

球形聚丙烯粒子固相接枝苯乙烯的研究*

张艳中 范志强** 刘 钊 张玉清 封麟先

(浙江大学高分子科学研究所 杭州 310027)

摘 要 用负载型高效球形催化剂催化丙烯本体聚合获得了孔隙率较高的球形聚丙烯(PP)粒子.研究了苯乙烯在这种球形多孔 PP 粒子中的接枝聚合反应,考察了各种聚合条件对接枝率及接枝效率的影响,并用 FTIR、DSC、GPC、粘度测定及偏光显微镜(PLM)等方法表征了接枝聚合产物的结构和形态.研究表明,球形 PP 粒子固相接枝苯乙烯不仅可达较高接枝率(最高达 24%)和接枝效率(最高达 56.7%),PS 相区尺寸小、分布均匀,而且产物为形态规则的球形颗粒,有利于防止聚合物结块和粘壁.但 PP 接枝 PS 后分子量有所下降,表明 PP 接枝 PS 的同时伴随着轻微的降解.

关键词 球形聚丙烯, 苯乙烯, 固相接枝, 接枝率, 接枝效率

等规聚丙烯(iPP)因其性能优异、用途广泛且价格低廉而得到大量应用,是最具有发展前景的热塑性塑料之一.但 PP 自身的非极性、脆性及结晶性等缺陷限制了其进一步拓展应用面.近 20 多年来,对 PP 的接枝改性受到高度重视^[1].如 PP 接枝马来酸酐^[2-7],PP 接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯^[8],PP 接枝羟甲基丙烯酸酯^[9],PP 接枝丙烯酸及其酯类^[10],PP 接枝苯乙烯^[2,11-13]等均有报道. PP 接枝极性单体后可改善其抗静电、印染等性能.不仅如此,PP 接枝极性单体后与其它极性聚合物(尤其是一些工程塑料)的相容性大大增强,这对开发以 PP 为基础的合金及复合材料非常重要. PP 接枝苯乙烯则可改善 PP 与苯乙烯类聚合物之间的相容性,获得综合性能优于纯 PP 的新型材料.

用负载型钛系高效球形催化剂催化丙烯聚合可获得形貌呈规则球形的聚丙烯粒子,可免去聚合后的造粒工艺,是聚丙烯生产的第四代技术.基于聚合过程的复型原理,聚合所得 PP 粒子内部含有大量细微的孔隙,为在其中引入其它聚合物、形成多组分聚合物合金创造了条件.利用这一特性, Montell 公司在 90 年代发展了 Catalloy 和 Hivalloy 技术,前者为基于球形催化剂的多种聚烯烃组分的合金,后者为基于球形催化剂的 PP/非烯烃聚合物合金. Hivalloy 技术的基本原理为:先用球形催化剂合成球形聚丙烯粒子,然后将苯乙烯或非烯烃类单体引入到 PP 粒子中进行自由基接枝共

聚,获得一系列多组分合金材料^[14].当不用其它反应介质时,这种聚合方法与通常的固相接枝基本相同.与采用 PP 粉料为原料的固相接枝^[2,12,13]相比,用球形 PP 粒子为原料的固相接枝聚合预计有以下的优点:(1)苯乙烯等接枝单体可被吸入多孔的 PP 粒子内部,从而防止其在粒子表面聚合而引起聚合物结块等工艺问题;(2)由于产物不易结块,有可能引入较大的接枝单体,从而获得接枝率较高的产物.此外,在球形 PP 粒子内生成的接枝共聚物可能具有不同于其它条件下产物的链结构和相形态,并表现出特殊的性能.本文将研究以球形多孔 PP 粒子为原料的苯乙烯固相接枝聚合,考察接枝共聚条件对接枝率、接枝效率及产物结构和形态的影响.

