

反应挤出法制备高熔体强度聚丙烯的研究

杨淑静 宋国君 谷 正 杨 超

崔永敏

(青岛大学高分子材料研究所, 青岛 266071) (青岛农业大学海都学院, 莱阳 265200)

摘要 采用不饱和硅烷为接枝单体, 不饱和烯烃为交联助剂, 在双螺杆挤出机上一步法实现了均聚型聚丙烯 (PP) 的接枝交联, 制得了高熔体强度 PP。结果表明, 接枝单体、交联助剂、引发剂均显著地影响 PP 的熔体流动性能。在硅烷和交联助剂共存的条件下, PP 的熔体流动性能随引发剂过氧化苯甲酰 (BPO) 用量的增加而下降。交联助剂起到稳定大分子自由基的作用, 增加了硅烷的接枝效率和接枝速率; 并指出硅烷接枝交联法是目前制备高熔体强度 PP 方法中最有希望实现工业化生产的技术。

关键词 高熔体强度聚丙烯 硅烷 接枝交联 熔体流动速率 反应机理

聚丙烯 (PP) 发泡材料是一种新型的发泡材料, 与传统的聚氨酯 (PUR)、聚苯乙烯 (PS) 发泡材料相比, PP 发泡材料具有使用温度高、高温尺寸稳定性好、力学性能优良、微波适应性优异、环境效应良好和易于回收等一系列优点, 被广泛应用于包装材料、汽车内饰和保温隔热材料等各个领域^[1-2]。但是 PP 发泡具有很大的技术难度, 比如, 由于 PP 的结晶性特性, 熔融时放出较多的热量, 其熔体粘度和熔体强度很低, 发泡剂分解出来的气体难以保持在 PP 熔体中, 导致气体逸散, 气泡容易破坏, 难以得到独立气泡率高的发泡体, 因此很难获得泡孔均匀细密、发泡倍率高的片材制品^[3-5]。

通过改性来提高 PP 的熔体粘度是研究 PP 发泡材料的主要环节。熔体粘度提高, 可使 PP 在发泡时具有足够的强度以便能够裹住产生的气泡, 阻止气泡的合并与过分长大; 通过改性还可使其分子结构发生变化而减慢 PP 结晶放热引起的熔体粘度降低的速度, 拓宽发泡的适宜温度范围。人们曾试图采用直接合成长支链 PP、对 PP 进行化学改性 (如引发直接交联、接枝改性等) 或共混改性^[6-9], 但都存在一定的问題, 或者成本太高, 或者不能解决 PP 降解问題而使性能下降。

硅烷接枝交联法是制备高熔体强度 PP 的一种重要方法。它采用不饱和硅烷为接枝单体, 在自由基引发剂存在下, 先将不饱和硅烷接枝到 PP 链上。然后在体系中存在催化剂的条件下水煮处理, 使接枝 PP 的烷氧基水解产生羟基, 然后与硅醇脱水形成 Si—O—Si 键, 使 PP 交联, 因此硅烷接枝交联的 PP 在力学性能、电性能等诸方面均超过了单纯使用过氧化物交联的 PP。使用硅烷接枝并适度交联改性, 可以获得具有良好的发泡性能的高熔体强度

PP^[10]。但在这些研究中, 硅烷接枝交联 PP 只有在严格的工艺条件和精确的支化配方下才能获得。并且硅烷的接枝交联都是采用二步法完成的, 即先接枝、后水煮实现交联, 增加了工艺的复杂性, 从而增加了生产成本。

笔者采用反应型双螺杆挤出机, 以不饱和烯烃作为交联助剂, 一步法实现了均聚型 PP 与硅烷的接枝与交联, 制得了发泡用高熔体强度 PP, 考察了原材料因素对高熔体强度 PP 流动性能的影响, 并将该制备方法与其它制备方法进行比较。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: T30S, 均聚型, 熔体流动速率 (MFR) 3.12 g/10 min (230℃, 2.16 kg), 齐鲁石化有限公司;

乙烯基不饱和和硅烷: VTES, 上海熙莱精细化工有限公司;

不饱和烯烃: 自制;

过氧化苯甲酰 (BPO)、过氧化二异丙苯 (DCP)、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷 (简称“双-2,5”): 均为市售。

1.2 实验仪器、设备

MFR 测试仪: XRZ-400 型, 吉林大学科教仪器厂;

双螺杆挤出机: SLJ-35B 型, 成都科强机械厂;

抽提器: Soxhlet 型, 市售;

