

高熔体强度聚丙烯的研究进展

杨淑静 宋国君 赵云国 杨 超

(青岛大学化工学院, 青岛 266071)

摘要 综述了国内外采用接枝与交联改性法制备高熔体强度聚丙烯(HMSPP)的研究进展。分析了目前采用接枝与交联改性 PP 所存在的问题,指出硅烷接枝交联改性技术的成本适中,产品质量好,是获得 HMSPP 的最有希望的改性技术。

关键词 高熔体强度聚丙烯 接枝 交联 改性

传统的聚丙烯(PP)韧性差、熔体强度低,其热成型性、发泡工艺性能很差,大大限制了其在热成型和发泡材料领域使用。而 PP 的韧性差、熔体强度低的根本原因是,它具有柔软的长链大分子结构和较高的结晶倾向,其软化点与熔点很接近,达到熔融结晶温度后其熔体粘度迅速下降,而且在结晶过程中释放出大量的结晶热,使其熔体粘度和熔体强度进一步下降。所以 PP 在热成型过程中不能获得高的断裂伸长率;在发泡过程中气体易于逃逸、聚集,气泡壁承受不住气泡压力而导致坍塌破裂,难以获得高质量的泡沫塑料。制备高熔体强度 PP(HMSPP)是改善其热成型性和发泡工艺性能的关键和前提,因此近年来 HMSPP 的研制引起了国内外学者的广泛关注。

人们采用多种方法对 PP 进行改性制备了 HMSPP。比如,PP 生产厂家采用先进的合成方法在丙烯聚合过程中引入长支链以获得带长支链的 HMSPP;而大量的研究工作则集中于对传统商业化的 PP 进行改性,诸如引发 PP 直接交联、接枝改性,与其它树脂进行共混改性等,其中 PP 的接枝、交联改性是在 PP 分子链上引入支链或交联结构,从而可显著提高 PP 的熔体强度,这是制备 HMSPP 的重要途径。

1 PP 接枝改性

1.1 直接合成长支链 PP

采用直接合成的 HMSPP 进行发泡可以使 PP 的发泡工艺性能大为改善^[1]。比利时 Montell 公司在开发 HMSPP 方面一直处于国际领先地位。该公司于 1994 年推出的 ProfaxF 814 树脂是一种含有长支链的 PP,其长支链是在后聚合过程中引入的,该 HMSPP 的熔体强度为具有相似流动性的普通 PP 的 9 倍。其力学性能和粘度特性如表 1 所示。

德国 BASF 公司、Hoechst 公司和比利时 Fina Chemicals PP 公司正在开发这种规格的树脂。该支化的 PP 中因引入支链而使其熔体粘度增加、熔体强度增大,因而具有良好的热成型性与发泡工艺性能^[2]。研究表明^[3],带有长支链 PP 的 MFR 与其重均分子量相关,所以可以根据需要设计并制备出要求 MFR 好的 HMSPP。H. C. Lau 等^[4]对 HMSPP 与传统 PP 的流动行为和熔垂度的研究表明,当温度为 172℃ 以上时,HMSPP 的流动性较普通 PP 差,熔垂度随熔体强度和剪切粘度的增大而降低。H. E. Naguib 等^[5]对支化 PP 进

表 1 HMSPP 与普通 PP 的性能比较

项 目	普通 PP	Profax F814	测试方法
熔体流动速率(MFR) / $\text{g} \cdot (\text{10 min})^{-1}$	2	3	ASTM D 1238 - 90
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.91	0.90	ASTM D 505 / 792 - 91
拉伸屈服强度 / MPa	40	37	ASTM D 638 - 91
弯曲弹性模量 / MPa	2206	1700	ASTM D 790 B - 92
缺口冲击强度 / $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$ (23℃)	27	64	ASTM D 256 - 92
热变形温度 /℃ (0.45 MPa)	135	110	ASTM D 648 - 82
塑化温度 /℃	168	157	DSC (Perkin-Elmer 7)

