

多官能团单体对马来酸酐接枝聚丙烯流变行为的影响*

郭 敏 袁伟衡 刘轶群**

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 北京 100013)

摘 要 研究了多官能团辅助单体偏苯三酸三丙烯酸酯(TATM)对马来酸酐接枝聚丙烯的熔体流动速率(MFR)和流变行为的影响. 当以不含抗氧剂的聚丙烯粉料为原料时, TATM的加入对稳定接枝产物 MFR 的效果并不理想. 但将聚丙烯粉料添加抗氧剂并造粒后, TATM 的加入则可有效稳定体系的 MFR, 各种流变曲线显示出接枝产物的熔体弹性明显提高, 说明有枝化或交联结构出现. 针对 PP 粉料和粒料间接枝产物流变行为存在的重大差异, 结合熔体自由基接枝反应的机理进行了解释. TATM 能够起到稳定 MFR 的效果是由于其提高了接枝物的熔体弹性, 从而抵消了聚丙烯熔体接枝反应中所不可避免的 β 断链所造成的剪切黏度下降. 聚丙烯粉料和粒料中抗氧剂的差异对聚丙烯的加工降解有严重影响, 造成了 TATM 在不同聚丙烯体系中效果的差异.

关键词 马来酸酐接枝聚丙烯, 多官能团单体, 流变

马来酸酐接枝聚丙烯是工业上最广泛使用的官能化聚丙烯, Ide 等^[1]早在 1968 年就发表了以过氧化二异丙苯为引发剂通过熔体自由基反应来制得马来酸酐接枝聚丙烯的开创性工作. 直到目前, 熔体自由基接枝法仍是最主要的马来酸酐接枝聚丙烯的生产方法, 虽然该方法比较成熟, 但近年来仍可见一些采用该方法的报道^[2~5]. 由于聚丙烯在高温及自由基的作用下很容易发生 β 断链反应, 所以如何在接枝马来酸酐的同时使 PP 的分子量不下降以保持其原有的力学性能一直是这一方法所面临的挑战. 尤其是要实现高接枝率时, 由于接枝反应与断链反应是一对竞争反应, 所以要达到的接枝率越高, 则需要过氧化物的浓度也越高, 进而导致 PP 的降解越严重. 为解决这一问题, 在 20 世纪七八十年代, Gaylord 等^[6~11]大量尝试了在接枝反应中加入“电子给体”添加剂, 如二甲基甲酰胺等, 但这种方法在减少 PP 降解的同时也降低了马来酸酐接枝率, 从某种程度上说, 引入的“电子给体”添加剂只起到了自由基清除剂的作用. 在 90 年代, 人们根据马来酸酐对自由基反应活性差的性质, 提出了加入苯乙烯单体与马来酸酐形成“电荷转移络合物”的新方法^[12], 该方法减轻了 PP 在接枝反应中的降解并提高了接枝率. Sengupta 等^[13~16]报道了在 PP 自由基接枝反应中引入多烯丙基类辅助单体以抵消 PP 在接枝

过程中的降解, 采用辅助单体得到的接枝聚丙烯的熔体流动速率与原料聚丙烯相比可基本保持不变.

Sengupta 等的研究只采用了熔体流动速率这一简单方法来评价多官能团单体对抵消聚丙烯降解所起的作用. 由于熔体流动速率测试方法自身的局限性, 该方法并不能很准确地反应出聚合物黏度的变化情况. 而聚合物的黏度曲线, 往往可以很有效地反映出聚合物自身在分子结构上的一些特点. 为进一步深入了解多官能团单体对聚丙烯接枝物分子结构所造成的改变, 本文采用了动态剪切黏度测试方法, 研究了多官能团单体对聚丙烯接枝产物流变行为的影响, 并重点对不含抗氧剂的聚丙烯粉料和添加抗氧剂的聚丙烯粒料二者在接枝产物上流变行为的重大差异进行了比较和分析.

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯粉料, 熔融指数 3.0~5.9 g/10min, 蓝星集团天津石化 3[#]专用料; 抗氧剂 1010/168 (二者以 1:1 比例混合后使用); 马来酸酐(MAH), 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 十二碳烯基丁二酸酐(DDSA), Acros, 美国; 过氧化二异丙苯(DCP), 北京笃信精细制剂厂; 偏苯三酸三丙烯酸酯

* 2009-07-17 收稿, 2009-09-29 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: yqliu@brici.ac.cn

(TATM), 贝利医药原料(苏州)有限公司.

1.2 以聚丙烯粉料为原料制备接枝聚丙烯

按照接枝反应配方(见表1至表4), 将过氧化二异丙苯(DCP)溶解于辅助单体 TATM 中; 将聚丙烯粉料 40 g 与 1.2 g(3 phr) 研磨后的 MAH 混合, 在搅拌作用下, 滴入事先溶解好的 TATM/DCP 溶液; 将上述混合物加入 Brabender 密炼机中(型号 PLE 651, 西德制造), 在 180℃ 下以 30 r/min 转速混合 6 min, 然后加入 0.5 phr 抗氧剂 1010/168 (1/1), 继续共混 2 min 后收集制备的样品.

