第5期　　高 分 子 通 讯　　No. 5
1982年10月　　POLYMER COMMUNICATIONS　　Oct., 1982

苯乙烯和4-(甲基丙烯酸)2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯共聚物与聚丙烯共混物流变性能和形态*

樊宇祥　后晓淮
(中国科学院化学研究所)

摘　要

用毛细管流变仪和显微摄影方法以及稳定自由基标记法研究了苯乙烯和4-(甲基丙烯酸)2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯(简称PDS)共聚物共混聚丙烯的流变性能和形态分布，发现PDS相于聚丙烯相中的分布呈典型的分散球状颗粒，颗粒尺寸与流动条件有关，两相的分布状况与PDS分子量大小有关．同时也探讨了PDS共混比例对熔体流动性能的影响．添加少量PDS可改善聚丙烯熔体的流动性能．

为改进聚丙烯纤维的防老化性能和染色性能，在聚丙烯树脂中添加共聚物PDS已取得较好的效果[1]．

随着高分子共混物应用的日益广泛，有关高分子共混物的流变性能的研究报道也增多，其中许多人还讨论了共混体系流变性能与形态分布的关系[2-5]，认为不相容高聚物之间的共混对熔体流变性能的影响与熔体内部形成的超分子结构有关．

为研究共混物的两相大区域的分布密度，由于视野的局限，用显微摄影方法存在一定的困难．近年来文献报道用红外光谱检测共混物中某一相的特定基团方法[6]，也有文献报道用测定共混物挤出条表面与中心的分子量大小的方法来估计两相的区域分布[4]．本工作则是利用PDS中受阻胺链节可氧化成稳定自由基化合物的特点，用顺磁共振波谱仪检测共聚物不同区域的稳定自由基浓度，藉以指示PDS相的分布状况，也获得较好的结果．

实 验 部 分

1. 制备不同配比的PDS共混聚丙烯粒子

PDS为白色粉末状聚合体，其链节中苯乙烯和受阻胺克分子比为2:1，聚合体含氮量为2.64—2.68%，数均分子量约2万(气相渗透仪法测得[1])．

* 1981年8月6日收到．

聚丙烯粉料由北京向阳化工厂提供，粘均分子量为21万(135℃，十氢萘溶剂，乌氏粘度计法测得).

将 PDS 和聚丙烯均匀混合，干燥后按不同配比于 $\phi 20$ 小螺杆挤出机上共混造粒，供流变实验用.

2. 流变实验和显微摄影

流变实验采用日本岛津 IS-5000 电子材料试验机的毛细管流变仪. 实验温度 190±1℃、230±1℃，切变速率范围为 10—10^4 秒$^{-1}$，切应力范围为 10^4—10^7 达因/厘米^2，毛细管直径为 1 毫米，长径比选用 1、10、40.

为防止挤出物因自身重量而产生的拉伸形变和防止氧化，从流变仪毛细管挤出的条状物直接收集于乙醇溶剂中. 挤出条经干燥后横向切成薄片，于德制蔡司厂 NU-2 型显微镜上摄相，放大倍数为 1,600 倍.

3. PDS 稳定自由基(简称 OPDS 的制备、共混造粒、挤出和 ESR 检测

选取两种不同分子量的 PDS 作为试样: PDS-1，聚合体含氮量为 2.68%，链节中苯乙烯和受阻胺克分子比为 2:1，分子量 1 万以下. PDS-2，聚合体含氮量为 1.89%，链节中苯乙烯和受阻胺克分子比为 4:1，分子量 10 万左右. 将 PDS-1 和 PDS-2 分别溶于二氧六环后，加入 $NaHCO_3$ 和 Na_2WO_4，搅拌下滴加浓度为 30% 的过氧化氢溶液，室温搅拌三天，加水析出橙色聚合物. 经洗涤、干燥、研碎，产物收率 90%. 试剂的用量(以重量计)比为: $PDS:NaHCO_3:NaWO_4:H_2O_2 = 1:0.4:0.05:2.5$.

利用标准试样 DPPH 的顺磁共振谱图的面积近似法估算 OPDS 中的自由基浓度，并由此计算出 OPDS 中受阻胺氧化百分数. 根据氧化百分数和 OPDS 的单位链节分子量计算共混聚丙烯的比例，使共混后聚丙烯中 2，2，6，6-四甲基哌啶醇氮氧自由基的含量为 0.01%. 共混造粒条件和流变实验过程同上述 PDS 共混实验条件. 挤出温度为 230℃，切变速率为 6670 秒$^{-1}$，从挤出口分别收集 OPDS-1 和 OPDS-2 共混聚丙烯挤出条，挤出条半径为 1.1 毫米，用薄刀片刮削挤出条的表面，定量收集挤出条离中心 0.7 毫米至 1.1 毫米的表面刮削物和半径为 0.7 毫米的中心条，用顺磁共振波谱仪进行检测.

