

·研究简报·

抗冲聚丙烯共聚物熔体结构演化的动态流变学表征^{*}

谢严莉 上官勇刚^{**} 郑 强^{**}

(浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

摘 要 用动态流变学方法研究了抗冲聚丙烯共聚物(IPC)熔体的流变行为.通过探讨温度、抗氧剂、氧气的存在对其熔体动态粘弹响应的影响,对 IPC 熔体结构的演化过程进行了描述.随温度的升高,IPC 熔体的动态粘弹响应明显改变,低频率(ω)区域动态储能模量(G')与 ω 的对数关系 $\lg G' - \lg \omega$ 呈现平台特征;加入复合抗氧剂 B215 或在 N_2 气氛下,在一定的时间范围内,IPC 的特征粘弹行为完全消失,呈现均相体系的流变响应特征.低 ω 区域粘弹函数对 IPC 的结构变化存在敏感响应.通过改变温度、添加抗氧剂以及 N_2 保护,获得了 IPC 熔体因降解与交联反应所引起的结构改变的信息.

关键词 抗冲聚丙烯共聚物,动态流变行为,结构,降解,交联

与传统的等规聚丙烯(*i*PP)/乙丙橡胶(EPR)、*i*PP/三元乙丙橡胶(EPDM)增韧体系相比,采用反应器粒子技术直接在反应器中合成的抗冲聚丙烯共聚物(impact polypropylene copolymer,IPC)具有更为复杂的组成和更为优良的综合性能.然而,由于体系中无规共聚物和低分子量共聚物的存在,研究和掌握加工条件下 IPC 熔体结构的稳定性对于确定加工温度窗口和优化加工条件极为重要,许多研究者对此予以极大关注并采用了示差扫描量热仪(DSC)、力学性能测试等^[1-3]手段进行分析,但迄今有关采用动态流变学方法进行研究的报道尚不多见.

由于动态流变测定通常在小应变条件下进行,其过程不会对材料本身结构造成影响或破坏,且试样所呈现的线性粘弹响应对其形态结构的变化十分敏感^[4],动态流变手段在表征聚合物材料的结构形态方面的独到之处,近年来愈来愈受到重视.我们此前的研究发现,动弹粘弹响应可以用来表征高密度聚乙烯(HDPE)、乙丙三元橡胶因氧化而导致的结构改变^[5,6].本文用动态流变方法中各种粘弹函数的频率或时间扫描方式,考察温度和抗氧剂等因素对 IPC 熔体结构演化的影响.

1 原料

IPC,牌号 EPS30R,齐鲁石化公司产品;复合抗氧剂 B215(主抗氧剂 1010,四[3-(3',5',2-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯)与助抗氧剂

168,[亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯],按质量比 1/1 复合),南京米兰化工有限公司产品.

2 样品制备

将纯 IPC、加入 1 wt%、3 wt% B215 的 IPC(分别记为 IPC0、IPC1、IPC3)和纯 PP 在 Haake 转矩流变仪中进行熔融共混(温度 165℃,转速 45 r/min,时间 5 min).然后在 170℃下热压成直径 25 mm、厚度 1.5 mm 的圆形试样,用于动态流变测试.将 IPC0 热压成 30 mm × 12 mm × 1.5 mm 的矩形片,用于 DMA 测试.

3 测试

采用 ARES(TA Instrument,USA),分别在空气及 N_2 气氛下,以平板方式对熔融态的样品进行动态频率扫描和动态时间扫描.动态频率扫描温度为 190、210、230℃,频率范围为 $10^2 \sim 10^{-2} s^{-1}$,采用由高频到低频的方式进行.动态时间扫描温度为 190、200、210、220、230℃,扫描时间为 130 min.未加说明时频率均固定为 $0.05 s^{-1}$.所有测试的应变均为 5%,位于样品材料的线性粘弹范围内.每次测试均使用新试样.

采用 DMA(Q800,TA Instrument,USA)对固态样品进行动态力学测试.扫描的温度范围为 -100 ~ 100℃,升温速率为 5 K/min,频率为 1 Hz.