1 实验部分

1.1 原料

球形 PP 粒子采用本体聚合方法、以 DQ-1 型 Ti/Mg 系负载型高效催化剂(北京化工研究院提供)催化丙烯聚合制得^[15].经室温下用正辛烷填充孔隙后称重的方法,测得 PP 粒子的孔隙率约为 30 mL/100 g PP.经筛分测得 70 wt% 的 PP 粒子粒径在 1.4 ~ 2.5 mm 之间,且绝大多数粒子呈规则的球形.接枝共聚单体苯乙烯(St)为化学纯试剂,用 10% KOH 溶液洗涤除去阻聚剂后,经减压蒸馏后使用.引发剂过氧化苯甲酰(BPO)经氯仿/甲醇重结晶后使用.乙酸乙酯(化学纯)直接使用.十

* 2001-07-24 收稿,2001-09-11 修稿;国家重点基础研究专项经费资助项目(项目号 G1999064803);** 通讯联系人

氢萘(AR)经 100~200 目硅胶脱萘、四氢萘及含氧化物后精馏待用。

1.2 苯乙烯的固相接枝聚合

在装有磁力搅拌器的 Schlenk 瓶中加入一定量的 PP 粒子, 60 下℃通氩气 30 min 后将预先混合好的 BPO/St 溶液加入反应瓶, 经一定时间的溶胀过程使单体充分溶胀、吸收入 PP 粒子中, 然后将反应瓶移到另一温度较高的油浴中反应至规定时间, 反应器采用机械搅拌, 反应结束后产物经乙醇洗涤, 在真空下于 80℃烘干至恒重。

1.3 接枝率(GP %)和接枝效率(GE %)的测定

接枝率为接枝到 PP 上的 PS 重量占 PP 与 PP-g-PS 重量之和的百分比, 而接枝效率为接枝上去的 PS 占已聚合的全部 PS 之百分比。为测定接枝上去的 PS 的重量, 称取 1.5 g 左右的接枝聚合产物, 以乙酸乙酯为溶剂在索氏抽提器中抽提 28 h 以上, 然后将不溶部分在真空下 80℃烘干至恒重。通过改变抽提时间的实验, 证明抽提 28 h 后均聚 PS 已基本除去, 再延长抽提时间不会溶出更多的 PS。因此, 抽提物的重量十分接近 PS 的实际重量。按定义, 可根据下式计算 GP%、GE%:

$$GP\% = \frac{W_{GP}}{W_{PP} + W_{GP}} \times 100$$

$$GE\% = \frac{W_{GP}}{W_{PS}} \times 100$$

式中 W_{PP} 为 PP 的质量, W_{GP} 为接枝的 PS 质量, W_{PS} 为接枝 PS 与非接枝(或均聚)PS 的质量。

1.4 接枝物的红外与 DSC 分析

PP 及经乙酸乙酯抽提过的 PP 接枝物均用熔融压膜法制备薄膜, PS 用溶液涂膜制样, 在 Bruker-Vector 22 FTIR 仪器上测定红外光谱。

PP 及经乙酸乙酯抽提过的 PP 接枝物的升温 DSC 曲线在 Perkin-Elmer Pyris1 DSC 仪器上测定, 样品用量约为 4 mg。样品经第一次升温消除热历史后, 以 10 K/min 的速度记录第二次升温曲线。扫描温度范围为 50 至 180℃。

1.5 分子量测定

PP 接枝后经乙酸乙酯抽提下来的 PS, 用四氢呋喃(THF)作溶剂, 配成 3‰的溶液在 Waters 820 GPC 仪器上测定其粘均分子量。

PP 及经乙酸乙酯抽提过的 PP 接枝物的特性粘度用十氢萘作溶剂, 加 0.05%~0.1% *N*-苯基β苯胺抗氧剂, 在 135℃±0.1℃下用一点法测定^[16]。

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c}$$

η_r 为相对粘度 $\eta_r = t/t_0$, η_{sp} 为增比粘度 $\eta_{sp} = \eta_r - 1$, c 为样品浓度, 单位为 g/100 mL。

