

· 专 论 ·

通过熔体自由基反应调控聚丙烯体系的链结构和相结构^{*}

邢海平^{1,2} 王宇杰^{1,2} 万 东^{1,2} 张振江³ 姜治伟^{1,2} 唐 涛^{1**}

(¹高分子物理与化学国家重点实验室 中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

(²中国科学院研究生院 北京 100049) (³黎明化工研究院 洛阳 471000)

摘 要 熔融反应加工是聚合物改性和制备聚合物纳米复合材料的重要途径之一. 在此过程中,多数加成聚合物由于受到热、剪切或引发剂作用,通常可原位形成大分子自由基反应中间体. 我们系统地研究了如何利用这类大分子自由基调控聚合物分子链的拓扑结构和聚合物纳米复合体系的相结构与界面. 然而,某些聚合物大分子自由基,如聚丙烯(PP),受其分子链化学结构决定,在熔融反应条件下非常易于发生降解. 研究发现,将可控自由基聚合中调控自由基反应活性的方法应用在熔融反应过程中可以显著抑制 PP 的降解,促进主反应的发生,在制备长链支化聚合物、调控聚合物纳米复合材料的相结构方面发挥了重要作用. 本文介绍了本课题组近几年来通过熔体自由基反应调控 PP 体系的链结构和相结构的相关研究工作,如实现 PP 的长链支化,制备高熔体强度 PP;在制备 PP/C₆₀、PP/碳纳米管(CNTs)纳米复合材料过程中,利用熔体界面区域所发生的自由基反应,提高了纳米粒子与 PP 的界面相互作用,改善了纳米粒子在 PP 中的分散状态等.

关键词 自由基, 熔体反应, 链结构, 相结构

通过调节聚合物分子链结构或相结构,可以实现对聚合物材料某些性能的调控. 目前,熔融反应加工是聚合物改性和制备聚合物纳米复合材料的重要途径之一. 该方法具有操作简便、成本低等优点,因此受到了产业界的广泛欢迎,但其缺点是副反应较多. 在熔融反应加工过程中,多数加成聚合物由于受到热、剪切或引发剂作用,通常可原位形成大分子自由基反应中间体. 以五大通用树脂中的聚丙烯(PP)为例,其分子链中与叔碳相连的氢原子可被过氧化物分解产生的自由基夺取,从而形成叔碳自由基,为 PP 的改性(如化学接枝、官能化等)提供了反应位点. 但 PP 主链上的叔碳自由基非常活泼,容易诱导分子链发生 β -断裂而导致 PP 降解,从而降低了材料的性能. 因此,如何抑制甚至消除 PP 熔体改性过程中的主链降解,同时促进 PP 大分子自由基与接枝单体的接枝反应一直是人们关注的焦点.

针对这一问题,本课题组近年来一直在探索稳定 PP 主链叔碳自由基的方法,并利用体系中的大分子自由基来制备长链支化 PP,提高其熔体

强度,扩展其在热成型加工方面的应用. 目前石化企业生产的 PP 是一种线形大分子,易于部分结晶形成半结晶性聚合物,其软化点与熔点较接近,当温度超过熔点后其熔体强度迅速下降,难以在发泡、热成型等领域中应用^[1,2]. 另一方面,我们探索了利用聚合物熔融加工过程中原位形成的大分子自由基与纳米粒子表面进行化学反应,提高聚合物基体与纳米粒子间界面相互作用,促进纳米粒子分散,从而提高材料的性能. PP 是目前世界上应用最为广泛、产量增长最快的合成树脂之一. 作为一种半结晶性高聚物,PP 与其它通用热塑性塑料相比具有许多优良的特性. PP 的物理机械性能处于通用塑料与工程塑料之间,通过其与纳米材料的复合有望进一步提高其刚度、强度和韧性,甚至赋予其导电等功能. 但是,由于 PP 是非极性聚合物,其与纳米粒子复合时界面作用较弱,使得分散其中的纳米粒子容易发生团聚. 因此,为了制备高性能的 PP 纳米复合材料,必须使纳米粒子在基体中充分分散,同时组分间在界面区域具有较强的相互作用^[3~5].

^{*} 高分子加工与流变学专题报道; 2012-06-05 收稿,2012-07-18 修稿;国家自然科学基金(基金号 51233005,51073149,20804045,50873099,50921062)资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: ttang@ciac.jl.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12174

本文介绍了我们近几年来通过熔体自由基反应调控 PP 体系的链结构和相结构的研究工作进展,包括利用熔融反应在 PP 主链上引入长支链,制备高熔体强度聚丙烯(HMSPP);通过熔体中大分子自由基与 C_{60} 、碳纳米管(CNTs)的反应,来提高纳米粒子与 PP 的界面作用,改善纳米粒子在 PP 基体中的分散状态,从而实现 PP/ C_{60} , PP/CNTs 纳米复合材料性能的提升.我们主要采用可逆稳态自由基调控剂和自由基捕捉剂调控体系中熔体自由基的反应.在本文中,可逆稳态自由基调控剂是指一类在 PP 熔融改性过程中可以与 PP 大分子自由基可逆结合-断裂的化合物.通过与 PP 大分子自由基的可逆结合-断裂,可以调控 PP 大分子自由基的瞬时浓度,从而抑制 PP 大分子自由基降解反应的发生;同时,这类化合物也可以与接枝单体的链增长自由基发生可逆结合-断裂,从而调控接枝单体的聚合行为.自由基捕捉剂是指在 PP 熔融改性过程中可以与 PP 大分子自由基发生反应,降低 PP 大分子自由基的浓度,从而减少 PP 降解的一类化合物.