行挤出发泡获得闭孔结构的泡沫塑料,且发现支化结构通过影响熔体强度和弹性而显著影响材料的泡孔形态。目前很多公司采用这种 HMSPP 与普通 PP 进行共混、发泡,取得了良好的效果。

1.2 传统 PP 接枝改性

近几年来人们尝试采用对普通 PP 改性获得支化 PP 从而提高其熔体强度。D. Graebing^[6]采用过氧化物、多官能团丙烯酸酯、硫化物共反应物(秋兰姆二硫化物)对 PP 进行反应挤出接枝改性,制得含有长支链结构的 PP。G. J. Nam 等^[7]采用过氧化物和多官能团单体对 PP 进行反应挤出改性制备了含有长支链的改性 PP,长支链的引入提高了 PP 的熔体强度和弹性,熔体的拉伸性能和抗熔垂性得到明显改善;对其进行发泡实验的结果表明,长支链引入程度显著影响材料的发泡工艺性能。S. H. Park^[8]和 A. D. Gotsis 等^[9]通过双螺杆挤出机用过氧化二碳酸酯对 PP 进行反应挤出改性,在 PP 主链上实现接枝,制得了支化的没有凝胶产生的 HMSPP,支链的引入使 PP 的熔体强度、弹性等性能明显提高,并改善了 PP 的热成型性和发泡工艺性能。这些研究为解决 PP 热成型性和发泡工艺性能差的问题提供了重要的技术途径。

2 PP 交联改性

对于热成型性和发泡工艺性能较差的 PP 来说,交联的引入可提高其熔体强度和熔体粘度,提高 PP 的热成型性和

发泡工艺性能。工业上采用的 PP 交联方法主要有辐射交联、过氧化物交联和硅烷交联 3 种。

2.1 辐射交联

PP 的辐射交联一般在真空状态下进行,以减少交联过程中氧化降解的发生。实际上,由于 PP 特殊的化学结构,使其在辐射交联时存在形成不饱和端基的裂解反应及受激分子与大分子自由基形成交联的竞争反应。A. B. Lugao 等^[10]研究了辐射交联法制备的 HMSPP 中支化、降解和交联对其熔体强度的影响。结果显示,辐射过程中最初开始的是 PP 的降解,而后降解产生的 PP 链段接枝到 PP 分子链上,辐射接枝交联后 PP 的分子链相互缠结作用增强,熔体强度提高。国内学者研究了 γ 射线对全同立构 PP 结构与性能的影响。结果表明,PP 的特性粘度随辐射剂量的增加而降低,在室温、空气中辐射时裂解占优势,而在真空中、高温条件下辐射时则能提高交联效率^[11]。D. Hong 等^[12]采用辐射交联法制备了 HMSPP,并对其进行发泡。结果显示,辐射交联可产生高达 48% 的凝胶,高的凝胶含量有利于获得细密均匀的泡孔结构,而且可以提高材料的热稳定性。

为了抑制辐射交联改性中 PP 的降解,使 PP 进行有效的交联反应,可加入交联促进剂或具有捐氢功能的多官能团单体来促进交联。F. Yoshii 等^[13]在对 PP 进行辐射交联处理时采用 16 种多官能团单体来促进交联效果。结果显示,相对分子链较短的双官能团单体对提高 PP 的熔体强度最为有利,辐射过程中在多官能团单体的作用下大分子之间相互结合,生成了一定数量的高分子量 PP,从而获得具有交联结构的 HMSPP。D. Schulze 等^[14]采用 β 射线对 PP 进行辐射交联,加入的多官能团单体为异氰脲酸三烯丙酯,从而提高了其交联度。S. S. Ivanchev 等^[15]在辐射交联改性 PP 时加入两种不产生均聚作用的多官能团单体——乙基烷氧基硅烷和马来酸酐作交联助剂,使两种单体在辐射过程中分别接枝到 PP 分子链上,而含有接枝链段的不同 PP 大分子上的官能团之间相互作用而产生交联。J. M. Gao 等^[16]在多官能团单体存在条件下,对不同类型的辐射接枝和交联改性 PP 进行交联,发现在同样的实验条件下共聚型 PP(SPP)可以获得最高的凝胶含量,最大的交联/裂解比,是最适合于辐射交联改性的 PP 原料。