熔体强度试验机: 010.1 型 Rheotens, 德国 Gottfert Werfstoff-Prufmaschinen GmbH Buchen 公司。

1.3 试样制备

按配方将物料放入高速搅拌机中混合, 然后向

双螺杆挤出机上喂入混合好的物料进行反应挤出,制得高熔体强度 PP。挤出条件为:螺杆转速 80 r/min, 加料速度 8 ~10 kg/h; 第 1 加热区应维持在较低的温度,其它加热区温度保持在 190℃ 以上。采用圆形口模。

1.4 性能测试

MFR 按 GB/T 3682 - 2000 测试,测试温度 230℃, 载荷 21.6 N;

凝胶含量测定:准确称量 0.5 g 样品,用 75 μm 的铜网包好,用抽提器在逆流二甲苯中抽提 12 h,然后再将样品放在 80℃ 真空干燥箱中干燥 8 h,再随真空干燥箱冷却至室温,取出称量。通过衡量逆流二甲苯抽提出的凝胶的含量来比较交联能力。交联 PP 的凝胶含量是按照凝胶占起始质量的百分比计算的。每种样品至少抽提三次,计算出平均凝胶含量。凝胶含量可按下式计算:

$$\text{凝胶含量} = [M_0 - (M_2 - M_1)] / M_0 \times 100\%$$

式中: M_0 ——样品原质量, g;

M_2 ——抽提前样品和铜网的质量, g;

M_1 ——抽提后样品和铜网的质量, g。

拉伸性能、冲击性能、弯曲性能分别按照 GB/T 1040 - 1992、GB/T 1043 - 1993、GB/T 9341 - 2000 测试。

熔体强度测定:采用熔体强度试验机测量。试验过程中首先通过 Brabender Plasticcord 单螺杆挤出机(螺杆直径为 19 mm, 长径比为 25) 经一个直角毛细管模头(直径为 2 mm) 以恒定速度挤出聚合物料条,将挤出料条通过两个反向旋转夹辊间的辊隙,夹辊安装于秤臂上并以一定的加速度旋转,由于挤出速度与夹辊转速不同,使挤出料条受到拉伸,拉伸过程一直持续到熔体断裂,熔体断裂时的力定义为“熔体强度”。挤出机料筒与模头温度均为 210℃, 且分布均匀;挤出机出料速度约为 4 g/min;夹辊转速加速度为 2 cm/s²;拉伸距离为 210 mm。

2 结果与讨论

2.1 引发剂对硅烷接枝交联 PP 流动性能的影响

固定硅烷与烯烃交联助剂的用量,分别用 BPO、DCP、双-2,5 三种引发剂进行接枝交联试验,测定不同引发剂用量时 PP 的 MFR,以确定不同种类引发剂的引发效果及其对 PP 降解程度和接枝交联效率的影响,结果见图 1。由图 1 可知,PP 的 MFR 随 BPO 用量的增加而急剧下降,然后趋于平缓;当引发剂为 DCP 时,PP 的 MFR 先急剧上升,而

