

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.03.003

高流动性聚丙烯的制备及其热稳定性能研究

陶四平¹, 李东¹, 肖鹏², 宁凯军²

(1. 天津金发新材料有限公司, 天津 300308; 2. 塑料改性与加工国家工程实验室, 金发科技股份有限公司产品研发中心, 广州 510520)

摘要: 采用过氧化物作为聚丙烯(PP)的分子量调节剂, 高分子量受阻胺作为PP的热稳定剂, 制备了高流动性PP(HFRPP)。研究了过氧化物含量对HFRPP流动性能和冲击性能的影响, 并通过氧化诱导期试验、热氧老化试验及流变性能测试研究了高分子量受阻胺热稳定剂对HFRPP性能的影响。结果表明, 添加质量分数为0.04%的过氧化物, 经过一次和二次双螺杆挤出后, 能够实现PP优异的流动性能并保持其适当的缺口冲击强度。高分子量受阻胺能够有效稳定过氧化物催化降解PP体系后所残留的活性中心, 提高HFRPP热老化寿命且不影响其流动性能。

关键词: 聚丙烯; 过氧化物; 高分子量受阻胺; 高流动性; 热稳定

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)03-0014-04

Investigation on Preparation and Heat Stability of High Fluidity Polypropylene

Tao Siping¹, Li Dong¹, Xiao Peng², Ning Kaijun²

(1. Tianjin Kingfa Advanced Materials Co. Ltd., Tianjin 300308, China; 2. Research and Development Center, National Engineering Laboratory for Plastic Modification and Processing, Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510520, China)

Abstract: Peroxide and high molecular weight hindered amine were adopted as molecular weight regulator and heat stabilizer of polypropylene (PP) respectively, then high fluidity PP (HFRPP) was prepared. The effects of peroxide content on the fluid property and impact property of HFRPP were studied, moreover, the effects of high molecular weight hindered amine on the properties of HFRPP were investigated by oxidation induction time test, thermal-oxidative aging test and rheological property test. The results indicated that when the mass fraction of peroxide was 0.04%, the melt flow rate of HFRPP was excellent and the notch impact strength of HFRPP was retained appropriately after first and second processing via twin screw extrusion. High molecular weight hindered amine could stabilize residue active sites after catalytic degradation of peroxide to PP, so the thermal aging life of HFRPP was improved and the rheological property was unchanged.

Keywords: polypropylene; peroxide; high molecular weight hindered amine; high fluidity; heat stability

聚丙烯(PP)作为优异的通用塑料品种之一,具有耐热、耐化学溶剂、密度小、易加工等特性,以其优异性价比优势赢得家居日用品、电子电器、交通领域及建筑领域的广泛应用。但随着快速成型技术及一体化薄壁制品的设计被塑料工业界广泛使用后,常规的PP材料在使用过程中经常出现冷却时间过长或者收缩、变形等制品缺陷,不能满足工业界的使用要求。

通过调整PP分子链的大小及分布,以及各向同性的片层成核剂技术,赋予PP材料优异的流动性能和结晶性能,可有效解决PP注塑制品缺陷,缩短成型周期,从而制备出高流动性PP(HFRPP)材料^[1-5],该材料已被广泛应用于汽车仪表板骨架、洗衣机面板及家居工具等行业。

利用过氧化物热裂解产生的自由基夺取PP分子链上的氢原子,尤其是大分子链上应力集中的氢

原子,最终使PP分子链变短,从而使其相对分子质量降低,相对分子质量分布变窄,流动性得到大幅提高。这已成为工业界用来提高PP熔体流动速率(MFR)的方法之一^[5-10]。但是,这种过氧化物降解PP的化学方法并不能最终稳定分子链上的活性单元,从而使得PP材料在长期老化性能上,尤其是高温条件下表现出过快的性能衰减和粉化,导致材料失效,反而成为一种材料隐患。

为此,笔者选用液体状的2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷作为分子量调节剂,确定了HFRPP所需的分子量调节剂的用量,并针对该体系热稳定性差的缺陷,研究和表征了受阻胺的热稳定作用^[11]。

联系人: 陶四平, 工程师, 主要从事工程塑料改性技术研究

收稿日期: 2011-12-16

1 试验部分

1.1 主要原料

PP: T30S, MFR=3.0 g/10 min, 中国石化茂名分公司;

分子量调节剂: 2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷, 市售;

