

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.05.022

基于拉伸流变挤出的马来酸酐接枝聚丙烯性能

刘嘉贤^{1,4}, 王明辉¹, 唐舫成¹, 汪加胜¹, 曹贤武^{2,3}, 冯彦洪^{2,3}, 曾幸荣⁴

(1. 广州鹿山新材料股份有限公司, 广州 510530; 2. 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;
3. 华南理工大学聚合物成型加工工程教育部重点实验室, 广州 510640; 4. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要: 使用新型的拉伸流变挤出机制备聚丙烯马来酸酐接枝物 (PP-g-MAH)。相比于传统双螺杆挤出, 基于拉伸流变挤出的 PP-g-MAH 具有较稳定的单体接枝率 (相对接枝率在 6%~7%), 受设备参数影响较小, 单体残留率较低。拉伸流场对聚丙烯 (PP) 分子链降解程度较低, 分别测定了拉伸流场和剪切流场下, 不同转速对 PP-g-MAH 的接枝率/熔体流动速率 (G/M) 比值的影响, 发现前者的产物的 G/M 比值随转速增加而增加, 表明拉伸流场对 PP 分子链降解程度较低。在 PP-g-MAH 相对接枝率均为 6% 的条件下, 利用拉伸流变挤出制备的 PP-g-MAH 的拉伸强度比双螺杆挤出产物高 25%。分别和 PP 以不同比例共混, 前者挤出的 PP 共混物的冲击强度比双螺杆挤出的高 11%~35%。

关键词: 拉伸流变; 反应挤出; 马来酸酐接枝聚丙烯; 性能

中图分类号: TQ316.6+5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)05-0103-05

Properties of Polypropylene-Graft-Maleic Anhydride Based on Tensile Rheology Extrusion

Liu Jiaxian^{1,4}, Wang Minghui¹, Tang Fangcheng¹, Wang Jiasheng¹, Cao Xianwu^{2,3}, Feng Yanhong^{2,3}, Zeng Xingrong⁴

(1. Guangzhou Lushan New Materials Co., Ltd., Guangzhou 510530, China; 2. National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 3. The Key Laboratory of Polymer Processing Engineering, Ministry of Education, China, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 4. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Polypropylene-graft-maleic anhydride (PP-g-MAH) was prepared by a novel tensile rheology extruder. Compared with traditional twin-screw extrusion, PP-g-MAH based on tensile rheology extrusion has more stable monomer grafting ratio (relative grafting ratio around 6%-7%) which is less affected by the device parameters, and the residual rate of maleic anhydride (MAH) is lower. The ratios between grafting ratio and melt flow rate of PP-g-MAH under tensile rheology field and shear rheology field were measured respectively. The ratio under tensile rheology field increase as the rotational speed increase, indicating that tensile rheology field has less effect on the degradation of the molecular chain of polypropylene (PP). Therefore, the tensile strength of PP-g-MAH prepared by tensile rheology extruder is 25% higher than that prepared by twin-screw extruder with 6% relative grafting ratio. While blended with PP in various ratios, the impact strength of PP blends using the former extruder is approximately 11%-35% higher than the latter.

Keywords: tensile rheology; reaction extrusion; maleic anhydride grafted polypropylene; property

聚丙烯 (PP) 是一种常见的通用塑料, 但 PP 本身极性低, 限制了其应用范围。经由马来酸酐 (MAH) 接枝改性后的 PP, 其极性得到明显的提高, 能有效改善 PP 的亲水性、着色性、对极性材料的黏

结性以及极性填充体系中的相容性等^[1-6]。PP 接枝 MAH 是基于自由基引发机理, 通过引发剂分解产生自由基, 夺取 PP 分子链上的叔碳氢形成 PP 大分子自由基, 继而进攻 MAH 双键加成接枝, 得到

基金项目: 广东省科技计划项目 (2016B020242002), 广东省鹿山热熔胶反应挤出院士工作站产学研合作项目 (2015B090904004)

通讯作者: 刘嘉贤, 工程师, 主要从事聚合物改性研究 E-mail: liujx@cslushan.com

收稿日期: 2018-03-01

引用格式: 刘嘉贤, 王明辉, 唐舫成, 等. 基于拉伸流变挤出的马来酸酐接枝聚丙烯性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(5): 103-107.

Liu Jiaxian, Wang Minghui, Tang Fangcheng, et al. The properties of polypropylene-graft-maleic anhydride based on tensile rheology extrusion[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(5):103-107.

