

# 多单体熔融接枝聚丙烯的研究进展

张甲敏<sup>1</sup> 陈晓勇<sup>2</sup> 李连杰<sup>1</sup>

(1. 河南科技学院化学化工学院, 新乡 453003; 2. 常州机电职业技术学院, 常州 213164)

**摘要** 介绍了聚丙烯(PP)多单体熔融接枝聚合技术,总结了现阶段对多单体熔融接枝PP的研究现状,分别阐述了多单体熔融接枝PP的影响因素、性能及结构,以及多单体熔融接枝PP在尼龙中的应用;并指出了其存在的问题及发展前景。

**关键词** 聚丙烯 多单体 熔融接枝

聚丙烯(PP)与其它通用热塑性塑料相比,具有密度小、价格低、易成型加工、力学性能较优异、耐热性好、化学稳定性好等特点,被广泛应用于器械、建材、汽车、家具、包装、纺织品等领域。近年来PP发展迅速,成为塑料中产量增长最快的品种,是最有发展前途的热塑性塑料之一。但PP具有非极性和结晶性,大分子链结构紧密,其它分子难以扩散到PP内部,故而PP染色性、粘接性、抗静电性、亲水性及与其它极性聚合物和无机填料等的相容性、亲和性都很差。接枝极性单体是改善其非极性的重要手段。

利用接枝反应在聚合物骨架上引入活性功能基团,从而改变聚合物的物理化学性质,赋予其新的功能,是高分子材料的化学功能化改性的主要方法。接枝共聚物以其独特的综合性能作为开发高分子材料的一个重要领域受到关注。目前,改善PP的极性,通常采用的方法就是通过接枝反应对PP进行改性。而主要的接枝方法有固相接枝法和熔融接枝法<sup>[1]</sup>。熔融接枝法由于其操作简便经济、适合工业化生产而成为主要的接枝方法。在熔融接枝PP体系中,由于PP在自由基作用下降解严重,故接枝率一般较低。目前在该领域,对单组分的熔融接枝反应过程和反应机理的研究相对透彻,在链增长、单体的反应变化等方面有一定共识。而多单体熔融接枝PP反应以清华大学谢续明课题组研究较多。在马来酸酐-苯乙烯(MAH-St)及甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯(GMA-St)双单体熔融接枝PP体系中,当两种单体的物质的量比约为1:1时,St和GMA及MAH可通过自由基反应生成St-MAH及St-GMA共聚物,体系中的接枝反应主要以St-MAH及St-GMA共聚物对PP大分子自由基的接枝为主,因此接枝物的接枝率较高。

## 1 多单体熔融接枝PP性能及结构研究

### 1.1 多单体熔融接枝PP的影响因素及其力学性能研究

谢续明等<sup>[2]</sup>已经报道了在MAH-St及GMA-St熔融接枝PP体系[PP-g-(MAH-co-St)、PP-g-(GMA-co-St)]中,当两种单体的物质的量比约为1:1时,接枝物的接枝率最高,熔体流动速率(MFR)最大。当MAH或GMA单体用量多于St单体时,一部分MAH或GMA单体与St反应生成共聚物,另一部分可直接与PP大分子自由基进行接枝反应;当St单体用量多于MAH或GMA单体时,除与MAH反应或GMA

生成共聚物外,剩余的St单体还可先与PP大分子自由基反应,并起到稳定PP自由基的作用。他们又进一步详细讨论了包括两种单体的用量比、单体用量及引发剂用量等各种因素对该反应体系产生的影响,另外,还研究了PP-g-(MAH-co-St)的力学性能,希望通过改变单体及引发剂的用量制备出性能优良的高极性改性PP。结果表明,单体用量增加,接枝物的MFR减小;过氧化二异丙苯(DCP)用量增加,接枝物的MFR增加。对PP-g-(MAH-co-St)的力学性能研究发现,选用合适的单体用量比、单体用量和DCP用量时,所制备的接枝物可具有与纯PP相当或更佳的力学性能。

### 1.2 多单体熔融接枝PP的表面亲水性能研究

魏玉坤等<sup>[3-4]</sup>通过在PP分子链上引入极性单体MAH、丙烯酸(AA)、 $\alpha$ -甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酰胺(AM)和GMA等极性单体,并且采用第2种单体St共聚接枝改性PP,提高了PP保险杠的表面极性,从而改善了其可涂覆性,达到不经表面处理直接整车喷涂的目的,节约了人力物力,提高了效率。研究结果表明,添加极性单体可以有效降低水接触角,如当GMA、St和1,1-二叔丁基过氧化-3,3,5-三甲基环己烷质量分数分别为1.0%、1.0%和0.3%时,PP水接触角从108.6°降低到71.2°;同时在市场上常用的PP保险杠料中添加质量分数为10%的多单体熔融接枝PP,可以降低水接触角大约20°,同时对力学性能的影响不大。

