

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.08.003

# 聚乙烯的添加对马来酸酐接枝聚丙烯制备及性能的影响

吴航<sup>1</sup>, 李春<sup>2</sup>, 邱子跋<sup>1</sup>, 赵世成<sup>1</sup>

(1.上海市多相结构材料化学工程重点实验室,华东理工大学化工学院,上海 200237;

2.歌尔股份有限公司SAC事业群材料研发中心,山东潍坊 261031)

**摘要:**为提高反应挤出法制备的马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)的接枝率,降低熔体流动速率(MFR)并改善其色泽,笔者采用高温流变仪、差示扫描量热仪、力学性能测试等方法研究了PP-g-MAH制备过程中三种聚乙烯(PE)的添加对产物接枝率、颜色、流动性能、结晶性能以及应用性能的影响。研究表明,高密度聚乙烯(PE-HD)、低密度聚乙烯(PE-LD)和线性低密度聚乙烯(PE-LLD)的加入,均在一定程度上提高了马来酸酐的接枝率,其中PE-HD的效果最优,PE-LD效果次之,PE-LLD则有一定负面影响;同时PE的加入也能改善产品的颜色,且加入量越高,颜色越浅;在流动性能方面,PE-LD的加入显著降低了产品的MFR,另两种PE则使得MFR先上升后下降,三种PE均降低了接枝产物的复数黏度,其中PE-HD的效果最明显;在结晶性能上,添加不同PE都能够提高接枝物的结晶性能,加入量越高,对结晶过程的促进作用越明显,其中PE-HD的提升效果最佳。此外研究结果显示添加PE-HD能够抑制聚丙烯 $\beta$ 晶的生成。应用研究结果表明,加入制备的PP-g-MAH能够明显改善玻璃纤维与聚丙烯基体的相容性,从而大幅提高聚丙烯复合体系的力学性能。

**关键词:**聚丙烯;聚乙烯;熔融接枝;马来酸酐

**中图分类号:** TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)08-0015-06

## Effect of Polyethylene Addition on the Preparation and Properties of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene

Wu Hang<sup>1</sup>, Li Chun<sup>2</sup>, Qiu Ziba<sup>1</sup>, Zhao Shicheng<sup>1</sup>

(1. Shanghai Key Laboratory of Chemical Engineering for Multiphase Structural Materials, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. SAC BG Material Research Department, Goertek Co., Ltd., Weifang 261031, China)

**Abstract :** In order to improve the grafting rate of maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MAH) prepared by reactive extrusion, reduce the melt index (MFR) and improve its color, the effects of three kinds of polyethylene (PE) addition on the grafting rate, color, flow performance, crystallization performance and application performance of PP-g-MAH were studied by high temperature rheometer, differential scanning calorimetry and mechanical property test. The results show that the addition of high-density polyethylene (PE-HD), low-density polyethylene (PE-LD), and linear low-density polyethylene (PE-LLD) can all improve the grafting rate of maleic anhydride to a certain extent. Among them, PE-HD has the best result, followed by PE-LD, and PE-LLD has a certain negative impact; at the same time, the addition of PE can also improve the color of the product, and the higher the amount added, the lighter the color; in terms of flowability, the addition of PE-LD significantly reduces the MFR of the product, while the MFR of the other two types of PE first increase and then decrease. All three types of PE reduce the complex viscosity of the grafted product, with PE-HD having the most significant effect; in terms of crystallization performance, adding different types of polyethylene can improve the crystallization performance of the graft copolymer. The higher the amount added, the more obvious the promoting effect on the crystallization process, with PE-LD having the best improvement effect. The application research results indicate that the addition of prepared PP-g-MAH can significantly improve the compatibility between glass fiber and polypropylene matrix, thereby significantly improving the mechanical properties of polypropylene composite systems.

**Keywords :** polypropylene ; polyethylene ; melt grafting ; maleic anhydride

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(21878089)

**通信作者:** 赵世成,教授,主要研究方向为聚合物添加剂的设计制备及聚烯烃加工改性

**收稿日期:** 2023-05-06

**引用格式:** 吴航,李春,邱子跋,等.聚乙烯的添加对马来酸酐接枝聚丙烯制备及性能的影响[J].工程塑料应用,2023,51(8):15-20,25.

Wu Hang, Li Chun, Qiu Ziba, et al. Effect of polyethylene addition on the preparation and properties of maleic anhydride grafted polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 15-20, 25.