PP 马来酸酐接枝物 (PP-g-MAH)^[7]。但 PP 大分子自由基不稳定,容易发生 β 断裂使链长缩短^[8-11],致使产品分子量迅速下降,力学性能也随之降低。图 1 为 PP 自由基引发接枝 MAH 的过程。

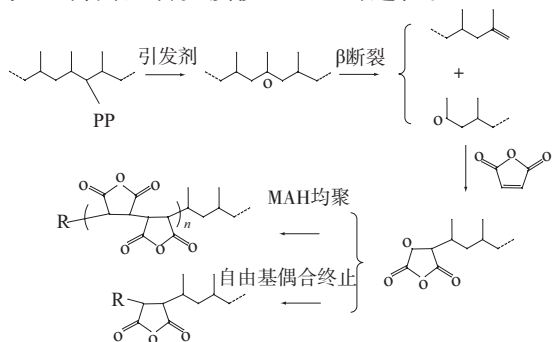


图 1 PP 自由基引发接枝 MAH 的过程

目前,工业上制备 PP-g-MAH 多采用熔融反应挤出法^[7,9,12-13],采用设备多为传统的单/双螺杆挤出机。传统螺杆挤出机用于聚合物材料加工是基于剪切形变的原理,物料在螺杆中的塑化输运主要靠螺杆旋转时对物料的拖曳作用(固体移动基于摩擦拖曳,熔体输送基于粘流拖曳),这种流动与变形受剪切应力支配^[14]。因此,在强烈的剪切力场作用下,PP 接枝过程中的降解会加剧;体系受热历程延长,不但不利于产物性能维持,能量耗散也同样严重。

基于拉伸流变作用的塑化挤出机是一种新型的聚合物加工设备,实现了拉伸形变起支配作用的聚合物加工过程^[15]。拉伸流变挤出机是通过偏心转子在定子中绕轴旋转实现空腔容积的周期性变化(图 2)——容积增加时纳入物料,容积变小时压实、塑化并排出物料,从而达到以正应力为主要作用的物料塑化运输的目的。利用拉伸流变挤出机加工的聚合物复合体系,相比传统螺杆挤出机,具有更高分散效率、更均匀的分散度及更好应用性能^[16-18]。

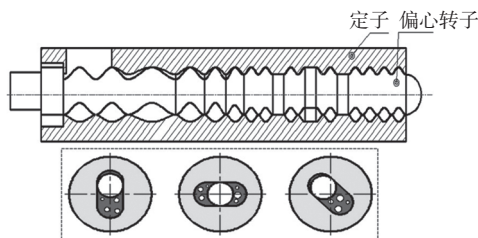


图 2 拉伸流变挤出机挤压系统结构示意图

将拉伸形变支配的加工过程应用于 PP 接枝 MAH 的研究还鲜见报道。笔者将使用新型的拉伸流变挤出机制备 PP-g-MAH,考察基于拉伸形变下工艺参数对接枝物性能的影响,同时和传统的螺杆挤出工艺产物作对比,评价二者应用在 PP-g-MAH

接枝物生产中的利弊。

1 实验部分

1.1 主要原材料

均聚 PP: CJS700,熔体流动速率 (MFR)=12 g / 10 min,中国石油化工股份有限公司广州分公司;
MAH: 天津科密欧化学试剂有限公司;
引发剂: TRIGONOX 101,阿克苏诺贝尔公司。

1.2 主要设备及仪器

拉伸流变挤出机: 实验试制机型,广东星联科技有限公司;

同向双螺杆挤出机: THE-35 型,南京欧立挤出机械有限公司;

万能力学试验机: CMT4104 型,美斯特工业公司;

傅立叶变换红外光谱仪: TENSOR27 型,德国布鲁克公司;

MFR 仪: SRZ-400D 型,长春市智能仪器设备有限公司;

摆锤式冲击试验机: ZBC1251-B 型,美斯特工业系统(中国)有限公司。

1.3 PP-g-MAH 的制备

预先称取一定量 MAH 加热使其完全熔化成液体,滤去不溶物。将 PP、液体 MAH、引发剂和加工助剂按一定质量比加入高速混料机中均混 3~5 min,然后将混合物分别加入到拉伸流变挤出机和双螺杆挤出机中挤出造粒。挤出机温度控制在 180~220℃。