辐射交联改性 PP 的工艺复杂,设备昂贵,而且制品厚度受辐射有效厚度的影响,仅适合于生产薄型制品。

2.2 化学交联

与辐射交联相比,化学交联应用于 PP 的时间较晚。初期研究 PP 的化学交联大多在 PP 中加入少量过氧化物,以期引发 PP 的化学交联,然而 PP 在过氧化物的作用下交联和降解反应同时发生。交联的引入可以在提高 PP 熔体强度的同时,改善 PP 的物理、力学性能,但是在 PP 与过氧化物发生化学交联的同时,伴随着大量的降解而使其性能下降。M. Lazar 等^[17]研究了均聚型 PP(IPP)在过氧化叔丁基苯甲酸酯(TBPB)分解过程中不同阶段的降解、接枝和交联反

应。结果显示,在引发剂分解初期任何含量(1 kg IPP 中含 4.62 ~200 mmol)的引发剂都会使 PP 产生降解;在较低的引发剂含量(1 kg IPP 中低于 37.0 mmol)下,在整个引发剂分解过程中 PP 以降解为主,降解使 PP 分子量下降;只有当引发剂含量较高(1 kg IPP 中含 74.4 mmol)时,在引发剂分解后期接枝和交联反应才会占据主导地位,使 PP 的分子量增加。Yu. Q 等^[18]对全同立构 PP 和 SPP 的过氧化物交联进行了研究,发现两种 PP 的过氧化物交联行为相似,自由基对大分子链的攻击位置相同,且由于 SPP 受过氧化物自由基对氢反应空间位阻的影响,使体系中的大分子自由基含量较低,交联度也较低;在过氧化物含量较高时,反应中降解与其它副反应明显;而且过氧化物的种类、用量和交联温度都会影响交联效果。因此采用化学交联法制备 HMSPP 的难度很大。

近期,人们采用加入共单体的方法来稳定过氧化物引发的 PP 大分子自由基,抑制 PP 的降解,取得了较好的效果。E. Borsig 等^[19]采用过氧化二异丙苯(DCP)在四甲基丙烯酸季戊四醇(PETM)存在条件下对无规 PP 进行交联,制得了交联度达 40% 的 HMSPP。F. Romani 等^[20]采用过氧化物为引发剂,多种双马来酰亚胺基助剂为交联促进剂实现了 PP 的交联改性,而且可以根据使用需要制备具有不同 MFR、不同流变学行为和熔体弹性的化学交联 PP。Wang, X. C 等^[21]采用 2,5-二甲基 2,5-二叔丁基过氧化物为引发剂,PETM 为交联助剂进行反应挤出改性 PP,制得了化学交联改性 PP。

因此 PP 的交联需要在交联助剂存在下才能有效地发生交联反应,通常情况下采用多官能团单体作为交联助剂。交联助剂的作用大小在于它们与分子自由基的反应能力,如果这种新的自由基能使大分子稳定下来,那么大分子自由基之间耦合的可能性将会增大,相应地导致 PP 交联度的增大。

2.3 硅烷接枝交联改性

利用硅烷接枝交联方法对 PP 进行改性,在 PP 大分子之间引入接枝并进行交联,增加分子间作用力,是获得 HM-SPP 的有效途径之一。

硅烷接枝交联技术最早是由美国 Dow Corning 公司发展起来的^[22]。在过氧化物的作用下,首先使可水解的不饱和烷氧基硅烷接枝或共聚到聚烯烃中,再用传统的热塑性塑料加工设备将支化聚烯烃加工成型,随后在痕量水的存在下催化交联,水交联使接枝聚烯烃由对剪切速率敏感的粘性流体转变为对剪切速率不敏感的熔体,获得弹性模量高的凝胶^[23]。