聚丙烯(PP)作为现在应用最广泛的高分子塑料之一,具有密度低、耐高温和易成型等特点,在日常生活中有着广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。但由于纯PP的性能不足以满足大多数场景的使用需求,所以经常对PP进行无机材料填充或者与其他极性聚合物共混改性<sup>[3-5]</sup>。由于PP是非极性材料,与无机材料和极性材料的相容性不好,导致改性聚合物性能劣化,所以通常需要加入相容剂如马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)<sup>[6-8]</sup>、丙烯腈接枝聚丙烯<sup>[9]</sup>、聚丙烯接枝马来酸二丁酯<sup>[10]</sup>、聚丙烯接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯<sup>[11-12]</sup>等来改善填充物与基体树脂的相容性。其中PP-g-MAH是最常用的相容剂<sup>[13]</sup>。

PP-g-MAH的制备通常采用熔融挤出接枝法,在制备过程中,如果不加入第二单体,产物的接枝率一般较低,PP容易过度降解,同时由于马来酸酐自聚的产物带有一定颜色,会导致产物颜色偏黄<sup>[14]</sup>。研究人员通过加入第二单体如苯乙烯来提高接枝效率<sup>[2,15]</sup>,加入助剂如硫代二丙酸二月桂酯<sup>[16]</sup>抑制PP的降解效果较为明显,但是目前PP-g-MAH仍然存在接枝率不高、熔体流动速率(MFR)较高和颜色偏黄的问题。

聚乙烯(PE)的结构稳定,不易降解,且有一定接枝活性,因此笔者尝试在PP-g-MAH制备过程中引入PE,包括高密度聚乙烯(PE-HD)、低密度聚乙烯(PE-LD)和线性低密度聚乙烯(PE-LLD),研究其添加对产物接枝率、颜色、流动性能、结晶性能以及应用性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

PP:PPH-045,浙江鸿基石化有限公司;

马来酸酐(MAH):纯度 $\geq 99\%$ ,上海麦克林生化科技股份有限公司;

双叔丁基过氧化二异丙苯(BIPB):纯度 $\geq 98\%$ ,阿克苏诺贝尔公司;

苯乙烯(St):化学纯,江苏安淮化工科技有限公司;

PE-HD:TR580M,中国石油化工股份有限公司茂名分公司;

PE-LD:LF5600,中国石化上海石油化工股份有限公司;

PE-LLD:YLF-1081,中国石化扬子石油化工有限公司;

PP-g-MAH:CMG5701,佳易容聚合物(上海)有限公司;

玻璃纤维(GF):508 A,中国巨石股份有限公司;

二甲苯:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

丙酮:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 实验设备

双螺杆挤出机:SJSH-30型,南京橡塑机械厂有限公司;

高混机:ZF-2500 A型,康市展帆工贸有限公司;

注塑机:EM120-V型,广东震德塑料机械厂有限公司;

电子万能试验机:GDXA40/150型,美斯特工业系统(中国)有限公司;

MFR仪:MI-4型,德国高福特公司;

旋转流变仪;Physica+MCR101型,奥地利安东帕公司;

差示扫描量热(DSC)仪;DSC3+型,瑞士梅特勒-托利多公司。

### 1.3 试样制备

将500 g PP,10 g MAH,1 g BIPB,5 g St共混物(优化后的配方体系)分别与PE-HD,PE-LD,PE-LLD均匀混合,并经由双螺杆挤出机挤出造粒。反应挤出条件见表1。

表1 反应挤出条件

一段/°C	二段/°C	三段/°C	四段/°C	五段/°C	六段/°C	七段/°C	八段/°C	主机螺杆转速/(r·min <sup>-1</sup> )	喂料螺杆转速/(r·min <sup>-1</sup> )
140	160	190	190	180	180	180	170	150	15

