场对使用可再生资源制造聚合物的关注,机器设备的生产商和生产流程的研发人员一直在探索如何使熔喷无纺布既保持功能优越,又能在碳排放方面优于现有的石油基材料。据悉, Nature Works 公司的下游合作伙伴美国熔喷纤维设备制造商 Biax – Fiber Film 公司在今年初已通过对 Ingeo 材料的熔喷测试,美国田纳西大学无纺布研究实验室的研究人员也评估证实 Ingeo 适用于传统的熔喷设备,可作为制造熔喷无纺布的基材。

“我们开发使用 Ingeo 作为熔喷无纺布的基材大大拓宽了该材料的应用领域。” Biax – Fiber Film 总裁道格·布朗先生说,“Ingeo 熔喷无纺布比用传统纤维制造可节约 30%~50% 的成本,同时与石油基产品相比,在价格稳定性方面也有着显著优势。Ingeo 混合木浆还可大大提高材料的吸收性能,使它适用于一系列功能性纸巾产品。”

通过此项研发工作, Biax – Fiber Film 公司充分验证了 Ingeo 两种级别切片的性能。在熔喷过程中, 6252D 和 6201D 均呈现了广泛灵活的使用性并制造出优质的布料,符合不同应用领域的需求。 Biax – Fiber Film 熔喷生产线独特的高压模具设计能够处理粘度较高的 Ingeo 切片,如 6201D,比常规熔喷设备生产的布料具有更好的强力。

Ingeo 熔喷无纺布的面世为无纺布市场带来了多元化的产品,可使用一般生产技术,无论是传统的梳理成网还是纺粘熔喷都可以生产。 Ingeo 产品不仅方便使用,而且能够减少对环境的损害。(慧聪网)

### 沙特 Sahara 和利安德合资聚丙烯装置投产

据报道,沙特 Sahara 石油化工有限公司和利安德巴塞尔以 75:25 比例合资 Al – Waha 石油化工有限公司日前正式投用了位于沙特朱拜勒新建的丙烷脱氢和聚丙烯( PP) 装置。

新建的 PP 装置采用利安德巴塞尔的 Spherizone 工艺技术生产 45 万 t/a PP。这是迄今为止使用 Spherizone 工艺的最大单体装置。

公司总裁 Omar Bahobail 表示,该厂依托中东得天独厚的生产成本优势,并靠近目标市场——沙特阿拉伯、亚洲、欧洲、非洲和中东市场。 Al – Waha 石油化工有限公司的 PP 树脂将由利安德巴塞尔进行全球销售,包括中东市场,也是首次在中东地区进行异相和无规共聚 PP 的本地化生产。其目

标应用包括生产无纺布、注塑产品、薄膜。一段时间后,公司还将提供纤维级及无纺布应用的 PP 产品,以及用于消费、包装应用及高性能管材的无规共聚 PP。(中聚网)

### 余姚市被命名为国家火炬计划宁波余姚塑料模具

#### 特色产业基地

近日,国家科技部火炬高技术产业开发中心发文,命名余姚市为“国家火炬计划宁波余姚塑料模具特色产业基地”。国家火炬计划特色产业基地是指在一定地域范围内,在实施火炬计划等国家科技计划和开展自主创新活动的基础上,充分发挥人才、技术、资本等资源优势,依托一批产业特色鲜明、产业关联度较大、产业链较完整、技术水平较高、创新能力较强的骨干企业和与之密切相关的科技型中小企业而建立起来的高新技术产业集群或创新集群。

作为国内主要塑料模具产业集聚区,余姚市有着良好的塑料模具产业基础,拥有 1000 余家各类塑料模具企业,上下游产品关联度高,市场竞争力较强,区域支撑作用明显。同时与相关科研院所和高等院校建立了紧密的产学研合作关系,创建了一批公共创新服务平台和专业服务机构,形成了以企业为核心的技术创新体系。建立“国家火炬计划宁波余姚塑料模具特色产业基地”对于促进本市塑料模具产业转型升级,进一步巩固提升余姚市塑料模具产业的知名度和影响力具有十分重要的意义。(中色网)

#### 足够承重军用坦克的热塑性塑料桥梁

一家以生产足够承重军用坦克的热塑性塑料桥梁见长的制造商现又在美国陆军中找到了回头客。

美国陆军已为总部位于美国弗吉尼亚州 Newport News 的美国陆军工程师团的大本营 Fort Eustis 订购了两座铁路桥梁,交易总价为 650 万元人民币。这些载重定额为 130 t 的桥梁将为塑料材质桥梁的载重能力树立起新的标杆。

这些桥梁于近期在新泽西州 Fort Bragg 投入建设,所用的塑料型材购自新泽西州 Basking Ridge 的 Axion International Inc. 公司,桥梁对履带车辆的载重定额为 73 t,有轮车辆的载重额定为 88 t。今年 6 月,美国陆军驾驶一辆载重超过 63.4 t 的 M1 Abrams 坦克车从其中一座桥梁上顺利驶过。在建桥技术中采用 100% 的再生材料——其中约有 2/3 为消费后聚乙烯瓶,1/3 为汽车保险杆废料。挤出成 I 梁和 T 梁,以取代桥梁应用中的传统钢材与木材。

Axion 公司 CEO Jim Kerstein 在一份新闻稿中说:“这份大合约的签订,是我们两大核心基建产品——桥梁与铁路枕木完美结合的最佳体现。除将在桥梁建设中采用我们专有的再生结构复合料技术外,铁路枕木也几乎完全由 100% 再生的消费与工业塑料制成。”(中塑网)