http://pmse.scu.edu.cn

微波高温固相接枝制备极性无规共聚聚丙烯树脂及应用

张微微，潘 明，姚 远，王崧合
（中石化宁波新材料研究院有限公司，浙江 宁波 315207）

摘要：以无规共聚聚丙烯（M26ET）为原料，通过微波高温固相接枝技术，在无引发剂、无溶剂的情况下将马来酸酐（MAH）接枝到聚丙烯分子链上，实现了无规共聚聚丙烯的极性改性，进一步碱洗，制备了一种全新的无规共聚聚丙烯接枝盐树脂。红外表征和熔融指数测试均证明了马来酸酐的成功接枝，并通过酸碱滴定法测定了接枝率。经过流变性能测试，发现在接枝过程中聚丙烯分子产生了长支链，熔体强度增加。差示扫描量热法和X射线衍射分析表明，接枝的马来酸（MA）及马来酸钠（NaMA）基团有利于聚丙烯结晶，并产生了具有增韧作用的β晶型。将制备的极性树脂作为相容剂用于聚丙烯/聚烯烃弹性体(POE)/滑石粉(TALC)复合材料体系，发现较高接枝率的马来酸钠接枝聚丙烯（PP-g-NaMA）可以同时提高复合材料的刚性、韧性和耐热性，效果甚至优于接枝率大于其2倍的商业化极性树脂。

关键词：无规共聚聚丙烯；微波；固相接枝；相容剂
中图分类号：TQ325.1+4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）05-0140-09

聚丙烯是世界上消费量最大的高分子材料之一，也是环境友好的材料之一，对能源、粮食、健康和环境等制约人类可持续发展的要素均有重要影响[1]。近5年来，国内聚丙烯产能连年增长，年均增长率高达12.4%，这导致国内聚丙烯出现了严重的结构性过剩问题，即通用产品严重过剩而高端产品依赖进口。因此需要技术创新实现聚丙烯高性能化，扩大应用领域，争取实现从产能过剩到供不应求[2]。

无规共聚聚丙烯由于其良好的光学性能及耐热性，在高性能聚丙烯领域的应用越来越广，实现了多领域的拓展，在医药、建筑和电子工业等领域替代了聚碳酸酯（PC）、聚苯乙烯（PS）等树脂。由于无规共聚聚丙烯多为丙烯-乙烯/丁烯共聚得到，其极性较弱，作为复合粘合剂、电缆填充剂、密封材料等在高性能领域的应用仍然受限，因此需要提高树脂的极性[3]。在众多聚丙烯改性方法中，接枝共聚法，如接枝MAH等极性单体，不仅能保留聚合物大部分原有性能，而且还能赋予其特定附加功能，因此引起广泛关注[4]。

其中，熔融接枝法是目前制备聚丙烯极性树脂技术较为成熟的方法。Ho等[5]以过氧化二异丙苯（DCP）为引发剂，通过熔融混合将MAH接枝到等规聚丙烯（iPP）上。从混合扭矩减小及动态流变学中可以看出，在接枝反应发生的同时，聚丙烯发生了明显的断链反应，特别是刚添加DCP和MAH时，但随着MAH含量增加，断链反应逐渐减弱。此外，还有溶液接枝法、固相接枝法、辐射接枝法等。Minoura等[6]在苯或二甲苯溶液中，以过氧化苯甲酰（BPO）、偶氮二异丁腈（AIBN）或DCP为引发剂，制备了马来酸酐接枝聚丙烯（PP-g-MAH），该反应产物能与多种碱金属化合物反应，并转化为具有离子交联结构的聚合物。Rengarajan等采用固相接枝技术制备PP-g-MAH，为了实现较高的接枝水平，需要使用较高浓度的引发剂和催化剂，同时使用界面剂对聚合物进行蚀刻，为反应提供位点。该技术使用了少量溶剂，可以在100~120 ℃的低温和常压下进行，可进一步应用于其它活性单体在聚丙烯上的接枝[7,8]。Qian等[9]研究了超声、预辐射和共辐射3种方法，以及添

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0081
收稿日期：2024-04-28
通讯联系人：王崧合，主要从事功能聚合物材料及绿色石化技术开发工作，E-mail: wangsh3131. zhlh@sinopec.com

加苯乙烯(St)、苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、2,2'-联吡啶、二乙烯基苯(DVB)、BPO、对苯二酚等不同助剂对PP-g-MAH接枝率及接枝效率的影响,发现通过共辐射法添加St时可获得最大接枝率,并且可减少副反应的发生。

通过以上接枝改性方法制备的极性树脂,广泛应用于提高不同聚合物之间的相容性、聚合物基复合材料的界面黏结性等[10],但其大多使用过氧化物引发剂,导致在进行接枝反应的同时,伴随有副反应的发生,如聚丙烯链发生断裂,损害其力学性能[11]。传统提高树脂极性的方案中,加入引发剂来引发接枝反应是必要的。本文提出了一种实现无规共聚聚丙烯树脂极性改性的新方法,在微波环境中,且无引发剂的情况下,在无规共聚聚丙烯熔点附近实现树脂的极性改性,并进一步碱洗制备出无规共聚聚丙烯接枝盐树脂;将本方法制备出的几种极性树脂、商业化极性树脂作为相容剂进行复合材料改性研究,发现该方法制备出的几种树脂性能更佳,是一种实现通用聚丙烯高性能化的有效方法。