### 1.4 测试与表征

#### (1) PP-g-MAH的纯化。

取一定量的PP-g-MAH用铜网包裹住,置于索氏提取器中,使用丙酮做纯化溶剂,纯化24 h后取出,以去除未反应的原料,再在100 °C下烘干至恒重

备用。

#### (2) PP-g-MAH接枝率测定。

称取0.4 g纯化后的PP-g-MAH于烧杯中,加入一定量二甲苯,110 °C下加热至完全溶解,用浓度为0.5 mol/L左右的NaOH乙醇溶液滴定。接枝率按公

式(1)计算:

$$G = \frac{98.06(v_2 - v_1)C}{2000m} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $G$  为接枝率;  $v_2, v_1$  分别指滴定前后 NaOH 乙醇溶液体积;  $C$  指碱液浓度;  $m$  指 PP-g-MAH 质量。

(3) PP-g-MAH 的 MFR 的测试。

取一定量 PP-g-MAH, 应用 MFR 仪测定其 MFR, 测试条件为温度 190 °C, 压力 2.16 kg。

(4) PP-g-MAH DSC 的测试。

取 5~10 mg 纯化后的 PP-g-MAH, 采用 DSC 仪测定产物的熔融和结晶行为, 测试气氛为氮气, 测试程序为先将样品从 25 °C 以 50 °C/min 升温到 200 °C, 恒温 5 min 消除热历史, 然后以 10 °C/min 的速率降至 50 °C, 最后再以 10 °C/min 的速率升至 200 °C, 记录降温过程和第二次升温过程的热流变化。

(5) PP-g-MAH 流变性能测试。

取一定量 PP-g-MAH, 用旋转流变仪测定流变性能, 测试应变为 1%, 测试范围从 0.1~30 rad/s。

(6) PP-g-MAH 的增容效果测试。

将 PP, GF 按 8:2 的质量比均匀混合后, 加入质量分数为 3% 的 PP-g-MAH 作为相容剂, 经由双螺杆挤出机挤出造粒后, 使用注塑机注塑成标准样条。然后分别按 GB/T 1040.1-2006, GB/T 9341-2008, GB/T 1043.1-2008 测试其拉伸强度、弯曲弹性模量和冲击强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PE 的添加对 PP-g-MAH 接枝率的影响

首先探究了 PE 种类及其添加量对 PP-g-MAH 接枝率的影响, 结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 随着 PE-HD 和 PE-LD 添加量的增加, PP-g-MAH 的接枝率先逐渐提升再下降, 在添加量为 4% 时达到最大值, 其中 PE-HD 的添加对于产物接枝率的提升幅度更明显。相对于未添加 PE 的 PP-g-MAH, 加入 PE-HD 的产物接枝率提升了 0.14%, 说明在接枝过程中 PE-HD 的加入对接枝率有一定提升作用。对于 PE-LLD 来说, 其加入对产物接枝率的影响不大, 这可能是由于 PE-HD 支链结构较少, 位阻较小, 更容易发生接枝反应。而 PE-LD 和 PE-LLD 的支链数量相对较多, 接枝位阻较大, 不利于马来酸酐分子扩散运动, 减少了自由基碰撞的概率, 对接枝过程产生不利影响。

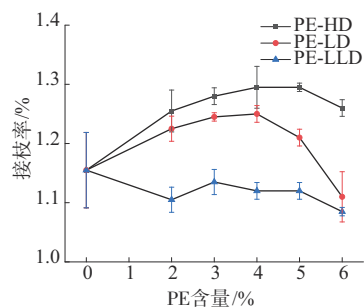


图1 PE 含量对产物接枝率的影响

### 2.2 PE 的添加对 PP-g-MAH 色泽的影响

基于反应挤出法制备的 PP-g-MAH 颜色一般呈现黄色, 其主要原因是反应过程中 MAH 的自聚生成了带有颜色的聚马来酸酐<sup>[4]</sup>。产品颜色不好在一定程度上也会影响后续的应用, 所以研究 PE 的添加对 PP-g-MAH 颜色的影响, 结果如图 2~图 4 所示。