后随 DCP 用量的增加而略有上升;使用双-2,5 作引发剂时,材料的 MFR 先略有下降,然后随引发剂用量的增加而急剧增大。

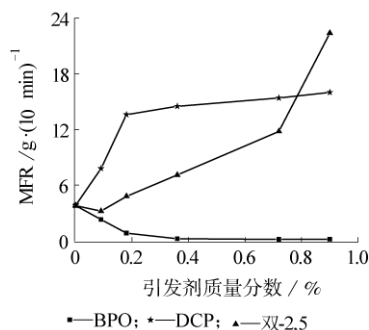


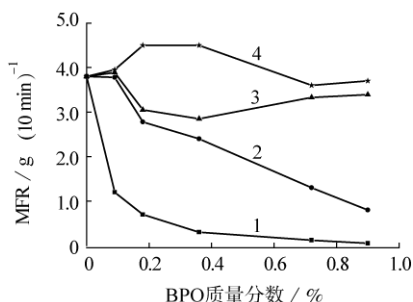
图 1 不同种类引发剂对硅烷接枝交联 PP 的 MFR 的影响

分析认为,采用 DCP 作引发剂时,在引发剂用量较低时,PP 分子的降解占主导地位,使得 PP 的 MFR 急剧增大。当 DCP 用量进一步增加时,硅烷的接枝交联反应程度逐渐增大且可与 PP 分子的降解反应相抗衡,因此 PP 的 MFR 随引发剂用量的进一步增加而趋于平缓;采用双-2,5 作引发剂时,并不能引起硅烷与 PP 的接枝交联,PP 分子的降解反应占主导地位;当使用 BPO 作引发剂时,BPO 分解时产生芳烃自由基,可以有选择性地从 PP 链段上的甲基或亚甲基基团上夺取氢原子,而不产生 β 裂解,因此可以产生交联点,使得硅烷与 PP 发生接枝交联,使 PP 的 MFR 下降。初始时,随着引发剂 BPO 用量的增加,体系中的自由基增多,使得 PP 的接枝交联反应逐渐增多,交联现象明显,从而导致 PP 的 MFR 大幅度降低,但当 BPO 的质量分数超过 0.4% 时,体系中可以反应的活性点达到极限值,再增加 BPO 用量也不再产生较大程度的接枝交联反应,PP 的熔体粘度变化不大,PP 的 MFR 不再降低。因此,本试验采用 BPO 作引发剂。

2.2 硅烷、交联助剂对 PP 流动性能的影响

图 2 示出硅烷、交联助剂对 PP 流动性能的影响。由图 2 可见,不向 PP 中加入硅烷和交联助剂时,随着 BPO 用量的增加,PP 的 MFR 先升后降,但总的来说变化不大,这说明单独使用 BPO 并不能引起 PP 的大量降解。BPO 的加入会使 PP 出现降解和交联,在 BPO 用量较少的情况下,主要以降解为主,使 PP 的 MFR 略有增加;当 BPO 用量增加到一定程度,交联作用逐渐增强,甚至超过了 PP 的降解反应,MFR 又逐渐下降。

当向 PP 中加入交联助剂时,PP 的 MFR 先下降后上升,但始终低于不加硅烷和交联助剂时的 PP



1—加入硅烷与交联助剂; 2—加入硅烷;
3—加入交联助剂; 4—不加硅烷与交联助剂
图2 硅烷、交联助剂对 PP 流动性能的影响

的 MFR。这是因为在 BPO 用量较少时, 产生的 PP 分子自由基较少, 加入的交联助剂足以稳定大分子自由基, 从而抑制了 PP 分子的降解; 随着 BPO 用量的增加, 产生并被稳定的 PP 分子自由基增多, 交联的倾向增大, MFR 下降。但是交联助剂可以稳定的 PP 分子自由基数目是一定的, 当产生的大分子自由基不能被全部稳定时, 多余的部分引发降解的可能性增加, 所以 MFR 又有所上升。

当向 PP 中加入硅烷时, PP 的 MFR 随着 BPO 用量的增加而下降, 这说明加入的接枝单体与 BPO 引发产生的 PP 分子自由基反应, 且随分子自由基数量增多, 参与反应的硅烷增加, 更多的硅烷接枝到 PP 分子上并进而相互缩水交联, 使得发生交联 PP 的 MFR 下降。

当向 PP 中同时加入硅烷与交联助剂时, PP 的 MFR 大幅度降低, 并且随着 BPO 用量的增加而逐渐降低。这说明硅烷和交联助剂的加入产生了有效的接枝和交联, 接枝反应在 PP 链上引入长支链并因为少量水的存在而发生微量的交联, 在熔体流动过程中相互交联的长支链之间彼此缠结、牵扯, 阻碍分子间的滑移, 体系的流动性能下降, 熔体强度增大, 且交联长支链的引入会延缓结晶速率, 减少结晶放热, 减缓熔体粘度降低, 因此极有希望拓宽材料的发泡温度范围。

综上所述, 硅烷及交联助剂具有协同作用, 缺少任一组分, PP 的接枝和交联效果都会下降。

2.3 水分对硅烷接枝交联 PP 流动性能的影响

硅烷水解缩合机理认为, 在交联反应过程中, 硅烷首先与水发生水解反应, 然后脱水缩合。在整个反应过程中水起到非常重要的作用, 然而其总量并不消耗, 在反应过程中起助交联催化的作用。极少量水分的存在就可以对硅烷接枝交联反应所得物料的交联程度和流动性能产生显著的影响。本试验中

水分的引入主要来自 BPO, 商品化学纯 BPO 中约含有 20% ~30% 的水分。另外, 挤出物料在冷水中冷却、物料吸收空气中的水分都有可能导致水分的引入。在物料存放过程中, 由于水的存在, 交联度不断升高, 导致 PP 的 MFR 下降。

