

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.04.020

水分散法制备 3D 打印用聚丙烯粉末的性能

杨旭生¹, 汪艳^{1,2}, 严光旺¹

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430073; 2. 广东银禧科技股份有限公司, 广东东莞 523000)

摘要: 采用一种新颖的方法——水分散法制备选择性激光烧结 (SLS) 用聚丙烯 (PP) 粉末, 采用分样筛、粒度分析仪、扫描电子显微镜、表观密度分析仪、力学性能测试及差示扫描量热 (DSC) 仪对该 PP 粉末进行了一系列表征并同溶剂沉淀法制备的 PP 粉末性能进行了比较。结果表明, 两种方法制备的 PP 粉末粒径均集中在 74~150 μm , 可以用于 SLS 工艺; 水分散法 PP 粉末与溶剂沉淀法 PP 粉末粒径分布范围分别为 20~158 μm 和 25~105 μm , 水分散法 PP 粉末粒径分布更为分散, 平均粒径相对较大; 与溶剂沉淀法 PP 粉末相比, 水分散法 PP 粉末微粒表面更光滑、致密度更高; 水分散法 PP 粉末与溶剂沉淀法 PP 粉末表观密度分别为 0.523, 0.322 g/cm^3 ; 水分散法 PP 粉末注塑试样的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量较 PP 原料注塑试样有所降低, 但缺口冲击强度提升 1 倍, 溶剂沉淀法 PP 粉末注塑试样的力学性能与 PP 原料相近; DSC 测试表明, 水分散法 PP 粉末与溶剂沉淀法 PP 粉末的 SLS 加工温度范围分别为 126.1~159.25 $^{\circ}\text{C}$ 和 128.64~156.74 $^{\circ}\text{C}$, 水分散法 PP 粉末有更宽的 SLS 加工温度范围。

关键词: 水分散法; 溶剂沉淀法; 聚丙烯粉末; 3D 打印; 选择性激光烧结; 性能

中图分类号: TQ316 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)04-0103-05

Properties of Polypropylene Powder for 3D Printing Process Prepared by Water Dispersion

Yang Xusheng¹, Wang Yan^{1,2}, Yan Guangwang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;
2. Guangdong Silver Age Sci & Tech Co. Ltd., Dongguan 523000, China)

Abstract : A novel method—water dispersion method was used to prepare polypropylene (PP) powder for selective laser sintering (SLS). A series of characterizations of the PP powder were performed by using sample sieve, particle size analyzer, scanning electron microscope, apparent density analyzer, mechanical properties test, DSC, and compared with those of PP powder prepared by solvent precipitation method. The results show that, the particle sizes of PP powders prepared by the two methods are all concentrated in the range of 74–150 μm and can be used for SLS. The particle sizes distribution range of PP powder prepared by water dispersion method and solvent precipitation method is 20–158 μm and 25–105 μm respectively, which indicates that the particle size of PP powder prepared by water dispersion method are more dispersed and the average particle size is higher. Compared with PP powder prepared by solvent precipitation method, the surface of PP powder particles prepared by water dispersion method are smoother and the density is higher. The apparent density of PP powder prepared by water dispersion method and solvent precipitation method are 0.523, 0.322 g/cm^3 respectively. The injection molded sample of PP powder prepared by water dispersion method has a lower tensile strength, flexural strength and flexural modulus than those of PP raw material, but the notched impact strength is doubled, the sample of PP powder prepared by solvent precipitation has the same mechanical properties as sample of PP raw material. The results of DSC test show that the sintering temperature range of PP powder prepared by water dispersion method and solvent precipitation method are 126.1–159.25 $^{\circ}\text{C}$ and 128.64–156.74 $^{\circ}\text{C}$ respectively, which indicates PP powder prepared by water dispersion method has a wider sintering temperature range.

Keywords : water dispersible method ; solvent precipitation method ; polypropylene powder ; 3D printing ; selective laser sintering ; property

基金项目: 广东省引进创新创业团队计划项目 (2013C071)

通讯作者: 汪艳, 教授、研究生导师, 主要从事 3D 打印选择性激光烧结高分子粉末材料的研究 E-mail: wangyan.wict@163.com

收稿日期: 2018-01-12

引用格式: 杨旭生, 汪艳, 严光旺. 水分散法制备 3D 打印用聚丙烯粉末的性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(4):103–107, 117.