虽然 PE 硅烷接枝、水交联技术已经被广泛地应用于电线电缆、热水管、热收缩套管、金属复合管,高温腐蚀性介质输送管等材料方面,但有关 PP 硅烷接枝交联的研究报道却很少。PP 硅烷接枝交联没有获得实践重视,这是由于 PP 加工过程中产生的主要反应为链断裂,只有在低温、且过氧化物含量相当高或有多官能团交联助剂存在的情况下才可能

由过氧化物引发 PP 接枝交联。Cartasegna 采用与其它 PE 交联相同的硅烷接枝和后处理工序制备了一种完全没有凝胶的 PP^[24]。U. Bolz 等^[25]也曾报道了一种自由基引发硅烷交联 SPP 用于制备发泡用 PP 的方法。Huang, H 等^[24]采用二步法研究了 IPP 的硅烷接枝交联改性,认为硅烷接枝中引发剂与硅烷的类型和用量对接枝效果影响明显,而改性工艺条件对改性 PP 的影响程度较小。在其它研究中,发现硅烷交联 PP 只有在苛刻的加工条件和精确的支化配方如相当高的硅烷和引发剂含量下才能得到。比如, M. Beltran 等^[26]研究了过氧化物引发硅烷接枝、水交联改性 PP,并采用热压制成型,发现在硅烷含量高达 4% 时,接枝 PP 的熔体粘度明显上升,水交联后其力学性能、热性能较传统 PP 和接枝 PP 有明显改善。我国中科院化学研究所沈静姝等^[27]采用 DCP 引发不饱和硅烷接枝,随后在催化剂的作用下对 PP 进行水交联处理制备出 HMSPP,研究发现必须在较高的 DCP 含量(0.1% 以上)和硅烷含量(2.0% 以上)同时存在条件下才能获得凝胶。

硅烷接枝交联改性 PP 中,由于每个硅烷分子含有 3 个烷氧基,可形成一种“束状”交联结构,因此使硅烷接枝交联的 PP 在物理性能、电性能等诸方面均超过了过氧化物交联的 PP,甚至可以与工程塑料尼龙(PA)、聚甲醛(POM)等相媲美^[28],所以采用硅烷接枝交联技术对 PP 进行改性并制备 HMSPP 具有成本适中、产品质量较好的特点,受到人们的广泛重视。

但是,现有的硅烷接枝交联改性 PP 研究中存在一定的局限性:首先,硅烷接枝交联 PP 的研究大部分集中于 SPP 的改性。这种 SPP 中含有一定的乙烯链段,使其更容易接枝交联改性,而 IPP 规整度较高,改性过程中在过氧化物存在或辐射条件下 PP 的降解几率大为增加,从而使其难以改性,所以对于 IPP 的硅烷接枝交联改性研究更少。但是 SPP 中共聚链段的引入使其耐热性和力学性能较 IPP 差,对于获得高性能 PP 制品不利。其次,现有的硅烷接枝交联改性 PP 研究中的改性效果不仅依赖于严格的工艺条件和精确的支化配方,而且硅烷的接枝交联都是采用二步法完成的,即先接枝后经水处理再交联,增加了工艺的复杂性,从而提高了生产成本。再次,如前所述在研究的硅烷接枝过程中大多需要在硅烷和(或)引发剂含量较高的条件下才能获得有效的接枝,在随后的水煮中才会获得较高的交联度,这又使其原料成本大大增加。如果能在硅烷接枝交联改性中采用合适的配方和工艺抑制 PP 在硅烷接枝和交联中的降解,并适当降低硅烷接枝交联改性的工艺复杂性和成本,则硅烷接枝与交联技术将成为改性传统 PP 制备 HMSPP 的最有希望的技术。

笔者通过双螺杆挤出机采用一步法硅烷接枝交联技术制得了热成型性和发泡工艺性能良好的 HMSPP^[29],其方法是在催化剂存在条件下,使硅烷接枝与交联在反应挤出过程中同时进行和完成,从而制得了具有硅烷接枝并部分交联结构的 HMSPP,该 HMSPP 具有良好的热成型性和发泡工艺性

