

科研与开发

# 加入助剂的马来酸酐熔融接枝聚丙烯研究

傅和青 黄 洪 蓝仁华 陈焕钦

(华南理工大学化工学院化工所, 广东 广州 510640)

**摘要:**用双螺杆挤出机研究了马来酸酐(MAH)对聚丙烯(PP)的自由基熔融接枝。采用正交试验优化了熔融接枝条件,系统研究了引发剂过氧化二异丙苯(DCP)、单体 MAH、助剂 ABX 用量对马来酸酐接枝率的影响,并对其影响因素作了分析。研究表明 ABX 助剂能降低 PP 降解,同时也提高了马来酸酐的接枝率。确定了较佳的原料配比为  $m(\text{PP}):m(\text{MAH}):m(\text{DCP}):m(\text{ABX}) = 100:4:0.4:0.35$ 。

**关键词:**聚丙烯;马来酸酐;ABX 助剂;熔融接枝

中图分类号:TQ325.14

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)07-0027-03

## Melt-grafting for maleic anhydride onto polypropylene with the assistant added

FU He-qing, HUANG Hong, LAN Ren-hua, CHEN Huan-qin

(Research Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Grafting for maleic anhydride onto polypropylene was studied by using a double-screw extruder. The conditions of melt-grafting for maleic anhydride onto polypropylene were optimized by the orthogonal experiment. The influences of the concentration of DCP, MAH and ABX on the ratio of grafting were investigated and analyzed. The assistant ABX could reduce the degradation of PP and improve the grafting ratio of MAH. The preferable proportion of reactant is like this  $m(\text{PP}):m(\text{MAH}):m(\text{DCP}):m(\text{ABX}) = 100:4:0.4:0.35$ .

**Key words:** polypropylene; maleic anhydride; assistant ABX; melt-grafting

聚丙烯(PP)熔点高,综合性能优良,易发生热氧化和光老化,耐寒性差,低温易脆裂,收缩率大,抗蠕变性差,应用受到一定限制。为了提高其性能,需要对其进行改性,通过熔融接枝的方法制备改性聚丙烯,成为目前采用的主要方法之一。而马来酸酐(MAH)接枝聚丙烯的方法很多,但主要是熔融法和溶液法<sup>[1]</sup>,后来 Rengarajan<sup>[2-3]</sup>提出了固相熔融接枝共聚方法。固相熔融接枝共聚方法有很多优点,但该方法由于温度较高,容易引起聚丙烯的降解,影响其性能。笔者在工艺中加入了一种新型助剂 ABX,不但可以降低 PP 降解,而且对 MAH 接枝率还有所提高。该方法还未见有文献报道。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料和设备

聚丙烯,日本某公司提供;马来酸酐,分析纯,上海市化学试剂一厂;过氧化二异丙苯(DCP),化学纯,上海市凌峰化学试剂有限公司;二甲苯,分析纯,衡阳市有机化学试剂厂;助剂 ABX,两种橡胶类与某种含硫化物复配而成。

双螺杆挤出机,德国 Brabender 公司;红外光谱仪,日本岛津;示差扫描量热计,美国 PE 公司。

### 1.2 试验过程

#### 1.2.1 熔融接枝条件的优化及熔融接枝

先采用正交试验  $L_9(3^4)$  优化熔融接枝条件,然

收稿日期:2003-05-06

作者简介:傅和青(1968-),男,在职博士生,工程师;陈焕钦(1935-),男,大学,教授,研究方向为精细化工和化学工程,通讯联系人,020-87112093,cehqchen@scut.edu.cn。

后在优化的熔融接枝条件下分别将一定量的加有助剂 ABX 和未加助剂 ABX 的 PP、MAH、DCP 混合均匀,并分别在双螺杆挤出机上进行熔融接枝,分别研究 MAH、DCP 以及 ABX 用量等因素对 MAH 接枝率的影响。接枝物切粒备用。

取一定量上述接枝物切粒在一定量的二甲苯中加热回流溶解后用丙酮沉淀,沉淀物在真空干燥箱中真空干燥 12 h,以除去未反应的 MAH 单体,抽提物干燥后得纯化样品。

### 1.2.2 表征和性能测试

**红外表征:**将纯化干燥的样品在平板硫化机上压制成厚度为 100  $\mu\text{m}$  左右的透明薄膜,用红外光谱仪测定特征吸收峰。

**接枝率的测定:**准确称取 1 g 纯化样品用 100 mL 二甲苯加热回流,然后冷却至 60 $^{\circ}\text{C}$ ,滴入 10 mL 0.1 mol/L 的氢氧化钾-乙醇溶液,加热回流反应 2 h,再冷却 5 min,滴入 5 滴酚酞,用 0.1 mol/L 的乙酸-二甲苯溶液滴定至终点,计算皂化值  $M$  和产品的接枝率  $G$ 。

