

长链支化聚丙烯的制备及其熔体流变性能的研究

宋玉国

(华南理工大学机械与汽车工程学院, 广州 510641)

摘要 在过氧化物引发剂和季戊四醇三丙烯酸酯存在下, 利用反应挤出法制备了长链支化聚丙烯(LCB-PP)。采用熔体流动速率(MFR)仪、旋转流变仪和熔体强度测试仪对纯聚丙烯(PP)及其改性PP进行测试与表征。讨论了不同的过氧化物引发剂对改性PP流变性能的影响。结果表明, 采用过氧化苯甲酰时, 改性PP具有较高的熔体强度、较低的MFR, 并且在低频处储能模量增大。同时发现, 随温度的升高, 改性PP的熔体强度逐渐降低, 但升高到一定温度后, 熔体强度的变化不明显。

关键词 反应挤出 长链支化聚丙烯 流变性能 熔体强度

聚丙烯(PP)自商业化以来因其具有低密度、高熔点、低价格以及力学性能优越、化学稳定性好等特点使其发展成为目前世界上应用最为广泛、产量增长最快的树脂之一。但普通PP的链结构为线形, 其分子量分布相对较窄, 导致其软化点与熔点较接近, 熔程较短, 从而使其在热成型过程中表现出熔体粘度急剧下降, 熔融态下拉伸时不能出现应变硬化现象, 导致出现聚合物的抗熔垂性能差、热成型制品壁厚不均、挤出发泡时泡孔塌陷等问题。这一缺点极大地限制了PP在热成型加工、发泡等方面的应用。若向PP分子链中引入少量的长支链结构(LCB), 则可以显著改善其熔体性能, 从而克服PP在成型过程中出现的抗熔垂性能差、热成型制品壁厚不均、挤出发泡时泡孔塌陷等一系列问题。因此近10年来, 长链支化聚丙烯(LCB-PP)的制备及其结构和性能的研究成为PP研究的重要方向^[1-3]。

反应挤出法制备LCB-PP具有操作简单、适合工业化生产等特点, 因此, 反应挤出法制备LCB-PP被很多科研工作者所重视^[2,4], 但LCB-PP的支化程度及其性能受反应物种类、含量和反应条件的影响。聚合物的流变性能对LCB结构非常敏感, 因此流变学方法是研究和表征LCB聚合物结构的有效手段。同时, 聚合物结构的改变会显著影响其热力学性能如结晶温度和熔融温度等。笔者采用反应挤出法制备LCB-PP, 研究了对于同一种单体采用不同的引发剂对PP接枝后熔体流变性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: (T30s), 粉料, 茂名石化公司;
季戊四醇三丙烯酸酯(PETA): 天津天骄化工有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP, 99%)、过氧化苯甲酰(BPO, 75%)、过氧化二碳酸酯(BCHPC, 90%)、过氧化枯基(CHP, 80%~85%): 兰州助剂厂。

1.2 主要设备及仪器

高速混合器: SHR10A型, 张家港市贝斯特机械有限公司;
双螺杆挤出机: TE35型, 南京科亚实业公司;
平板硫化机: R-3200型, 武汉启恩科技发展有限公司;
旋转流变仪: Bohlin Gemini200型, 英国Bohlin公司;
熔体流动速率(MFR)仪: 7027型, 意大利西斯特公司;
毛细管高压流变仪: G ottfert Rheograph 25型, 德国高福特公司;
拉伸流变仪: G ottfert Rheotens 71.97型, 德国高福特公司。

1.3 试样制备

将多功能单体和过氧化物引发剂按照一定的含量加入到50 mL丙酮中配成混合溶液。将PP粉料、抗氧剂1010在高速混合器中混合, 混合均匀后将混合物用双螺杆挤出机挤出造粒。双螺杆挤出机的加热温度为170~210℃, 螺杆转速为60 r/min, 喂料量为5 kg/h。具体的改性方案见表1。

表1 改性PP的过氧化物引发剂和多功能单体的组成和含量

试样	多功能单体 (1.2 mmol/kg)	过氧化物引发剂 (0.12 mmol/kg)
PP1	PETA	DCP
PP2	PETA	BCHPC
PP3	PETA	CHP
PP4	PETA	BPO