### 1.3 多单体熔融接枝PP接枝过程中降解的抑制

PP在接枝过程中容易发生降解。降解反应也影响到MAH等单体与PP的接枝。为了抑制PP接枝过程中的降解,目前采用的主要做法是加入具有供电子性的化合物如St、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等作为第二单体,通过这些单体与PP大分子自由基的优先反应来抑制 $\beta$ -断链<sup>[5]</sup>。

吴海萍等<sup>[6]</sup>采用多烯化合物作为共接枝单体来抑制PP熔融接枝MAH过程中的降解。结果表明,通过多烯类化合物稳定PP大分子自由基及偶合扩链的双重作用可以有效减轻PP在接枝过程中的降解,MAH接枝率也得到明显提高,其中以二乙烯基苯效果最为显著,当每100gPP中二乙烯基苯用量为0.005~0.007mol时,熔融接枝的综合效果最佳。

#### 1.4 多单体熔融接枝微孔型 PP

多单体熔融接枝 PP 中,一般常用的是 PP 颗粒,但其吸收单体的能力有限,而微孔型 PP 吸附的单体质量最多时可达颗粒型 PP 的 25%。柯华等<sup>[7]</sup>详细探讨了 GMA-St 多单体熔融接枝微孔型 PP 体系中接枝率和 MFR 的变化情况,以及单体用量比,温度,引发剂用量等因素的影响。研究表明,以微孔型 PP 做接枝基体吸收接枝单体,能够大幅度提高单体的接枝率。当 GMA 和 St 的物质的量比约为 16 8 时,所得接枝物的接枝率最高,而此时接枝产物的 MFR 最小。二者有良好的对应关系。体系中所采用的 PP 具有特殊的微孔结构,使得单体接枝率获得极大提高。

#### 1.5 多单体熔融接枝 PP 的微相分离结构

陈宾等<sup>[8]</sup>用熔融接枝法制备了一系列不同接枝率的 PP-g-(GMA-co-St),基体 PP 包括均聚 PP 和共聚 PP。接枝 PP 经过分离提纯后,用四氧化钨进行染色,然后用透射电子显微镜(TEM)观察其微观形态。发现在接枝 PP 中形成了长程有序的、球状的微相分离结构,这种在分子量和分子结构都是多分散体系中形成的微相分离结构尚未见报道。同时,研究了基体 PP 中乙烯链段的含量及接枝率对于接枝 PP 微观形态的影响。

二嵌段共聚物是微相分离理论最完善的体系,其中又以对聚苯乙烯与聚异戊二烯嵌段共聚物(PS-b-PI)体系的研究最为经典<sup>[9]</sup>。但是这些体系都是由分子量接近单分散的链段组成的,而对于分子量不均一体系的微相分离研究尚不多见。根据热力学原理,只要链段间在热力学上不相容,则它们彼此之间就会相互排斥,有发生相分离的趋势,但在实验上,对于分子量为多分散的体系,难以观察到微相分离有序结构的形成。

### 2 多单体熔融接枝 PP 在尼龙(PA)中的应用

#### 2.1 PA6/多单体熔融接枝 PP 合金中的微相分离结构

近年来,有关聚合物微相分离结构的研究不断深入,发现了许多新的微相分离形态<sup>[10]</sup>。这些研究几乎全部集中在嵌段或接枝共聚物上,即共聚物本身具有的链结构导致了微相分离结构。谢续明等<sup>[11]</sup>将 PP-g-(GMA-co-St)与 PA6 熔融共混,对合金的相形态进行了研究。研究证实共混物中的 PP-g-(GMA-co-St)与 PA6 发生反应,并有 PP-PA6 接枝共聚物生成,形成了球形微区微相分离结构。

#### 2.2 PA6/多单体熔融接枝 PP 合金结晶行为研究

PA/PP 的结晶行为与共混物形态密切相关,增容剂的使用可以改善相形态,使共混物的结晶行为发生变化<sup>[12-15]</sup>。当共混物中分散相颗粒足够小时,分散相在通常结晶温度下的结晶将受到抑制,其结晶将在较低的温度下出现,这种现象称为分级结晶<sup>[16-17]</sup>。Sun Yijun 及陈年欢等<sup>[18-20]</sup>的研究发现,将 PP-g-(GMA-co-St)作为增容剂添加到 PA6/PP 体系中,可以显著改善共混物相形态。张景春等发现 PP-g-(GMA-co-St)的结晶行为与 PP 有巨大差异,GMA-co-St 支链的存在可以极大地促进 PP 的异相成核,使结晶温度显著提