1　实验部分

1.1　主要原料

PP:牌号PPR-M26(M26ET),中国石化镇海炼化,熔体质量流动速率(MFR)(25±4.0) g/10 min(230 ℃,2.16 kg);POE:牌号8150,美国陶氏;滑石粉(TALC):牌号T-6,苏州优矿塑新材料股份有限公司;PP-g-MAH:CMG5001和CMG9801,佳易容聚合物(上海)有限公司;MAH、氢氧化钠(NaOH)、酚酞:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇、丙酮、盐酸-乙醇标准溶液、氢氧化钾-乙醇标准溶液:分析纯(沪式),国药集团化学试剂有限公司;二甲苯:分析纯,北京伊诺凯科技有限公司;抗氧剂215:德国巴斯夫公司。

1.2　PP-g-MA和PP-g-NaMA的制备

极性树脂的制备如Fig.1所示。将5%(相对于PP粉料的质量)马来酸酐溶解于适量无水乙醇中,加入PP粉料,搅拌、静置,将溶剂充分蒸干后得到表面吸附马来酸酐的PP粉料。将上述粉料装入聚四氟乙烯反应器,在多功能微波合成萃取仪(UWave-2000,上海新仪微波化学科技有限公司)中进行固相接枝反应,仪器功率设置700 W,反应80 s,此时PP仍能维持粉料状态。

为了提高树脂接枝率,将一次微波辐照的样品进行2次、3次相同条件的微波辐照,得到的树脂仍为粉料。

反应结束后,将反应器中的粉料倒入装有80 ℃以上去离子水的烧杯中,充分搅拌、水洗,再重复水洗2次,去除未反应的MAH并将MAH开环,抽滤、

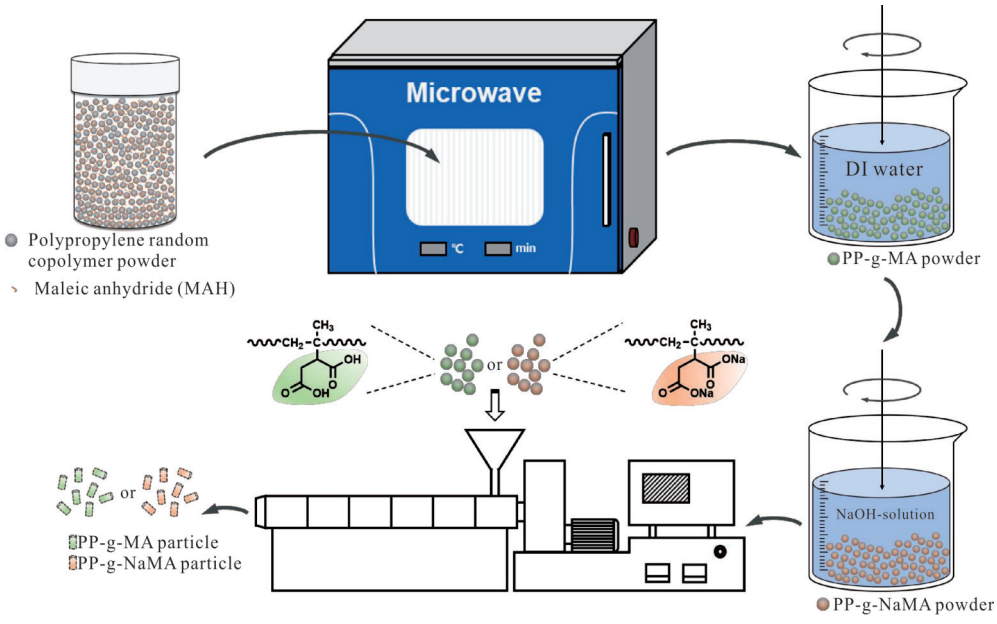


Fig. 1　Schematic diagram of the preparation of polar resin

Tab. 1 Ratio of blends

Sample	*w*(PP)/%	*w*(polar resin)/%	*w*(POE)/%	*w*(TALC)/%	Type of polar resin
1	65	0	20	15	None polar resin
2	60	5	20	15	PP-g-MA(MW 80 s)
3	60	5	20	15	PP-g-NaMA(MW 80 s)
4	60	5	20	15	PP-g-MA(MW 160 s)
5	60	5	20	15	PP-g-NaMA(MW 160 s)
6	60	5	20	15	PP-g-MA(MW 240 s)
7	60	5	20	15	PP-g-NaMA(MW 240 s)
8	60	5	20	15	CMG5001
9	60	5	20	15	CMG9801

grafting ratio of each polar resin was as follows: PP-g-MA/NaMA(1), 0.21%; PP-g-MA/NaMA(2), 0.31%; PP-g-MA/NaMA(3), 0.38%; CMG5001(PP-g-MAH), 0.9%; CMG9801(PP-g-MAH), 0.9%