热稳定剂: 受阻胺 944, 汽巴精化有限公司;

吸酸剂、抗氧剂等其它助剂: 市售。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: HT40 型, 南京橡塑装备有限公司;

注塑机: HTB80 型, 宁波海天机械有限公司;

拉伸冲击试验机: HIT5.5P 型, 德国 Zwick 公司;

MFR 测试仪: XNR-400A 型, 长春市第二试验机厂;

差示扫描量热(DSC)仪: 200F3 MAIA 型, 德国耐驰公司;

换气精密老化试验机: IAT-216 型, 巨仪仪器东莞有限公司;

毛细管流变仪: RC.300P 型, 德国 Thermo Haake 公司。

1.3 试样制备

试样制备工艺如图 1 所示, 将 PP、分子量调节剂或其它助剂按一定的配比经双螺杆挤出机充分熔融混合并造粒, 双螺杆挤出机按表 1 依次设置进料口到机头的温度, 双螺杆挤出机的转速恒定为 120 r/min, 最后通过注塑机制备标准试样。根据实验设计的需要, 将切粒后的粒子再一次经过双螺杆挤出机挤出造粒, 如图 1 中虚线部分所示。

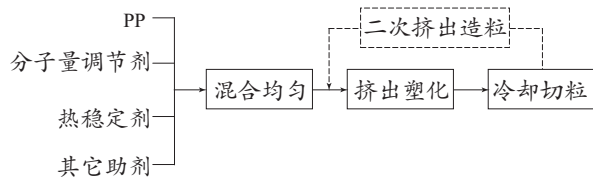


图 1 HFRPP 的制备工艺路线

表 1 双螺杆挤出机温度设置

I 区	II 区	III 区	IV 区	VI 区	VII 区	VIII 区
170	215	215	215	215	210	190

1.4 性能测试

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试, 测试条件为 230℃, 2.16 kg;

氧化诱导期按 ASTM D 3895-2007 测试, 所用试样质量为 5 mg, 在氮气气氛下, 将试样和参比物

等速升温, 当达到预定温度 210℃后, 将气氛转换为 O₂ (此时由于气流的切换, 在 DSC 曲线上会出现一小峰, 通常取峰顶值作为氧化诱导的起点), 并保持相同的流速, 在恒温下直到试样氧化反应结束, 取 DSC 曲线的基线延长线与放热曲线的切线交点作为氧化诱导的终点, 两点所对应时间的差值即为试样的氧化诱导期;

热稳定性能测试: 对试样进行热氧老化测试, 温度设置为 150℃, 分别在 48, 120, 216 h 等时间点观察试样表面情况;

流变性能测试: 毛细管流变仪的毛细管直径为 0.5 mm 且长径比为 40:1, 温度分别设置为 190, 210, 230℃, 剪切速率为 500~2000 s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 分子量调节剂对 HFRPP MFR 的影响

将分子量调节剂的质量分数设为 0, 0.02%, 0.04% 及 0.1% 4 个规格, 分别稀释到 200 mL 的加工油中, 再与 PP 混合均匀, 进行一次挤出和二次挤出制得 HFRPP, 然后对其进行 MFR 测试, 结果如图 2 所示。

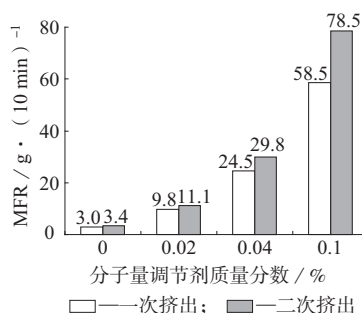


图 2 分子量调节剂用量及加工次数对 HFRPP MFR 的影响

由图 2 可以看出, 添加质量分数为 0.02% 的分子量调节剂, HFRPP 的 MFR 可以提高约 3 倍, 而且经过二次挤出后其 MFR 的变化情况与纯 PP 树脂经过两次挤出的情况类似。但当分子量调节剂的质量分数增加至 0.1% 时, 经一次挤出后的 MFR 可以达到 58.5 g/10 min, 表现出非常高的流动性, 同时经过二次挤出后的 MFR 继续提高, 达到 78.5 g/10 min。这说明过氧化物的加入可以有效提高 PP 树脂的流动性, 但同时添加较多的过氧化物, 容易导致 PP 分子链上存在较多的活性中心, 在二次热或剪切力的作用下, 这些活性中心会进一步产生自由基, 从而使 PP 分子链进一步降解。