结 果 和 讨 论

1. 流变性能

各个样品的切变速率和切应力的关系见图 1、图 2 (流动曲线未经牛顿校正和入口效应校正，但多数样品的流变实验选用长径比为 40 的毛细管，其入口效应可忽略).

图 1 是相同 PDS 含量(5%)的聚丙烯共混物在不同流变条件下流动曲线比较. 可以看出温度和毛细管长径比的改变对流动性能有较大的影响. 而入口角的变化则对流动性能的影响不明显. 选择较高的温度和较大的毛细管长径比可改善流动性能，这和一般的高聚物熔体的流变规律性相符. 图 2 是在相同的流变条件下不同 PDS 含量的各条流动曲线比较. 由图 2 的流动曲线可得图 3 的表观熔体粘度的切变速率依赖性曲线. 从图 2，3 可看出共混物熔体流动性能的变化. 在相同的切变速率下，共混物熔体流动性能的变化. 在相同的切变速率下，共混物的切应力比均一的聚丙烯相应小一些，其表观粘度也较低. 若以表观熔体粘度对 PDS 含量的依赖性作图 (图 4) 更可明显看出表观熔体粘度的变化

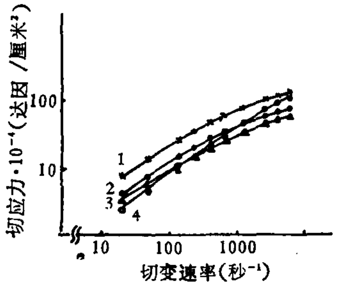

图 1　各种流变条件下的流动曲线

PDS 含量 5%; 1. L/D 40, 入口角 180°, 温度 190℃; 2. L/D 40, 入口角 180°, 230℃; 3. L/D 40, 入口角 60°, 230℃; 4. L/D 10, 入口角 180°, 230℃.

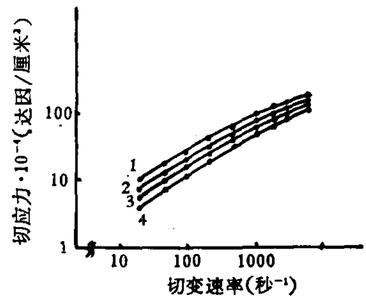

图 2　不同 PDS 含量的流动曲线

L/D 40, 入口角 180°, 230℃. 1. PDS 含量 0%; 2. PDS 含量 0.2%; 3: PDS 含量 1%; 4. PDS 含量 5%.

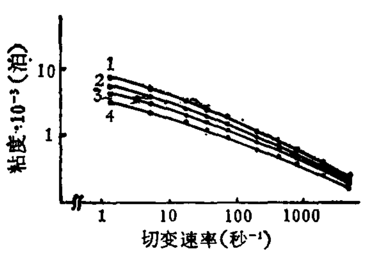

图 3　表观粘度对切变速率关系

L/D 40, 入口角 180°, 230℃. PDS 含量: 1. 0%; 2. 0.2%; 3. 1%; 4. 5%.

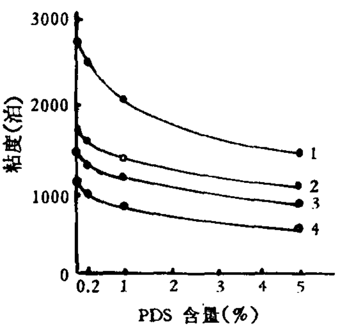

图 4　表观粘度对 PDS 含量关系

L/D 40, 入口角 180°, 230℃. 切变速率: 1. 133 秒⁻¹; 2. 267 秒⁻¹; 3. 400 秒⁻¹; 4. 667 秒⁻¹.