Yang Xusheng, Wang Yan, Yan Guangwang. Properties of polypropylene powder for 3D printing process prepared by water dispersion[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4):103–107, 117.

高分子粉末材料是应用最早、最广泛的选择性激光烧结(SLS)用材料^[1-4],然而在市场上规模化生产的高分子粉末材料的种类并不多,仅包含聚苯乙烯(PS)、尼龙(PA)等少数几种高分子粉末材料。聚丙烯(PP)作为四大通用塑料之一,在SLS领域中的应用却仍然处于研究阶段,粉末的制备方法是阻碍PP在SLS领域应用的主要因素之一。PP粉末的传统制备方法主要为机械粉碎法^[5-7],其制备PP粉末的主要用途在于作为一种固体粉末涂料,近年来随着3D打印行业的兴起,PP粉末的应用领域被拓宽,在此基础上,广东银禧科技股份有限公司等通过机械粉碎法研究制备了能够用于SLS工艺的PP粉末^[8],然而,机械粉碎法需要使用深冷设备,加工能耗高,细粉收率低,且需要进行多次粉碎,最重要的是制备的PP粉末形貌不规则,流动性差,不能完全符合SLS对高分子粉末材料的要求,所以机械粉碎法并不是最优的选择方法。

近年来溶剂沉淀法^[9-13]被开发出来制备SLS用PP粉末,溶剂沉淀法原理为将PP溶解在苯、二甲苯等有机溶剂中,然后改变温度或加入第2种非溶剂使PP以粉末态沉淀出来,该方法可以制备出粒径大小合适、球形度高、完全符合SLS要求的PP粉末,但是有机溶剂的大量使用不利于其规模化生产导致溶剂沉淀法的应用受限。为此,笔者通过一种文献鲜有提及的方法——水分散法制备PP粉末,水分散法原理为:在高温高压下成为粘流态的PP与水在某种乳化剂的作用下,使得PP在水中均匀存在,然后通过降温等过程,PP冷却结晶成为微米级粉末。同溶剂沉淀法相比,水分散法的工艺更加环保,规模化生产的可能性更大,因此以溶剂沉淀法制备的PP粉末的性能为参考,研究了水分散法PP粉末的各项性能,为水分散法制备SLS用PP粉末PP的深入研究和应用提供借鉴。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: HJ730, 韩国三星达道尔有限公司;

普朗尼克(Pluronic): F108, 阿拉丁试剂公司;

白炭黑: M-5, 卡博特公司;

二甲苯: 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

电子天平: J/2500型, 上海精密科学仪器有限公司;

高压反应釜: CJ(k)-1型, 威海新元化工机械有限公司;

循环水真空泵: SHB-ⅢS型, 郑州恒岩仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: DHG-9246A型, 上海精宏实验设备有限公司;

陶瓷研钵: 直径80 mm, 上海隆拓仪器厂;

分样筛: 上虞市龙翔精密仪器厂;

粒度分析仪: Mastersizer 3000型, 英国马尔文仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5510LV型, 日本JEOL公司;

表观密度分析仪: XBM-100型, 承德精密试验仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC200F3型, 德国Netzsch公司;

立体注塑机: TY-200型, 杭州大禹机械有限公司;

电子式万能试验机: GP-TS2000S型, 中国深圳高品检测设备有限公司;

缺口制样机: XOS-Y型, 承德精密试验机有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-22型, 承德试验机有限公司。

1.3 粉末制备工艺

水分散法: 在1 L高压反应釜中分别加入10 g的PP, 300 mL的水, 60 g的表面活性剂Pluronic(F108)和成核剂白炭黑0.15 g, 在210℃及1000 r/min的转速下, 保温30 min, 然后降至室温, 取出产物, 加水洗涤溶解表面活性剂, 然后抽滤、烘干、研磨, 再通过分样筛进行筛分, 得到所需PP粉末。