4 动态力学分析(DMA)

IPC 是一种含有丙烯均聚物(*i*PP)、无定形乙

^{*} 2007-04-18 收稿,2007-06-21 修稿.国家基础研究专项经费(项目号 2005CB623800)与国家自然科学基金(基金号 50603023)资助项目;

^{**} 通讯联系人,E-mail: shangguan@zju.edu.cn; zhengqiang@zju.edu.cn

丙共聚物(EPR)以及可结晶乙丙共聚物的多相体系.图1给出了 IPC0 试样的动态储能模量(G')、损耗模量(G'')以及损耗角正切($\tan\delta$)的温度扫描结果.可见,存在两个明显的转变,前者为 -40°C ,后者为 20°C ,分别对应 EPR 和 i PP 的玻璃化转变,表明该体系中 EPR 与 i PP 为主要组分.而可结晶乙丙共聚物含量过低,其流变测试不能检测出其玻璃化转变.同时,这也表明该体系处于微相分离状态,与作者此前的研究结果一致^[7,8].需要说明的是,虽然动态力学测试结果表明 IPC 体系呈现微相分离结构,然而相差显微镜(PCM)观察发现该体系熔体结构稳定,没有明显的相分离发生^[9].

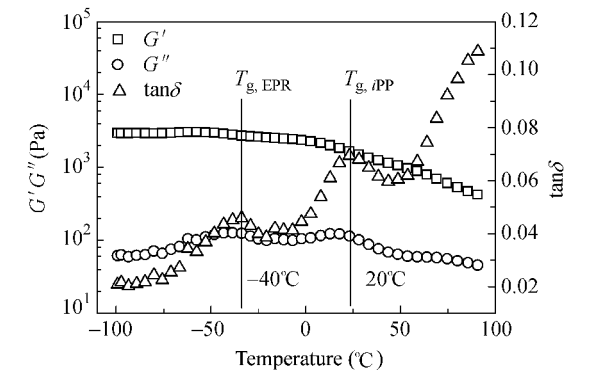


Fig. 1 Temperature dependence of G' , G'' and $\tan\delta$ for IPC0

5 动态流变行为的频率依赖性

图2给出了不同温度下 IPC0 体系的 G' 与频率(ω)的关系.可见,IPC0 体系从 210°C 开始出现“第二平台”粘弹响应,且模量更高.但对于相同温度下的 IPC1 体系,则未观察到类似的特征粘弹行为,仅在 230°C 扫描至 0.01 s^{-1} 时才出现模量上升.在高温下经历约 1 h 的 ω 扫描后,IPC0 体系的熔体结构可能发生了改变,形成了类似网络结构.随温度升高其模量平台提早出现并增高的现象表明,其结构变化缘于样品经受了不同的热历史.以二甲苯为溶剂对实验后的样品进行抽提,发现不同质量的黄黑色不溶物残留,这种不溶物为 IPC 交联生成的凝胶.而在添加抗氧剂 B215 后,其抽提物中未见凝胶生成.这表明,高温下 IPC0 体系中发生了交联反应.

图2给出了 IPC0 体系在 230°C 时的 $\lg G' - \lg \omega$ 曲线.可见,氧化交联相关的末端平台约从 $\omega = 0.04\text{ s}^{-1}$ 开始出现.故选取 $\omega = 0.05, 1.00\text{ s}^{-1}$, 在 230°C 下分别进行动态时间扫描,图3给出了此条件下的 G' 的 ω 扫描结果.可见, $\omega = 0.05\text{ s}^{-1}$ 时,

试样经历约 10 min 的“诱导期”后,其模量立即进入快速增长期,反映出氧化导致交联所形成的结构网络化趋势不断增大. $\omega = 1.00\text{ s}^{-1}$ 时,至 67 min 时模量才开始增大,且增幅相对较小.这是由于高 ω 区域对应的短时弛豫对结构差异不敏感,无法反映氧化交联最初阶段的细微结构变化.