粘均分子量按下式计算:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

其中的 $K = 1.1 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.8^{[17]}$ 。

1.6 聚合物形貌与结晶形态的观察

球形 PP 粒子的内部与表面形貌用 JSM-T20 扫描电镜经喷金后观察。粒子内部断面采用将 PP 粒子封固于环氧树脂内, 在液氮中脆断或用金属切片刀切割的方法获得。结晶形态的研究方法为, 将 PP 及其接枝反应产物经热压成膜后在 N_2 保护下于 130℃退火 24 h, 用 XP3c 偏光显微镜观察。

2 结果与讨论

2.1 球形聚丙烯粒子的内部和表面形貌

为了解苯乙烯在球形 PP 粒子内部进行固相接枝聚合的可行性, 首先对作为接枝反应基体的聚丙烯粒子内部形貌进行了扫描电镜观察。由图 1(a)和 1(b)的 PP 粒子剖面照片可见, 粒子内部存在大量不同尺寸的孔隙。而图 1(c)则表明, 粒子的表面较为致密, 没有大的孔隙。可以说, 这种 PP 粒子的固相结构特点为, 表面一层致密的聚合物皮层包裹着内部疏松的、类似海绵状的结构。这种结构将使得进入粒子内部填充空隙的有机小分子液体不易扩散到粒子外部。当填充进去的液体的极性与 PP 相近时, 其向外的运动将更不容易。这将有利于保持固相接枝反应始终在粒子内部进行。

用正辛烷在室温下填充 PP 粒子的内部空隙、然后除去粒子外部粘附液体的方法, 测得了 PP 粒子的孔隙率为 30%左右。考虑到苯乙烯为低极性物质, 其在 PP 固相中有一定的溶胀度(温度较高时溶胀量将相当大), 因而在高温反应条件下能进入粒子内部的苯乙烯量应高于 30%。这对于获得高苯乙烯含量的接枝反应产物是十分有利的。

2.2 接枝反应条件对接枝率和接枝效率的影响

以多细孔的 PP 粒子为基体, 加入苯乙烯/BPO 溶液, 经高温引发后苯乙烯将在 PP 粒子内部进行自由基聚合。由于自由基易向 PP 主链叔碳上的氢发生转移反应, 使一部分苯乙烯被 PP 链上的自由基引发增长, 可生成 PP-g-PS 型接枝共聚物。这部分接枝共聚物将起到 PP 与 PS 间相容剂的作用。

用,因而接枝率对于产物的结构和最终性能有决定性的影响.本文对反应条件影响苯乙烯接枝率

和接枝效率的规律作了系统的考察.

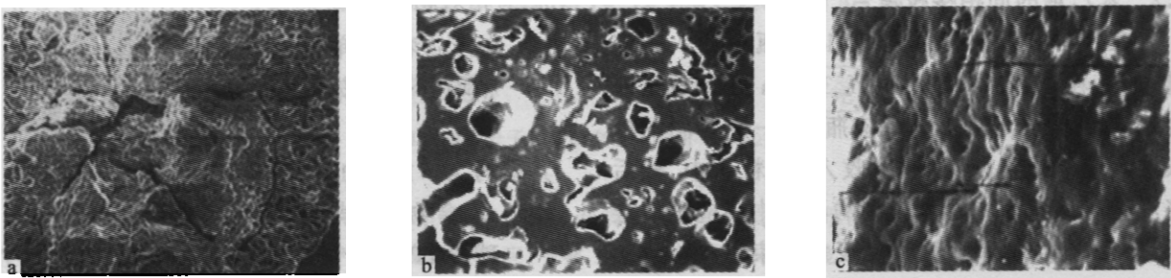


Fig. 1 SEM photographs of the inner and surface morphology of the PP granules
a) Fractured section of a PP granule; b) Cut section of a PP granule near the granule surface; c) Outer surface of a PP granule