趋势. 图 4 表明,表观熔体粘度随着 PDS 含量的增加而降低,在较小的 PDS 含量范围内($<1\%$),随 PDS 含量增加,粘度下降是很快的. 而随着 PDS 含量的继续增加,粘度的下降趋势已较缓和. 这种小比例共混产生较大粘度下降现象不同于一般的增塑效应，这是当前高聚物流变学研究中一个令人感兴趣的问题,文献上称之谓“不相容高聚物掺混体对熔体流动性能的增效作用”. 虽已发现多种高聚物共混体系存在这一效应,但对产生这一效应的原因尚未见统一的解释. 目前流行的有两种解释,一是管壁润滑论,认为不相容的改性高聚物粒子在流动时涂布于管壁,起了润滑作用,使熔体流动性能增效. 这个解释只适用于掺混改性高聚物有趋壁效应的共混体系[4]. 许多形态研究结果表明，用于改性的高聚物在熔体流动中并不趋向共混体表面，包括我们的 PDS 和 PP 共混体系. 另一个是微多相论,通过熔体的超分子结构变化来解释,认为高分子熔体大分子是相互缠结成分子集团的，形成超分子结构[7]，这种分子集团的大小，相互缠结的形式和程度以及集团间的相互作用都直接影响熔体的流动性能. 如果在高聚物的熔体中掺混进另一不相容的高聚物，尽管掺混的量很少，但这种高聚物在整个熔体结构里作为一种“扰动因素”,引起了分子集团的重新分配和组合,形成新的熔体超分子结构[3]. 在新的结构中，掺混进的高聚物有时以较大的尺寸球状或岛形分散于原有的主体高聚物中，但由于主体高聚物本身的超

分子结构有了新的变化，造成熔体流动性能的质的改变，熔体表观粘度急剧降低．我们认为PDS和PP共混体系熔体流动增效作用也可用这个超分子结构的变化来解释．但由于这个解释中的“干扰因素”概念不够明确，不十分令人满意．

2. 流动条件和形态分布

从图5、6的两组显微照片上，可看到，PDS相以典型的分散的球状颗粒分散于聚丙烯连续相中，球状颗粒尺寸大小和流动条件密切有关，并可定性地得出如下规律，随着切变速率的增加，球粒尺寸变小，随着毛细管长径比的增加，球粒尺寸也变小。在切变速率大于6670秒$^{-1}$，毛细管长径比为40时，PDS球粒尺寸已小于1毫微米，在光学显微镜上已不能得到清晰的照片．

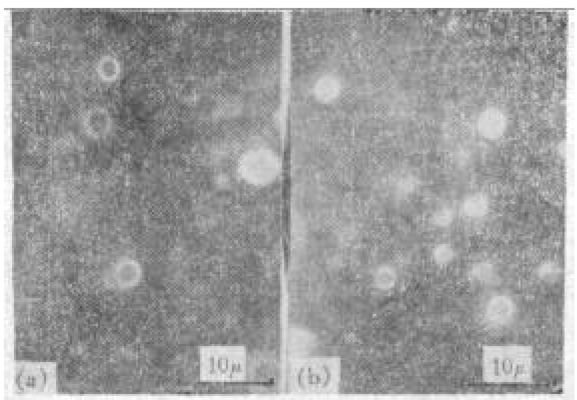

图5 不同毛细管长径比时的形态

PDS含量5%，入口角180°，230℃，切变速率133秒$^{-1}$，放大倍数1600倍．a. L/D 1, b. L/D 40.

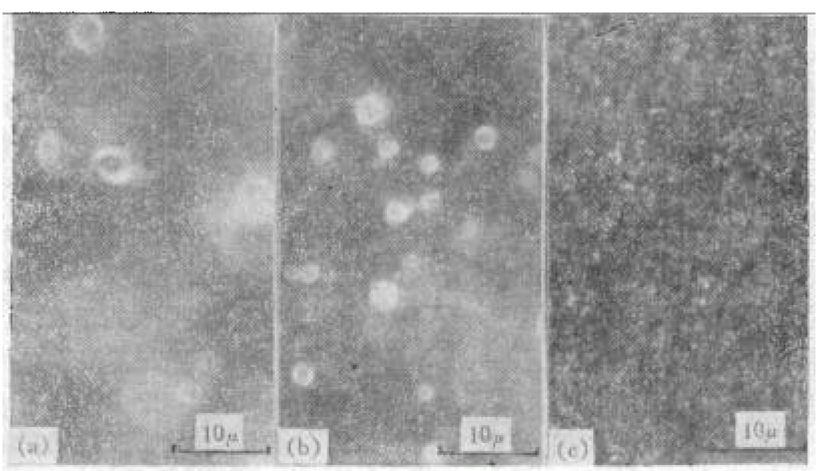

图6 不同切变速率时的形态

PDS含量5%，入口角180°，230℃，L/D 40，放大倍数1600倍．切变速率：a) 13.3秒$^{-1}$， b) 133秒$^{-1}$ c) 6670秒$^{-1}$．

从图5、6还可看到，PDS和聚丙烯是一典型的不相容共混体系．在进行流变实验时，PDS和聚丙烯都处于熔融状态，由于表面张力的作用，使不相容的PDS相呈似液珠

的球状而分布于连续的聚丙烯相中，随着熔体的流动，其球粒尺寸大小也随之变化. 可以设想，增加流动时的切变速率和增加毛细管长径比，能使球粒进一步分散，并使其尺寸变小.