溶剂沉淀法^[14]: 在1 L反应釜中加入50 g的PP和500 mL的二甲苯, 在150℃及1000 r/min的转速下, 保温30 min, 降至室温, 取出产物, 然后抽滤、烘干、研磨, 再通过分样筛进行筛分, 得到所需PP粉末。

1.4 粉末的测试和表征

(1) 粉末的性能测试与表征。

过筛率表征: 将PP粉末在孔径为150 μm(100目)、100 μm(150目)、74 μm(200目)、65 μm(250目)和54 μm(300目)的分样筛中进行逐级筛分, 分别称量在不同孔径分样筛下得到的粉末质量并计算所占比例;

粒径分布测试:将 PP 粉末置于粒度分析仪中进行粒径分布测试,以水为分散液,超声分散,分散时间为 20 min ;

SEM 表征:将粉末粘结在贴有一层导电胶的样品座上,再镀层导电膜,制备用于 SEM 观察的试样,然后使用 SEM 对粉末的粒径、球形度、表面形貌等进行观察;

表观密度测定:将粉末自由堆积入表观密度分析仪的接收器中,沿接收器口将粉末刮平,接收器内粉末的质量 / 接收器的容积即为粉末自由堆积下的表观密度;

DSC 测试:采用氮气保护,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 220°C ,最后自然冷却至室温,记录升温降温过程的 DSC 曲线。

(2) 粉末成型的力学性能测试。

使用注塑机制备符合国家标准的用于力学测试的标准试样,注塑温度为 $215, 220, 215^{\circ}\text{C}$,注射时间 4 s,保压时间 3 s,冷却时间 4 s。试样拉伸强度、弯曲强度分别按照 GB/T 1040-2006 和 GB/T 9341-2008 测试,测试速率分别为 $50, 2\text{ mm}/\text{min}$;冲击强度按照 GB/T 1043-2008 测试,测试前先在试样中部侧边制作缺口。

2 结果与讨论

2.1 粉末的过筛率表征

SLS 用粉末的粒径应控制在 $10\sim 150\text{ }\mu\text{m}$:粒径太小,粉末容易产生静电,铺粉困难;粒径太大,制件会存在非常明显的阶梯效应,致使制件表面粗糙。图 1 为水分散法和溶剂沉淀法制备的 PP 粉末在各级分样筛的筛分结果。

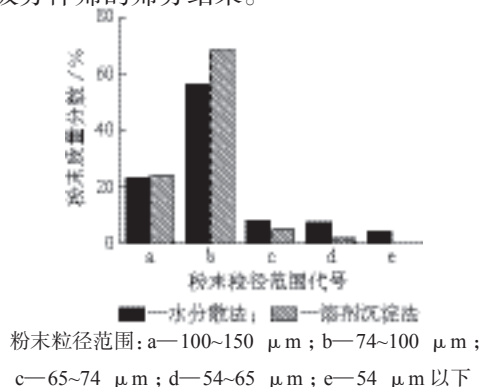


图1 两种方法制备的 PP 粉末在各级分样筛的筛分结果

由图 1 可以看出,两种方法制备的粉末粒径均集中在 $74\sim 150\text{ }\mu\text{m}$,在粒径为 $74\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 时的质量分数最高。在 $74\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 内,水分散法制备的粉末质量分数为 56.42%,不及溶剂沉淀法制备的粉

末质量分数 68.55%,并且在 $54\text{ }\mu\text{m}$ 以下区间内,水分散法制备的粉末质量分数为 4.28%,而溶剂沉淀法几乎为 0,由此说明了溶剂沉淀法制备的粉末粒径分布更为集中。总的来说两种方法均能制备出符合 SLS 工艺粒径要求的 PP 粉末。