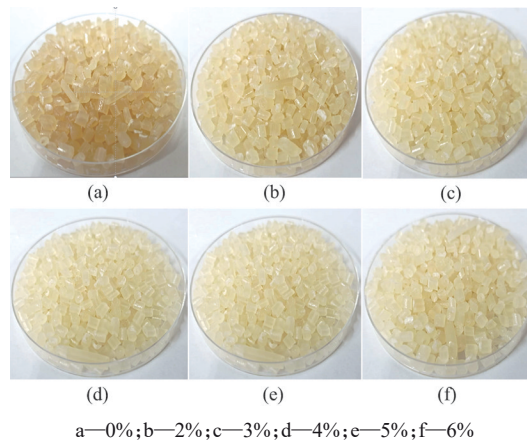


图2 PE-HD 含量对产物颜色的影响

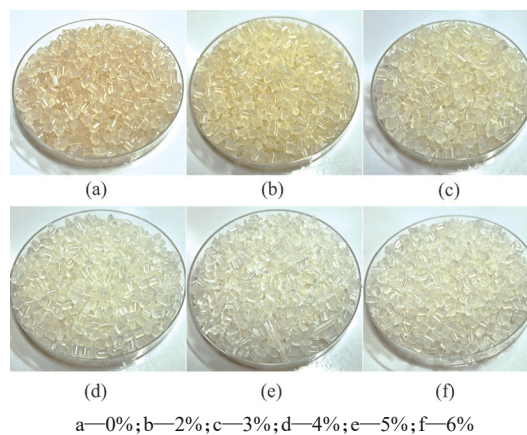
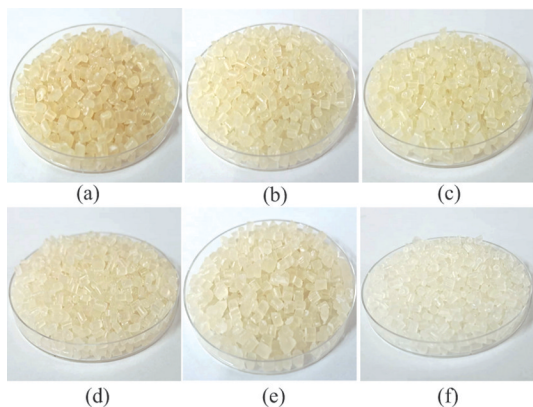


图3 PE-LD 含量对产物颜色的影响

从图 2 和图 3 可以看出, 未加 PE 的样品呈现较明显的黄棕色(图 2a 和图 3a), 添加了 PE-HD 和 PE-LD 之后, 随着其添加量的增加, PP-g-MAH 颜色逐渐变淡。当添加量达到 4% 以后, 产物的颜色趋于稳定。这说明 PE-HD 和 PE-LD 能够有效改善接枝

产物的颜色,可能由于加入PE-HD和PE-LD后,产物接枝率有一定的提高,残留的MAH减少,进而抑制了其自聚物的生成。

从图4可以看出,随着PE-LLD的加入,PP-g-MAH的颜色逐渐变浅。当添加量为6%时,PP-g-MAH的颜色较白。这说明PE-LLD的加入同样可以让PP-g-MAH颜色变浅。



a—0%;b—2%;c—3%;d—4%;e—5%;f—6%

图4 PE-LLD含量对产物颜色的影响

### 2.3 PE的添加对PP-g-MAH流动性能的影响

熔融接枝过程中挤出机内高温高压的环境和引发剂的存在使得PP降解严重,导致PP-g-MAH的MFR会大幅提高。过高的MFR一方面会对挤出过程产生不利的影响,难以拉条造粒;另一方面会导致PP-g-MAH的力学性能下降,影响后续的应用性能。因此考察了PE的添加对PP-g-MAH的MFR和复数黏度的影响,结果如图5和图6所示。

从图5可以看出,随着PE-HD添加量的增加,产物的MFR逐渐降低,在添加量达到2%后,降低幅度趋缓。这表明PE-HD的加入能够显著降低PP-g-MAH的MFR,抑制降解作用。一方面是因为PE-HD本身的MFR较低,经熔融挤出后,虽然存在一定降解,但其MFR仍高于接枝产物,所以能够起到调控MFR的作用;另一方面,PE-HD在过氧化物引发剂的存在下可能发生交联反应,从而提高其MFR。加入PE-LD和PE-LLD后,随着其添加量的增加,PP-g-MAH的MFR呈现先升高后降低的趋势,一方面是因为PE-LD和PE-LLD的MFR相对PE-HD较高;另一方面可能是因为PE-LD和PE-LLD支链含量较高,交联作用被抑制,所以对于调控PP-g-MAH的MFR方面效果不如PE-HD明显。