**接枝物结晶参数的测定:**在示差扫描量热计上测定接枝物的结晶熔融曲线和在不同温度下的等温结晶曲线。计算结晶度  $X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^0$  ( $\Delta H_f$  为样品的熔融热焓, J/g;  $\Delta H_f^0$  为 100% 结晶的 PP 的熔融热焓, J/g), 比较 PP 降解程度。

**接枝物的熔融指数 ( $I_M$ ) 测定:**将适量样品置于 XNR-400 型熔体流动速率仪中在温度为 230 $^{\circ}\text{C}$ 、压力为  $3.02 \times 10^5$  Pa 下测定熔融指数来表征 PP 降解程度。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 接枝产物的表征

由 PP 及 PP-g-MAH 的红外谱图得知, PP-MAH 比 PP 多了 1 860、1 780  $\text{cm}^{-1}$  2 个吸收峰,它为酸酐的特征吸收峰,说明在 PP 接枝物中引入了马来酸酐基团。

### 2.2 挤出条件的优化

挤出温度直接影响引发剂的半衰期、聚合物的黏度和聚合物的降解程度,停留时间影响产品的反应程度、接枝率和降解程度,转速影响物料的分散、混合反应时间和物料的停留时间。由表 1 可知比较好的挤出条件是挤出温度  $T_1 = 200^{\circ}\text{C}$ ,  $T_2 = 200^{\circ}\text{C}$ , 停留时间  $t = 2.5$  min, 转速  $R = 90$  r/min。

表 1 挤出条件的优化[正交试验  $L_9(3^4)$ ]

水平	因素				
	挤出温度 $T_1/^{\circ}\text{C}$	挤出温度 $T_2/^{\circ}\text{C}$	停留时间 $t/\text{min}$	转速 $R/r \cdot \text{min}^{-1}$	接枝率 $G/\%$
1	210	200	2	70	1.8
2	210	190	2.5	80	2.3
3	210	180	3	90	2.5
4	200	200	2.5	90	2.7
5	200	190	3	70	2.5
6	200	180	2	80	2.4
7	190	200	3	80	2.3
8	190	190	2	90	2.6
9	190	180	2.5	70	2.2

### 2.3 不同样品结晶参数及熔融指数的影响

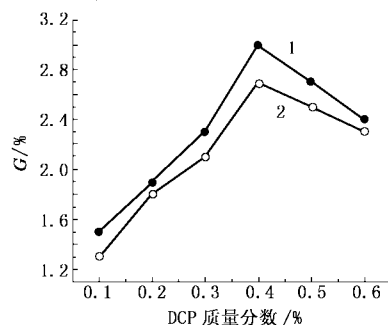
由表 2 可知与 PP 相比较, PP-g-MAH 结晶温度增高, 结晶半衰期增大, 从而结晶速率增大, 熔融指数降低。因为 PP 在高温接枝时, 发生分子内和分子间的游离基转移反应, 发生降解。加入助剂 ABX 和未加 ABX 助剂的结果相比, 结晶温度降低, 结晶半衰期增大, 结晶速率减小, 熔融指数减小。ABX 在 PP 接枝反应过程, 阻止了 PP 发生分子内游离基的转移反应和分子间的转移反应, 减小了 PP 在接枝过程中的降解。ABX 也增加了 MAH 的活性基团, 从而使接枝率进一步提高。

表 2 PP、PP-g-MAH 及 PP-g-MAH(ABX) 的结晶参数及熔融指数

样品	结晶温度/ $t_{1/2}/$		结晶度/ %	熔融指数/ 接枝率/ $g \cdot (10 \text{ min})^{-1}$ / %	
	$^{\circ}\text{C}$	min		$g \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	%
PP	134.5	13.4	50.3	36.2	
PP-g-MAH	139.7	11.9	59.8	37.8	2.81
PP-g-MAH(ABX)	137.2	12.6	54.7	36.9	2.91

### 2.4 DCP 用量对接枝率影响

由图 1 可知, 接枝率先随引发剂 DCP 用量增大



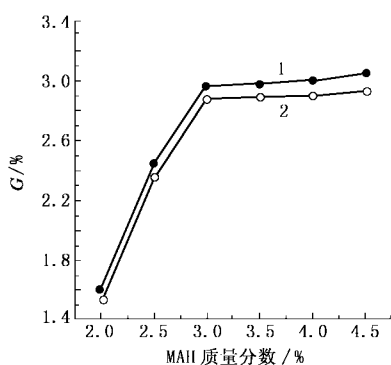
1—PP-g-MAH(ABX); 2—PP-g-MAH

图 1 引发剂 DCP 用量对接枝率  $G$  的影响

而增大,而后又逐渐减小。因为开始时随着引发剂的加入,产生了大分子自由基,其浓度随着 DCP 的量的增大而增加,接枝速率加快,所以接枝率增大,但 DCP 浓度增加一定量时,PP 降解严重,使接枝率降低。