3. PDS 稳定自由基化合物（OPDS）于聚丙烯中的分布

图 7、8 是两种不同分子量的 OPDS 与聚丙烯共混物顺磁共振谱. 对于分子量较小的 OPDS-1（数均分子量一万以下）来说，无论从挤出物的表面取样，或从中心取样，谱图中曲线形状相同，峰高和曲线范围内的面积也相同，说明它在聚合物中的分布是均匀的，分布密度相同. 而对于分子量较大的 OPDS-2（分子量 10 万左右）来说，谱图中两条曲线尽管形状相同，但峰高和面积却有较大的差别. 按曲线范围内的面积计算，从表面取样（离挤出条中心 0.7 毫米至 1.1 毫米表面物平均）比中心取样（半径为 0.7 毫米的中心条平均）自由基浓度要小得多，仅为 47%. 说明在挤出物表面 OPDS-2 的密度要比中心为低. 由于 OPDS 和 PDS 的结构相似，所以 OPDS 共混聚丙烯在熔融挤出之后的形态分布规律应和PDS 共混聚丙烯相似. 文献报道[4,6]高聚物共混体系在熔体流动时，低密度低熔体粘度的那一相往往有径向流向表面的趋势. 在 PDS 和 PP 共混体系中，经毛细管挤出后，PDS-2 在 PP 中的分布有了变化，中心部分的浓度比外缘部分要大，这可能和 PDS-2 和 PP 的熔体粘度和密度相差较多有关，密度和粘度相对较低的 PP 流动时趋向于表面，使表面部分的 PDS-2 含量较低. 当然，共混体系高聚物流变过程是一个较复杂的问题，由简单的熔体粘度和密度不同来解释是不够的. 然而，根据我们的实验结果可以认为，通过共混体系掺混相的分子量调节和选择合适的流变条件，是获得具有某种特定分布的共混体系的途径之一. 并且，对于共混体系形态分布，顺磁共振自由基标记法也是一个较好的检测手段.

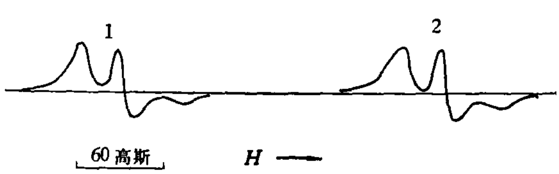

图 7 OPDS-1 顺磁共振谱图
1) 表面刮削物 ESR 谱 2) 中心条 ESR 谱.

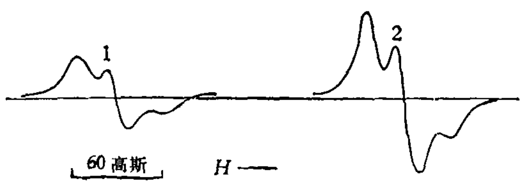

图 8 OPDS-2 顺磁共振谱.
1) 表面刮削物 ESR 谱 2) 中心条 ESR 谱.

致谢 本所赵德禄、范庆荣同志参加部分流变实验，傅乐虞、侯贵同志协助测定 ESR 谱，电子所孙启仪同志协助拍摄显微照片，本所徐广智、侯贵同志指导了 ESR 方法，四室一组提供 PDS 样品，一併致谢.

参 考 文 献

[1] 吕起镇等，高分子通讯，1979(5)，285.
[2] Han, C. D., *J. Appl. Polym. Sci.* 17, 1289(1973).
[3] Walczak, Z. K., *J. Appl. Polym. Sci.* 17, 169(1973)
[4] Lee, B. L., White, J. L., *Tranc. Soc. Rheol.*, 19, 481(1975).
[5] Andrianova, G. P., *J. Polym. Sci., Polym. Phy.* Ed. 13, 95 (1975).
[6] Sibilia, J. F., *J. Appl. Polym. Sci.* 17, 2911(1973).
[7] Williamson, K. B. Basse. W. F., *J. Appl. Phys.* 38, 4187(1967).

RHEOLOGICAL PROPERTIES AND MORPHOLOGY OF POLYBLENDS OF POLYPROPYLENE AND A COPOLYMER OF STYRENE AND 2,2,6,6-TETRAMETHYL-4-PIPERRIDINYLMETHACRYLATE (PDS)

Fan Yuchiang and Hou Xiaohuai
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Rheological properties and morphology of the title polyblends were studied by using Instron capillary rheometer, examination of photomicrographs and labelling.

It was found that the PDS is dispersed in the polypropylene as t separate phase of typically spherical globules, and that the particle size varies with shear rate of extrusion, length/diameter ratio of the capillary and molecular weight of the PDS.