1.4 性能测试

MAH 相对接枝率: 将一定量产品真空 120℃ 烘干 6 h 后于 200℃ 压成厚度为 0.05 mm 的薄膜,使用傅立叶变换红外光谱仪测量得到图谱。选取 1790 cm⁻¹ 附近的吸收峰强 N_1 作为 MAH 的特征峰,1460 cm⁻¹ 附近的吸收峰强 N_2 作为 PP 的特征峰,相对接枝率 $G(\%)$ 的计算方法为:

$$G = N_1 / N_2 \times 100\% \quad (1)$$

MAH 相对残留率: 将上述薄膜置于足量的丁酮中,加热回流 8 h 除去未反应的小分子 MAH。取出薄膜真空 120℃ 烘干 6 h 后使用红外光谱测量,按上述接枝率测定方法计算此时的相对接枝率 $G'(\%)$,残留率 $R(\%)$ 的计算方法为:

$$R = (G - G') / G \times 100\% \quad (2)$$

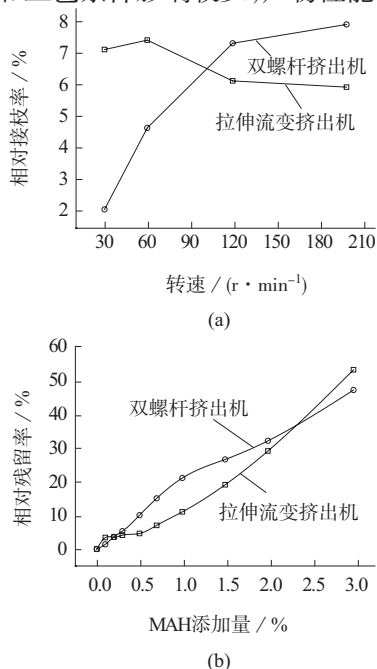
MFR: 按 ASTM D1238 标准规定测试。

力学性能: 按 ASTM D638 标准规定测试,拉伸速率 25 mm / min。

2 结果与讨论

2.1 不同挤出机挤出产物的 MAH 接枝效果

拉伸流变挤出机和传统螺杆挤出机的混炼塑化系统完全不同,物料在机器中经历的热历程和反应历程也因此有所差异。图 3 为不同挤出时挤出产物的 MAH 接枝效果。熔融反应挤出中,固定投料计量比例,调整挤出机转速,得到的 PP-g-MAH 产物接枝率变化图如图 3a 所示,并对拉伸流变挤出机和传统双螺杆挤出机的产物进行对比。由图 3a 可见,拉伸流变挤出机在较低的转速下产物即具有较高的接枝率,但是进一步增加转速,接枝率出现下降的趋势,最终 G 值维持在大约 6% 左右。这是由于拉伸流变挤出机的混炼塑化是基于正压力场,PP 和 MAH 在料筒内的反应能量来源于料筒热传导和压力场。物料受到的压力场只和物料物性有关,而基本不受工艺参数影响^[14],所以在不同转速下产物接枝率处于一个相对稳定的范围。但增加转子转速会缩短物料的停留时间,因此在高转速时 G 值有轻微的减小。而对于双螺杆挤出机而言,随着转速的提升相对接枝率明显增大。这是因为双螺杆挤出机中的接枝反应受剪切力场支配,剪切力随螺杆转速增加而增强,强剪切力加速了自由基产生^[19],有利于接枝反应的进行。这表明基于剪切力场的接枝反应会强烈依赖于设备工艺条件,而拉伸形变场下的反应受设备和工艺条件影响较少,产物性能相对稳定。



a—不同转速时产物接枝率;b—不同 MAH 添加量时产物残留率

图 3 不同挤出机挤出产物的 MAH 接枝效果

固定挤出机的转速为 100 r/min ,改变 MAH 投料比,测定产物的 MAH 单体残留率,结果见图 3b。在较低的 MAH 添加量范围内,拉伸流变挤出机生产的 PP-g-MAH 单体残留率维持在一个相对较稳定的范围;当 MAH 添加量达到一定数值时,残留率急剧增大。而在双螺杆挤出体系中,残留率基本随着 MAH 的添加量增大而线性增大。产生该结果的原因在于,拉伸流变挤出机的分散效率较高,在 MAH 投料量低于 0.7% 时都有较好的分散效率,影响其残留率大小的主要因素为拉伸流变场下的接枝反应程度。当 MAH 投料继续增加超过了该体系的接枝反应程度上限,残留率急剧增加。而对于螺杆挤出反应体系,分散效果是限制该体系接枝反应的瓶颈,单体用量和分散效果呈线性相关,所以 MAH 用量和产物的单体残留率表现为线性变化。