为了消除 BPO 引发剂中水分的影响, 笔者将 BPO 溶解在 40℃ 水浴加热的丙酮中, 然后在常温下冷却重结晶, 研细后备用。利用纯化及未纯化的 BPO 分别制备硅烷接枝交联 PP 试样, 测定 MFR 随 PP 存放时间的变化情况, 结果见图 3。

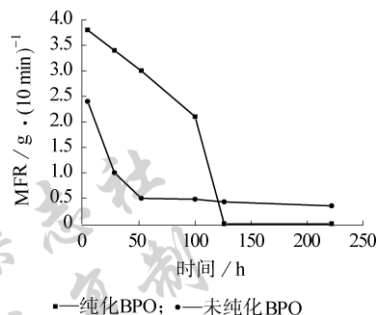


图3 未纯化或纯化 BPO 制备的 PP 的 MFR 随存放时间的变化

由图 3 可知, 两种 PP 的 MFR 均随存放时间的增加而下降。采用未纯化 BPO 制备的 PP 的 MFR 在 48 h 内急剧下降, 之后下降幅度趋缓; 而采用纯化 BPO 制备的 PP 的 MFR 在 120 h 内逐步降低但均高于采用未纯化 BPO 制备的 PP 的 MFR, 之后 MFR 急剧下降接近于零。

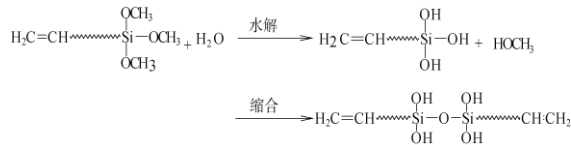
分析认为, 两种 PP 的 MFR 变化存在差别的原因是 BPO 中水分含量的不同造成的。未纯化 BPO 中含有水分, 其在挤出过程中就与硅烷发生反应, 使得 PP 产生一定程度的交联。而在存放过程中 PP 进一步吸收冷却水和空气中的水分进行反应, 交联程度进一步提高, 导致 PP 的流动性能降低; 而纯化后的 BPO 几乎不含水分, 经由挤出机制得的 PP 交联程度很低, 发生交联反应所需水分主要来自冷却水和空气, 其含量很少, 因此在短时间内 PP 的 MFR 下降幅度很小, 导致其在 120 h 内的 MFR 比采用未纯化 BPO 制得的 PP 高得多。但是存放一定时间后, 两种 PP 中接枝的硅烷都几乎完全反应, 交联程度相近, 因此 MFR 也都接近于零。这一点与水催化机理相吻合。

2.4 硅烷接枝交联改性 PP 机理分析

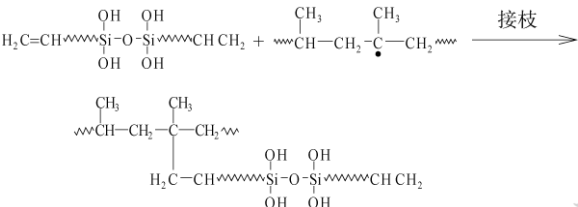
根据前面数据分析, 笔者认为硅烷接枝交联改性 PP 的机理为: 体系在反应之前带有的痕量的水, 可能在挤出过程中先使硅烷缩合, 得到带有双乙烯

端基的硅烷缩合物,该缩合物再参与 PP 大分子自由基的接枝,且由于该缩合物带有多个可与 PP 分子自由基反应的乙烯基基团,因此可以与另一个 PP 分子自由基反应,从而实现 PP 分子之间的交联。其反应过程如下:

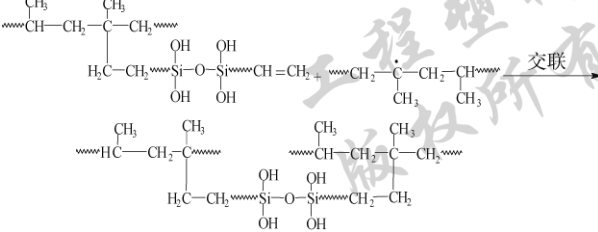
(1) 硅烷水解缩合:



(2) 缩合产生的双乙烯端基硅烷缩合物与 PP 分子自由基发生接枝:



(3) 接枝后的 PP 分子的可反应的乙烯基与另外的 PP 分子自由基反应:



2.5 硅烷接枝改性对 PP 性能的影响

采用优选的试验配方,利用反应挤出法制备硅烷接枝交联改性 PP。其与纯 PP(T30S) 性能对比结果见表 1。

表 1 改性 PP 与纯 PP 的性能对比

材料	MFR/g · (10 min) ⁻¹	凝胶含量/%	熔体强度/cN	冲击强度/J · m ⁻¹	拉伸强度/MPa	弯曲屈服强度/MPa	热变形温度/℃
纯 PP	3.1	0	162	7.48	36.93	45.70	136.4
改性 PP	0.1	48	660	13.96	40.26	57.01	149.7