### 2.5 MAH 用量对接枝率的影响

由图 2 可知随着 MAH 量的增多,接枝率增加很快。但增加到一定值时趋于缓慢,这是因为 MAH 发生自聚反应产生二聚体。所以其较适宜的质量分数为 4%。



1—PP-g-MAH(ABX); 2—PP-g-MAH

图 2 MAH 用量对接枝率 G 的影响

### 2.6 ABX 用量对接枝率的影响

由图 3 可知开始 ABX 抑制了 PP 的降解,使 PP 降解速率减慢,PP 活性自由基增多,另一方面 ABX 增加了 MAH 的活性反应基团,因而 MAH 活性反应基团与 PP 活性基团接触增多,单位时间内反应基团也增多,接枝速率加快,接枝率增大,但增加到一定的量以后,达到饱和,接枝率不再增加。较佳的

ABX 用量为 0.35%。

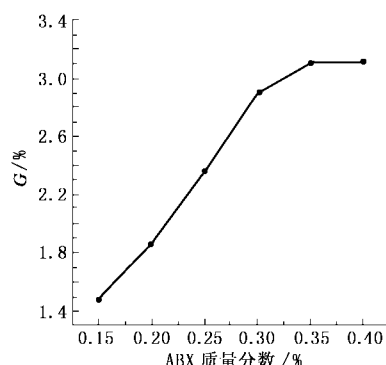


图 3 ABX 用量对接枝率 G 的影响

## 3 结语

马来酸酐接枝聚丙烯较佳的原料配比为  $m(\text{PP}):m(\text{MAH}):m(\text{DCP}):m(\text{ABX}) = 100:4:0.4:0.35$ 。较好挤出条件是挤出温度  $T_1 = 200^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 200^\circ\text{C}$ , 停留时间 2.5 min, 转速 90 r/min。聚丙烯接枝马来酸酐具有广阔的应用前景,加入助剂 ABX 一方面可以降低聚丙烯的降解,另一方面可以提高马来酸酐的接枝率,提高聚丙烯接枝产品的质量。该工艺过程简单,适于推广。

### 参考文献

- [1] Ruggeri G, Aglietto M. [J]. Eur Polym J, 1983, 19: 863 - 866.
- [2] Rengarajan R, Vice M, Lee S. [J]. J Appli Polym Sci, 1990, 39: 1783 - 1791.
- [3] Patel A C, Jain R C, Brahmha T B. [J]. Eur Polym J, 1999, 35(9): 1695 - 1701. ■
- [4] 侯英生. [J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(1): 1 - 6.
- [5] Mcpherson J. [J]. Oil & Gas Journal, 1984 - 09 - 10: 139 - 143.
- [6] 邹滢, 欧阳福生, 翁惠新. [J]. 石油炼制与化工, 1997, 28(5): 43 - 45.
- [7] 蔡智. [J]. 江西石油化工, 1996, (3): 17 - 20.
- [8] 孟宪冬, 黄海燕, 刘耀芳. 影响催化裂化油浆生焦的因素[A]. 见: 朱筱敏. 北京石油学会青年科技论文选[C]. 北京: 石油工业出版社, 1996, 144 - 147.
- [9] 胡海荣. [J]. 炼油, 1997, (4): 16 - 20.
- [10] 郑秀波, 李建伟. [J]. 应用能源技术, 2000, (2): 11 - 12.
- [11] 范雨润, 翟伟, 张承甲. [J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(6): 17 - 21.
- [12] 杨勇刚, 罗勇. [J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(4): 60 - 63.
- [13] 李根忠, 朱红旗. [J]. 炼油设计, 2002, 32(6): 6 - 9.
- [14] 王文婷. [J]. 炼油, 1997, (4): 6 - 10.
- [15] 徐春明, 吕亮功, 唐清林等. [J]. 石油大学学报(自然科学版), 1997, 21(2): 72 - 75.
- [16] 赵伟凡. [J]. 石油炼制与化工, 1992, (9): 26 - 29.
- [17] Sheu I Y, Liang K S, Sinha S K, et al. [J]. J Colloidinterface Sci, 1992, 153(2): 399 - 410.
- [18] Thomas M, Fixari B, Perchee P L, et al. [J]. Fuel, 1989, 68(3): 318 - 322.
- [19] 李生华, 刘晨光, 梁文杰. [J]. 石油学报(石油加工), 1995, 11(1): 55 - 65.
- [20] 李生华, 刘晨光, 梁文杰, 等. [J]. 石油学报(石油加工), 1998, 14(1): 11 - 16.
- [21] Betz Laboratories, Inc. Methods for inhibiting fouling in fluid catalytic cracking units[P]. US 5158667, 1992 - 10 - 27.
- [22] Barlow R C. [J]. Hydrocarbon Processing, 1986, 65(7): 37 - 39. ■

(上接第 26 页)

作,避免沉降器温度压力的大幅度波动。但是由于受到对结焦机理认识的限制,防焦效果并不能令人满意。为了从根本上解决重油催化裂化沉降器结焦问题,尚需要做进一步的工作。

### 参考文献