对于不添加辅助单体的配方(如样品 1~4 号), 则用约 0.5 mL 的丙酮将 DCP 溶解, 与 PP 及 MAH 混合后将丙酮挥发掉, 再进行熔体接枝反应.

1.3 以聚丙烯粒料为原料制备接枝聚丙烯

将聚丙烯粉料与一定量的抗氧剂 1010/168 在高速搅拌机中混合均匀后, 用 WP ZSK25 型双螺杆挤出机挤出造粒(加工温度为 205℃). 将得到的 PP 粒料用植物破碎机进行破碎得到直径约 1 mm 的小颗粒, 以适当增大其与辅助单体的接触面积. 破碎后的 PP 小颗粒即作为接枝反应的原料, 其余制备步骤与粉料 PP 相同. 为方便对本文使用的几种 PP 原料进行区分, 将 PP 粉料代号定为 PP-1, 添加 0.15 phr 抗氧剂造粒得到的 PP 代号为 PP-2, 添加 0.4 phr 抗氧剂造粒得到的 PP 代号为 PP-3.

1.4 MAH 和 TATM 接枝率的测试

建立 MAH 红外分析所需的标准曲线. 将纯 PP 与 DDSA 以不同比例混合, 压成薄膜, 用美国 Nicolet Magna-IR760 红外光谱仪, 测定酸酐中的羰基在 1782 cm^{-1} 处的吸收峰面积与所选取的作为内标峰的聚丙烯在 460 cm^{-1} 处的吸收峰面积, 通过二者峰面积的比值与丁二酸酐浓度作图, 可得到马来酸酐浓度与红外吸光度之间的标准曲线.

建立 TATM 红外分析所需的标准曲线. 与上面方法类似, 将纯 PP 与 TATM 以不同比例混合压成薄膜后, 测定 TATM 中酯基在 1730 cm^{-1} 处的吸收峰与 PP 在 460 cm^{-1} 处的吸收峰之比, 建立标准曲线.

接枝样品的提纯和分析是称取约 1 g 的接枝样品, 放入 20 mL 沸腾的二甲苯中, 待溶解后, 立即将二甲苯溶液倒入约 200 mL 丙酮中, 将不溶于丙酮的白色絮状物过滤并干燥, 即得到纯化的聚

丙烯接枝马来酸酐样品. 将其在平板硫化机上压制厚度 100 μm 左右的薄膜, 通过红外光谱测定 MAH 或 TATM 的吸收和聚丙烯内标峰的吸收, 按照标准曲线计算得出样品的 MAH 或 TATM 接枝率.

1.5 流变测试

将待测样品用平板硫化机压成厚度为 1.5 mm 的圆片, 在应变控制型旋转流变仪(ARES-2KFRTN1-FCO-HR, 美国科学流变仪公司)上进行动态流变行为测试. 采用直径 25 mm 的平行板夹具, 板间距设定为 1 mm. 测试温度 200℃, 氮气气氛, 应变 5%, 频率范围 0.017~100 rad/s.

1.6 熔体流动速率测试

将密炼机制得的样品用破碎机破碎成小颗粒, 按 GB/T3682-2000 标准, 用 MI-4 熔融指数仪(德国 GOETTERT 公司生产)在 230℃, 2.16 kg 载荷下测试熔体流动速率(MFR).

2 结果与讨论

2.1 在聚丙烯粉料体系中的应用

为考察多官能团单体在聚丙烯接枝反应中的作用. 我们以均聚聚丙烯粉料为原料, 对不含辅助单体以及加入 3~5 phr 的 TATM 制备的接枝产物的接枝率和 MFR 进行了比较. 从表 1 和表 2 中的数据可以看出, 在不采用辅助单体时, MAH 的接枝率很低, 同时产物的 MFR 较高, 说明接枝反应过程中存在较明显的断链反应, 这种趋势随着 DCP 用量的增加而愈发明显.

在接枝反应体系中引入了三官能团辅助单体 TATM 后, 接枝率有了大幅度的提高, 添加 3~5 phr TATM 的 3 个样品(样品编号为 5, 6, 7)的接枝率均超过了 1 wt%, 与此同时聚丙烯降解所造成的 MFR 升高也得到了一定程度的抵消, 如样品 6 和 7 的 MFR 可下降到 10 g/10min, 而在同样的 DCP 用量下的不含 TATM 的样品, 即样品 2, 其 MFR 为 26 g/10min. 表 2 中 TATM 接枝率数据反映出随着 TATM 用量的增加, 接枝到聚丙烯分子链上的 TATM 也同时增加. 由于 TATM 上含有 3 个碳碳双键, 接枝到聚丙烯分子链上的 TATM 越多则越可能产生枝化或交联结构, 从而可抵消高温下聚丙烯由于 β 断链反应造成的分子量下降. 分析接枝产物的流变行为以研究 TATM 对分子结构的影响.