表 1 为苯乙烯相对于 PP 的加入量对接枝率的影响.在这种条件下,苯乙烯的转化率均可达 95% 以上.可以看到,随 St/PP 质量比增加,GP% 数值递增,GE% 先降低后升高.这说明,随 St/PP 质量比增加,与 PP 链接触的苯乙烯单体的数量相应增大,同时 PP 被苯乙烯溶胀的程度也会提高.这些因素使得 PS 活性链在 PP 相中的活动范围增大,PP 链段的活动性也较大,有利于提高 GP% 值.但是,随着 St/PP 质量比的提高,与接枝共聚同时进行的苯乙烯均聚合的概率也将增大,从而使 GE% 值减小.但 St/PP 质量比为 0.79 时 GE% 反而有所提高,其原因尚不清楚.一个可能的原因是,此时 St 已不能完全溶胀进入 PP 粒子,致使反应过程中附着于瓶壁的 St 较多,实际参与聚合的苯乙烯量减少.在较低 St/PP 条件下,接枝效率高 达 60% 以上,表明苯乙烯/BPO 液相向 PP 相的渗透相当充分,自由基向 PP 链的转移十分有效.这可能与 PP 粒子内部多孔、高比表面的特性有关.

Table 1 Effects of St/PP mass ratio on GP% and GE%

No	St/PP (wt % / wt %)	GP (%)	GE (%)
407	0.27	14.11	61.70
406	0.34	15.37	48.59
408	0.52	17.11	49.68
409	0.79	24.33	56.67

Reaction conditions: BPO/St $\approx$ 4 wt %; 60 $^{\circ}$ C; pre-swelling time: 2 h; reaction temp: 120 $^{\circ}$ C; time: 5 h

当 St/PP 质量比小于 0.79 时,产物粒子间基本不发生相互粘连现象,表明聚合反应主要在粒子内部进行.所得产物外观仍为规则的球形粒子,且由于聚苯乙烯的填充而变得更为致密,表面较光滑.当 St/PP 质量比为 0.79 时,产物粒子开始出现轻微粘结.作为对比,我们还用非球形催化剂制

备的细粉状 PP(扬子石化公司提供)为原料、在与样品 408 相同条件下进行了苯乙烯固相接枝,结果产物出现严重的结块现象,将给工业化生产带来很大困难.用球形聚丙烯粒子为原料则有效地避免了这一问题.

引发剂量对接枝反应的影响规律如表 2 所示.随 BPO/St 质量比增加,GP% 数值先递增后下降.这是因为,增加引发剂量导致自由基增多,可提高向 PP 链转移的概率.但是,自由基浓度提高也增大了双基终止的几率,因而当引发剂量高于某一值时接枝率反而下降.GE% 的变化趋势与 GP% 基本一致,其原因也基本相同.

Table 2 Effects of BPO/St ratio on GP% and GE%

No	BPO/St (wt %)	GP (%)	GE (%)	M_n (PS)	M_n (PP-g-PS)
413	0.39	12.41	40.85	87900	278000
410	1.55	14.19	43.01	70200	288000
408	4.26	17.11	49.68	38900	324000
411	6.06	17.13	49.71	34400	311000
412	7.80	15.70	45.72	22600	229000

Reaction conditions: St/PP $\approx$ 0.5; 60 $^{\circ}$ C; pre-swelling time: 2 h; reaction temp: 120 $^{\circ}$ C; time: 5 h

表 2 中 M_n (PS) 为接枝产物中经乙酸乙酯抽提下来的 PS 均聚物的分子量值.一般情况下,均聚物的分子量与接枝上去的支链分子量接近,因而可由 PS 的分子量判断支链长短,由表 3 可见,随 BPO/St 质量比增加, M_n (PS) 降低. M_n (PP-g-PS) 为 PP 接枝物经乙酸乙酯抽提后不溶物的粘均分子量(原料 PP 的 M_n 为 39.4×10^4).各种条件下不溶物的特性粘数均低于原料 PP 的分子量,可能有两类原因.其一,PP 与 PP-g-PS 的溶液性质不同,可能导致在相同分子量时后者的特性粘数小于前者;其二,自由基接枝聚合的同时可能伴

随着 PP 链的降解,使得接枝产物的分子量低于 PP 原料.这种降解可能与高温下位于 PP 链中的自由基较不稳定有关.随 BPO/St 质量比增加, M_n (PP-*g*-PS)先增大后降低.这一现象可根据反应体系存在的 3 种反应来加以解释,即 St 接枝、St 均聚和 PP 的降解.接枝反应使 M_n (PP-*g*-PS)增大,而降解则使其减小.表 2 的结果表明,引发剂浓度过高会大大增加降解几率.