从表 1 可知,改性后 PP 的 MFR 由 3.1 g/10 min 下降到 0.1 g/10 min,凝胶含量由 0 增加到 48%,说明 PP 的流动性能大幅度下降。改性 PP 的冲击强度、拉伸强度及弯曲屈服强度较纯 PP 也有较大的提高;改性后 PP 的熔体强度由 162 cN 增加到 660 cN,为纯 PP 的 4 倍多,这说明一步反应挤出法制得了高熔体强度 PP。分析认为,PP 受力时,PP 中接枝交联的长支链互相缠结,阻碍大分子的滑移,降低了较大银纹产生的概率,同时接枝交联的引入

增加了材料分子间的作用力,使得 PP 的力学性能增加。综合分析,硅烷接枝交联法是制备高熔体强度 PP 的有效方法。

2.6 与其它制备方法的比较

比利时 Montell 公司在开发高熔体强度 PP 方面一直处于国际领先地位,该公司采用直接合成法制备的 ProfaxF814 树脂是一种含有长支链的 PP,专用于发泡材料。其长支链是在后聚合过程中引入的。这种均聚物的熔体强度是具有相似流动性能的传统均聚物的 9 倍。其与本试验制得的硅烷改性 PP 性能对比如表 2 所示。

表 2 硅烷改性 PP 与 ProfaxF814 性能对比

项目	测试标准	硅烷改性 PP	ProfaxF814
MFR/g · (10 min) ⁻¹	ASTMD -238	0.10	3.00
拉伸强度/MPa	ASTMD -638	40.26	37
缺口冲击强度/J · m ⁻¹	ASTMD -256	13.96	27
热变形温度/℃	ASTMD -648	149.7	110

由表 2 可知,硅烷改性 PP 的 MFR 仅为 0.1 g/10 min,其拉伸强度及热变形温度均优于 ProfaxF814,但其缺口冲击强度低于 ProfaxF814。这是因为采用直接合成法制备的 ProfaxF814 的大分子上引入的长支链规整性好,长支链的引入极大地增加了 PP 的抗冲击能力;而均聚型 PP(T30S) 本身的冲击强度较低,引入硅烷支链后 PP 的冲击强度有较大的提高,但是其本身的结构决定了它不可能使冲击强度得到极大的提高。综合认为,硅烷接枝交联改性 PP 的综合性能接近甚至超过了 ProfaxF814。在制备成本方面,采用直接合成法制备的 ProfaxF814 树脂由于成本太高而价格昂贵,直接限制了其在发泡塑料领域的大规模应用;而采用辐射交联法制备高熔体强度 PP,由于辐射交联所使用的设备复杂昂贵,有效交联厚度受到电子射线穿透能力的制约,而且辐射交联使用的 PP 原料不同会显著影响交联的效果,因此辐射交联的应用场合尤其受到限制,仅有利于薄制品的交联;而硅烷接枝交联法制备工艺简单,可以在挤出机中一步法完成硅烷的接枝改性,不需要昂贵的生产设备,大大地降低了生产成本,是目前制备高熔体强度 PP 方法中最有希望实现工业化生产的技术。

3 结论

BPO 是硅烷接枝改性 PP 的有效引发剂,改性 PP 的 MFR 随 BPO 用量的增加而降低。硅烷接枝交联改性 PP 的反应机理为硅烷首先在水的催化作用下发生硅烷缩合,缩合产物再与 PP 的分子自由

基反应, 实现 PP 的接枝交联。改性 PP 较纯 PP 有较高的热变形温度和优异的力学性能。硅烷接枝交联法目前制备高熔体强度 PP 方法中最有希望实现工业化生产的技术。

参考文献

- [1] Den Doelder C F J, Sammlar R I, Koopman R J, et al. Modeling foam growth in the semi-crystalline plastics[J]. Cellular Polymers, 2002, 21(2): 99 - 116.
- [2] 赵敏, 高俊刚, 邓奎林, 等. 改性聚丙烯新材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 220 - 221.
- [3] 杨淑静, 宋国君, 杨超, 等. 反应挤出共混法制备发泡用聚丙烯的研究[J]. 塑料, 2006, 35(3): 73 - 77.
- [4] 宋国君, 谷正, 杨淑静, 等. 发泡高熔体强度聚丙烯研究进展[J]. 塑料, 2007, 36(1): 81 - 85.
- [5] 杨淑静, 宋国君, 赵云国, 等. 一步法硅烷接枝交联改性聚丙烯的研究[J]. 塑料, 2007, 36(1): 91 - 95.
- [6] Lugao A B, Cardoso E C L, Lima L F C P, et al. Characterization

study of gamma-irradiated high melt-strength polypropylene[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoma, 2003, 208: 252 - 255.