烘干，得到PP-g-MA粉料。

配置质量分数5% NaOH水溶液，加入上述PP-*g*-MA粉料，充分搅拌、反应，随后重复水洗3次，去除多余的NaOH，抽滤、烘干，得到马来酸钠接枝聚丙烯（PP-g-NaMA）粉料。

将纯PP，PP-g-MA和PP-g-NaMA粉料分别与0.1%的复合抗氧剂215混合均匀，使用平行双螺杆挤出机（PheoDrive16，德国HAAKE）挤出造粒。挤出机参数设置如下：①挤出机温度设置，从下料口到模口共10段，分别为190 ℃，200 ℃，215 ℃，220 ℃，220 ℃，220 ℃，220 ℃，220 ℃，215 ℃和210 ℃；②双螺杆转速为200 r/min；③下料百分比为18%。

1.3 PP/极性树脂/POE/TALC复合材料的制备

将PP、极性树脂、POE、TALC按Tab.1配比混合均匀，在HAAKE平行双螺杆挤出机上进行熔融挤出造粒。挤出机参数设置如下：①挤出机温度设置，从下料口到模头共10段，分别为200 ℃，210 ℃，225 ℃，230 ℃，230 ℃，230 ℃，230 ℃，230 ℃，225 ℃和220 ℃（加入TALC后为保证流动性和混炼效果，筒体温度适当提高）；②双螺杆转速为200 r/min；③下料百分比为20%。

将挤出造粒样品在80 ℃真空烘箱中干燥2 h，然后按照国标GB/T 2546.2-2003注塑成型制备标准样条。样条在23 ℃、相对湿度50%的条件下放置48 h后，进行力学性能测试。

1.4 测试与表征

1.4.1 红外光谱分析：所用仪器为傅立叶变换红外光谱仪（FT-IR，Cary 660，美国Agilent），波长范围为400~4000 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}，扫描次数为16次。

1.4.2 熔体流动速率测试：样品的熔体流动速率（MFR）采用熔融指数仪（Aflow，德国Zwick Roell）按国标GB/T 3682-2000进行测试。测试温度设定230 ℃，负荷为2.16 kg。

1.4.3 流变性能测试：所用仪器为旋转流变仪（MARS，德国HAAKE）。将待测样品用压片机（Lab Line P 400E+，德国Collin）压成厚度1 mm、直径35 mm的圆片。测试采用直径35 mm的平行板，间隙设定为1 mm。进行振荡频率扫描测试，频率范围为0.017~100 rad/s，应变为5%，测试温度为200 ℃。

1.4.4 热性能分析：所用仪器为差示扫描量热仪（DSC700，美国Mettler Toledo），取样量约6 mg，氮气气氛，首先以20 K/min的速率从25 ℃升至210 ℃，恒温5 min，消除热历史，再以－10 K/min的速率从210 ℃降至25 ℃，恒温5 min，最后以10 K/min的速率升温到210 ℃。记录第1次降温和第2次升温曲线。

1.4.5 结晶结构表征：样品表面采用X射线衍射仪（XRD，Empyrean锐影，荷兰Malvern Panalytical）进行扫描，测试树脂的结晶情况。衍射角2θ范围为5°~35°。

1.4.6　冲击强度测试:采用全自动缺口仪(AKM,德国Karg)铣出冲击实验用的标准缺口,并通过摆锤冲击试验机(HIT5.5P,德国Zwick Roell)按照国标GB/T 1043.1-2008进行简支梁缺口冲击强度实验,测试9次取平均值。

1.4.7　弯曲性能测试:采用万能材料试验机(Z005,德国Zwick Roell)按国标GB/T9341-2008进行。测试5次取平均值。

1.4.8　热变形温度测试:采用热变形/维卡软化温度测试仪(HV6M,美国Instron)按GB/T 1634.2-2004测量。测试3次取平均值。

1.4.9　扫描电镜表征:脆断后的样条经离子溅射仪(LJ-16,北京裕隆时代科技有限公司)喷金处理后,通过扫描电子显微镜(SEM ,Axia ChemiSEM LoVac,美国Thermo Fisher Scientific)观察其断面形貌。放大倍数为1000倍。

1.4.10　极性树脂接枝率测试:称取3 g PP-g-MA、PP-*g*-NaMA等极性树脂粒料,在50 mL二甲苯中加热溶解,趁热将溶液倒入200 mL丙酮中,白色絮状沉淀经过抽滤,随后放入120 ℃真空烘箱干燥,得到纯化的PP-g-MA和PP-g-NaMA[11]。