图6是PP和PP-g-MAH的复数黏度随着角频率的变化曲线,其中添加PE的质量分数均为3%。

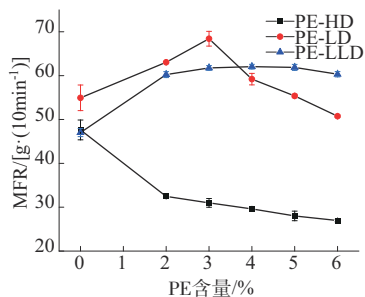


图5 不同含量PE对PP-g-MAH的MFR的影响

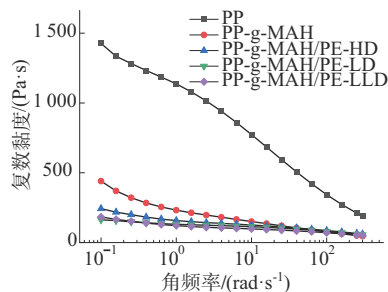


图6 不同种类PE对PP-g-MAH复数黏度的影响

从图6中可以看出,所有样品都呈现剪切变稀的特性,其中PP的复数黏度最大,经过熔融反应接枝后样品的复数黏度都显著降低,这说明反应挤出过程中PP降解较为严重。同时对比发现,添加PE的PP-g-MAH复数黏度均有所降低,这很可能是由于PE与PP相容性较差,分子之间作用力较低所致。另外,加入PE-HD的PP-g-MAH复数黏度最高,这与前面的MFR结果一致。

### 2.4 PE的添加对PP-g-MAH熔融结晶行为的影响

进一步探究PE的添加对PP-g-MAH的熔融结晶行为的影响,结果如图7和图8所示。

从图7可以看出PE-HD和PE-LD的加入都略微提高了接枝产物的熔融峰值温度。同时发现未添加PE的PP-g-MAH的熔融曲线出现了 $\beta$ 晶型PP的熔融峰,随着PE-HD添加量的增加, $\beta$ 晶型PP的特征熔融峰逐渐消失,说明PE-HD的加入会抑制 $\beta$ 晶型PP生成;另一方面,随着PE-HD含量增加,能明显观察到在123℃左右出现了PE-HD的熔融峰,说明高浓度PE-HD与PP的相容性不好。而对于加入PE-LD的样品,熔融曲线中出现了明显的 $\beta$ 晶型PP的特征熔融峰,且随着PE-LD浓度的升高, $\beta$ 晶型特征熔融峰面积也逐渐增大,说明PE-LD的添加能够促进 $\beta$ 晶型PP生成。PE-LLD的添加降低了接枝产物的熔融峰,并且随着加入量的增加,熔融温度逐渐变低。这可能与支链结构有关。