Table 3 Effects of reaction temperature on GP% and GE%

No	Temp (°C)	GP (%)	GE (%)	M_n (PS)	M_n (PP- <i>g</i> -PS)
423-1	140	13.94	44.39	20500	354000
423-2	120	8.23	26.34	25500	324000
424-1	105	7.38	22.31	18000	317000
424-2	90	3.57	12.06	30100	260000

Reaction conditions: St/PP ≈ 0.5; BPO/St ≈ 5%; 60℃; pre-swelling time: 2 h; reaction time: 2 h

由表 3 可见,反应温度对 GP%、GE% 的影响较大.随反应温度升高,GP%、GE% 都相应增大.这是因为高温使引发加快,反应初期自由基数较多,同时也使 PP 链段的运动能力加大.这些都有利于提高 GP% 和 GE%. M_n (PS)随温度升高并未明显下降,可能与高温下反应后期自由基浓度较低有关. M_n (PP-*g*-PS)随反应温度的升高而增大,则反映了高温下接枝率较高的因素.由此结果可见,120~140℃ 的反应温度较有利于获得高接枝率的产物.更高的反应温度将导致 PP 粒子熔融或发粘,带来工艺问题,因而未作考察.

由表 4 可见,延长反应时间有利于同时提高 GP% 和 GE%. 这说明在该反应条件下,接枝聚合需较长时间才能完成.

Table 4 Effects of reaction time on GP% and GE%

No	Reaction time (h)	GP (%)	GE (%)
426-1	1	9.02	27.63
423-2	2	12.23	32.01
425-1	3	14.25	36.23
425-2	4	15.78	44.31
408	5	17.11	49.68

Reaction conditions: St/PP ≈ 0.5; BPO/St ≈ 5%; 60℃; pre-swelling time: 2 h; temperature: 120℃

从表 5 可见,在相同条件下延长预溶胀时间对提高 GP%、GE% 不利.其主要原因可能是,在 60℃ 下进行预溶胀时,BPO 已有部分引发,使部分苯乙烯在预溶胀阶段即已发生聚合.而在这样低的温度下,PP 链段的运动能力很低,导致接枝效

率很低(如表 3 所示).这部分苯乙烯的低接枝效率导致全部产物的接枝率也相应降低.这一结果表明,由于所用聚丙烯粒子内有大量细孔,苯乙烯与 PP 相的接触面积较大,只需较短时间就能达到较好的溶胀效果.

Table 5 Effects of pre-swelling time on GP% and GE%

No	Pre-swelling time(h)	GP (%)	GE (%)
427-1	0.5	9.55	27.47
427-2	1	8.90	26.30
423-2	2	8.23	26.34
426-2	3	4.91	14.98

Reaction conditions: St/PP ≈ 0.5; BPO/St ≈ 5%; reaction temp: 120℃; time: 2 h

以上结果表明,以球形 PP 粒子为原料进行苯乙烯的固相接枝反应,可在较宽的反应条件内获得较高的接枝效率,而接枝率可通过改变单体用量来调节.在适当的条件下,接枝效率可达 60% 以上.当苯乙烯加入量达 PP 的 50% 以上、接枝率达 20% 左右时,产物仍为表面光滑的规则球形粒子,且不发生粒子相互粘连、结块现象.

2.3 接枝产物的结构与形态

PP、PS 及接枝产物(乙酸乙酯不溶部分)的红外光谱(FTIR)如图 2 所示.

