

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.11.023

二硫化四甲基秋兰姆对 PP-g-MAH 的影响^{*}

娄金分¹, 罗筑¹, 李扬¹, 夏忠林¹, 曹玉祥²

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550003; 2. 贵州省机电研究设计院, 贵阳 550014)

摘要: 用双螺杆挤出机熔融挤出法制备马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH)。研究了活性剂二硫化四甲基秋兰姆 (TMTD) 对 PP-g-MAH 的影响, 通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、差示扫描量热分析、熔体流动速率、酸碱滴定法等表征手段检测接枝物性能。FTIR 结果显示, TMTD 在接枝反应中起到活性剂的作用, 没有接枝到 PP 分子链上。TMTD 的加入提高了 MAH 的接枝率, 在 TMTD 用量超过引发剂用量时能抑制 PP 分子链的 β 断裂。

关键词: 马来酸酐; 熔融接枝; 聚丙烯; 活性剂

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)11-0099-04

The Effect of Tetramethylthiuram Disulfide on the PP-g-MAH

Lou Jinfen¹, Luo Zhu¹, Li Yang¹, Xia Zhonglin¹, Cao Yuxiang²

(1. College of Materials Science and Metallurgy Engineering, National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guizhou University, Guiyang 550003, China; 2. Guizhou Electromechanical Research Institute, Guiyang 550014, China)

Abstract: Maleic anhydride graft polypropylene (PP-g-MAH) was prepared by melt-extrusion method in twin-screw extruder. The effect of Tetramethylthiuram Disulfide (TMTD) on PP-g-MAH was studied. The performances of the graft products were tested by FTIR, DSC, MFR and acid-base titration. The FTIR spectra test results show that TMTD play a role as the active agents in the grafting reaction, no grafted onto the molecular chain of polypropylene. TMTD improves the grafting ratio of MAH and can inhibit the β -scission of PP when the content of TMTD is more than that of the initiator.

Keywords: maleic anhydride; melt grafting; polypropylene; active agent

聚丙烯 (PP) 是一种性能优良的塑料, 在聚烯烃中占有重要地位, 且价格低廉。但是其亲水性、着色性和粘结性能不好, 与其它聚合物相容性差。通过接枝的方法使不饱和的极性单体接枝到 PP 的分子链上能有效地改善 PP 的性能。PP 接枝改性方法主要有单体聚合法、溶液法、熔融法、固相等^[1], 熔融反应挤出接枝法因工艺操作简单, 设备投资少、可实现连续化生产等优点已被广泛采用^[2-3], 市场上常见的增容剂为熔融反应挤出接枝马来酸酐 (MAH)。但由于熔融接枝反应副反应的存在使产物接枝率低, 同时接枝过程中 PP 分子链 β 断裂难以控制造成 PP 过度降解而影响接枝率。研究者对 MAH 接枝 PP (PP-g-MAH) 的接枝反应机理和影响因素进行了大量研究^[4-11], 发现在接枝反应体系中加入电子给予体^[12-15] 如乙烯基类单体以提高接枝物的接枝率或降低 PP 的降解。笔者以前期工作为基础, 固定引发剂过氧化二异丙苯 (DCP) 和 MAH 的用量, 研究了活性剂二硫化四甲基秋兰姆加入后对接枝产物接枝率和熔体流动速率 (MFR) 的影响, 为高接枝

率的 PP-g-MAH 的生产提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: T30S, 独山子石化公司;

MAH: 天津大茂试剂有限公司;

DCP: 上海凌峰化学试剂有限公司;

二硫化四甲基秋兰姆 (TMTD): 河南濮阳蔚林化工有限公司;

二甲苯、丙酮、乙醇、异丙醇、氢氧化钾、盐酸: 分析纯, 市售。

1.2 实验仪器及设备

双螺杆混炼挤出造粒机: TSE-40A 型, 南京瑞亚高聚物制备有限公司;

高速混合机: SHR10A 型, 张家港市宏基机械有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nexus 670 型,

^{*} 贵州省重点科技攻关项目 (黔科合 GY[2009]3010)

联系人: 罗筑, 教授, 主要从事聚合物共混改性研究工作

收稿日期: 2013-08-19

美国 Nicolet 公司;

MFR 仪: SRZ-400 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

差示扫描量热分析 (DSC) 仪: Q10 型, 美国 TA 公司。

1.3 接枝物的制备

将 DCP, MAH, TMTD 按照实验配比称取并在高速混合机中混合均匀。将混合均匀的材料加入双螺杆挤出机中反应挤出, 挤出机螺杆温度分布为 170, 180, 185, 190, 195, 200, 205, 210, 210, 205℃, 螺杆转速为 240 r/min, 喂料转速为 22 r/min, 挤出物牵条并造粒干燥即得接枝物。