- [7] Sengupta S S, Parent J S, Mclean J K. Radical-mediated modification of polypropylene: Selective grafting via polyallyl coagents[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2005, 43(20): 4882 - 4893.
- [8] Wang Z Z, Wu X S, Gui Z, et al. Thermal and crystallization behavior of silane-crosslinked polypropylene[J]. Polymer International, 2005, 54(2): 442 - 447.
- [9] Lee P C, Wang J, Park C B. Extruded open-cell foams using two semi-crystalline polymers with different crystallization temperatures[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45(1): 175 - 181.
- [10] 宋国君, 谷正, 杨淑静, 等. 聚合物反应挤出技术[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(4): 36 - 40.

STUDY ON THE PREPARATION OF HIGH-MELT-STRENGTH PP BY REACTIVE EXTRUSION METHOD

Yang Shujing, Song Guojun, Gu Zheng, Yang Chao

(The Institute of Polymer Materials, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Cui Yongmin

(Haidu Institute of Qingdao Agriculture University, Laiyang 265200, China)

ABSTRACT High-melt-strength PP was prepared by one step silane-grafting and cross-linking of isotactic PP with two-screw extruder, using unsaturated silane as grafting monomer, unsaturated hydrocarbon as co-agent. The results showed that each agent in the system had great effect on the melt-flow-rate(MFR). The fluidity of modified PP decreased with the increasing of the content of initiator BPO. The introduction of co-agent increased the degree and rate of silane grafting and cross-linking by stabilizing macromolecular radical. The preparation method of high-melt-strength PP by silane-grafting and cross-linking was in prospect of industrialization in existing method.

KEYWORDS high-melt-strength PP, silane grafting and cross-linking, MFR, reactive mechanism

美国 Shakespeare 推出特种用途的新型尼龙树脂

位于美国克伦比亚的 Shakespeare 单纤维公司最近推出具有特种用途的新型尼龙 612 和尼龙 610 树脂。据介绍, 以尼龙 612 生产出的 HG19SC 和 HG26SI 产品具有低吸水性、高体积稳定性和良好的绝缘性。其中 GH19SC 是一种低粘度树脂, 可用于成型汽车连接器和草坪、花园修整器部件。而 HG26SI 是一种高粘度挤出产品, 可用于制造耐磨损单纤维制品、电缆护套、管材、薄膜等。该公司还有两种新的透明尼龙 610 的聚合物 CN30BT 和 CN30XT(紫外线稳定产品), 用以注射成型或挤出薄膜, 两者都具有中等粘度并具有良好的透明性与耐溶剂性。可用于制药、基因工程等研究中微成型的生物分析设备。

(中尼网)

四川得阳化学投建 6000 吨聚苯硫醚树脂项目

四川得阳科技公司投资组建的四川得阳化学有限公司在西航港开发区工业集中发展区投资 5.1 亿元、占地 33.34

公顷的年产 6000 t 线型高分子量聚苯硫醚(PPS)树脂及后续生产线工程, 是在千吨级项目基础上孵化出来的, 是国家“863”计划课题之一, 项目全面建成后将成为世界单厂生产最大规模 PPS 生产企业之一。目前, 项目建设基本完成, 两条生产线已进入试生产阶段, 在今年 4 月正式投产, 年底将形成 PPS 树脂 3600 t 产能, 预计年产值将达 8 亿元以上。

该公司的 PPS 工业化生产线项目被列为国家高技术产业化示范工程项目、国家科技部火炬计划项目、西部重点工程建设项目、863 课题产业化项目、四川省政府一号工程项目, 并已申报国家发明专利技术 7 项, 拥有独立知识产权的技术成果 3 项, 荣获 2004 年四川省政府科学技术进步一等奖。PPS 系列产品被国家五部委认定为国家重点新产品。该产品广泛地应用在航空、航天、军事、电子、电气、石油化工、机械加工、仪器仪表、家用电器、碳业、食品医药、汽车灯具、接插件、传感器、防腐设备等各个领域。

(中聚物)