Table 1 Effect of the dosage of DCP on MAH grafting content and MFR of maleated PP based on PP-1 powder

Sample	DCP dosage (phr)	MAH grafting content (wt%)	MFR (g/10min)
1	0.025	0.08	24
2	0.05	0.1	26
3	0.1	0.15	48
4	0.3	0.35	82

Table 2 Effect of TATM on maleated PP based on PP-1 powder (DCP dosage 0.05 phr)

Sample	TATM dosage (phr)	MAH grafting content (wt%)	MFR (g/10min)	TATM grafting content (%)
5	3	1.4	13	1.5
6	4	1.1	10	1.6
7	5	1.3	10	2.0

动态黏度测试结果如图 1(a) 所示,在整个测试的频率范围内,样品 2 的复数黏度(在图例中表示为 0 TATM)都要显著低于含 TATM 的样品的黏度.对含 TATM 的 3 个样品进行比较发现,样品的复数黏度随着 TATM 用量的提高而略有提高,尤其是在低频下,其提高幅度尤为明显.对于表征各样品弹性的储能模量 G' 而言,见图 1(b),在低频区域,加入 TATM 后所得接枝产物的 G' 曲线形状与接枝前的纯 PP 相比其差别不很明显.通过 $\tan\delta$ 曲线,可以更清楚地了解各样品的黏性和弹性变化.图 1(c) 给出了含 TATM 的 3 个样品

与纯 PP 的 $\tan\delta$ 值随频率变化的曲线.所有试样的 $\tan\delta$ 值随频率由高到低,呈单调上升趋势,纯 PP 的值只是略高些.说明这些聚合物熔体的黏性和弹性性质差别不是很明显.样品 2 的 $\tan\delta$ 曲线与其它样品差别较大,这可能是由于其严重降解导致分子量下降,从而在较高频率下也显示出较强的黏性行为.

通过对图 1 中复数黏度曲线的比较,发现添加了多官能团辅助单体的接枝样品的黏度虽然要高于未添加辅助单体的接枝样品,但依然要显著低于纯 PP(由于本文所使用的 PP 粉料不含

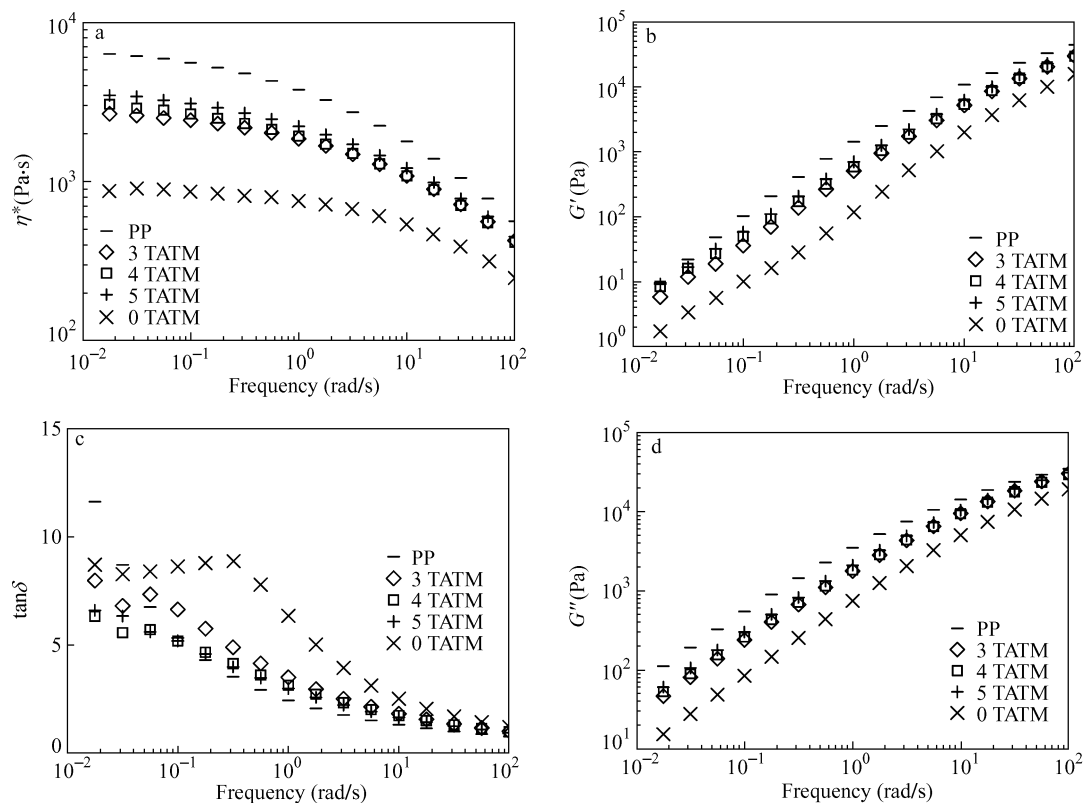


Fig. 1 Effect of comonomer on the rheological behavior of maleated PP based on PP-1 powder (a) complex viscosity η^* , (b) storage modulus G' , (c) loss tangent $\tan\delta$, (d) loss modulus G''

抗氧化剂,所以这里用 PP 粉料添加 0.4 phr 抗氧化剂造粒得到的 PP 粒料 PP-3 作为 PP 纯料,用其黏度来代表 PP 粉料所应具有黏度,用其 MFR 值代表粉料 PP 的 MFR 值。相应的 MFR 数据由纯 PP 的 5 g/10min 上升为接枝样品的 10 g/10min。