高。还研究了 PA6/PP-g-(GMA-co-St)体系的结晶行为,对其分级结晶现象进行了讨论。

#### 2.3 多单体熔融接枝共聚 PP 作为增容剂在 PA/PP 合金中的应用

张甲敏等<sup>[21]</sup>用 St 作为共单体对共聚 PP 进行 MAH 的熔融接枝,并利用制得的多单体接枝 PP 制备了 PA6/PP 合金,探讨了获得力学性能均衡的高性能 PA 合金的可能性。Wang Dong 等<sup>[22-24]</sup>用 St 作为共单体对 PP 进行 MAH 的熔融接枝,并用接枝物作为 PP/PA6/PS 三元共混物模型的增容剂,找到了一种新的三元增容方法。

### 3 发展前景<sup>[25-26]</sup>

从以上论述可以看到,在选择合适共单体的前提下,用多单体熔融接枝的方法可以抑制 PP 降解,提高其接枝率,保持 PP 基体良好的力学性能,从而得到高接枝率、低 PP 降解的极性 PP 材料,其优良的性能和在共混合合金中的强增容剂作用说明多单体熔融接枝的方法仍将是 PP 改性研究领域最活跃的研究热点之一。但由于多种单体的存在使体系变得复杂,给机理的研究造成一定的困难,另外如各种高分子材料混合废弃物的回收利用中的多元相容问题能否通过开发多单体熔融接枝物来解决,以及 PP 长链接枝中多单体熔融接枝的应用能否得到高熔体强度的 PP 等问题仍需要进行深入的研究。

### 参考文献

- [1] 周少彬.中国新技术新产品,2009(3):6-7.
- [2] 谢续明,等.高分子学报,2002(1):7-12.
- [3] 魏玉坤,等.化工新型材料,2007,35(2):58-60.
- [4] 魏玉坤,等.塑料工业,2007,35(1):53-58.
- [5] 周春怀,等.中国塑料,1999,13(1):31-38.
- [6] 吴海萍,等.现代塑料加工应用,2008,20(1):8-10.
- [7] 柯华,等.高分子材料科学与工程,2003,19(5):216-223.
- [8] 陈宾,等.高等学校化学学报,2004,25(8):1572-1575.
- [9] Li Hongguo, et al. Polymer, 1997, 38: 3921-3925.
- [10] 江明.高等学校化学学报,1991,12(1):127-132.
- [11] 谢续明,等.高等学校化学学报,1999,20(7):1159-1161.
- [12] Ikkala O T, et al. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 1165-1174.
- [13] Tang Tao, et al. J Appl Polym Sci, 1994, 53: 355-360.
- [14] Tang Tao, et al. Polymer, 1996, 37: 3219-3226.
- [15] Campoy I, et al. Eur Polym J, 1995, 31: 475-780.
- [16] Frensch H, et al. Col Polym Sci, 1989, 267: 16-27.
- [17] 陈广新,等.高分子学报,1999(5):557-563.
- [18] Sun Yijun, et al. Angew Makromol Chem, 1995, 229: 1-13.
- [19] 陈年欢,等.功能高分子学报,1998(1):111-116.
- [20] 叶苗,等.材料科学与工艺,2001,9(4):424-426.
- [21] 张甲敏,等.高分子学报,2009(4):381-384.
- [22] Wang Dong, et al. Polymer, 2009, 47: 7859-7863.
- [23] Li Yan, et al. J Appl Polym Sci, 2011, 119: 1652-1658.
- [24] Li Yan, et al. Polym Bull, 2011, 66: 841-852.
- [25] 王卫卫,等.化学推进剂与高分子材料,2007,5(4):22-25.
- [26] 李颖,等.高分子通报,2000(2):73-78.

## THE RESEARCH PROGRESS OF MULTI-MONOMER MELT GRAFTING PP

Zhang Jiamin<sup>1</sup>, Chen Xiaoyong<sup>2</sup>, Li Lianjie<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry &amp; Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China;

2. Changzhou Institute of Mechatronic Technology, Changzhou 213164, China)

**ABSTRACT** Multi-monomer melt graft polymerization technology of polypropylene (PP) was introduced and research development of multi-monomer melt grafting PP was summarized. The effect factors, properties and structure of multi-monomer melt grafting PP and the application of multi-monomer melt grafting PP on PA6 were expounded respectively. The existed problems and development prospect of multi-monomer melt grafting PP were pointed out.