从图8可以看出,PE的添加对接枝产物结晶行

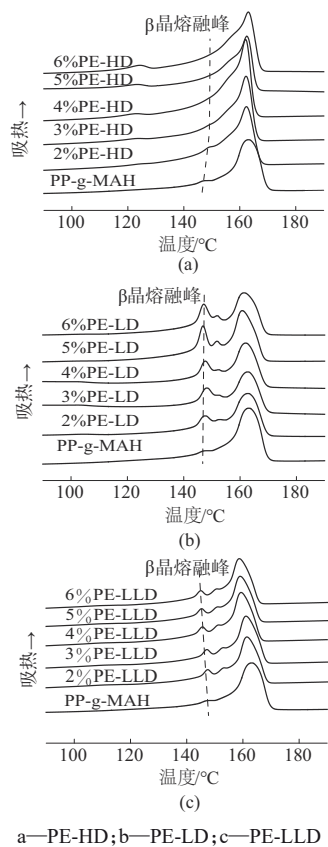


图7 不同种类PE对PP-g-MAH熔融行为的影响

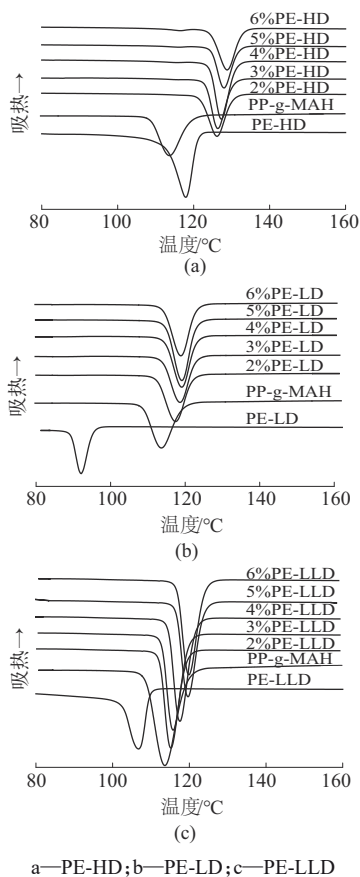


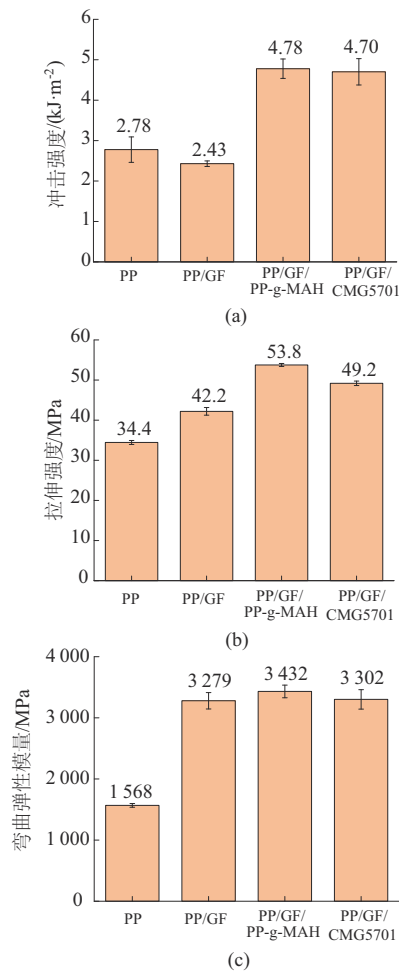
图8 不同种类PE对PP-g-MAH结晶行为的影响

为的影响。三种PE的加入均能提高接枝产物的结晶峰值温度,且添加量越高,提升效果也越明显。这可能是因为PE在接枝过程产生的交联结构给PP提供了成核位点,加快了PP-g-MAH的结晶。其中PE-HD的加入对结晶峰值温度的提高最显著,这是因为PE-HD本身的结晶峰值温度就高于PP-g-MAH,其先结晶从而诱导PP-g-MAH结晶。

## 2.5 PE-HD的添加对PP-g-MAH应用性能的影响

在实际应用中,PP-g-MAH经常用作PP和各种无机材料共混时的相容剂,共混材料的力学性能能够反映相容剂的增容效果。因此在GF增强的聚丙烯体系中对自制PP-g-MAH的增容效果进行了考察。前面的研究表明,PE-HD对于接枝产物的接枝率、MFR、复数黏度和结晶性能的提升均有较好的促进效果,故选用加入4% PE-HD的PP-g-MAH作为相容剂,考察其作为相容剂的应用性能。将制备的加入4% PE-HD的PP-g-MAH用作PP和GF的相容剂,对增容后的材料进行弯曲弹性模量、拉伸强度和冲击强度的测试,并与市售PP-g-MAH(CMG5701)作对比,结果如图9所示。

从图9可以看出,纯PP在常温下的冲击强度为 $2.78 \text{ kJ/m}^2$ ,与GF共混后其冲击强度反而降至 $2.43 \text{ kJ/m}^2$ ,这可能是因为PP作为非极性材料与极性的GF相容性不好,因此在直接共混的情况下分散不均匀,相互间黏结力较弱,降低了材料的抗冲击性能。而加入自制PP-g-MAH相容剂后力学性能有明显上升,其冲击强度能达到 $4.78 \text{ kJ/m}^2$ ,相对于纯PP提高了72%,相对于未加相容剂的材料则提高了97%。图9b和图9c是接枝物对PP/GF共混物拉伸强度和弯曲弹性模量的影响。从图中可以看出,纯PP的拉伸强度为 $34.4 \text{ MPa}$ ,弯曲弹性模量为 $1568 \text{ MPa}$ ,加入GF后其拉伸强度提升到了 $42.2 \text{ MPa}$ ,弯曲弹性模量则提升到 $3279 \text{ MPa}$ ,在未加入相容剂的情况下也能增强PP的拉伸强度和弯曲弹性模量。这是因为GF自身的刚性较好,在单独使用时,即便分散不均匀,相互作用力不强,但仍能使其提升PP复合物的拉伸强度和弯曲弹性模量。在加入相容剂后,PP复合物的拉伸强度和弯曲弹性模量进一步提高。结果表明PP-g-MAH对PP/GF体系有良好的增容效果,增加了两种材料间的相互作用,发挥出了GF对PP的增强作用,且增容效果略优于市售PP-g-MAH。