1.4 接枝物的纯化及接枝率的测定

(1) 接枝物的纯化。

取少量接枝物 (约 5.0 g), 加入装有二甲苯的圆底烧瓶中加热回流, 待接枝物完全溶解后将溶液倒入装有过量丙酮的烧杯中, 等待接枝产物完全沉淀, 再倒入布氏漏斗中减压过滤, 再用适量丙酮洗涤过滤两次, 最后将过滤产物在 100℃ 条件下真空干燥 10 h。

(2) 接枝率的测定。

接枝率用酸碱滴定法测定, 称取已纯化干燥的接枝物约 1.0 g, 在烧瓶中加入 120 mL 二甲苯加热回流。待接枝物完全溶解后冷却到 100℃ 左右, 用移液管取 10 mL 已标定浓度的 KOH-乙醇溶液 (约 0.1 mol/L) 加热烧瓶中, 继续加热回流 40 min, 然后趁热加入 5 mL 已标定的 HCl-异丙醇溶液 (约 0.1 mol/L) 和两滴酚酞指示剂, 用 HCl-异丙醇溶液继续滴定至无色。按下式计算接枝率 $G_d(\%)$:

$$G_d = \frac{(10 \times C_{\text{KOH}} - V \times C_{\text{HCl}}) \times 98.06}{2 \times W \times 1000} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_{HCl} ——HCl-异丙醇溶液浓度, mol/L;

C_{KOH} ——KOH-乙醇溶液浓度, mol/L;

V ——实验中消耗的 HCl-异丙醇溶液的总体积, mL;

W ——接枝物质量, g。

(3) MFR 的测定。

MFR 的测试条件为荷重 2.16 kg, 温度 230℃。

(4) FTIR 分析。

将经过纯化处理的接枝物磨细后与 KBr 混合压片, 采用 FTIR 仪在室温下对其进行 FTIR 分析。

(5) DSC 分析。

用 DSC 仪进行热分析试验, 从接枝物上取

约 5 mg 的薄层放入铝盘中, 以氮气为保护气氛 (40 mL/min), 以 10℃/min 的速率升温至 230℃ 保温 5 min, 再以 10℃/min 的速率降温至室温。从试验降温曲线中计算放热峰值, 经用 PP 的质量分数进行修正后, 计算出接枝物中 PP 的结晶度。

2 结果与讨论

2.1 活性剂对 PP-g-MAH 性能的影响

图 1 为活性剂 TMTD 对接枝物接枝率和 MFR 的影响。从图 1 可以看出, 在 PP 接枝体系中固定 DCP 和 MAH 的用量 (0.25 份 DCP, 2 份 MAH), 加入少量 TMTD (用量少于 0.25 份), 接枝物的 MFR 迅速增大, 达到最高值时是不加 TMTD 的 2 倍。当 TMTD 用量大于 0.25 份时, MFR 随 TMTD 用量增加而降低。另一方面, 接枝产物的接枝率随着 TMTD 用量的增加而增大, 当 TMTD 用量超过 0.25 份后, 接枝率迅速提高。

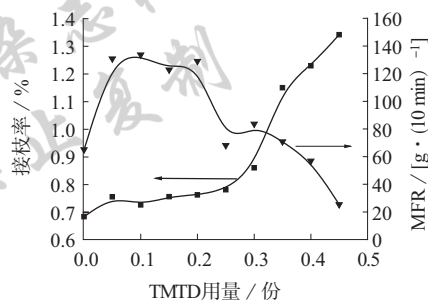


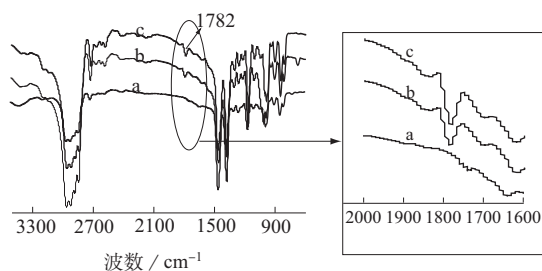
图 1 TMTD 对接枝物接枝率和 MFR 的影响

这是因为 TMTD 可以调控接枝反应, 在反应过程中 TMTD 分解产生二硫代氨基甲酰自由基, 其能够可逆地与大分子自由基结合来抑制 PP 的降解和接枝单体的自聚^[16], TMTD 有助于 MAH 接枝到 PP 大分子链上, 从而提高接枝效率。当 TMTD 产生的自由基数量少于引发剂自由基数量时 (TMTD 用量小于 0.25 份时), TMTD 的调控作用不很明显, 当 TMTD 分解产生的二硫代氨基甲酰自由基数量大于引发剂产生的自由基数量时 (TMTD 用量大于 0.25 份时), 调控效果非常明显, 由此导致接枝率的迅速上升并一定程度抑制了降解。