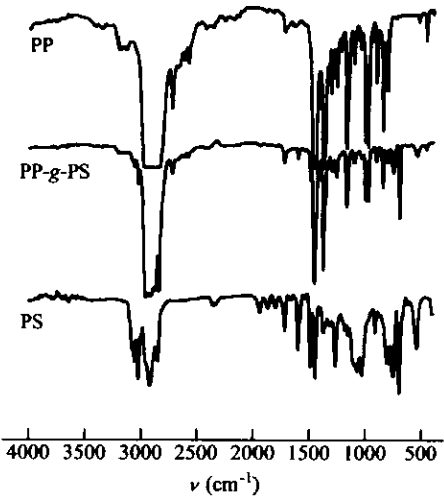


Fig. 2 FTIR of pure PP, PS and the graft polymerization product(ethyl acetate insoluble part)

与 PP 的红外谱相比,接枝产物 PP-*g*-PS 在 1600 cm⁻¹、1491 cm⁻¹、756 cm⁻¹ 及 699 cm⁻¹ 新增加了几个吸收峰,这些峰的位置与乙酸乙酯可溶物(纯 PS)红外谱的相应吸收峰一致,其中 699 cm⁻¹ 的 PS 特征峰在接枝产物中最为明显.这表明其中

部分 PP 链上确已接枝了 St, 生成了 PP-*g*-PS 接枝共聚物。

图 3 为 PP 及接枝产物(乙酸乙酯不溶部分)的 DSC 升温曲线。由图可见, 接枝产物与纯 PP 的 DSC 曲线有明显的差别, 主要表现为, 接枝产物的熔融起始温度明显低于纯 PP, 且熔融峰也较小。这进一步证明了接枝产物中存在部分 PP-*g*-PS 接枝共聚物。由于 PS 支链的存在影响了 PP 的结晶, 使部分 PP 的结晶度降低, 熔融温度也相应降低。

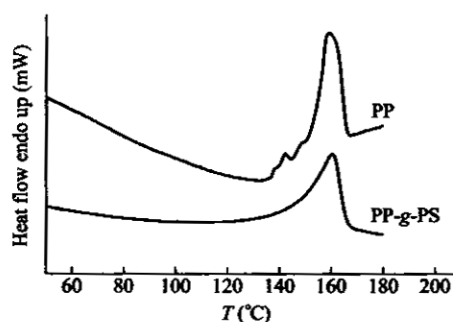


Fig. 3 DSC thermogram of pure PP and PP/PP-*g*-PS alloy

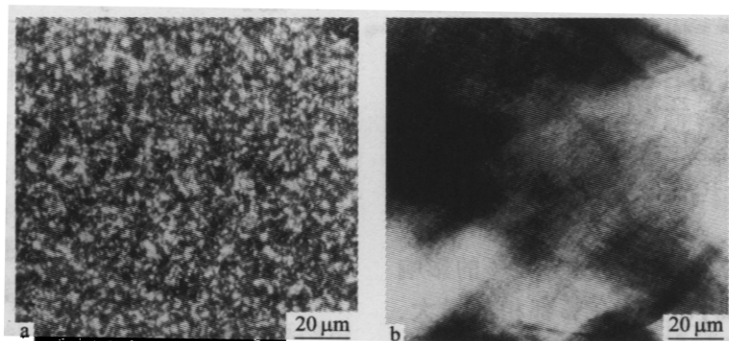


Fig. 4 Polarized light microscopy photographs of the crystalline morphology of pure PP(a) and PP/PP-*g*-PS alloy(b)

用光学显微镜在正交偏振光下观察接枝聚合物(乙酸乙酯不溶部分)的结晶形态(见图 4), 发现在纯 PP 中有尺寸较大的结晶相, 部分呈不完整的球晶形态。在接枝共聚物中, 由于 PS 支链的干扰作用, 使 PP 的晶区尺寸明显变小, 晶粒细化, 且没有球晶结构。图中较大的阴影区可能是可能是由样品厚度不均造成, 因为样品较厚处透光率较低。接枝产物的偏光显微照片表明, PS 相在

PP 基体中的分布是较为均匀的。这种均匀的两相形态结构说明, 在 PP 相与 PS 相间有着较强的界面作用力, 接枝产物中含量较高的 PP-*g*-PS 接枝共聚物起到了明显的相容剂作用。这种相间结合紧密的多组分材料预期将表现出较好的力学性能。有关接枝共聚物的物理和力学性能的研究工作正在进行中。