以上的实验结果与 Sengupta 等^[13]报道的 TATM 能有效稳定住 PP 的熔体黏度这一结论存在较大差异,流变测试结果表明 TATM 对聚丙烯粉料接枝后产物的分子结构的影响不明显。我们猜测多官能团辅助单体未能完全抵消接枝过程中 PP 的降解可能与我们所采用的原料 PP 粉料中不含抗氧化剂有关,因为不含抗氧化剂的 PP 在加工过程中极易降解。为此,我们将 PP 粉料添加了不同含量的抗氧化剂在双螺杆挤出机上造粒后,作为接枝反应的原料聚丙烯,来进一步研究含有抗氧化剂的聚丙烯体系中多官能团单体对接枝产物黏度的影响。

2.2 在聚丙烯粒料体系中的应用

表 3 中的接枝样品是基于添加了 0.15 phr 抗氧化剂后造粒得到的 PP 粒料 PP-2 为原料制备的。经测试,PP-2 的 MFR 为 7.1 g/10min。考虑到粒料

PP 中含有的抗氧化剂会使 DCP 的引发效率下降,我们制备了不同 DCP 含量的样品,其含量从 0.1 phr 到 0.25 phr。从表 3 中的数据来看,各样品均有较高的 MAH 接枝率,当 DCP 用量超过 0.15 phr 后接枝率维持在 2.0 wt%。从 MAH 接枝率的数据也可反映出虽然原料 PP 中添加了 0.15 phr 抗氧化剂,但样品 8 中使用 0.1 phr 的 DCP 仍然可获得 1.4% 的 MAH 接枝率,这与粉料体系中同样使用 5 phr TATM 的样品 7 的接枝率很接近,而且二者在 TATM 的接枝率上也很接近,说明了粒料体系中 0.1 phr 引发剂的用量与粉料体系中的 0.05 phr 引发剂的接枝效果相近似。然而比较样品 8 和样品 7 的 MFR 值,则可发现样品 8 要明显小于样品 7 的 MFR 值,并且样品 8 的 MFR 值已经小于了所使用原料聚丙烯 PP-2 的 MFR 值 7.1 g/10min,这些都说明了辅助单体在含有抗氧化剂的 PP 基体中已经很好地起到了抵消接枝反应中 PP 降解的作用。表 3 中 DCP 用量不同的 4 个接枝样品的 MFR 值则随着 DCP 用量的提高而上升,说明反应体系中的自由基增多后会导致 PP 的断链反应更为显著。

Table 3 Grafting results of maleated PP based on PP-2 pellets with low antioxidant content

Sample	DCP dosage (phr)	TATM dosage (phr)	MAH grafting content (%)	MFR (g/10min)	TATM grafting content (%)
8	0.10	5	1.4	6.3	2.2
9	0.15	5	2.0	9.5	2.9
10	0.20	5	2.0	21	2.7
11	0.25	5	2.0	22	2.7

由于 MFR 值的测定只能粗略反映在某一剪切速率下材料的黏度大小,而且熔指仪上所使用的毛细管长径比很小,只有 4:1,因此会受到熔体入口效应的较大影响^[17],所以单用 MFR 值来简单判断接枝后产物与纯 PP 的黏度变化可能会不可靠。对接枝样品进行动态黏度的测试则可直接反映出黏度的变化趋势,同时低频区的数据还可以有效地反映出分子结构的一些信息。

表 3 中各样品及所用的原料 PP-2 的动态流变测试结果如图 2 所示。图 2(a)中各样品的复数黏度显示,原料 PP-2 的黏度在整个测试频率范围内要高于各接枝样品,但样品 8 在最低频率处(0.017 rad/s)的黏度已经赶上 PP-2 的黏度。除 PP-2 外,各接枝样品的黏度曲线由高到低的顺序与它们的 MFR 值由小到大的顺序保持一致。从黏度曲线的形状看,PP-2 的低频区存在明显的牛顿

平台,而其余的接枝样品的黏度曲线在接近低频区时都没有表现出要走平的趋势,相反却显示有略向上翘起的趋势,这一现象在加入 0.15 phr DCP 的样品 9 中表现最为明显。

将各样品的流变曲线与 MFR 实验结果综合比较发现,PP-2 的黏度在除最低频率外的整个测试频率范围内均高于含有 0.1 phr DCP 的接枝样品 8,但是其 MFR 值 7.1 g/10min 却要高于样品 8 的 MFR 值 6.3 g/10min。对于所出现的黏度与 MFR 值在趋势上的不一致,我们可以从影响 MFR 测试结果的一些因素以及 2 个样品在黏弹性上的差异来进行分析。

从图 2(b)的储能模量曲线来看,样品 8 和 9 均在低频区出现上翘的现象,且模量值也高于纯 PP,显示出熔体具有较高的弹性。对比图 2(c)中各样品的 $\tan\delta$ 曲线也可发现,各接枝样品的 $\tan\delta$