采用酸碱反滴定法测定PP-g-MA接枝率[12]:首先将盐酸-乙醇标准溶液、氢氧化钾-乙醇标准溶液稀释至0.01 mol/L。称取0.2 g纯化的PP-g-MA于圆底烧瓶中,加入70 mL二甲苯,145 ℃加热回流30 min。将溶液冷却至70 ℃以下,加入10 mL氢氧化钾-乙醇标准溶液,继续加热回流2 h。将溶液冷却至70 ℃以下,加入3滴0.5%酚酞指示剂,并转移至60 ℃水浴中,使用盐酸-乙醇标准溶液滴定至溶液呈微粉色,30 s内不变色即为滴定终点,记录消耗的盐酸-乙醇标准溶液体积(V_1)。同样地,进行空白实验滴定,记录消耗的盐酸-乙醇标准溶液体积(V_0)。接枝率(G)按式(1)计算

$$G=\frac{(C_2V_2-C_1V_1)-(C_2V_2-C_1V_0)}{2m}\cdot\overline{M}_0=\frac{C_1(V_0-V_1)}{2m}\cdot\overline{M}_0 \quad (1)$$

式中:C_1——盐酸-乙醇标准溶液浓度,mol/L;C_2——氢氧化钾-乙醇标准溶液浓度,mol/L;V_0——空白组消耗的盐酸-乙醇标准溶液体积,L;V_1——实验组消耗的盐酸-乙醇标准溶液体积,L;V_2——加入的氢氧化钾-乙醇标准溶液体积,L;m——纯化PP-g-MA的质量,g;$\overline{M}_0$——马来酸酐相对分子质量,98.06。每组实验平行3次,最终求取接枝率G的平均值。

2　结果与讨论

2.1　极性无规共聚聚丙烯树脂的结构与表征

2.1.1　极性树脂的红外结构表征:无规共聚聚丙烯粉料与5%(相对于PP粉料的质量)马来酸酐通过溶剂法混合,干燥后进行微波辐照及后续提纯处理。纯PP以及不同微波辐照时间的PP-g-MA和PP-g-NaMA的红外光谱曲线如Fig.2所示。从Fig.2可以看出,与纯PP对比,PP-g-MA在1785 cm^{-1}处出现羰基振动吸收峰,在1710 cm^{-1}处出现羧基吸收峰,同时微波辐照时间越强,羰基振动吸收峰强度越高。PP-g-NaMA在1785 cm^{-1}处也出现了羰基振动

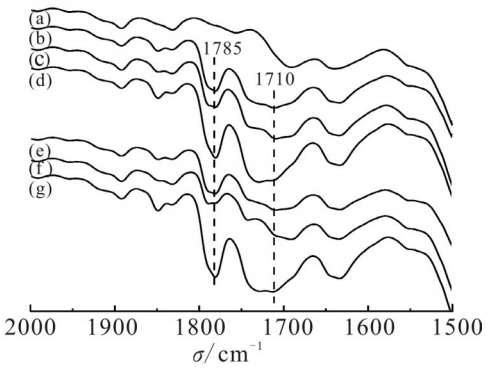


Fig. 2 FT-IR spectra of PP, PP-g-MA and PP-g-NaMA at different reaction time: (a) PP; (b) PP-g-MA(MW 80 s); (c) PP-g-MA (MW 160 s); (d) PP-g-MA(MW 240 s); (e) PP-g-NaMA (MW 80 s); (f) PP-g-NaMA(MW 160 s); (g) PP-g-NaMA (MW 240 s)

吸收峰,辐照时间对峰强度的影响与PP-g-MA相同。表明通过微波辐照成功将马来酸酐接枝到聚丙烯分子链上,通过高温水洗和碱洗的方式,最终可得到马来酸/马来酸钠接枝聚丙烯。在微波辐照环境中,聚丙烯是透明的,微波仅加热马来酸酐而不加热聚丙烯[13],当微波加热到聚丙烯粉料熔点时产生自由基[14],进而与马来酸酐的双键发生接枝反应。由于无规共聚聚丙烯的熔点仅为145 ℃,在微波环境中需通过短时多次微波辐照来提高接枝率,避免高温导致树脂熔融;同时在高温水中马来酸酐易水解开环变成马来酸,这能大幅提升树脂的极性;进一步将马来酸变成马来酸盐,得到全新的聚丙烯

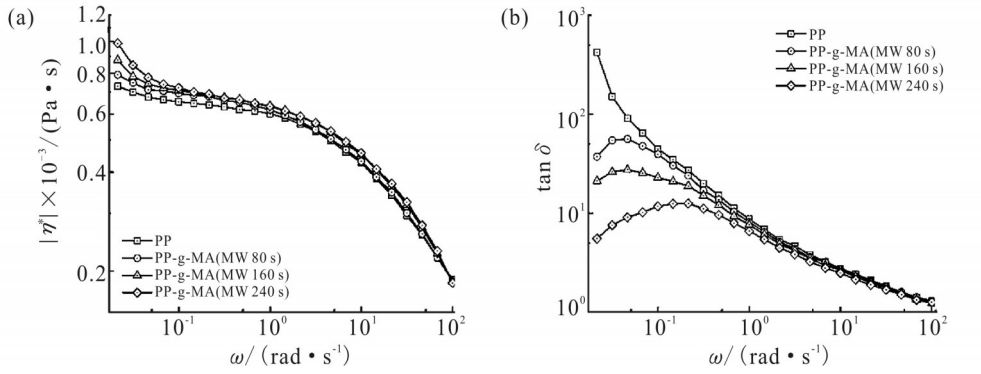


Fig. 3 Angular frequency dependence of the (a) complex viscosity and (b) tan δ of PP and PP-g-MA with different grafting ratio