REFERENCES

- 1 Yazdani-Pedram M, Vega H, Quijada R. *Polymer*, 2001, 42: 4751 ~ 4758
- 2 Jia D M, Luo Y F, Li Y M, Lu H, Fu W W, Cheung W L. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78: 2482 ~ 2487
- 3 Seo Y, Kim J, Kim K U, Kim Y C. *Polymer* 2000, 41: 2639 ~ 2646
- 4 Rengarajan R, Vivic M, Lee S. *J Appl Polym Sci*, 1990, 39: 1783 ~ 1791
- 5 Rengarajan R, Vivic M, Lee S. *Polymer*, 1989, 30: 933 ~ 935
- 6 Lee S, Rengarajan R, Parameswaran V R. *J Appl Polym Sci* 1990, 41: 1891 ~ 1894
- 7 Rengarajan R, Parameswaran V R, Lee S, Vivic M. *Polymer* 1990, 31: 1703 ~ 1706
- 8 Al-Malaika S, Kong W. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79: 1401 ~ 1415
- 9 Liu C S, Wang Q. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78: 2191 ~ 2197
- 10 Flores-Gallardo S G, Sanchez-Valdes S, Ramos de Valle L. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79: 1497 ~ 1505
- 11 Shunkevich A A, Soldatov V S, Popova O P, Kober K, Tshmel A. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77: 3024 ~ 3026
- 12 Li Qiaojun(李乔钧), Li Chuncheng(李春成), Rui Zhengrong(芮峥嵘), Zhu Xuehai(朱学海), Pan Enli(潘恩黎). *Modern Plastics Processing and Application* (现代塑料加工应用), 1996, 8(1): 14 ~ 17
- 13 Lin Zhiyong(林志勇), Yan Wenli(颜文礼), Lin Wenlan(林文兰). *Synthetic Resin and Plastics* (合成树脂及塑料), 1997, 14(2): 27 ~ 29
- 14 Galli P, Haylock J C. *Makromol Chem, Macromol Symp*, 1992, 63: 19 ~ 54

- 15 Zhang Yuqing(张玉清), Fan Zhiqiang(范志强), **Feng Linxian**(**封麟先**). China Plastics Industry(塑料工业), 2001, 29(1): 5 ~ 7
- 16 Cheng Rongshi(程榕时). Gaofenzi Tongxun(高分子通讯), 1960, 4(3): 159 ~ 163
- 17 Kingsinger J B, Hughes R E. J Phys Chem, 1959, 63: 2002

SOLID PHASE GRAFT POLYMERIZATION OF STYRENE IN SPHERICAL POLYPROPYLENE GRANULES

ZHANG Yanzhong, FAN Zhiqiang, LIU Zhao, ZHANG Yuqing, **FENG Linxian**

(The Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Spherical polypropylene (PP) granules of high porosity were synthesized using a spherical high yield $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ supported catalyst. As much as 50 wt% of styrene (St)/benzoyl peroxide (BPO) mixture (based on PP weight) was adsorbed into the PP granules, and solid phase graft polymerization of St was conducted under different conditions. Effects of various reaction parameters, such as St/PP weight ratio, BPO/St ratio, reaction temperature, and reaction time on the amount of grafted PS in PP, graft efficiency, and the molecular weight of product were investigated. The structure and phase morphology of the produced PP/PP-*g*-PS alloy was characterized by infrared (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), GPC, viscometry and polarized microscope (PLM). The results showed that solid phase graft polymerization of St in PP granule produced PP/PP-*g*-PS/PS alloy with high amount of grafted PS (maximum 24.3 wt% of PS based on PP/PP-*g*-PS) and high graft efficiency (maximum 56.7%). The size of PP crystals was greatly reduced after grafting PS on PP. The final product is still in the form of regular spherical granules, which is beneficial to industrial process. Under the studied conditions, there was slight degradation of the PP chains in the graft reaction.

Key words Spherical PP granules, Styrene, Graft polymerization