值在低频区都要小于纯 PP, 显示出经过接枝后各样品的弹性成分所占比重都已高于原料 PP-2, 这也说明接枝产物具有某种支化甚至交联的分子结

构, 从而导致熔体的弹性增强, 在低频区仍然不能很好地松弛, 相应地反映在黏度曲线上就会看不到明显的牛顿区。

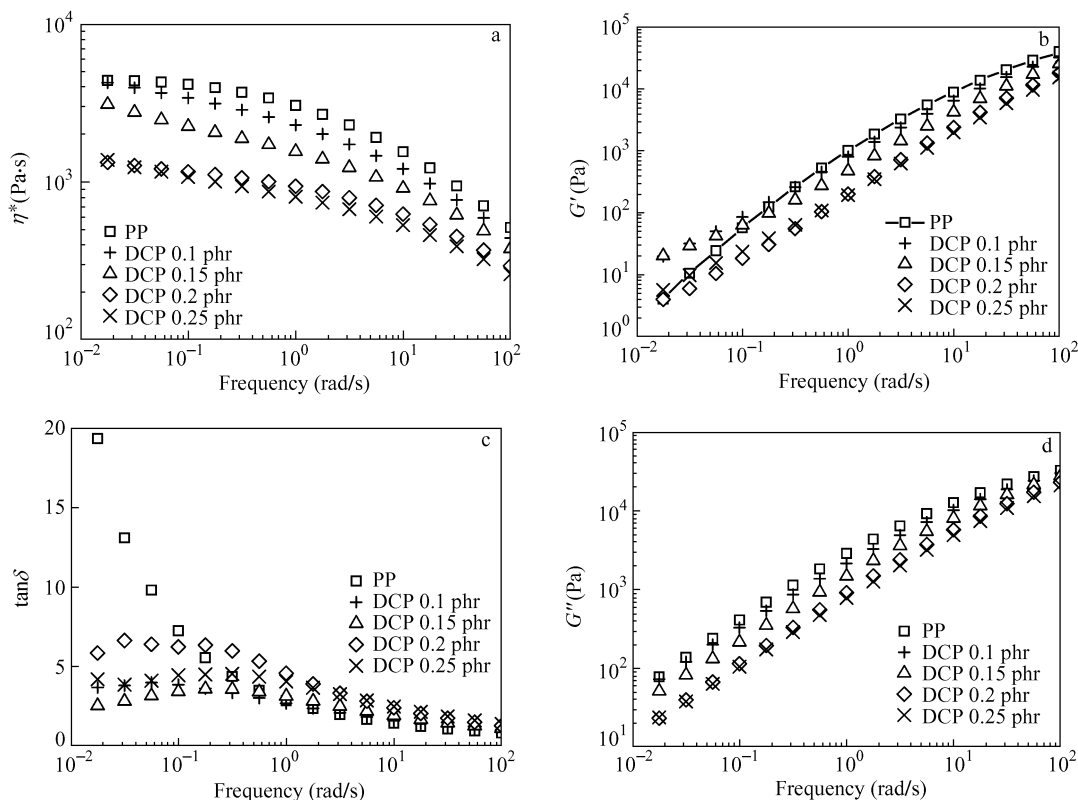


Fig. 2 Effect of DCP dosage on the rheological behavior of maleated PP based on PP-2 pellets (a) η^* , (b) G' , (c) $\tan\delta$, (d) G''

从上面有关图 2(b) 的分析, 我们已经了解到接枝样品 8 具有较高的熔体弹性, 因此在进行 MFR 测试时, 其入口压力降会大于纯 PP 样品。虽然都施加 2.16 kg 砝码的压力, 但考虑到毛细管入口处的熔体弹性形变所造成的入口压力降后, 实际作用到毛细管内熔体上的压力等于初始压力, 即由 2.16 kg 砝码产生的压力, 减去入口压力降。由于样品 8 的入口压力降大于 PP-2, 所以其在毛细管内受到的真实压力要小于纯 PP 样品。当然样品 9 的熔体弹性也要大于 PP-2, 但是从黏度曲线上可以看出, 样品 8 的复数黏度是最为接近纯 PP, 而样品 9 则要比 PP-2 下降较多。因此综合考虑熔体的黏度、熔体的弹性以及 MFR 测试的一些特点, 就可以分析黏度与 MFR 值在趋势上的不一致。接枝样品由于高温下 PP 分子链的断裂会使其黏度降低, 但同时多官能团单体的引入会使断裂的分子链产生一些支化或是交联, 因此导致接枝产物熔体的弹性升高。样品 8 中的引发剂用量要少于样品 9, 所以样品 8 在熔体接枝反应过程中产生的 PP 断链反应要少于样品 9, 在二者

熔体弹性相当的情况下, 由于样品 8 的黏度要高于样品 9, 所以不难理解样品 8 的 MFR 值要低于 PP-2, 而样品 9 要高于 PP-2。

表 2、表 3 的数据以及图 1、图 2 的流变曲线, 说明抗氧剂对辅助单体 TATM 能否发挥稳定熔体黏度的作用产生重要的影响。为进一步验证抗氧剂所起的重要作用, 还制备了抗氧剂用量更高的 PP-3 粒料并用其作为接枝反应的原料聚丙烯。通过将抗氧剂由 PP-2 的 0.15 phr 提高到 PP-3 的 0.4 phr, 造粒后的聚丙烯热稳定性有了明显提高, 表现在 200℃ 下的氧化诱导期由 PP-2 的 5.1 min 提高到 PP-3 的 43.9 min, MFR 值由 PP-2 的 7.1 g/10min 下降到 PP-3 的 5.0 g/10min。