接枝盐树脂。

对于工业实践来说，微波辐照是一种高效率低能耗的反应方式[15,16]，70~80 ℃的温度是一种低成本易得的低品位热源，因此本文提出的是一种容易工业化的制备高性能聚烯烃的新方法。

Tab. 2 Grafting ratio of polar resin at different reaction time

Sample	Grafting ratio/%
PP-g-MA(MW 80 s)	0.21
PP-g-MA(MW 160 s)	0.31
PP-g-MA(MW 240 s)	0.38

2.1.2 极性树脂接枝率测定：Tab.2为不同反应时间制备的极性树脂的接枝率。在一定范围内，随着反应时间的延长，极性树脂的接枝率呈逐步上升趋势，采用该方法制备的无规共聚聚丙烯极性树脂接枝率最高可达到0.38%。由于树脂接枝的基团为开环的马来酸，其极性高于同等接枝率的商业化树脂。

2.1.3 极性树脂的流变行为：不同极性聚丙烯树脂的熔融指数（*MI*）数据见Tab.3。从表中可以看出，相较于纯PP，PP-g-MA和PP-g-NaMA的熔融指数均有所下降，这从侧面验证了马来酸酐的成功接枝，同时也表明聚丙烯分子链可能发生了支化反应。通过旋转流变测试结果（Fig.3）可以看出，相对于纯PP，极性树脂随着接枝率的提高，在低频区的复数黏度（η^*）逐渐增加，同时剪切变稀行为也更加明显。此外，在低频区损耗角正切tan δ也明显减小，且接枝率越高，（tan δ）值越小。以上结果均表明，聚丙烯分子产生了长支链，且未在支化过程中发生明显降解反应[17]。长支链含量越高，缠结点越多，聚合物链的松弛时间变长，熔体的弹性增加[18]。因此，通过新方法制备极性树脂，在没有引发剂的环境中成功发生接枝反应，聚丙烯产生了长支链。新方法不同于传统熔融接枝法会使树脂大幅降解，其产品的力学性能不降反增，该方法制得的树脂是一种高熔体强度极性无规共聚聚丙烯。

Tab. 3 MI of PP, PP-g-MA and PP-g-NaMA

Sample	*MI*/(g·(10 min)$^{-1}$)
PP	30.72
PP-g-MA(MW 80 s)	28.81
PP-g-NaMA(MW 80 s)	28.48
PP-g-MA(MW 160 s)	28.04
PP-g-NaMA(MW 160 s)	27.68
PP-g-MA(MW 240 s)	26.41
PP-g-NaMA(MW 240 s)	26.18

2.1.4 极性树脂的结晶行为：PP以及不同微波辐照时间的PP-g-MA、PP-g-NaMA的结晶温度（T_c）、结晶度见Tab.4。从表中可以看出，微波辐照的树脂其结晶温度和结晶度相较纯PP均有所提

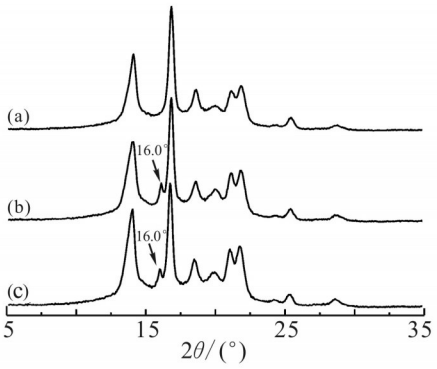


Fig. 4 XRD patterns of (a) PP, (b) PP-g-MA and (c) PP-g-NaMA

高，且辐照时间越长，结晶温度和结晶度越高。说明接枝的马来酸及马来酸钠基团均有利于聚丙烯的结晶，从而有利于提高树脂的力学性能。为了进一步

验证接枝基团对树脂结晶性能的影响,对微波辐照240 s的树脂进行XRD分析。从Fig.4中可以看出,除了传统α晶型对应的衍射峰外,马来酸/马来酸钠接枝的聚丙烯在2θ=16.0°处均有β晶衍射峰,对应(300)晶面,表明有β晶型生成[19],而β晶具有松散的片晶,能够缓冲受到的冲击能量,从而对材料有增韧作用[20]。

2.1.5 极性树脂的力学性能:不同极性树脂的力学性能见Tab.5。从表中可以看出,PP-g-MA与PP-g-NaMA的刚性、韧性和耐热性均有所提升,NaMA对PP力学性能的提升与普通α成核剂改性类似,刚性和耐热性均有所提高,但又有不同,其韧性相比纯PP有少量提升,这可能是由于树脂中β结晶存在所致。因此,采用新方法制备的树脂是一种刚韧平衡的极性树脂。