1.4 性能测试与表征

MFR 测试:按 GB/T 3682-2000 测试。

动态流变测试:将 PP 粉料用平板硫化机压制成厚度为 2 mm、直径为 25 mm 的圆片,测试过程中上、下两块平行板的间距固定在 1.75 mm。动态频率扫描条件为:190℃、1% 应变、频率范围 0.01 ~ 100 Hz。

熔体强度测试:将拉伸流变仪接到毛细管高压流变仪下面。材料在高压流变仪中熔融,熔体在柱塞的压力下以恒定的速率通过口模后落入两组反向旋转的夹棍中,夹棍以恒定的加速度转动拉伸熔体,拉伸力不断增大,直至熔体断裂,熔体拉伸过程中所受的力通过拉伸流变仪记录,并利用拉伸流变仪所带的软件计算出对应的拉伸粘度。装置示意图如图 1 所示。实验测试条件:温度 200℃,熔融时间 10 min,毛细管长径比为 30:1 (直径为 1 mm),辊轮初始速度 12 mm/s,加速度 12 mm/s²,辊轮间隙 0.2 mm。



图 1 拉伸流变仪示意图

2 结果与讨论

2.1 熔体流动性能

研究发现^[5],不同的分子结构具有不同的 MFR。R. P. Lagendijk 等^[6]发现,改性 PP 熔体的 MFR 随着熔体强度的提高而降低。图 2 为纯 PP 和改性 PP 的 MFR。由图 2 可以发现,PP1 比 PP 具有较高的 MFR,这是因为当采用 DCP 引发剂时以降解反应为主,使 PP1 分子量降低, MFR 增大。同时发现 PP2 ~ PP4 的 MFR 较纯 PP 有明显的降低,这是

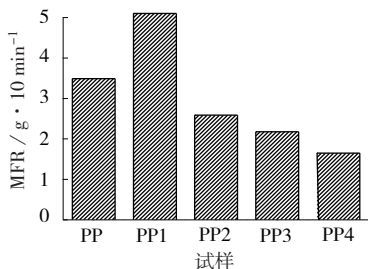


图 2 纯 PP 和改性 PP 的 MFR

因为加入多功能单体和过氧化物引发剂后发生了长链支化反应。MFR 随引发剂的改变而变化,当采用 BPO 引发剂时熔体的 MFR 最小,说明 BPO 的引发效率最高。

2.2 动态流变性能

图 3 示出纯 PP 和改性 PP 的储能模量随扫描频率变化的关系曲线。由图 3 可以看出,纯 PP 具有典型的末端效应,这是因为它具有线性链结构,同时可以发现加入多功能单体 PETA 和过氧化物引发剂后,PP2、PP3 和 PP4 在低频处的储能模量明显高于纯 PP,表现出更好的弹性行为,在高频处曲线的斜率较纯 PP 明显降低,而 PP1 表现出较纯 PP 更严重的线性链结构,这是因为加入多功能单体和过氧化物引发剂后在 PP 骨架上接枝上了 LCB,从而使其在低频处具有高的动态模量和较长的松弛时间^[7],当采用 DCP 引发剂时,以降解反应为主,从而使线性链结构表现更为突出。所以,PP 长支链接枝程度和弹性行为受引发剂的结构和性能的影响。由图 3 可以看出,在 PETA 存在的情况下,不同引发剂对 PP 长链支化的效率为: BPO > CHP > BCHPC > DCP。

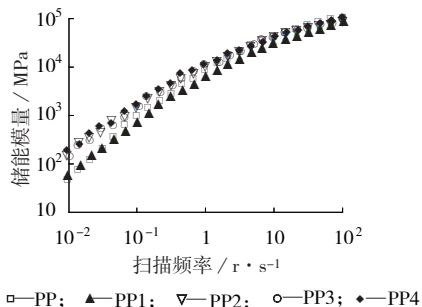


图 3 纯 PP 和改性 PP 的储能模量随扫描频率变化的关系曲线

研究发现,相位角-复数模量曲线可以反映聚合物长链支化的程度。S. G. Hatzikiriakos^[8]发现随着 PE 长链支化程度的增加,相位角-复数模量曲线上表现为较低的相位角。D. Auhl 等^[9]也发现随着 PP 长链支化程度的增加,在相同的复数模量下具有较低的相位角。图 4 为纯 PP 和改性 PP 的相