2.2 粉末的粒径分布表征

为了进一步观察两种粉末的粒径,对两种方法制备的 PP 粉末进行了粒径分布测试,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,水分散法制备的粉末在粒径 $89.337\text{ }\mu\text{m}$ 处有体积分数最大值,为 11.49%,粒径分布范围为 $20\sim 158\text{ }\mu\text{m}$,粒径为 $70\sim 110\text{ }\mu\text{m}$ 的粉体体积分数为 55%,与图 1 中粉末筛分的测试结果基本吻合,粉末的粒径分布较为集中,能够具有很好的固体颗粒堆积,符合 SLS 工艺要求。与水分散法相比,溶剂沉淀法制备的粉末粒径分布范围为 $25\sim 105\text{ }\mu\text{m}$,在粒径 $60.89\text{ }\mu\text{m}$ 处有体积分数最大值,为 12.21%,总体的粒径分布更为集中,与图 1 的结论基本相符,且平均粒径更小。

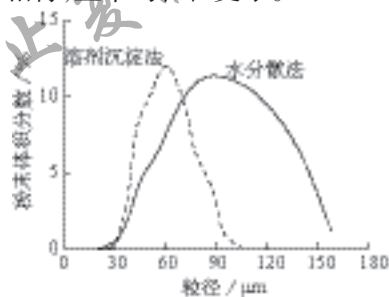


图2 两种方法制备的 PP 粉末的粒径分布

2.3 粉末的形貌表征

图 3 和图 4 分别为水分散法和溶剂沉淀法制备的 PP 粉末在不同放大倍数下的 SEM 测试结果。从图 3a 可以看到水分散法制备的 PP 粉末基本呈球形,粒径在 $90\text{ }\mu\text{m}$ 左右,与过筛率表征及粒径分布表征结果基本相符。在图 3c 和图 4c 中发现粉末微粒表面存在缺陷,应当为结晶过程中残留在水分散法制备的 PP 粉末中的水分子和高分子表面活性剂或者溶剂沉淀法制备的 PP 粉末中的有机非极性溶剂逃逸所致。然而进一步比较却可以看到明显的区别,图 3c 中可以看到表面有部分小孔存在,图 4c 中却能观察到裂缝现象,这种现象在溶剂沉淀法制备其它高分子粉末 (如 PA 粉末) 中也必然被观察到,应当是相容溶剂在 PP 结晶收缩时大量逸出造成的不可避免的破坏现象,并且可以猜测其内部非定形部分仍会残留相容溶剂或因此导致内部的相对蓬松,而水分散法中使用的不相容溶剂在微粒内部

受到排斥,逸出困难,最终形成孔状。图 3b 和图 4b 均可以看到粉末微粒表面光滑,然而图 3b 中粉末微粒的球形度不如图 4b 高,很可能是图 3c 中粉末微粒对溶剂排斥造成塌陷导致较差的球形度,因此水分散法制备的粉末致密度更高,表面更为光滑,在进行 SLS 成型时,水分散法制备的 PP 粉末应当有更好的性能。