以 PP-3 为原料所制备的接枝样品的性能数据列于表 4 中。添加 0.1 phr 引发剂的样品 12 的 MAH 和 TATM 接枝率均较低, 其 MFR 值也要明显高于起始原料 PP-3。但当引发剂浓度提高到 0.2 phr 后, 接枝率有了明显上升, 同时 MFR 值也下降, 并且要小于 PP-3 的数值。我们可以从熔体自由基接枝反应的过程对这一结果进行分析。由

于起始原料 PP-3 是添加了 0.4 phr 抗氧化剂后造粒得到的,经双螺杆挤出造粒后应该还含有较高浓度的抗氧化剂,当接枝反应使用的引发剂浓度较低时(如样品 12 中的 0.1 phr),引发剂分解所产生的自由基有相当一部分被 PP 基体中的抗氧化剂消

耗掉了,以致不足以引发足够量的 PP 大分子自由基与马来酸酐进行接枝反应,或者是与辅助单体进行支化及交联反应,由此导致了它们接枝率的下降,而提高 DCP 用量后就会使得 MAH 和 TATM 接枝率上升.

Table 4 Grafting results of maleated PP based on PP-3 pellets with high antioxidant content

Sample	DCP dosage (phr)	TATM dosage (phr)	MAH grafting content (%)	MFR (g/10min)	TATM grafting content (%)
12	0.1	5	0.5	10	1.0
13	0.2	5	1.4	4.5	2.4

从图 3 中基于 PP-3 制备的各样品的流变曲线来看,我们可以得到与图 2 中基于 PP-2 的各样品相似的一些结果. 如图 3(a)的复数黏度曲线显示出接枝样品 13 的最低频率下的黏度已经超过原料 PP-3 在该频率下的黏度,尽管在较高频率区域都要明显低于 PP-3,而且样品 13 的黏度曲线在接近低频区存在一个明显的拐点,曲线经过拐

点后显示出明显的向上翘起,并最终在试验测试的最低频率点上超过了 PP-3 的数值. 样品 12 的黏度曲线与 PP-3 的形状类似,只是整体的黏度值要明显低于 PP-3. 对图 3(b)中各样品的储能模量曲线进行比较,可以清楚看到接枝样品 13 的 G' 曲线在低频区向上翘起,显示出熔体的弹性要高于 PP-3 和样品 12.

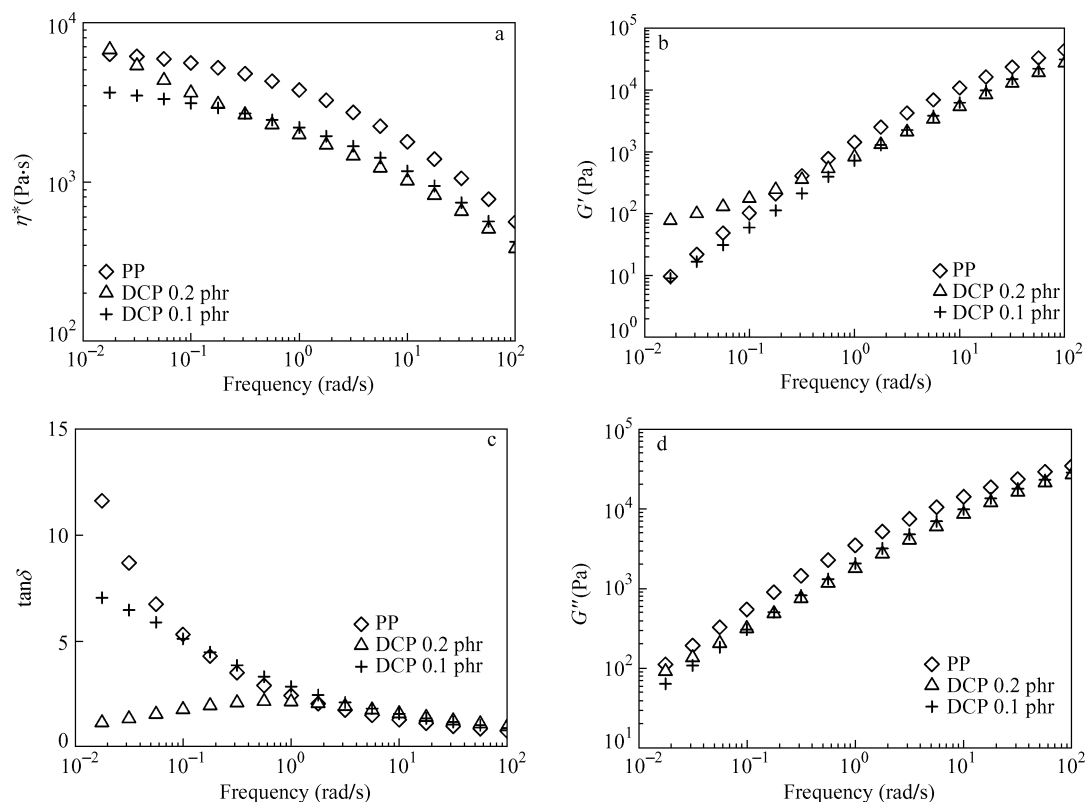


Fig. 3 Effect of dosage of DCP on the rheologic behavior of maleated PP based on PP-3 pellets (a) η^* , (b) G' , (c) $\tan\delta$, (d) G''