2.2 分子量调节剂对 HFRPP 冲击性能的影响

分子量调节剂用量对 HFRPP 缺口冲击强度的

影响如图3所示。

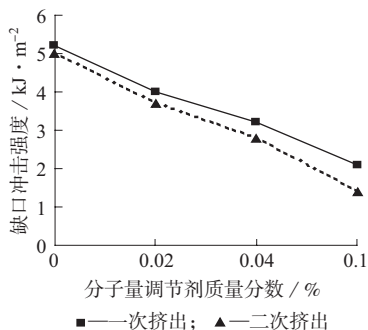


图3 分子量调节剂用量及加工次数对 HFRPP 缺口冲击强度的影响

由图3可以看出,分子量调节剂的加入降低了HFRPP的缺口冲击强度,而且经过二次挤出后,HFRPP的缺口冲击强度进一步降低。这也进一步证实,将过氧化物加入到PP中,能够产生分子链的降解,同时存在一些不稳定的活性中心使HFRPP的力学性能不稳定。

2.3 稳定剂对HFRPP热稳定性能的影响

高分子量受阻胺作为PP的光稳定剂^[11-14],能够有效捕捉活性自由基和氢过氧化物,因而可用于笔者所研究的HFRPP中。由上述分析可知,当分子量调节剂质量分数为0.04%时,HFRPP表现出相对较高的冲击性能及非常好的流动性,应用领域更宽。为此,笔者选定该配方下的HFRPP(编号为PP1)和在PP1中添加质量分数为0.09%的高分子量受阻胺后所得到的HFRPP(编号为PP2)两个体系作为研究对象。

图4为受阻胺稳定剂对两体系氧化诱导期的影响。

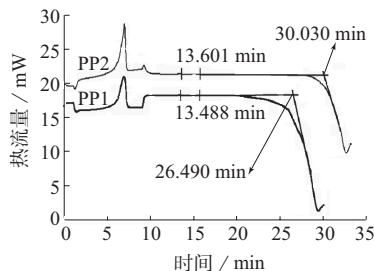


图4 稳定剂对HFRPP体系氧化诱导期的影响

由图4可以看出,PP1的氧化诱导期为13.0 min,而在此基础上加入受阻胺稳定剂后,其氧化诱导期可以延长至16.4 min。氧化诱导期可以衡量材料的热氧化稳定性能,氧化诱导期数值越大则材料热氧化稳定性能越好。经过受阻胺的稳定后,PP2体系的氧化诱导期明显延长,材料的抗氧化老化性能明显提高,这可能是因为将受阻胺加入到

HFRPP中,能有效终止过氧化物催化裂解PP后在分子链上残留的活性单元,减弱了热氧条件下的分子链裂解破坏。

两体系的热氧老化试验也进一步说明了该现象,如图5所示(图中试样上的编号1表示为PP1、编号2表示为PP2)。

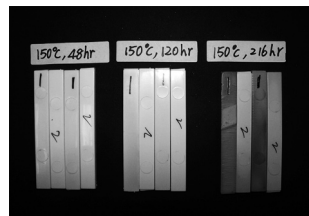


图5 稳定剂对HFRPP体系的热稳定性能的影响(150℃,0.8 mm)

由图5可以看出,在热氧老化48 h时,两体系没有表现出明显差别,但经过120 h后,PP1出现发黄现象,而PP2没有变黄。这说明过氧化物催化降解PP分子链后,分子链上存在的活性中心在高温下发生了进一步的降解,其分子链断链后生成醛基、羧基等发色基团。当热氧老化进行到216 h后,PP1已经出现表面粉化现象,材料完全失效,但此时PP2仅轻微变黄,材料寿命得到大幅度改善。

为了进一步验证受阻胺944的加入对于HFRPP体系流动性能的影响,将PP1和PP2分别在190,210,230℃下进行毛细管流变试验,结果如图6所示。

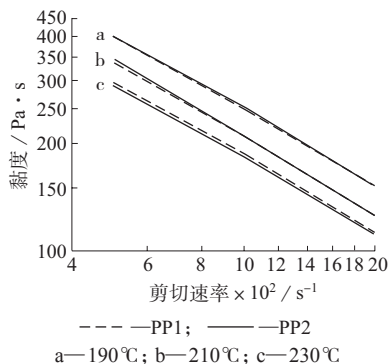


图6 稳定剂对HFRPP体系流变性能的影响

由图6可以看出,944的加入并没有对体系的流动性产生影响,PP1和PP2的流变曲线非常近似。可以推测,受阻胺的加入,并没有改变过氧化自由基的降解过程,反而在后期能够捕捉分子链上的氢过氧化物,从而达到适度的热稳定作用。