2.2 不同挤出机挤出产物的分子量变化

PP 接枝反应中,聚合物分子链的降解是难以避免的一个问题。而聚合物的分子量对其本身的力学性能和加工性能都有重要的影响。对于同一聚合物来说,其 MFR 在特定的温度和压力条件下和其分子量有对应的关系——MFR 越大,分子量越小。所以对于特定聚合物,分子链降解程度越大,分子量越小,其 MFR 越大。就接枝 PP 来说,一般而言,接枝率增加往往意味着分子量下降得越多, MFR 更大。因此,为了更清晰表示出 MFR 的变化,排除接枝率的影响,这里定义接枝率 / MFR 比值 (G/M 值) 用来表征 PP-g-MAH 的 MFR 变化。测定不同转速下得到的接枝物的 G/M 值,结果如图 4 所示。

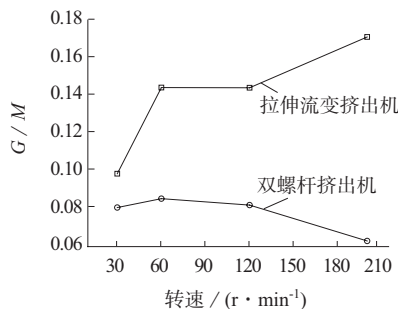


图 4 不同转速时产物的 G/M

拉伸流变挤出机产物的 G/M 值随转速增大而呈现上升的趋势。如前所述,拉伸流变挤出机产物 PP-g-MAH 的接枝率几乎不受转子转速的影响,但转速会影响停留时间从而影响体系热历史。较低转速下停留时间长,PP 分解较严重造成 MFR 升高,反映出的 G/M 值偏低;高转速下停留时间短,PP

降解少则 G/M 值大。在该体系中停留时间是影响 G/M 值的主要因素。而双螺杆挤出机产品的 G/M -转速曲线呈现下降趋势,这是因为在剪切力场中螺杆能量输入大、物料热历程长,尽管螺杆转速提高带来高接枝率,但同时也带来更严重的分子链降解,降解程度随转速的增加急剧增大,超过了接枝率的提升值,表现为 G/M 值减小。

2.3 不同挤出机挤出产物的力学性能

分别取具有相同接枝率 ($G=6\%$)、在两种不同挤出设备中生产的 PP-g-MAH 产物,测试其拉伸性能,并和接枝前的纯 PP 原料作对比,结果如图 5 所示。经过反应挤出接枝后,产物的拉伸强度相比接枝前的纯原料都有下降,表明高热环境下利用自由基引发的接枝反应中 PP 降解难以避免。但在相同接枝率的情况下,基于拉伸流变制备的接枝物相比双螺杆挤出的产物的拉伸强度要高约 25%,表明其降解程度相对更低一点^[20]。

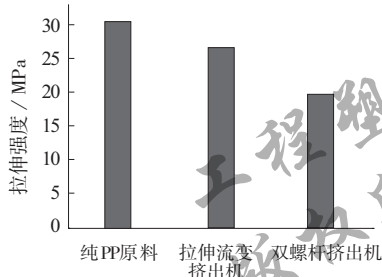


图 5 纯 PP 原料和不同挤出机挤出 PP-g-MAH 拉伸强度比较

分别将两种 PP-g-MAH 接枝物和纯 PP 原料共混,测定不同混料比例的 PP 共混物的冲击强度,结果见图 6。接枝后的 PP 随着 PP-g-MAH 添加比例的增大,冲击强度都呈现下降的趋势。但双螺杆挤出的接枝物下降程度更大,甚至在添加比例在 80% 时,由于流动性过强难以得到合格的测试样条。拉伸流变挤出机的产物的冲击强度在同等条件比螺杆挤出产物高 11%~35%。以上结果间接说明了基于拉伸形变挤出的 PP 接枝物具有较高的分子量。

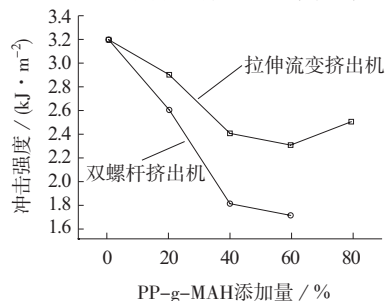


图 6 不同挤出机挤出 PP/PP-g-MAH 共混物冲击强度

3 结论

与双螺杆机接枝反应挤出相比,基于拉伸形变挤出制备 PP-g-MAH 具有如下优势:

(1) 接枝物具有较高的接枝率,相对接枝率在 6%~7%,且接枝率受设备工艺条件影响不大;利用拉伸流变挤出机制备的接枝产物性能更加稳定。

(2) 接枝物降解较少,同等条件下产物分子量较高,力学性能更好,拉伸强度高 25%,冲击强度高 11%~35%。

(3) 拉伸流变挤出机有更高的分散效率,能更好地促进单体、引发剂和助剂等小分子物质在反应区域的均匀分散。

然而,拉伸流变挤出机对反应物料的能量输入方式比较单一,能量输入强度和其内部机械构造紧密相关,对于接枝物的性能调整不够灵活,需要进一步对这种新型设备结构进行优化,以满足更多不同物料体系的不同反应挤出要求。

参考文献

- [1] 陈玉君,何国山,侯巩. PP-g-MAH 增容 PET/PA66 共混体系的研究 [J]. 工程塑料应用, 2002, 30(7): 4-6.
Chen Yujun, He Guoshan, Hou Gong. Study on PET/PA66 blending system compatibilized by PP-g-MAH [J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(7): 4-6.
- [2] 张玉清,范志强. 聚丙烯的接枝共聚改性 [J]. 化工新型材料, 1997, 25(11): 8-10.
Zhang Yuqing, Fan Zhiqiang. Studies on graft modification of polypropylene [J]. New Chemical Materials, 1997, 25(11): 8-10.
- [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(3): 36-40.
Duan Liangfu, Li Binghai. Study on PP/PA6 blending system compatibilized by PP-g-MAH and PP-g-GMA [J]. Plastics Additives, 2007(3): 36-40.
- [4] 姜勇,徐声均. 玻璃纤维增强聚丙烯的研制及应用 [J]. 塑料科技, 2000(1): 7-9.
Jiang Yong, Xu Shengjun. The study and application of glass fiber reinforcement polypropylene [J]. Plastics Science and Technology, 2000(1): 7-9.
- [5] 杨明山. 马来酸酐固相接枝 PP 的研究 [J]. 塑料工业, 1995, 23(2): 6-9.
Yang Mingshan. Studies on solid-phase grafting MAH onto PP [J]. China Plastics Industry, 1995, 23(2): 6-9.
- [6] 刘嘉贤,王明辉,李煦田,等. PP 热熔胶为高阻隔食品包装安全护航 [J]. CPRJ 中国塑料橡胶, 2017(2): 46-47.
Liu Jiaxian, Wang Minghui, Li Xutian, et al. Eco-friendly polypropylene hot melt adhesive for high-barrier food packaging [J]. China Plastic & Rubber Journal, 2017(2): 46-47.