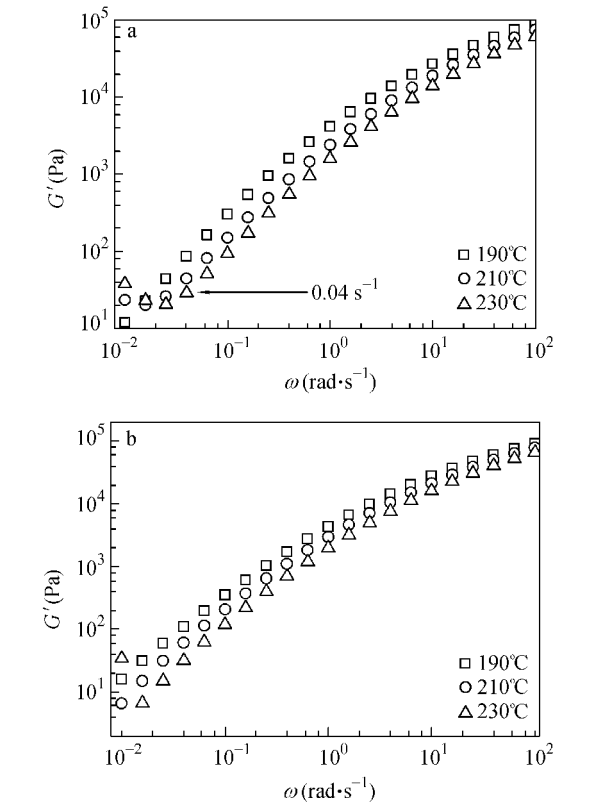


Fig. 2 The relationship between dynamic storage modulus (G') and frequency (ω) for (a) IPC0 and (b) IPC1 at different temperatures

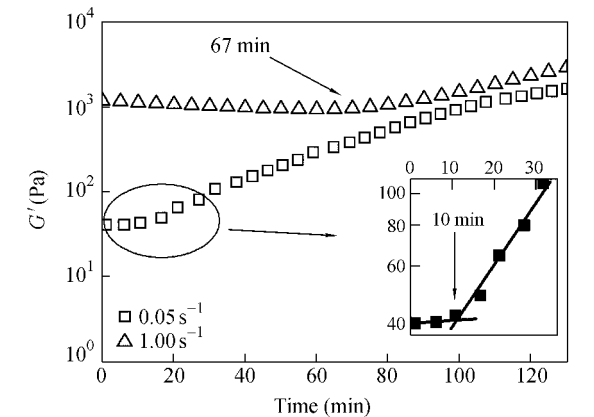


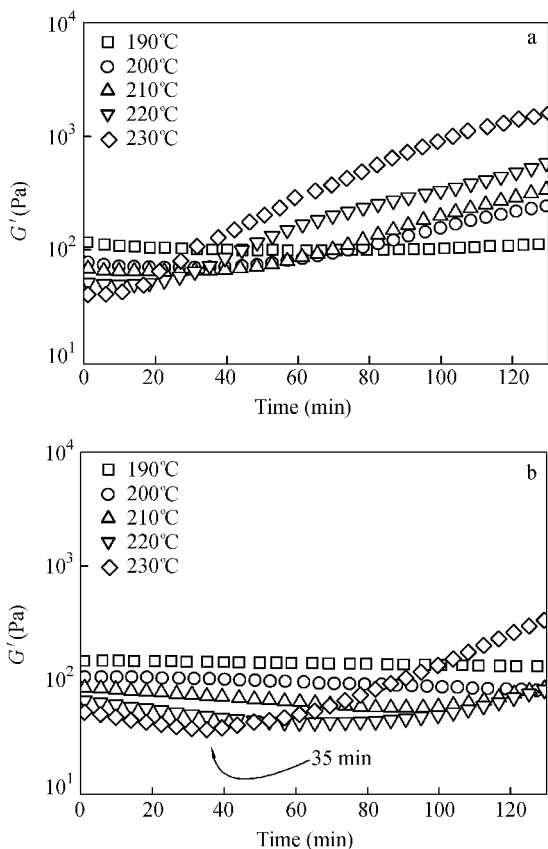
Fig. 3 Time dependence of G' at different frequencies