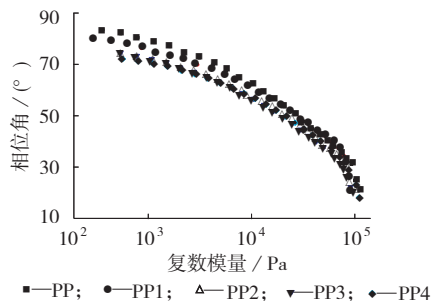


图 4 纯 PP 和改性 PP 的相位角随复数模量的变化曲线

位角随复数模量的变化曲线。由图 4 可知,加入多功能单体和过氧化物引发剂后,PP1 ~PP4 较纯 PP 具有较低的相位角,这是因为发生了长链支化的现象。同时发现,当采用 BPO 引发剂时长链支化的程度最高。

根据线性粘弹性理论^[10],在频率 $\omega \rightarrow 0$ 条件下(末端区),均相聚合物体系的动态储能模量 G' 和动态损耗模量 G'' 与频率 ω 的关系为:

$$G'(\omega) |_{\omega \rightarrow 0} = \omega^2 \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \tau^2 d\ln \tau = J_e^0 \eta_0^2 \omega^2 \quad (1)$$

$$G''(\omega) |_{\omega \rightarrow 0} = \omega \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \tau d\ln \tau = \eta_0 \omega \quad (2)$$

式中: $H(\tau)$ —— 松弛时间谱;

τ —— 松弛时间;

J_e^0 —— 稳态柔量;

η_0 —— 零剪切粘度。

由以上两式可得末端区的 3 个重要动态流变关系:

$$\lg G'' \propto \lg \omega \quad (3)$$

$$\lg G' \propto 2 \lg \omega \quad (4)$$

$$\lg G' \propto 2 \lg G'' \quad (5)$$

对于单分散的均相聚合物,在末端区的 $\lg G' - \lg \omega$ 和 $\lg G' - \lg G''$ 呈直线关系,其斜率为 2。而多分散性的聚合物末端区的 $\lg G' - \lg \omega$ 和 $\lg G' - \lg G''$ 虽呈近似直线关系,但其斜率小于 2,并随分子量分布的变宽而逐渐变小。图 5 为在不同过氧化物引发剂作用下,改性 PP 的 $\lg G' - \lg G''$ 曲线,对曲线的末端区域进行线性回归,得到末端区域斜率(见图 5)。当采用 DCP 引发剂时,以降解除为主,使分子量分布变大,从而使改性 PP 末端区域斜率降低较大^[11]。

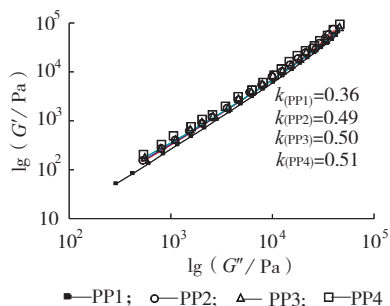


图 5 改性 PP 的 $\lg G' - \lg G''$ 曲线

通过动态流变测试发现,采用多功能单体 PETA 和过氧化物引发剂改性 PP 时,改性的 PP 发生了长链支化现象,表现为低频处具有较高的储能模量和相同的复数模量下具有较低的相位角。同时发

现不同的过氧化物引发剂使改性 PP 表现出不同的粘弹性行为和末端效应。由图 3 ~图 5 可知,在多功能单体 PETA 存在下,BPO 较其它几种引发剂具有更高的引发效率。

2.3 熔体强度

熔融拉伸时,聚合物熔体在断裂之前承受的最大应力即为熔体强度。一般来说分子量提高,剪切粘度则提高,熔体强度也相应提高;分子量分布加宽,熔体强度也会提高。而分子中有 LCB 存在时,熔体强度增加的程度要远远大于剪切粘度的增加;短支链的存在对熔体强度的影响不大^[12]。

图 6、图 7 分别为纯 PP 和改性 PP 熔体强度随拉伸比的变化曲线及其对应的拉伸粘度随拉伸率的变化曲线,其中拉伸比为辊轮的瞬时速度同初始速度的比值。由图 6、图 7 可知,采用 DCP 引发剂时,改性 PP 的拉伸粘度较纯 PP 变化较小,而拉伸粘度比纯 PP 有明显的降低,这是由于采用 DCP 引发剂时以降解除为主,降解反应使分子链变短,分子之间的作用力降低,从而导致拉伸粘度下降。同时由图 6 发现,PP2 ~PP4 具有较高的熔体强度,但可拉伸性较纯 PP 有明显的降低,由相对应动态流变数据可知,PP2 ~PP4 在低频处具有较高的储能模量。这是因为在 PETA 存在情况下,采用 BPO、CHP 和 BHCP 3 种引发剂时,发生了长链支化现象,长支链的存在增加了分子间的缠结,提高了熔体的弹性行为,从而使熔体强度增加,在低频处表现为较高的储能模量,而熔体的可拉伸性能降低^[13]。