**KEYWORDS** polypropylene, multi-monomer, melt grafting

## 化工新材料产业确定“十二五”期间发展方向

在8月25日举行的第四届国际化工新材料峰会上,中国石油和化学工业联合会会长李勇武表示,为支持化工新材料产业在“十二五”期间的发展,要推进组建化工新材料产业协会,探索建立化工新材料统计监测系统,把握行业运行态势,为化工新材料产业发展营造一个良好的政策环境。

李勇武还提出,对通用型、中低端化工新材料产品如有机硅、聚甲醛等,要提高产业的准入门槛,遏制低水平重复建设。在产业示范取得成功的基础上,大力开发高附加值、环境友好型的高端产品。鼓励优势企业开展兼并重组,推进上下游产业链的一体化、规模化、大型化,形成数个特种橡胶、工程塑料、高性能复合材料等化工新材料基地。

据介绍,化工新材料“十二五”规划涵盖有机硅、氟化工、工程塑料、聚氨酯、热塑性弹性体、复合材料和无机化工新材料等子行业。

有机硅产业要重点发展新型硅油、特种硅树脂剂、硅烷偶联剂、高性能硅橡胶、有机硅改性材料等。氟化工产业要加快开发全氟磺酸离子膜材料、专用氟橡胶、聚四氟乙烯纤维等高端产品,以及含氟脂肪族、含氟醇族、含氟酯类等中间体。工程塑料行业要支持聚碳酸酯、长碳链的尼龙、低成本的生物降解塑料等新产品的开发,加快推进产业化;对具有自主知识产权的聚苯硫醚等产品,要加强改性配方和应用研究,扩大应用范围。聚氨酯产业要重点开发泡沫、稳定剂、水性聚氨酯树脂等技术产品,尤其要大力推进在节能环保方面的应用。热塑性弹性体产业要重点发展聚氨酯弹性体、聚酯弹性体、聚苯乙烯类的热塑弹性体等。复合材料产业要尽快掌握碳纤维原丝生产、碳化等关键技术,攻克T700以上的高强度高模量的碳纤维生产的工艺技术。无机化工新材料要重点研发六氟磷酸锂、纳米无机、锂离子电池材料等,降低生产成本,提高产品质量。(慧聪网)

## 大庆石化塑料厂氯化PE专用PE-HD树脂入市

2011年8月17日,大庆石化公司塑料厂成功生产出200t新产品氯化聚乙烯(PE-C)专用高密度聚乙烯(PE-HD)树脂,并全部投放市场。从娃哈哈异型瓶到农夫山泉瓶盖,石化公司塑料厂积极调整产品结构,加大新产品的研发、生产,开拓市场。为保证产品质量及生产过程安全,该厂专门召开会议研讨生产方案,改进了新产品的操作工艺条

件、技术指标,对生产过程中出现事故预想及处理、粉末包装安全措施等问题进行了逐项落实。生产过程中严格按照操作步骤操作,保证装置平稳运行,严密控制各项技术指标,新生产的200t PE-C专用PE-HD树脂,经化验各项指标全部合格,一次性投入市场。(工程塑料网)

## 中化集团“十二五”将培育工程塑料等产业链

中国化工集团副总经理表示,未来5年,除了全力建设有机硅、有机氟、环氧树脂、聚氨酯、丙烯酸及丙烯酸酯等核心产业链,中国化工集团还要培育高性能纤维、工程塑料等新的核心产业链,同时考虑进入新的材料业务。

中国化工集团要发展的高性能纤维包括碳纤维、芳纶、聚苯硫醚、超高分子量聚乙烯、高强高模聚乙烯醇等。工程塑料方面的重点是加强应用方面的研究或配套,加强共混改性研究,提高产品的竞争力,并力争将热塑性工程塑料发展成为核心业务。中国化工集团副总经理还表示,中国化工集团“十二五”期间将以水处理膜(渗透膜、超滤膜、纳滤膜)及加工产品为切入点,逐步向工程总包模式发展,为今后进入环保领域打下基础。数据显示,目前中国膜材料市场需求高达280亿~350亿元,今后市场还将以每年25%~30%的速度增长,未来5年膜产业产值有望突破1000亿元。(芳)

## 抚顺石化新城塑料产品基地揭牌

近日,辽宁抚顺石化新城塑料产品生产基地揭牌仪式在抚顺市举行。揭牌仪式上,抚顺市高新技术产业开发区管委会与相关企业就土工膜、供暖保温管、塑料吹塑托盘、塑料日用品、滚塑产品、阻燃塑木、工业滤布、塑料包装桶等9个项目签署了合作协议。

按照发展规划,到“十二五”末将在抚顺石化新城建成10km<sup>2</sup>的塑料制品园区,引进百户塑料制品生产企业及配套企业,建成集塑料制品、塑料助剂、塑料改性、塑料模具、塑料专业市场、物流仓储和展销中心一体化综合性的大型产业集群。据悉,根据原料的性能和市场需求,塑料制品园区初步规划建设塑料薄膜、塑料管材、中空制品及包装、汽车配件等5个塑料制品生产基地。

抚顺市副市长杜晓航表示,抚顺塑料产品生产基地的建设是打造东北最大的石油化工及深加工生产基地的重要组成部分,将有力推动抚顺市从资源型向资源深加工型城市转型。中国塑料加工工业协会理事长钱桂敬认为,该基地的建设更有利于中国塑料产业生产布局的调整和优化。(芳)