6 动态流变行为的时间依赖性

图4给出了在不同温度下 IPC0 和 IPC1 样品

G' 的时间扫描结果. 可以看出, 随时间增加, G' 呈现先下降后迅速上升的趋势. 需要指出的是, 应力松弛也会引起模量下降. 然而实验结果表明, IPC 体系的应力松弛在 10^2 s 范围已基本完成, 故应力松弛对模量下降的贡献可排除. 此前的研究结果表明, 高于 150°C 时 EPR 发生热降解, 其降解速率与 EPR 组分中的乙烯含量密切相关^[10]. 因此, G' 的下降应归因于 IPC 体系中 EPR 组分的降解. 而 G' 的上升表明体系中出现网络结构, 即存在交联反应.

IPC0 体系(图 4a)中, 受热初期的模量下降被迅速发生的氧化交联引起的模量上升掩盖, 随温度升高, 其模量上升幅度加剧. 而对于 IPC1 体系(图 4b), 则可清楚地观察到初期以降解为主的模量下降阶段. 直至 210°C , 才开始出现后期交联反应占优的模量上升期. 表明 IPC 体系受热前期以降解为主, 抗氧化剂的加入可有效地抑制交联反应, 使得因降解导致的模量下降过程更加明显; 后期由于抗氧化剂逐渐被消耗以及交联反应速率加快, 交联导致的 G' 上升逐渐占据优势, 使体系模量上升. 此外, 温度升高时 IPC1 体系模量下降幅度增大, 表明温度升高使得降解速率增大.



4 Time dependence of G' for (a) IPC0 and (b) IPC1 at different temperatures

7 不同环境的影响

图 5 给出了 230°C 下, 在空气与 N_2 环境中, IPC0、IPC1、IPC3 的动态时间扫描结果. 可以看出, 在 N_2 环境中, 体系不发生氧化降解和交联, 仅有微弱的热降解发生. 空气环境中, 抗氧化剂含量的增加能有效推迟氧化交联开始发生的时间, 但仍不能消除降解所引起的模量下降.

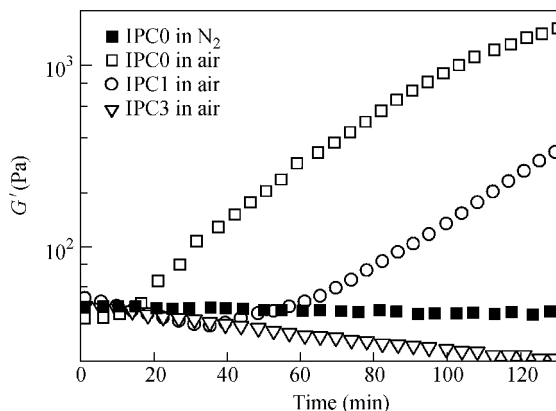


Fig. 5 Time dependence of G' at 230°C in N_2 and air

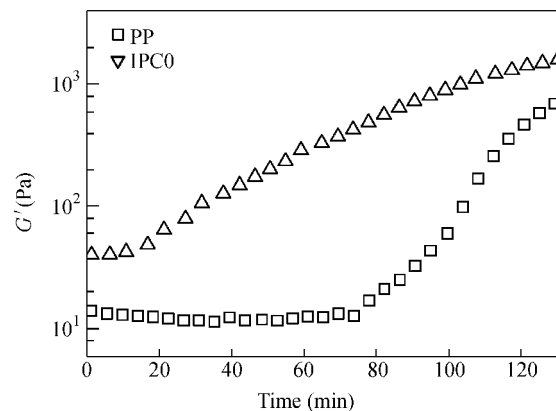


Fig. 6 Time dependence of G' for IPC0 and PP at 230°C

B215 的抗氧化原理是作为链终止剂和氢过氧化物分解剂, 消耗体系受光、热等引发的产生的 RO_2 , 使其无法继续与大分子链中的 C-H 、 C-C 键反应. 但温度升高, C-H 的断链变得越来越容易, 降解产生的 RO_2 被抗氧化剂捕捉, 交联受到抑制, 则降解反应表现明显^[11,12]. 而在 N_2 环境中, 体系仅发生热降解, 不产生 RO_2 基团, 后续交联反应也无法进行.