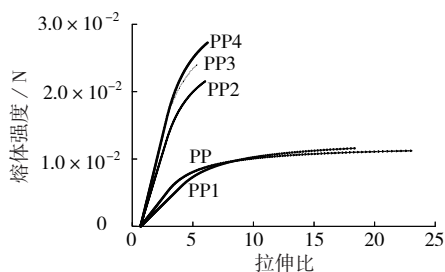


图 6 纯 PP 和改性 PP 的熔体强度随拉伸比的变化曲线

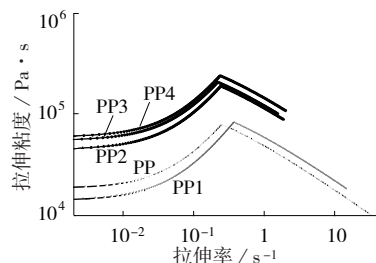


图 7 纯 PP 和改性 PP 的拉伸粘度随拉伸率的变化曲线

由图 6 发现,随着拉伸比的增加,熔体强度线性

增加,称为线性区;当拉伸比增加到一定数值后,熔体强度的增加不再随拉伸比的增加而线性增加,称为非线性区。这是因为聚合物熔体具有粘弹性行为。在聚合物熔体拉伸的过程中可以分为两个区域:粘弹性区和粘性区,其所对应的熔体强度曲线分别为线性区和非线性区。在线性区拉伸粘度随着拉伸率的增大而增大,在非线性区拉伸粘度随着拉伸率的增大而减小(见图7)。在非线性区拉伸粘度随着拉伸率的增大而减小符合粘性 Power - Law 模型。同时聚合物熔体的拉伸粘度还受熔体在挤出口模中的流变历史的影响,表现为:拉伸粘度随着挤出速率的增大而减小,并且线性区和非线性区转折点处的拉伸率随着拉伸粘度的增大而增大^[14]。

在不同的温度下聚合物表现出不同的粘弹性行为,所以温度在聚合物成型加工过程中具有重要作用。图8示出不同温度下PP4的熔体强度随拉伸比的变化曲线。由图8可知,PP4的熔体强度随着温度的升高而降低,当升高到一定温度后,熔体强度变化就不明显了。这是因为长支链聚合物易产生分子间的缠结,当温度升高时使分子解缠,另外在一定的温度范围内,高分子间的自由体积随温度的升高而增加,分子之间的距离加大,减小了分子之间的作用力,所以聚合物熔体强度下降。但当温度升高到一定程度时,分子解缠和自由体积对温度不再敏感,此时熔体强度变化不明显,如图8所示,在200、210℃下,熔体强度接近重合。同时随着温度的升高,分子间作用力降低,使聚合物熔体在较低的拉伸比下就断裂。