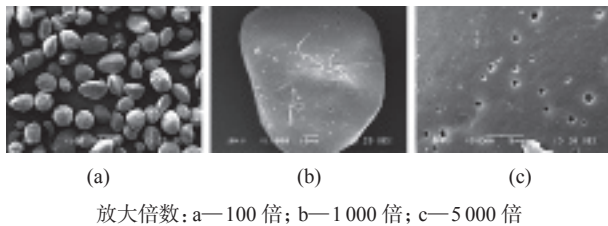


图 3 水分散法制备 PP 粉末 SEM 图

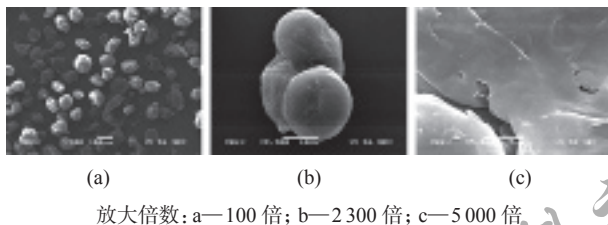


图 4 溶剂沉淀法制备 PP 粉末 SEM 图

2.4 粉末的表观密度测定

粉末的堆积密度是表征粉末性能的一个重要指标,是粉末的粒径、球形度、粒径分布、粉末的流动性等因素作用的综合结果,更高的表观密度代表着微粒间的空隙越小,接触面越高,因此在 SLS 工艺中,高的表观密度将使烧结过程中的传热更好,烧结成型件的致密度更高。表 1 为水分散法和溶剂沉淀法制备的 PP 粉末的表观密度。由表 1 可以发现水分散法制备的 PP 粉末表观密度在 0.5 g/cm^3 以上,平均值为 0.523 g/cm^3 ,并且经多次测试后其值较为稳定。溶剂沉淀法制备的 PP 粉末表观密度一般在 $0.30\sim 0.35 \text{ g/cm}^3$,经多次测试后其值不够稳定,且最大的表观密度仅为 0.351 g/cm^3 ,低于水分散法制备的 PP 粉末,这主要是与图 3 及图 4 中 PP 粉末微粒表面的缺陷有关。

表 1 两种方法制备的 PP 粉末表观密度 g/cm^3

制备方法	测试次数						平均值
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次	
水分散法	0.525	0.518	0.522	0.523	0.527	0.520	0.523
溶剂沉淀法	0.297	0.351	0.312	0.338	0.306	0.327	0.322

2.5 粉末注塑试样的力学性能测定

激光烧结成型的烧结件力学性能与注射成型的注塑件相近,由于实验处于初试阶段,制得的 PP 粉末量较少,暂时无法满足 SLS 成型对 PP 粉末的

用量要求,因此对 PP 原料以及水分散法和溶剂沉淀法制备的 PP 粉末分别进行了注射成型并比较了注塑试样的力学性能,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,由水分散法 PP 粉末制备的试样拉伸强度为 21.965 MPa 、弯曲强度为 27.77 MPa 、弯曲弹性模量为 1297 MPa 、缺口冲击强度为 10.64 kJ/m^2 ,与 PP 原料注塑试样相比,拉伸和弯曲性能有所下降,但缺口冲击强度提升 1 倍,水分散法 PP 粉末注塑试样力学性能变化的原因在于制备工艺中添加了一定比例的成核剂,使粉末性能与原料的性能发生了偏离。溶剂沉淀法 PP 粉末注塑试样的力学性能与原料基本一致,说明粉末性能相比原料基本未发生变化。

表 2 3 种注塑试样的力学性能

项 目	PP 原料	水分散法 PP 粉末	溶剂沉淀法 PP 粉末
拉伸强度 / MPa	29.831	21.965	29.763
弯曲强度 / MPa	37.85	27.77	37.94
弯曲弹性模量 / MPa	1624	1297	1643
缺口冲击强度 / $(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$	5.17	10.64	5.21

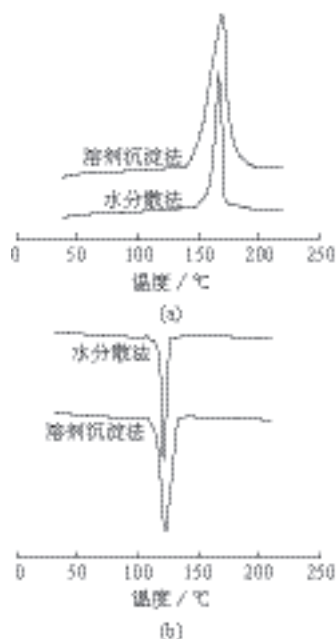
2.6 粉末的 DSC 表征

在激光烧结成型过程中,烧结温度处于熔融温度范围时 PP 粉末会发生熔融结块现象,烧结温度处于结晶温度范围时 PP 粉末会在完成粘接过程后因结晶而发生收缩,进而产生翘曲,所以 SLS 工艺有一定的加工温度范围,一般位于结晶起始温度和熔融起始温度之间,也称为烧结窗口温度。图 5 为两种方法制备 PP 粉末的 DSC 曲线,以峰最高顶点及峰最低点为熔点和结晶点。在图 5a 中溶剂沉淀法 PP 粉末的熔点为 169.25°C ,熔融温度范围为 $156.74\sim 173.21^\circ\text{C}$,而水分散法的熔点为 166.75°C ,熔融温度范围为 $159.25\sim 171.76^\circ\text{C}$;在图 5b 中溶剂沉淀法 PP 粉末的结晶点为 123.59°C ,结晶温度范围为 $111.04\sim 128.64^\circ\text{C}$,而水分散法 PP 粉末的结晶点为 121.08°C ,结晶温度范围为 $113.56\sim 126.1^\circ\text{C}$ 。因此,溶剂沉淀法 PP 粉末的 SLS 加工温度范围为 $128.64\sim 156.74^\circ\text{C}$,水分散法 PP 粉末的 SLS 加工温度范围为 $126.1\sim 159.25^\circ\text{C}$,可以看出水分散法 PP 粉末的 SLS 加工温度范围更宽。