可以看出提高抗氧化剂用量后,在 PP-3 系列的实验中仍然得到了与 PP-2 系列相似的结果,即在适合的引发剂用量下,接枝产物在最低频区的黏度能达到所使用的原料聚丙烯的水平、熔体的弹

性成分增加、MFR 值低于原料聚丙烯. 与 PP-2 系列样品相比较的不同之处在于,PP-3 系列的熔体弹性更高,黏度曲线上翘更加明显. 这可能与体系中抗氧化剂与引发剂达到一个合适的比例有关.

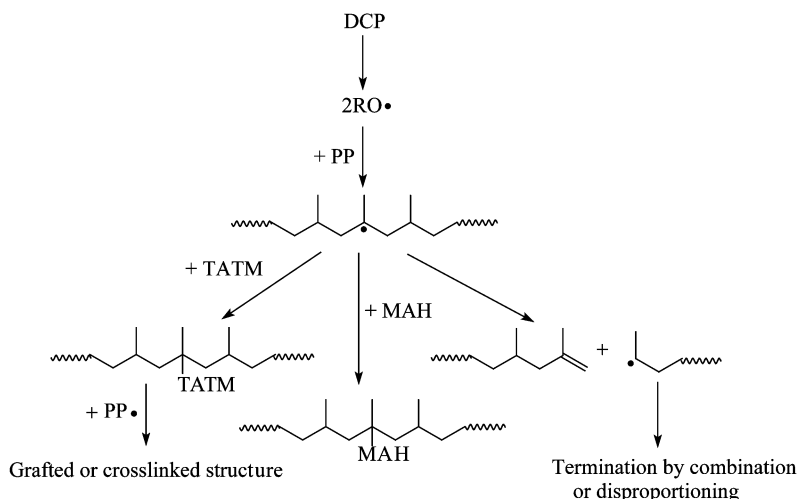


Fig. 4 Schematic diagram of the mechanism of free radical reaction of maleated PP containing triallyl trimellitate comonomer (TATM)

2.3 多官能团辅助单体在聚丙烯粉料及粒料中的作用机理探讨

根据熔体自由基接枝反应的一般过程^[18],我们可以用图4这个示意图来简单描述含有辅助单体的聚丙烯接枝反应中发生的一些重要反应.首先,引发剂分解后产生的初级自由基会夺取聚丙烯中叔碳上的氢原子,即通过氢消除反应得到聚丙烯大分子自由基,该自由基可以与MAH发生接枝反应,也可以与TATM发生接枝反应,还可以发生 β 断链反应.如果引发剂用量较少(例如样品12情况),则引发的聚丙烯大分子自由基数量少,因此MAH的接枝率低、TATM的接枝率也会低,熔体的弹性与原料聚丙烯相比变化不明显,最终表现为TATM不能有效稳定住接枝产物的熔体黏度.如果引发剂用量较高(例如样品9至11情况),就会引发产生大量的聚丙烯大分子自由基,这些自由基在与MAH和TATM反应的同时还会发生大量的 β 断链反应,结果就会是MAH和TATM的接枝率都高,从而使熔体的黏度下降、弹性提高.当引发剂用量相对于聚丙烯中的抗氧剂处于一个较适中的水平时(例如样品8和样品13),引发剂引发的聚丙烯大分子自由基所发生的3种反应都处于一个适中的水平,最终就会得到适中的MAH和TATM接枝率,同时 β 断链反应也不会大量发生.由于聚丙烯大分子自由基与多官能团单体TATM接枝后形成的长支链乃至进一步的交联结构使熔体的弹性提高,将 β 断链反应所造成的分子量下降给予抵消,从而实现了有效稳定最终接枝产物的黏度,甚至使接枝产物的

MFR值低于所使用的原料聚丙烯.

对于不含抗氧剂的聚丙烯粉料而言,实验中所用的0.05 phr的引发剂用量,得到的MAH和TATM接枝率分别为1.3%和2.0%(见表2样品7),该数据说明引发剂用量对于粉料体系而言尚处于适中或偏低的水平,但我们将DCP用量进一步提高到0.1 phr后得到的结果是接枝产物的MAH和TATM接枝率进一步上升,而MFR也大幅升高(该部分结果未列于本文中).可见TATM接枝率的提高也不能有效抵消聚丙烯 β 断链反应所造成的影响.根据图4的机理,我们认为可能是不含抗氧剂的粉料在进行接枝反应时,由于 β 断链反应很容易发生,导致PP分子链大量断裂为较短的分子链,虽然TATM接枝上去,但是很难形成较长的枝化结构或者是交联网络结构,因此熔体的弹性变化会不明显.聚丙烯粉料的实验结果也说明了对于不含抗氧剂的聚丙烯粉料不论引发剂用量高低,加入多官能团辅助单体都难以实现稳定接枝产物MFR的目的,可见适量的抗氧剂对于减少聚丙烯在接枝过程中的降解是至关重要的.