2.2 PP/极性树脂/POE/TALC复合材料的性能及表征

为了验证新方法制备树脂的极性,将不同微波辐照时间的树脂作为相容剂应用于PP/POE/TALC复合材料体系,并与2种商业化相容剂作对比,探索

Tab. 4 Crystallization parameter of PP, PP-g-MA and PP-g-NaMA

Sample	T_c/°C	Crystallinity/%	T_m/°C
PP	105.7	34.62	146.2
PP-g-MA(MW 80 s)	106.8	35.01	146.3
PP-g-NaMA(MW 80 s)	107.6	36.08	146.3
PP-g-MA(MW 160 s)	107.6	36.36	146.4
PP-g-NaMA(MW 160 s)108.9	108.9	36.95	146.4
PP-g-MA(MW 240 s)	107.9	36.98	146.4
PP-g-NaMA(MW 240 s)	111.3	38.13	146.4

Tab. 5 Mechanical properties of polar resins

Sample	Notch impact strength /(kJ·m^{-2})	Flexural modules/GPa	Heat deflection temperature/°C
PP	6.10	1.01	70.0
PP-g-MA(MW 240 s)	6.17	1.05	70.2
PP-g-NaMA(MW 240 s)	6.12	1.13	71.9

Tab. 6 Mechanical properties of composite materials

Sample	Notch impact strength/(kJ·m^{-2})	Flexural modules /GPa	Heat deflection temperature/°C	Type of polar resin
1	7.44	0.85	66.9	None polar resin
2	7.35	0.75	65.4	PP-g-MA(MW 80 s)
3	7.41	0.78	65.7	PP-g-NaMA(MW 80 s)
4	7.42	0.79	66.5	PP-g-MA(MW 160 s)
5	7.58	0.79	66.9	PP-g-NaMA(MW 160 s)
6	7.55	0.85	67.1	PP-g-MA(MW 240 s)
7	7.64	0.93	67.5	PP-g-NaMA(MW 240 s)
8	6.92	0.77	63.2	CMG5001
9	7.10	0.78	66.5	CMG9801

grafting ratio of each polar resin was as follows: PP-g-MA/NaMA(MW 80 s), 0.21%; PP-g-MA/NaMA(MW 160 s), 0.31%; PP-g-MA/NaMA(MW 240 s), 0.38%; CMG5001(PP-g-MAH), 0.9%; CMG9801(PP-g-MAH), 0.9%

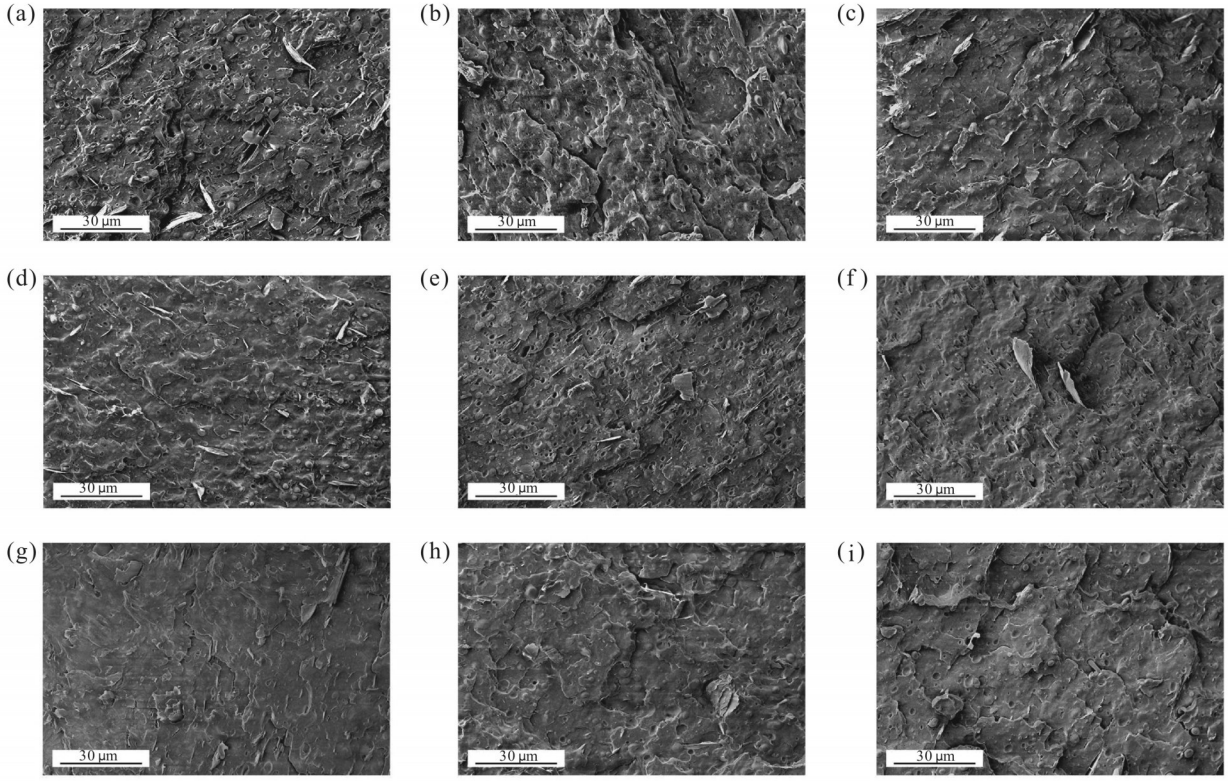


Fig. 5 SEM graphs of composite materials with different polar resins: (a) blank; (b) PP-g-MA(MW 80 s); (c) PP-g-NaMA(MW 80 s); (d) PP-g-MA(MW 160 s); (e) PP-g-NaMA(MW 160 s); (f) PP-g-MA(MW 240 s); (g) PP-g-NaMA(MW 240 s); (h) CMG5001; (i) CMG9801