3 结论

(1) 水分散法和溶剂沉淀法制备的 PP 粉末粒径均主要集中在 $74\sim 150 \mu\text{m}$,都可以用于 SLS 工艺。

(2) 溶剂沉淀法 PP 粉末的粒径分布范围为 $25\sim 105 \mu\text{m}$,水分散法 PP 粉末的粒径分布范围为



a—升温熔融 DSC 曲线; b—降温结晶 DSC 曲线

图 5 两种方法制备 PP 粉末的 DSC 曲线

20~158 μm 。与溶剂沉淀法相比,水分散法 PP 粉末的粒径分布更为分散,平均粒径相对较高。

(3) 水分散法 PP 粉末的微粒表面比溶剂沉淀法 PP 粉末更光滑、致密度更高。

(4) 水分散法 PP 粉末平均表观密度为 0.523 g/cm^3 ,溶剂沉淀法 PP 粉末平均表观密度为 0.322 g/cm^3 ,就 SLS 成型工艺而言,水分散法 PP 粉末更好。

(5) 溶剂沉淀法 PP 粉末注塑试样的力学性能与 PP 原料注塑试样相近,水分散法 PP 粉末注塑试样的拉伸和弯曲性能有所下降,但缺口冲击强度提升 1 倍。

(6) 水分散法 PP 粉末的 SLS 加工温度范围为 $126.1\sim 159.25^\circ\text{C}$,溶剂沉淀法 PP 粉末的 SLS 加工温度范围为 $128.64\sim 156.74^\circ\text{C}$,水分散法 PP 粉末有更宽的 SLS 加工温度范围。