能。

3 结语

PP 材料虽然具有广阔的应用前景,但其韧性差、熔体强度低的缺点决定了其热成型性和发泡工艺性能差,限制了其广泛应用,制备 HMSPP 是解决问题的关键。采用接枝和交联技术可以制得 HMSPP,其中硅烷接枝交联改性技术的成本适中,产品质量好,是目前 HMSPP 制备技术中最有希望的技术。

参考文献

- 1 Phillips E M, et al. Kunstst-German Plastics, 1992, 82(8): 671
- 2 郇华兴,等. 国外塑料, 1999, 17(1): 28
- 3 He C X, et al. Polymer, 2003, 44(23): 7181
- 4 Lau H C, et al. Polymer Engineering & Science, 2000, 40(7): 1564
- 5 Naguib H E, et al. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44(17): 6685
- 6 Graebing D. Macromolecules, 2002, 35(12): 4602
- 7 Nam G J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96(5): 1793
- 8 Park S H, et al. Annual Technical Conference-ANTEC, Conference Proceedings, 2003(3): 3648
- 9 Gotsis A D, et al. Polymer Engineering and Science, 2004, 44(5): 973
- 10 Lugao A B, et al. Radiation Physics and Chemistry, 2000, 57(3-6): 389
- 11 赵敏,等. 改性聚丙烯新材料, 北京: 化学工业出版社, 2002. 117
- 12 Hong D, et al. Polymer-Korea, 2002, 26(4): 508
- 13 Yoshii F, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60(4): 617
- 14 Schulze D, et al. Rheologica Acta, 2003, 42(3): 251
- 15 Ivanchev S S, et al. Polymer Science Series B, 2001, 43(3-4): 85
- 16 Gao J M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(8): 1758
- 17 Lazar M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(4): 886
- 18 Yu Q, et al. Polymer, 1999, 40(11): 2961
- 19 Borsig E, et al. Polymer International, 1993, 30(3): 367
- 20 Romani F, et al. Polymer, 2002, 43(4): 1115
- 21 Wang X C, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61(8): 1395
- 22 Thomas B. Silane Crosslinking of Polyethylene. London: Plastics & Rubber Inst, 1982. 11
- 23 McCormick J A, et al. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2000, 38(18): 2468
- 24 Huang H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(6): 1233
- 25 Bolz U, et al. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1998, 51(9): 5578
- 26 Beltran M, et al. Polymer Engineering and Science, 2000, 40(7): 1534
- 27 沈静姝,等. 石油化工, 1991, 20(9): 593

28 Deguchi J, et al. Crosslinked polypropylene by new method. Annual Technical Conference. Connecticut: Society of Plastics Engineers, 1987. 786

29 Song G J, et al. Journal of Porous Materials, 2006, 13(3): 297

RESEARCH ADVANCE IN PREPARING HIGH MELT STRENGTH PP

Yang Shujing, Song Guojun, Zhao Yunguo, Yang Chao
(College of Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT The research advance of preparing high melt strength polypropylene(PP) using grafting and crosslinking was reviewed, and the existing problems were analyzed. The most promising modification method for PP was silane grafting and crosslinking because of its medium cost and products with excellent properties.

KEYWORDS high melt strength polypropylene, grafting, crosslinking, modifying

欢迎订阅 2007 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘
邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

2007 年的期刊征订工作即将开始, 欢迎读者直接到当地邮局办理订阅 2007 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》期刊。漏订读者可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 21 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA) 千种表。2007 年定价 10.0 元/期, 全年 120 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 3 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2007 年定价 10.0 元/期, 全年 60 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2005 年底共 33 卷 193 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2005 年底共 14 卷 47 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘共 4 张, 可分盘检索也可跨盘检索, 全套光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 中国工商银行济南八一分理处
帐 号: 1602001229014425546

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	12	8	96	108(两本)
2007	12	10	120	132(两本)
合计	176		700(优惠)	700(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999	4	3.5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	114
2007	6	10	60	
合计	59		300(优惠)	300(优惠)