- [7] 娄金分,罗筑,夏忠林,等.反应挤出制备聚丙烯接枝马来酸酐的研究进展[J].塑料工业,2013,41(9):12-38.
Lou Jinfen, Luo Zhu, Xia Zhonglin, et al. The research progress on preparation of maleic anhydride grafted polypropylene by reactive extrusion [J]. China Plastics Industry, 2013, 41(9): 12-38.
- [8] Gaylord N G, Mishra M K. Nondegradative reaction of maleic anhydride and molten polypropylene in the presence of peroxide [J]. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters, 1983, 21(1): 23-30.
- [9] Roover B D, Slavovs M, Carlier V, et al. Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1995, 33(5): 829-842.
- [10] Roover B D, Devaux J, Legras R. Maleic anhydride homopolymerization during melt functionalization of isotactic polypropylene [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1996, 34(7): 1195-1202.
- [11] Heinen W, Rosenmöller C H, Wenzel C B H, et al. ^{13}C NMR study of the grafting of maleic anhydride onto polyethylene, polypropylene, and ethene-propene copolymers [J]. Macromolecules, 1996, 29(4): 1151-1157.
- [12] 张广成. 聚烯烃的反应挤出研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2001.
Zhang Guangcheng. Study on reactive extrusion of polyolefin [D]. Xian: Northwestern Polytechnical University, 2001.
- [13] 王爱平,宋永明,王清文,等.利用挤出技术制备马来酸酐接枝聚丙烯 [J]. 东北林业大学学报, 2006, 34(6): 87-89.
Wang Aiping, Song Yongming, Wang Qingwen, et al. Preparation of maleic anhydride grafted polypropylene by reactive extrusion [J]. Journal of Northeast Forestry University, 2006, 34(6): 87-89.
- [14] 杨智韬. 聚合物叶片挤出机熔体正位移输送和混合特性研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2009.
Yang Zhitao. Study on the transfer and mixing characteristics of the melt of the polymer vane extruder [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2009.
- [15] 瞿金平. 基于拉伸流变的高分子材料塑化输运方法及设备: 中国, 101219565A [P]. 2008-07-16.
Qu Jinping. A plasticizing transfer method and equipment for polymer based on tensile rheology: CN, 101219565A [P]. 2008-07-16.
- [16] Qu Jinping, Liu Liming, Tan Bin, et al. Effect of dynamical converging channels on fiber organization and damage during vane extrusion of sisal fiber-reinforced polypropylene composites [J]. Polym. Composites, 2012, 33(2): 185-191.
- [17] Wu Chengran, Jia Shikui, Chen Rongyuan, et al. Composites of sisal fiber / polypropylene based on novel vane extruder: Effect of interface and damage on mechanical properties [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2013, 32(24): 1907-1915.
- [18] Zhang Haichen, Huang Jintao, Yang Li, et al. Preparation, characterization and properties of PLA / TiO_2 nanocomposites based on a novel vane extruder [J]. RSC Advances, 2014, 5(6): 4639-4647.
- [19] 张士齐. 塑料, 橡胶的力化学反应 [M]. 青岛: 青岛出版社, 1991.
Shiqi Zhang. Mechanochemistry reaction of plastic and rubber [M]. Qingdao: Qingdao Publishing House, 1991.
- [20] Bohn C C, Manning S C, Moore R B. Comparison of carboxylated and maleated polypropylene as reactive compatibilizers in polypropylene / polyamide-6, 6 blends [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79(13): 2398-2407.

海冰已成塑料微粒临时“储存库”

塑料污染已经扩散到多远? 英国《自然·通讯》杂志日前发表的一项环境学研究称, 曾经纯净的海冰正成为塑料微粒的临时“储存库”——海冰内含有大量塑料微粒(直径小于5 mm的塑料), 它们是随海冰移动而扩散至北冰洋的。该发现同时证实, 大量塑料微粒可能因气候变化导致的海冰消融而被释放进入海洋。

每年大量塑料垃圾涌入海洋, 其中大块塑料会分解为微粒。此前一项研究显示, 已有数以万亿计的塑料微粒出现在北极海冰中, 每立方米海冰含有多达240个塑料微粒, 这一密度约是太平洋垃圾漂浮带塑料微粒的2000倍。

此次, 德国阿尔弗雷德·魏格纳极地与海洋研究院科学家埃尔科·皮肯及其同事, 分析了冰芯中塑料微粒的组成以及海冰的漂移轨迹, 使用冰生长模型鉴定了究竟是哪些区域的塑料微粒在海冰生长期被困在冰内, 并鉴定出了不同起源冰芯内聚合物的独特组成。研究还表明, 这些海冰样本源自美亚海盆和欧亚海盆, 大部分是通过北极贯穿流穿过北冰

洋中部的。

研究人员认为, 北冰洋中部的塑料微粒分布比之前所想的要复杂得多。更严重的是, 因海冰消融而释放的塑料微粒, 很可能将遍布北冰洋表面和深水区域, 被海洋中的滤食性动物吃掉, 存留在它们体内再经过食物链层层传递。(科技日报)

滨州将建“互联网+废塑料”高效回收利用体系

4月25日, 滨州市废塑料回收利用体系建设现场推进会议召开, 副市长曹玉斌出席会议。

据了解, 依据《关于推进全市废塑料回收利用体系建设的实施意见》, 滨州市将利用3年左右的时间, 以“两体系一园区”(即废塑料回收体系、分拣体系和高值化利用园区)标准化建设为载体, 以龙福环能科技股份有限公司等龙头企业为主体, 先行先试, 建成全方位覆盖人流量密集区域, 辐射全省的“互联网+废塑料”模式的高效回收利用体系。同时, 将积极开展废塑料回收利用循环经济标准化试点, 开展商业模式创新, 建立废塑料回收利用集成示范基地。(中塑在线)