树脂的增容效果。按Tab.1配比得到的复合材料的力学性能见Tab.6。从表中可以看出，采用微波辐照制备的较低接枝率的极性树脂以及商业化的极性树脂加入该体系后，均会导致力学性能下降，而接枝率0.38%的PP-g-NaMA起到了增容效果，提高了复合

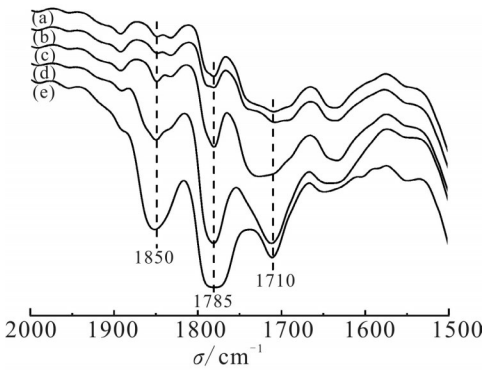


Fig. 6 FT-IR spectra of PP-g-MA and commercial PP-g-MAH: (a) PP-g-MA(MW 80 s); (b) PP-g-MA(MW 160 s); (c) PP-g-MA (MW 240 s); (d) CMG5001; (e) CMG9801

材料的刚性、韧性和耐热性。结合SEM图像（Fig.5），在未添加极性树脂的情况下，复合材料的相界面清晰。随着加入的极性树脂接枝率的提高，复合材料的相界面变得不明显，尤其是接枝率0.38%的PP-g-NaMA，对PP/POE/TALC复合材料体系的增容效果最显著。说明非极性的PP分子链及极性的NaMA官能团促进了PP、POE及TALC之间的黏附[21]，使复合材料力学性能更加稳定[22]。

Fig.6为不同极性树脂的红外谱图。显然，商业化树脂的接枝率明显高于本方法制备的极性树脂。由于接枝基团完全不同，接枝盐的存在使树脂在较低接枝率时就能起到非常好的增容效果；同时，采用微波辐照制备的极性树脂熔体强度高，与基体树脂相容性更佳，也有助于复合材料性能的提升。

3 结论

微波高温固相接枝法是一种易工业化制备极性树脂的新方法。该方法不使用引发剂、树脂中几乎无马来酸酐残留，不会降低基体树脂的力学性能。辐照后的树脂经过水洗、碱洗步骤，最终得到马来酸和马来酸钠接枝的极性无规共聚聚丙烯树脂。随着微波辐照时间的延长，极性树脂的接枝率逐步提

高。采用微波辐照得到的接枝率为0.38%时,其增容效果已超过商业化的PP-g-MAH。由于树脂在具备极性的同时,仍然具有高熔体强度,因此树脂不仅可以做相容剂使用,也可直接作为极性树脂应用。

参考文献:

[1] 乔金樑, 张师军. 聚丙烯和聚丁烯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 1-4.

[2] 乔金樑, 宋文波, 郭梅芳. 高性能聚烯烃材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2023: 28-33.

[3] Lu Z, Wang H, Li S, *et al*. Direct synthesis of various polar functionalized polypropylene materials with tunable molecular weights and high incorporation ratios[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12: 5495-5504.

[4] Tariq A, Ahmad N M, Abbas M A, *et al.* Reactive extrusion of maleic-anhydride-grafted polypropylene by torque rheometer and its application as compatibilizer[J]. Polymers, 2021, 13: 495.

[5] Ho R M, Su A C, Wu C H, *et al.* Functionalization of polypropylene via melt mixing[J]. Polymer, 1993, 34: 3264-3269.

[6] Minoura Y, Ueda M, Mizunuma S, *et al.* The reaction of polypropylene with maleic anhydride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1969, 13: 1625-1640.

[7] Rengarajan R, Parameswaran V R, Lee S, *et al*. N.M.R. Analysis of polypropylene-maleic anhydride copolymer[J]. Polymer, 1990, 31: 1703-1706.

[8] Rengarajan R, Vicic M, Lee S. Solid phase graft copolymerization. I. effect of initiator and catalyst[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 39: 1783-1791.

[9] Qian J, Huang Z, Dang S, *et al*. Improvements of polypropylene grafted maleic anhydride with ultrasonication, pre-irradiation and co-irradiation methods[J]. Journal of Polymer Research, 2011, 18: 1557-1565.