参考文献

- [1] 闫春泽,史玉升,杨劲松,等. 高分子材料在选择性激光烧结中的应用——(I) 材料研究的进展 [J]. 高分子材料科学与工程,2010,26(7):170-174.
Yan Chunze, Shi Yusheng, Yang Jinsong, et al. Application of polymeric materials in selective laser sintering——(I) Research development of the polymeric materials [J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2010, 26(7):170-174.
- [2] 闫春泽,史玉升,杨劲松,等. 高分子材料在选择性激光烧结中的应用——(II) 材料特性对成形的影响 [J]. 高分子材料科学与工程,2010,26(8):145-149.
Yan Chunze, Shi Yusheng, Yang Jinsong, et al. Application of polymeric materials in selective laser sintering——(II) Effects of polymer characteristics on forming [J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2010, 26(8):145-149.
- [3] 史玉升,闫春泽,魏青松,等. 选择性激光烧结 3D 打印用高分子复合材料 [J]. 中国科学:信息科学,2015,45(2):204-211.
Shi Yusheng, Yan Chunze, Wei Qingsong, et al. Polymer based composites for selective laser sintering 3D printing technology [J]. Scientia Sinica (Informationis), 2015, 45(2):204-211.
- [4] 杨旭生,汪艳. 选择性激光烧结高分子粉末的制备方法 [J]. 高分子通报,2017(9):21-26.
Yang Xusheng, Wang Yan. Techniques of polymer powder preparation for selective laser sintering [J]. Polymer Bulletin, 2017(9):21-26.
- [5] 李正仁. 热塑性粉末涂料的生产方法 [J]. 现代涂料与涂装,2007,10(6):38-41.
Li Zhengren. Manufacture of thermoplastic powder coatings [J]. Modern Paint and Finishing, 2007, 10(6):38-41.
- [6] 铁生年,李星,李昀珩. 超细粉体材料的制备技术及应用 [J]. 中国粉体技术,2009,15(3):68-72.
Tie Shengnian, Li Xing, Li Yunjun. Preparation technology and application of ultrafine powder materials [J]. China Powder Science and Technology, 2009, 15(3):68-72.
- [7] 龚俊,贾如磊,侯运丰. 常温下低密聚乙烯的湍流超细粉碎研究 [J]. 兰州理工大学学报,2006,32(6):79-81.
Gong Jun, Jia Rulei, Hou Yunfeng. Ultra-fine comminution of LDPE with turbulence milling at atmospheric temperature [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2006, 32(6):79-81.
- [8] 广东银禧科技股份有限公司. 选择性激光烧结聚丙烯粉末材料的制备及应用方法:CN104031319A[P]. 2014-09-10.
Guangdong Silver Age Sci & Tech Co. Ltd.. Preparation and application of selective laser sintered polypropylene powder material:CN104031319A[P]. 2014-09-10.
- [9] 张建斌,张全福,徐春艳,等. 溶剂法制备尼龙 1212 粉末工艺研究 [J]. 工程塑料应用,2004,32(1):22-24.
Zhang Jianbin, Zhang Quanfu, Xu Chunyan, et al. Technological research of nylon 1212 powder with solvent method [J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(1):22-24.
- [10] 张永攀. SLS 用 T_g 可控的 PS 球形颗粒的制备研究 [D]. 广州:广东工业大学,2015.
Zhang Yongpan. A study on the preparation of polystyrene microspheres with controllable glass transition temperature for selective laser sintering [D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2015.
- [11] 齐迪. 用于选择性激光烧结高分子材料的制备与成型研究 [D]. 青岛:青岛科技大学,2016.
Qi Di. Research on the preparation of selective laser sintering polymer materials and its forming process [D]. Qingdao:Qingdao University of Science & Technology, 2016.
- [12] 马云鹏. 选择性激光烧结用聚丙烯粉末的制备研究 [D]. 广州:广东工业大学,2016.

金,其力学性能整体上均有所提升。在 PP/GF 复合材料中,冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量的提升较为明显,当 TAIC 用量由 0% 增至 0.5% 时,其分别提升了 10.9%,20.8% 和 17.7%;在 PP/PA6 合金中,断裂伸长率、冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量提升较为明显,当 TAIC 用量由 0% 增至 0.5% 时,其分别提升了 42.9%,8%,12.9% 和 8.8%。结合表 2 可以看出,TAIC 的加入会使 PP-g-MAH 的接枝率提高,MFR 下降,这是导致 PP 基复合材料或合金力学性能提高的原因。可以看出,TAIC 对 PP/GF 复合材料和 PP/PA6 合金的密度没有影响。

当 TAIC 用量由 0% 增至 0.5% 时,PP-g-MAH 的接枝率由 0.36% 增至 0.85%,MFR 由 95.7 g/10 min 降至 38.2 g/10 min,而当 TAIC 用量继续增加时,虽然接枝率进一步提高、MFR 进一步降低,但 PP/GF 复合材料和 PP/PA6 合金的力学性能整体上提升很有限,因此结合生产成本等因素,TAIC 作用下的 PP-g-MAH 接枝率以 0.85% 左右为宜,在此基础上可以考虑进一步降低 MFR。

3 结论

(1) 相比于苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯其它第二单体,在 PP 接枝 MAH 过程中,采用助交联剂 TAIC 或 TAC 作为第二单体,制得的 PP-g-MAH 接枝率更高、MFR 更低且没有产生刺激性气味。

(2) 随助交联剂 TAIC 用量的增加,PP-g-MAH 的接枝率提高,MFR 逐渐降低。

(3) 加入 TAIC 的 PP-g-MAH 在 PP/GF 复合材料和 PP/PA6 合金中的应用表明,TAIC 可以提高 PP 增强和共混体系的综合力学性能,TAIC 的用量以 0.5% 为宜,此时 PP-g-MAH 的接枝率为 0.85%。