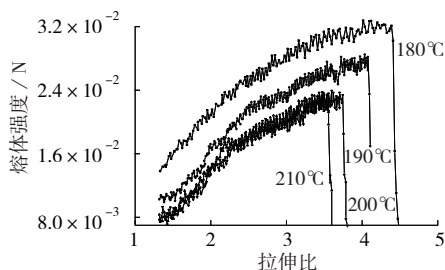


图8 不同温度下PP4的熔体强度随拉伸比的变化曲线

3 结论

在PETA存在的情况下,不同引发剂对PP长链支化的效率为: BPO > CHP > BHCP > DCP, 其中当采

用DCP引发剂时反应以降解反应为主, PP2 ~ PP4具有较高的熔体强度, 熔体强度的提高将会有利于提高PP的发泡性能, 这对以后的研究具有重要作用。

参考文献

- [1] 王红英, 胡徐腾, 李振宇, 等. 高熔体强度聚丙烯的制备与表征[J]. 化学进展, 2007(6): 932 - 957.
- [2] Tian J H, Yu W, Zhou C X. The preparation and rheology characterization of long chain branching polypropylene [J]. Polymer, 2006, 47: 7962 - 7969.
- [3] Wang X C, Tzoganakis C, Rempel G L. Chemical modification of polypropylene with peroxide/pentaerythritol triacrylate by reactive extrusion[J]. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 1395 - 1404.
- [4] Yoshii F, Makuuchi K, Kikukawa S. High-melt-strength polypropylene with electron beam irradiation in the presence of polyfunctional monomers[J]. J Appl Polym Sci, 1996, 60: 617 - 623.
- [5] Ghijsels A, Massardier C H C, Bradley R M. Brittle melt rupture phenomena in polymer processing[J]. Int Polym Process, 1997, 12(2): 147 - 154.
- [6] Lagendijk R P, Hogt A H, Buijtenhuijs A, et al. Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties[J]. Polymer, 2001, 42: 10035 - 10043.
- [7] Tsenoglou C J, Gotsis A D. Rheological characterization of long chain branching in a melt of evolving molecular architecture[J]. Macromolecules, 2001, 34: 4685 - 4687.
- [8] Hatzikiriakos S G. Long chain branching and polydispersity effects on the rheological properties of polyethylenes[J]. Polym Eng Sci, 2000, 40: 2279 - 2287.
- [9] Auhl D, Stange J, Munstedt H. Long-chain branched polypropylenes by electron beam irradiation and their rheological properties[J]. Macromolecules, 2004, 37: 9465 - 9472.
- [10] Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymer[M]. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1980: 56.
- [11] Masuda T, Kitagawa K, Lnoe T, et al. Rheological properties of anionic polystyrenes II: dynamic viscoelasticity of blends of narrow-distribution polystyrenes [J]. Macromolecules, 1970, 3: 116 - 125.
- [12] DeMaio V V, Dong D. Effect of chain structure on melt strength of polypropylene and polyethylene [J]. SPE Antec Proceedings, 1997, 43: 1512 - 1516.
- [13] Sridhar T, Gupta R K. Material properties of viscoelastic liquids in uniaxial extension[J]. J Rheol, 1991(3): 363 - 377.
- [14] Wagner M H, Collignon B, Verbeke J. The rheology of the rheotens test[J]. J Rheol, 1998(4): 917 - 928.

PREPARATION AND MELT RHEOLOGICAL PROPERTIES OF LONG CHAIN BRANCHED POLYPROPYLENE BY REACTIVE EXTRUSION

Song Yuguo

(College of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

ABSTRACT Long chain branched polypropylene was achieved by reactive extrusion in the presence of pentaerythritol triacrylate (PETA) and peroxide. Different testing techniques, such as MFR, rotational rheometer and melt strength, were used to characterized the initial PP and modified PP, respectively. Moreover, the influence of the types of peroxide on the rheological properties of modified PP was evaluated. The results showed that the modified PP used peroxide BPO had higher melt strength, lower MFR and higher storage modulus at the low frequency. At the same time, the melt strength of modified PP decreased with the increase of temperature.

KEYWORDS reactive extrusion, long chain branched polypropylene, rheological property, melt strength

2500 t 级 PTFE 分散浓缩液项目通过验收

2009 年 8 月 13 日,中昊晨光化工研究院 2500 t/a 新型聚四氟乙烯分散浓缩液项目通过中国化工集团组织的专家组验收。中昊晨光院自主完成的 2500 t/a 新型聚四氟乙烯分散浓缩液项目,开发出全氟辛酸浓缩液、低分子量分散乳液、大粒径、可反复浸渍等新型聚四氟乙烯分散浓缩液系列产品的生产技术,项目成果技术已申请国际专利 1 项。

随着国内含氟材料应用技术的进步,以及在传统领域的不断拓展,该项目开发的系列产品展现出良好的市场前景,特别是在不黏锅、燃气灶、抽油烟机、食品器具等民用消费品领域,用聚四氟乙烯分散浓缩液进行涂层表面处理增长迅速。该项目自今年 1 月建成以来,至 5 月份已实现销售收入 3884 万元,创汇 149 万美元,净利润 783 万元。(工塑网)