3 结论

采用多官能团辅助单体可以达到稳定聚丙烯接枝产物黏度的目的,但是聚丙烯原料中的抗氧剂含量会对多官能团单体的效果产生重要的影响.在不含抗氧剂的聚丙烯粉料体系中,由于聚丙烯分子链会在高温下发生严重的 β 断链反应,导致分子量快速下降,使得TATM无法有效的发挥

作用. 而采用含有抗氧剂的聚丙烯为接枝反应原料, 在适合的引发剂用量下, 则可利用聚丙烯大分子自由基与 TATM 发生接枝反应后形成的长支链乃至进一步的交联结构使熔体的弹性提高, 将 β 断链反应所造成的分子量下降给予抵消, 从而实现了稳定接枝产物的黏度.

含有 TATM 的接枝产物的流变行为与原料聚丙烯之间的差异明显, 主要体现在熔体弹性的变化. 从稳定 MFR 值来说, TATM 的效果在于通过提高接枝物的熔体弹性, 来弥补接枝产物在剪切黏度上的下降, 最终使得 MFR 值能够稳定甚至降低.

REFERENCES

- 1 Ide F, Kamada K, Hasegawa A. *Kobunshi Kagaku* (in Japanese), 1968, 25: 107 ~ 115
- 2 Roberts T D, Coe S W. US patent, C08F, 5955547. 1999-09-21
- 3 Flaris V, Mitchell D J. US patent, C08L, 6228948. 2001-05-08
- 4 Weng W, Hu W, Dekmezian A H, Ruff C J. *Macromolecules*, 2002, 35: 3838 ~ 3843
- 5 Nam G J, Yoo J H, Lee J W. *J Appl Polym Sci*, 2005, 96: 1793 ~ 1800
- 6 Gaylord N G, Maiti S. *J Polym Sci*, 1973, B11 (4): 253 ~ 256
- 7 Gaylord N G. *Macromol Chem*, 1975, 13: 235 ~ 261
- 8 Gaylord N G, Koo J Y. *J Polym Sci*, 1981, B19 (3): 107 ~ 112
- 9 Gaylord N G, Mehta R. *J Polym Sci*, 1988, A26 (7): 1903 ~ 1909
- 10 Gaylord N G, Mishra M K. *J Polym Sci*, 1983, B21 (1): 23 ~ 30
- 11 Gaylord N G, Mehta M. *J Polym Sci*, 1982, B20 (9): 481 ~ 486
- 12 Hu G H, Flat J J, Lambla M. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1993, 75: 137 ~ 157
- 13 Sengupta S S, Parent J S, Mclean J K. *J Polym Sci*, 2005, A43 (20): 4882 ~ 4893
- 14 Parent J S, Sengupta S S, Kaufman M, Chaudhary B I. *Polymer*, 2008, 49: 3884 ~ 3891
- 15 Lee J A, Kontopoulou M, Parent J S. *Polymer*, 2004, 45: 6595 ~ 6600
- 16 Coiai S, Passaglia E, Aglietto M, Ciardelli F. *Macromolecules*, 2004, 37: 8414 ~ 8423
- 17 Dealy J M. *Rheometers for Molten Plastics*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1982. 94 ~ 95
- 18 Al-Malaika S. *Reactive Modifiers for Polymers*. London, UK: Chapman & Hall Press, 1997. 1 ~ 77

EFFECT OF MULTIFUNCTIONAL MONOMER ON RHEOLOGICAL BEHAVIOR FOR MALEIC ANHYDRIDE GRAFTED POLYPROPYLENE

GUO Min, YUAN Weiheng, LIU Yiqun

(SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013)

Abstract The effect of multifunctional monomer triallyl trimellitate (TATM) on the melt flow rate (MFR) and rheological behavior of maleic anhydride grafted polypropylene (maleated PP) was studied. TATM is not effective for stabilizing the MFR of maleated PP based on PP powder not containing antioxidant. However, TATM can effectively stabilize the MFR of maleated PP when PP powder was first melt compounded with antioxidant and then used as grafting raw material. The rheological results showed that the grafted PP based on PP pellets containing antioxidant had higher melt elasticity, indicating some grafted or crosslinked structure. The remarkable differences of the rheological results between maleated PP based on polypropylene powder and polypropylene pellets are discussed through the mechanism of free radical grafting reactions. The effect of TATM on stabilizing MFR is due to its effect on increasing the melt elasticity, which can offset the inevitable reduction of shear viscosity caused by β scission reaction of PP molecules during melt grafting. The differences of antioxidant content in PP powder and PP pellets can strongly influence the PP degradation during melt processing, therefore TATM shows different effects in different PP systems.

Keywords Maleic anhydride grafted polypropylene, Multifunctional monomer, Rheology