2.2 FTIR 分析

图 2 为纯 PP 及 PP-g-MAH 的 FTIR 谱图。从图 2 用二甲苯纯化后接枝物的 FTIR 谱图中可以看出, MAH 单体的特征吸收峰 (697, 1592 以及 1060 cm^{-1}) 并没有出现, 说明接枝物中未反应的 MAH 单体已经被除尽^[17]。从图 2 可以看出, 在 1782 cm^{-1} 处出现了明显 C=O 伸缩振动吸收峰^[18-22], 这是 MAH 中酸酐环上的羰基吸收峰, 说明

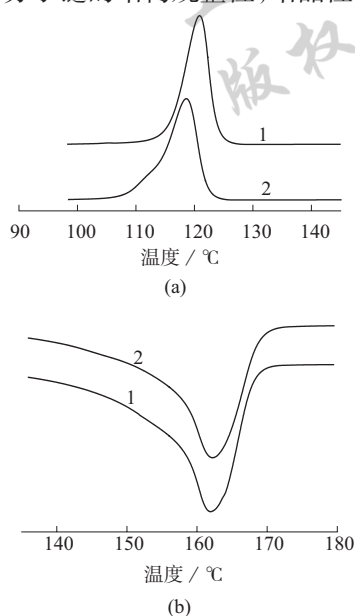
MAH 接枝到了 PP 大分子链上。从图 2 还可看出,加入 TMTD 后接枝物在 $1020 \sim 1225 \text{ cm}^{-1}$ 没有出现新的特征吸收峰,即接枝物上没有出现 TMTD 的特征基团 $\text{C}=\text{S}$ 的吸收峰,说明 TMTD 在接枝反应中没有接枝到 PP 上,只是起到增强自由基活性的作用。



a—纯 PP ; b—0.25 份 DCP+2 份 MAH ;
c—0.25 份 DCP+2 份 MAH+0.25 份 TMTD
图 2 纯 PP 及 PP-g-MAH 的 FTIR 谱图

2.3 DSC 分析

图 3 为添加 TMTD 前后 PP-g-MAH 的 DSC 曲线,曲线的熔融结晶参数如表 1 所示。数据结果显示, TMTD 加入后结晶温度降低,接枝物的结晶度降低,这是由于在反应过程中 TMTD 起到增强自由基反应活性的作用,使 MAH 尽量地接枝到 PP 上,降低了 PP 分子链的结构规整性,结晶性能变差。



1—0.25 份 DCP+2 份 MAH ; 2—0.25 份 DCP+2 份 MAH+0.25 份 TMTD
a—接枝物的结晶曲线; b—接枝物的熔融曲线

图 3 添加 TMTD 前后 PP-g-MAH 的 DSC 曲线

3 结论

利用双螺杆挤出机反应挤出制备 PP-g-MAH, TMTD 能提高 PP-g-MAH 的接枝率,并降低 PP 的

表 1 接枝物的熔融结晶参数

项 目	0.25 份 DCP+ 2 份 MAH	0.25 份 DCP+ 2 份 MAH+0.25 份 TMTD
结晶峰温 / $^{\circ}\text{C}$	121.0	118.6
初始结晶温度 / $^{\circ}\text{C}$	123.9	122.1
结晶焓 / $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	99.5	95.5
熔融峰温 / $^{\circ}\text{C}$	161.9	162.2
熔融焓 / $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	100.8	92.0
结晶度 / %	48.23	44.02

降解,尤其是当 TMTD 用量超过 0.25 份时,接枝率迅速提高。TMTD 在接枝过程中起到调控作用,并没有接枝到 PP 上。TMTD 使接枝物的结晶温度和结晶度均下降。

参考文献

- [1] 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,2006,23(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, 23(6):68-71.
- [2] 王卫卫,邱桂学.反应加工制备接枝聚合物的研究进展[J].上海塑料,2007(4):1-5.
Wang Weiwei, Qiu Guixue. Progress in research of preparation of graft polymer by reactive process[J]. Shanghai Plastics, 2007(4):1-5.
- [3] 张广成.聚烯烃的反应挤出[D].西安:西北工业大学,2001.
Zhang Guangcheng. Study on reactive extrusion of polyolefin[D]. Xi'an: Xibei Polytechnical University, 2001.
- [4] 施德安,殷敬华.聚丙烯熔融接枝马来酸酐反应机理的研究[J].应用化学,2001,18(11):865-868.
Shi Dean, Yin Jinghua. On the mechanism of melt grafting of isotactic polypropylene with maleic anhydride[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2001, 18(11):865-868.
- [5] 张清锋,吕群,李珊珊.聚烯烃熔融挤出接枝马来酸酐的研究进展[J].杭州师范大学学报:自然科学版,2009,8(4):292-297.
Zhang Qingfeng, Lyu Qun, Li Shanshan. Research on grafting maleic anhydride onto polyolefin with melt extrusion[J]. Journal of Hangzhou Normal University: Natural Science Edition, 2009, 8(4):292-297.
- [6] Gaylord N G, Miskra M K. Nondegradative reaction of maleic anhydride and molten polypropylene in the presence of peroxides[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Letter Education, 1983, 21(11):23-30.
- [7] Roover B D, Sclavons 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.
- [8] Roover B D, Devaux J, Legras R, et al. Maleic anhydride homo-polymerization during melt functionalization of isotactic polypropylene[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1996, 34(7):1195-1202.