参考文献

- [1] 王雅珍. 聚丙烯接枝马来酸酐相容剂:CN1456430A[P]. 2003-11-09.
Wang Yazhen. Compatilizer for graft copolymerization of polypropylene with maleic anhydride:CN1456430A[P]. 2003-11-09.
- [2] 徐冬,徐永,马旭辉. 一种熔融挤出低气味 PP 接枝马来酸酐及其制备方法:CN101942061A[P]. 2011-01-12.
Xu Dong, Xu Yong, Ma Xuhui. A melting extruded low-smell maleic anhydride grafted PP and preparation method

thereof:CN101942061A[P]. 2011-01-12.

- [3] 刘铁群,郭敏. 一种马来酸酐接枝的聚丙烯树脂接枝物的制备方法:CN101724128A[P]. 2010-06-09.
Liu Yiqun, Gou Min. A preparation method of maleic anhydride grafted polypropylene resin grafting polymer:CN101724128A[P]. 2010-06-09.
- [4] 黄金勇,倪青林,范家起. 一种马来酸酐接枝聚丙烯材料及其制备方法:CN101357968A[P]. 2009-02-04.
Huang Jinyong, Ni Qinglin, Fan Jiaqi. A maleic anhydride grafted polypropylene material and preparation method thereof:CN101357968A[P]. 2009-02-04.
- [5] Cartie H, Hu Guohua. Styrene-assisted free radical grafting of glycidyl methacrylate onto polyethylene in the melt[J]. Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry, 1998, 36:2 763-2 774.
- [6] 刘晶如,许淑义,俞强. 马来酸酐/苯乙烯熔融接枝无规共聚聚丙烯的流变及结晶行为[J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(2):428-433.
Liu Jingru, Xu Shuyi, Yu Qiang. Rheology and crystallization of maleic anhydride/styrene melt grafted random copolypropylene[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2017, 31(2):428-433.
- [7] Li Ying, Xie Xuming, Guo Baohua. Study on styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene[J]. Polymer, 2001, 42:3 419-3 425.
- [8] Gaylord N G, Mehta M. Role of homopolymerization in the peroxide catalyzed reaction of anhydride and polyethylene in the absence of solvent[J]. J Polym Sci, 1982, 20(9):481-486.
- [9] Liu N C, Baker W E, Russell K E. Functionalization of polyethylenes and their use in reactive blending[J]. J Appl Polym Sci, 1990, 41(9-10):2 285-2 300.
- [10] Anita S, Joan M, Russell K E. Kinetic studies of grafting of maleic anhydride to hydrocarbon substtates[J]. J Polym Sci PartA:Polym Chem, 1989, 27(10):3 353-3 362.
- [11] Gaylord N G, Mishra M K. Nondegradative reaction of maleic anhydride and molten polypropylene in the presence of peroxide[J]. J Polym Sci:Polym Lett Ed, 1983, 21(11):23-30.
- [12] Roover B D, Sdavons M, Carher V, et al. Molecular characterization of maleic anhydride functionalized polypropylene[J]. J Polym Sci Part A:Polym Chem, 1995, 33(5):829-842.
- [13] Heinen W, Roseraoller C H, Wenzel C B, et al. ¹³C-NMR study of the grafting of maleic anhydride onto polyethene, polypropene and ethene-propene copolymer[J]. Macromolecules, 1996, 29(4):1 151-1 157.

(上接第 107 页)

- Ma Yunpeng. Study on preparation and application in selective laser sintering of polypropylene powders[D]. Guangzhou:Guangdong University of Technology, 2016.
- [13] Schmidt J, Sachs M, Blümel C, et al. A novel process route for the production of spherical LBM polymer powders with small size and

good flowability[J]. Powder Technology, 2014, 261:78-86.

- [14] 汪艳. 一种用于选择性激光烧结的聚丙烯粉末材料及其制备方法:CN105802012A[P]. 2016-04-18.
Wang Yan. Polypropylene powder material for selective laser sintering and its preparation method:CN105802012A[P]. 2016-04-18.