3 结论

(1)在PP树脂中引入双二戊类过氧化物作为分子量调节剂,能够有效提高PP的流动性。同时,经过过氧化物降解后的PP仍然存在活性中心,经过

二次挤出后,其 MFR 的提高仍然很明显。

(2) HFRPP 表现出比较低的冲击性能,而且经过二次挤出加工后,其缺口冲击强度继续下降。当分子量调节剂的质量分数为 0.04% 时,PP 能够保持适当的冲击性能及优异的流动性能。

(3) 大分子量受阻胺作为传统的光稳定剂,能够在过氧化物改性的 HFRPP 中表现出优异的热稳定作用,且不影响 HFRPP 的流变性能。对比显示,氧化诱导期得到大幅延长,热氧老化试验也显示出很好的抗老化效果。

参考文献

- [1] 韩明哲,张海峰,杜振义,等.高流动性抗冲共聚聚丙烯树脂的开发[J].合成树脂及塑料,2007,24(6):10-13.
- [2] 胡立聪,桑燕,钟明强.多远复合高流动性聚丙烯的制备与性能[J].塑料科技,2009,37(5):49-52.
- [3] 胡庆云,笱文忠,梅利. α 成核剂和 β 成核剂对高流动性聚丙烯结晶行为的影响[J].塑料科技,2010,38(9):73-76.
- [4] 陈明华.成核剂对高流动性聚丙烯性能的影响[J].现代塑料加工应用,2011,23(3):11-13.
- [5] Hamed A, Ismael G. Reactive extrusion of polypropylene: production of controlled-rheology polypropylene (CRPP) by peroxide-promoted degradation[J]. Polymer Testing, 2004, 23(2): 137-143.
- [6] 薛江.过氧化物降解对聚丙烯结晶性能的影响[J].合成树脂及塑料,2006,23(1):26-28.
- [7] Manfred R M, Arnold E B, Hartmut B N. Radical reactions on polypropylene in the solid state [J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(7): 1195-1282.
- [8] Khoylou F, Katbab A A. Radiation degradation of polypropylene [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1993, 42(1-3): 219-222.
- [9] Piet D I, Claudia W, Ger van V, et al. Using molecular weight distributions to determine the kinetics of peroxide-induced degradation of polypropylene [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(12): 3659-3669.
- [10] Duann Y F, Chen Y C, Shen J T, et al. Thermal induced graft polymerization using peroxide onto polypropylene fiber [J]. Polymer, 2004, 45(20): 6839-6843.
- [11] 钱欣,郑荣华,蔡鹏.聚丙烯的热氧老化及其影响因素[J].浙江工业大学学报,2002,30(5):475-480.
- [12] 段康敏,刘娟,赵耀明.聚丙烯纤维抗老化性能的研究[J].合成纤维,2008(1):18-20.
- [13] 潘江庆,马振民.某些高分子受阻胺对聚丙烯稳定化作用的研究[J].感光科学与光化学,1988(1):52-55.
- [14] 戚志浩.受阻胺光稳定剂对 PP 织物抗热氧老化性能的影响[J].工程塑料应用,2007,35(7):58-59.



上海金玺实验室有限公司是一家独立的综合性第三方检测机构,成立于2010年,位于长三角经济圈中心的上海市青浦区,下设非金属材料及汽车零部件、环境化学和纺织品三个检测室。金玺实验室是国内首家提供高速拉伸数据的第三方检测机构(该数据主要用于CAE模拟工程塑料在汽车、高速铁路上的碰撞)。我们凭借完善的管理体系、先进的检测设备、经验丰富的技术团队为客户提供可靠、准确的检测分析数据和专业的技术咨询服务。



汽车非金属材料检测

常规力学 热学 电学
紫外光老化 氙弧灯老化
高低温湿热交变



纺织品检测

GB18401 全部项目
外观质量 起毛起球
拉伸性能 燃烧性能



化学环境物质检测

RoHS检测 四项排放
卤素检测 无机元素分析
多环芳烃检测 邻苯二甲酸检测



2011091043B



检测
CNAS L5314