- [9] Heinen W, Resenmoller C H, Wenzel C B, et al. ^{13}C NMR study of the grafting of maleic anhydride onto polyethylene, polypropylene, and ethene-propene copolymers[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(4):1 151–1 157.
- [10] Russel K E, Kelusky E C. Grafting of maleic anhydride to n-eicosane[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1988, 26(8):2 273–2 280.
- [11] Zhu Yutian, An Lijia, Jiang Wei, et al. Monte carlo simulation of the grafting of maleic anhydride onto polypropylene at higher temperature[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(10):3 714–3 720.
- [12] 傅和青, 黄洪, 蓝仁华, 等. 加入助剂的马来酸酐熔融接枝聚丙烯研究 [J]. *现代加工*, 2003, 23(7):27–29.
Fu Heqing, Huang Hong, Lan Renhua, et al. Melt grafting for maleic anhydride onto polypropylene with the assistant added[J]. *Modern Chemical Industry*, 2003, 23(7):27–29.
- [13] 傅和青, 黄洪, 张心亚, 等. 马来酸酐熔融接枝聚丙烯及降解机理研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2007, 21(5):808–812.
Fu Heqing, Huang Hong, Zhang Xinya, et al. Degradation mechanisms of melt-grafting maleic anhydride onto polypropylene[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2007, 21(5):808–812.
- [14] 李颖, 谢续明. 马来酸酐-苯乙烯多组分单体熔融接枝聚丙烯的机理研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(4):637–642.
Li Ying, Xie Xuming. Studies on mechanism of freeradical melt-grafting of multi-monomer system for maleic anhydride / styrene onto polypropylene[J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 2000, 21(4):637–642.
- [15] 吴海萍, 丁永红, 顾伟东, 等. 聚丙烯熔融接枝马来酸酐过程中降解的抑制 [J]. *现代塑料加工应用*, 2008, 20(1):8–10.
Wu Haiping, Ding Yonghong, Gu Weidong, et al. Suppression of degradation of polypropylene during process of melt grafting of maleic anhydride onto polypropylene[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2008, 20(1):8–10.
- [16] 张振江, 万东, 邢海平, 等. 二硫化四甲基秋兰姆在热引发熔融接枝聚丙烯体系中的调控作用 [J]. *应用化学*, 2011, 28(10):1 130–1 134.
Zhang Zhenjiang, Wan Dong, Xing Haiping, et al. The effect of tetramethylthiuram disulfide on the heat-induction melt grafting of polypropylene[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2011, 28(10):1 130–1 134.
- [17] 陈森灿, 刘涛, 赵玲. 非水滴定和傅立叶红外光谱在聚丙烯马来酸酐接枝物表征中的应用 [J]. *功能高分子学报*, 2005, 18(2):334–339.
Chen Miaocan, Liu Tao, Zhao Ling. Application of non-aqueous titration and FTIR spectroscopy in the characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2005, 18(2):334–339.
- [18] Jiang Xueliang, Huang Hua, Zhang Yong. Dynamically cured PP / Epoxy blends compatibilised with MAH-g-PP[J]. *Polymers & Polymer Composites*, 2004, 12(1):29–42.
- [19] Jiang Xueliang, Sun Kang, Zhang Yinxin. Effects of dynamical cure and compatibilization on the morphology and properties of the PP / epoxy blends[J]. *Express Polymer Letters*, 2007, 1(5):283–291.
- [20] Ni Qinglin, Fan Jiaqi, Niu Hui, et al. Enhancement of graft yield and control of degradation during polypropylene maleation in the presence of polyfunctional monomer[J]. *Applied Polymer Science*, 2011, 121(5):2 512–2 517.
- [21] Henry G R P, Drooghaag X, Dimitri D J, et al. A practical way of grafting maleic anhydride onto polypropylene providing high anhydride contents without sacrificing excessive molar mass[J]. *Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46(9):2 936–2 947.
- [22] Sclavons M, Franquinet P, Carlier V, et al. Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy[J]. *Polymer*, 2004, 41(6):1 989–1 999.

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在5 000字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大,可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市天桥区田庄东路3号 邮编:250031

联系电话:0531-85878223 85878057