Speck 推出新型聚碳酸酯高透明塑料

美国宾夕法尼亚州 NAZARETH 消息,Speck 塑料公司成功地为客户提供透明塑料部件。出于断裂风险或其他安全考虑,在玻璃不能够被应用的某些场合下,该公司可以采用透明聚碳酸酯(PC)作为替代品。PC 以其商品名 Lexan、Makrolon 而闻名,能够应用于很多领域,但在每一个应用领域中均是利用 PC 的高耐冲击性、耐高温性以及光学特性等主要特性。Speck 塑料公司通过在其质量保证中,采取额外生产步骤为客户生产高质量 PC 部件,同时还使用丙烯酸和聚对苯二甲酸乙二醇酯-4,4-环己二甲醇酯(PETG)。Speck 塑料公司生产的透明塑料部件被用于很多领域,从直升机场挡风玻璃到咖啡自动贩卖机储料室再到机械罩。随着 PC 生产规模的日益扩大,PC 同聚甲基丙烯酸甲酯之间的价格差异在日益缩小。(阿里巴巴网)

赢创公司尼龙 12 粉末助力环境保护

最近,山东一家环保设备制造商将赢创德固赛公司的高性能聚合物产品 VESTOSINT 尼龙 12 粉末涂料成功地应用于环保设备污泥脱水机压辊生产,广泛应用于城市污水、造纸废水等各类工业废水的处理过程。这种新工艺大大提高了污水处理效率,延长了设备使用寿命,降低了污水处理成本。尼龙 12 粉末涂料 VESTOSINT 是赢创德固赛公司利用特殊的生产工艺,将尼龙 12 树脂制成平均粒径只有 5~100 μm 的粉末涂料。它具有尼龙 12 树脂的所有特性,如优异的抗冲击性能、优良的耐化学药品性和低温稳定性能。采用流化床浸涂工艺,VESTOSINT 粉末涂料能够涂敷在多种金属包括不锈钢等材料表面,广泛应用于家用电器、五金设备、汽车零部件产品,在高温高湿、海水及污水环境下对金属表面

有非常好的保护作用。

(中聚网)

远康环保型工程塑料在金融危机中赢得市场

专业生产工程改性塑料及塑料色母为主的珠海市远康企业有限公司在多年的发展中,已与 400 多家单位建立了良好的供应合作关系,客户中不乏伟创力这样的有世界排名的大企业。成熟的技术,稳定的质量,有竞争力的价格以及优质的服务是远康得到客户认可的不二法则。远康还拥有自己的研发生产基地,对远康来说创新就是企业发展的源动力,而质量就是企业的生命,永远保证过硬的质量,走在行业的前端是远康人不懈的追求。

在令众多企业“谈虎色变”的经济危机之下,远康在 2009 年国际橡塑展却收获了不俗的成绩。在这次展会上,远康新增了很多客户。除了想入驻远康塑料城的原料商外,还有一类是在大陆投资的国外大企业,包括 IT 业和家电业的企业,这其中也有数一数二的代工企业,他们不约而同的对远康的产品产生了浓厚的兴趣,这也得益于金融海啸,资金压力使得他们放弃原来 500 强公司的产品,拜耳、杜邦之类转而寻找质量相当,价格更低的产品。远康的产品就完全符合他们的要求,质量稳定。这完全得益于远康拥有国内唯一的一条全自动改性料生产线,配备了国内领先的无尘室,完全能够生产环保级的工程塑料产品。除此外,远康还拥有自主检测设备,能够保证产品的质量。更特别的是依托远康塑料城众多产品种类的资源,客商能够实现一站式采购。(中色网)

我国首次采用下游一体化模式开发高端树脂

近日,中国石油石油化工研究院与金发科技股份有限公司将联手共建联合研发实验室。据介绍,这种上下游一体化共建实验室的模式在中国石油炼化科研领域是尚属首次,合作双方将重点开发市场潜力大、技术含量高的树脂专用料。

该实验室将针对国家重大配套项目,加强汽车专用料及特殊性能合成树脂的开发,力争替代国外进口产品。而采用新的合作模式,将有助于石化院与金发公司科技信息交流、产品开发合作科技项目。(高材网)

巴斯夫将扩建与中石油的合资公司

全球最大化工集团德国巴斯夫集团透露,他们将投资 14 亿美元扩建与中石油的合资公司。据悉,扩建项目的设计工作已全面展开,整个扩建项目将于 2011 年开始投入运营。新扩建项目将采用先进技术为中国市场生产下游特种化学品,这些化学品将主要服务于建筑、电子、制药、汽车及化学品制造业等多个行业领域。(色母粒网)