为了更好地说明 IPC 体系的结构变化, 图 6 给出了 230°C 下 IPC0 和 PP 的动态时间扫描结果对比. 可见, PP 在前期降解导致的模量下降区降

幅较小,且 PP G' 出现上升的时间要远大于 IPC 样品,由于 G' 的上升意味着交联结构的生成,这表明 IPC 中的乙丙共聚物的存在是导致氧化交联反应发生的主要原因.相比纯 PP,IPC 中丙烯均聚物在体系交联反应中的作用,有待于以后工作中进一步研究.

REFERENCES

1 Abdel-Aziz M M,Basfar A A. Polym Test,2000,19 591 ~ 602
2 Gamlin C D,Dutta N K,Choudhury N R. Polym Degrad Stab,2003,80 525 ~ 531
3 Zaharescu T,Meltzer V,Vilcu R. Polym Degrad Stab,1998,61 383 ~ 387
4 Utracki L A. Polymer Alloys and Blends. New York :Carl Hanser,1989. 131 ~ 135
5 Wu Gang(吴刚),Zheng Qiang(郑强),Jiang Lei(江磊),Song Yihu(宋义虎). Chem J Chinese University(高等学校化学学报),2004,25(2) 357 ~ 360
6 Cao Yanxia(曹艳霞),Zheng Qiang(郑强),Du Miao(杜淼). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(3) 408 ~ 412
7 Tan Hongsheng(谭洪生),Xie Kan(谢侃),Liu Wenhua(刘文华),Hou Bin(侯斌),Shangguan Yonggang(上官勇刚),Zheng Qiang(郑强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(9) 1106 ~ 1111
8 Shangguan Yonggang,Tao L Y,Zheng Q. J Appl Polym Sci,2007,7 665 ~ 671
9 Shangguan Yonggang(上官勇刚),Zheng Qiang(郑强),Peng Miao(彭懋),Wang Huijun(王慧君),Zhang Mingqiu(章明秋). Chem J Chinese University(高等学校化学学报),2005,26(12) 2386 ~ 2390
10 Manabe N,Yokota Y,Nakatani H,Suzuki S,Liu B P,Terano M. Polym Bull,2005(54) 141 ~ 145
11 Zaharescu T,Jipa S,Podina C. Polym Test,1998,17 99 ~ 106
12 Kausch H H. Macromol Symp,2005,225 165 ~ 178

THE DYNAMIC RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF STRUCTURE DEVELOPMENT FOR IMPACT POLYPROPYLENE COPOLYMER MELT

XIE Yanli, SHANGGUAN Yonggang, ZHENG Qiang

(Department of Polymer Science and Engineering, Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The rheological behaviors of impact polypropylene copolymer (IPC) were studied by means of dynamic rheological tests. The dynamic rheological measurements were conducted on an Advanced Rheometric Expansion System with parallel plate geometry of 25 mm diameter under air and N₂, respectively. Two sorts of tests were performed under conditions as follows : (1) isothermal frequency sweeps from 100 rad·s⁻¹ to 0.01 rad·s⁻¹ at different temperatures from 190℃ to 230℃ in steps of 20℃ ; (2) isothermal time sweeps at a frequency of 0.05 rad·s⁻¹ and a strain of 5% under different temperatures from 190℃ to 230℃. The development of melt structure for IPC was probed through examining the influence of temperature,atmosphere and additive antioxidant on dynamic rheological functions. Results reveal that the rheological functions vary with the increase of temperature. The second plateau appears in the logarithmic plots of the dynamic storage modulus versus frequency,lg G' -lg ω , in the low ω range. Moreover,for the IPC samples exposed to N₂ or blending with antioxidant,this second plateau disappears in a certain time period,being a representation of the rheological properties for homogeneous polymers. Furthermore, rheological functions in the low ω range can sensitively reflect the oxidation-induced degradation and crosslinking of IPC.

Keywords Impact polypropylene copolymer (IPC), Dynamic rheological behavior, Structure, Degradation, Crosslinking