a—冲击强度;b—拉伸强度;c—弯曲弹性模量  
图9 PE-HD对共混物力学性能的影响

### 3 结论

研究了PP-g-MAH制备过程中三种聚乙烯PE-HD, PE-LD, PE-LLD的添加对产物接枝率、MFR、流变、熔融结晶行为以及应用效果的影响。得出结论如下:

(1) PE-HD, PE-LD的加入对PP-g-MAH的接枝率有一定提升效果,而PE-LLD的添加对接枝率无明显影响;三种PE的加入都能有效抑制反应过程的副反应,使产品颜色变白,同时均降低了PP-g-MAH的复数黏度。

(2) PE-HD, PE-LD, PE-LLD的加入均能提高PP-g-MAH结晶峰值温度,促进结晶过程;同时发现PE-LD和PE-LLD的加入能够促进聚丙烯β晶的生成。

(3) 加入4% PE-HD制备的PP-g-MAH作为相容剂添加到PP/GF体系中,与未加入相容剂的体系相比,可以使PP复合物冲击性强度提升97%,拉伸

强度提高27%,弯曲弹性模量也有略微提升。说明PP-g-MAH对PP/GF体系有良好的增容效果。

#### 参考文献

- [1] 朱柯楠. 聚丙烯生产工艺和应用进展[J]. 化工设计通讯, 2018, 44(6):191.  
Zhu Kenan. Polypropylene production process and application progress[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2018, 44(6):191.
- [2] Paszkiewicz S, Pypec K, Irska I, et al. Functional polymer hybrid nanocomposites based on polyolefins: A review[J]. Processes, 2020, 8(11). DOI:10.3390/pr8111475.
- [3] 程亨伦. β成核剂与纳米二氧化硅协同增韧改性聚丙烯的制备及性能[D]. 杭州:浙江大学, 2021.  
Cheng Henglun. Preparation and properties of synergistic toughening modified polypropylene with β nucleating agent and nano-silica [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.
- [4] Techawinyutham L, Frick A, Siengchin S. Polypropylene/maleic anhydride grafted polypropylene (MAgPP)/coconut fiber composites[J]. Advances in Mechanical Engineering, 2016, 8(5):1-9.
- [5] Muñoz P A R, Canevarolo S V, Bettini S H P. Free radical mechanism for reactive processing of polymers in the presence of organo-clay/peroxide nanoreactors: Grafting maleic anhydride onto polypropylene[J]. Chemical Engineering Science, 2021, (230):116-229.
- [6] Mo J H, Lee J S, Choi I C, et al. Modification and properties of polyolefin with maleic anhydride as a functional monomer[J]. Elastomers and Composites, 2012, 47(2):162-167.
- [7] Suppakarn N, Jarukumjorn K. Mechanical properties and flammability of sisal/PP composites: Effect of flame retardant type and content[J]. Composites Part B Engineering, 2009, 40(7):613-618.
- [8] Wacharawichanant S, Amorncharoen P, Wannasirichoke R. Effects of compatibilizers on morphology and properties of polyoxymethylene/polypropylene blends[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2015, 54(13):1349-1357.
- [9] 黄珍珍,林志丹,蔡泽伟,等. 丙烯酸接枝聚丙烯的制备及其结构与性能[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(2):71-74.  
Huang Zhenzhen, Lin Zhidan, Cai Zewei, et al. Preparation, structure and properties of polypropylene grafted with acrylic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(2):71-74.
- [10] 肖力光,于水. 增容剂对PP/PA6共混体系相容性的影响[J]. 吉林建筑工程学院学报, 2002, (1):39-46.  
Xiao Liguang, Yu Shui. Effects of compatilizer on compatibility of PP/PA6 blend[J]. Journal of Jilin Jianzhu University, 2002, (1):39-46.
- [11] 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.