[10] Shao W, Liu L, Wang Y, *et al*. Crystallization, structure, and properties of polypropylene random copolymer (PPR) / high-density polyethylene/polypropylene grafted maleic anhydride ((HDPE/PP)- g- MAH) blends[J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29: 354.

[11] Kučera F, Petruš J, Poláček P, *et al*. Controlled reactive modification of polypropylene with maleic anhydride via solvent-free technique[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 168: 108934.

[12] 李朝, 贾元山. 增容剂马来酸酐接枝聚丙烯接枝率的酸碱反滴定法测定误差分析[J]. 中国塑料, 2023, 37(10): 77-84.
Li Z, Jia Y S. Error analysis of determination for grafting ratio of compatibilizer maleic anhydride- grafted polypropylene through acid-base back titration[J]. China Plastics, 2023, 37(10): 77-84.

[13] Wang S, Zhang X, Jiang C, *et al*. Polymer solid-phase grafting at temperature higher than the polymer melting point through selective heating[J]. Macromolecules, 2019, 52: 3222-3230.

[14] Peterson J D, Vyazovkin S, Wight C A. Kinetics of the thermal and thermo- oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene)[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2001, 202: 775-784.

[15] Kappe C O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43: 6250-6284.

[16] Horikoshi S, Schiffmann R F, Fukushima J, *et al*. Microwave chemical and materials processing[M]. Singapore: Springer Singapore, 2017: 248-250.

[17] 陆奕权, 郭天浩, 刘涛, 等. 聚丙烯相对分子质量对以马来酸酐/苯乙烯为接枝单体的聚丙烯长链支化改性的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(3): 17-23.
Lu Y Q, Guo T H, Liu T, *et al.* Effect of molecular weight on modification of polypropylene with maleic anhydride and styrene [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(3): 17-23.

[18] Gotsis A D, Zeevenhoven B L F, Tsenoglou C. Effect of long branches on the rheology of polypropylene[J]. Journal of Rheology, 2004, 48: 895-914.

[19] Ding Q, Fu H, Hua C, *et al.* Effect of β- nucleating agent on crystallization of wollastonite- filled recycled polypropylene composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020, 144: 713-719.

[20] 祝宝东, 赵庚, 刘金月, 等. 双单体接枝聚丙烯/聚烯烃弹性体增容聚丙烯/硅灰石/β成核剂复合材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(3): 57-62.
Zhu B D, Zhao G, Liu J Y, *et al.* Polypropylene/wollastonite/β-nucleating agent composites using dual monomers grafted polypropylene/polyolefin elastomer as compatibilizer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(3): 57-62.

[21] 黎官羽, 何松迪, 陈佳敏, 等. 酸酐化LLDPE/PS增容母料对PLA/LLDPE/PS共混物性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(2): 83-90.
Li G Y, He S D, Chen J M, *et al.* Effect of maleated LLDPE/PS compatibilized master batch on properties of PLA/LLDPE/PS blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40: 83-90.

[22] Duan J, Dou Q. Investigation on β- polypropylene/PP- g- MAH/surface treated talc composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130: 206-221.

Preparation and Application of Polar Polypropylene Random Copolymer Resin via Microwave High Temperature Solid Phase Grafting Technology

Weiwei Zhang, Ming Pan, Yuan Yao, Songhe Wang

(*SINOPEC Ningbo New Materials Research Institute Company Limited, Ningbo 315207, China*)

ABSTRACT: Polypropylene (PP) is one of the most consumed materials in the world and one of the most environmentally friendly materials. In the past five years, the domestic PP production capacity has increased with an average annual growth rate of 12.4%, which has led to a serious structural surplus of domestic PP, that is, a serious surplus of general products and high-end products rely on imports. Therefore, technological innovation is needed to achieve high performance of polypropylene, and it is necessary to expand the application field to achieve the transition from overcapacity to short supply. Using PP random copolymer (M26ET) as raw material, maleic anhydride (MAH) was grafted onto the PP molecular chain without initiator and solvent through microwave high temperature solid phase grafting technology, so as to realize the polar modification of PP random copolymer, and a new kind of salt-grafted PP random copolymer resin was prepared through alkaline washing. The successful grafting of maleic anhydride was confirmed by FT-IR characterization and melt flow index measurement, and the specific grafting ratio was determined using acid-base titration. It is found that long chain branched polypropylene molecules were formed during grafting, and the melt strength is improved via measurement of the rheological performance. DSC and XRD analysis show that the grafting of maleic acid (MA) and sodium maleate (NaMA) groups is beneficial to the crystallization of polypropylene and the β crystal with toughening effect is produced. The prepared polar resin is used as compatibilizer in PP/polyolefin elastomer (POE)/talcum powder (TALC) composite system. It is found that sodium maleate grafted PP (PP-g-NaMA) with relatively higher grafting ratio could simultaneously improve the rigidity, toughness and heat resistance of the composite materials, and the enhanced effect is better than commercial polar resin, even though its grafting ratio is more than twice.

Keywords: polypropylene random copolymer; microwave; solid phase grafting; compatibilizer