1 通过熔体自由基反应调控聚丙烯的链结构

工业上,通过齐格勒-纳塔催化剂聚合得到的 PP 是典型的线形大分子,分子链中没有长链支化结构,这类 PP 的熔体强度相对较低,其熔体在拉伸过程中没有应变硬化现象,即:随着应变的增加,熔体的拉伸强度随之增大的现象.因此,该类 PP 在挤出涂敷、吹塑成型和发泡成型等领域的应用受到很大限制.因为在上述加工过程中,均要求聚合物熔体具有一定的熔体强度,在成型过程中表现出应变硬化现象,从而可以有效控制熔体的变形过程.目前商业化 HMSPP 树脂是一类含有长支链的 PP,尽管其支化结构参数因牌号不同而有差别,其熔体强度远高于具有相似流动特性的普通 PP.可以通过提高分子量、加宽分子量分布和引入长链支化结构等途径来提高 PP 的熔体强度,其中引入长支链是一种最为有效的方法.具体可以通过射线辐照^[6,7]、熔融接枝^[8,9]等方法引入长链支化结构.熔融接枝由于没有悬浮介质和溶剂的干扰,工艺简单、经济,适合工业化生产,但是反应机理复杂,副反应较多.在 PP 熔融接枝体系中,主要的副反应有 PP 的降解、交联及接枝单体的自聚^[10,11].目前报道稳定 PP 大分子自由基的

方法有加入苯乙烯^[12]、呋喃类衍生物^[13],以及加入秋兰姆类化合物^[14]等.前两种方法为自由基捕捉剂方法,活泼的 PP 大分子自由基通过与苯乙烯等反应转化为具有共轭稳定结构的碳自由基.而后一种方法为可逆稳态自由基调控剂方法,其中秋兰姆类化合物不但可以控制 PP 支化过程中的降解,同时还能促进长链支化结构的形成^[14].作者推测这种现象归结于秋兰姆类化合物可以热分解释放出含硫自由基,此自由基与 PP 大分子自由基发生可逆反应^[14].然而,这一工作中没有给出形成长链支化及其调控机理分析的直接证据,是否正确有待实验验证.

在前人工作基础上,近年来我们研究组进一步探索了利用不同方法对 PP 熔融接枝体系中的熔体自由基反应进行调控,改变接枝反应历程,从而控制 PP 链拓扑结构的演变.通过选用不同的可逆稳态自由基调控剂和自由基捕捉剂,调控 PP 的熔体自由基反应,获得了具有较高熔体强度的 PP,同时抑制了 PP 的降解,减少了接枝单体的自聚.在此基础上设计合成了一种新颖的接枝单体,其既能够起到自由基捕捉剂的作用,降低 PP 大分子自由基的浓度,抑制 PP 降解,同时可以减少接枝单体的自聚,促进长链支化结构的形成.

1.1 可逆稳态自由基调控剂方法

1.1.1 不同中心金属原子的二硫代氨基甲酸盐类可逆稳态自由基调控剂对 PP 降解和支化反应的调控作用

在含有接枝单体三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)的 PP 熔融接枝体系中通过过氧化物引发体系产生自由基,加入不同中心金属原子的二硫代氨基甲酸盐作为可逆稳态自由基调控剂,研究了金属原子对其调控能力的影响^[15].本工作采用的不同中心金属原子的二硫代氨基甲酸盐如图 1 所示,实验所用样品组成及编号见表 1.

图 2 为纯 PP 和改性样品在转矩流变仪中混合过程的扭矩-时间曲线.从图 2 可以看出原料 PP 样品和改性样品的扭矩-时间曲线具有明显的差别.原料 PP 样品只有一个熔融峰,完全熔融之后,扭矩基本上不再发生变化.对于样品 MPP 来说,在初始反应时扭矩较大,而在反应结束时的平衡扭矩较小.这是因为接枝单体含有的 3 个丙烯酸酯双键反应活性非常高^[16],在反应初期,自由基浓度较低,因此由接枝单体参加的 PP 支化交联引起的黏度增大抵消了 PP 分子链降解引起的

黏度减小;接枝单体很快消耗完之后,残留的自由基会导致 PP 的降解,平衡扭矩变小. 加入二硫代氨基甲酸盐后,第二个扭矩峰出现时间变长,并且相比 MPP 样品具有更大的平衡扭矩值,表明二硫代氨基甲酸盐可以推迟接枝交联发生的时间,抑制 PP 降解. 样品二甲基二硫代氨基甲酸锌

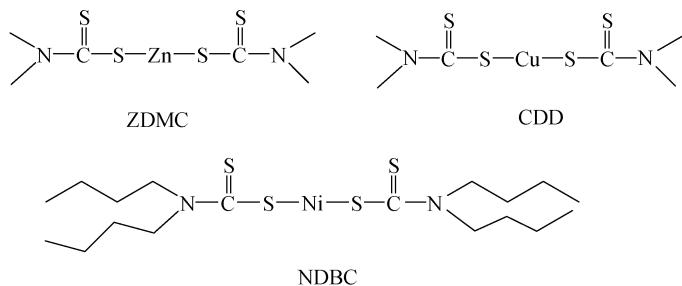


Fig. 1 Chemical structures of dithiocarbamate acid with different metal atoms

Table 1 The formulation of modified PP with DHBP, TMPTA and different metal dithiocarbamates

Sample	PP (g)	DHBP (mmol)	TMPTA (mmol)	Coagent (mmol)	B215 (g)
PP	100	0.34	4.05	0	0.2
MPP	100	0.34	4.05	0	0.2
ZDMC	100	0.34	4.05	0.32	0.2
CDD	100	0.34	4.05	0.32	0.2
NDBC	100	0.34	4.05	0.32	0.2

DHBP; 2,5-dimethyl-2,5-bis(*tert*-butylperoxy) hexane peroxide

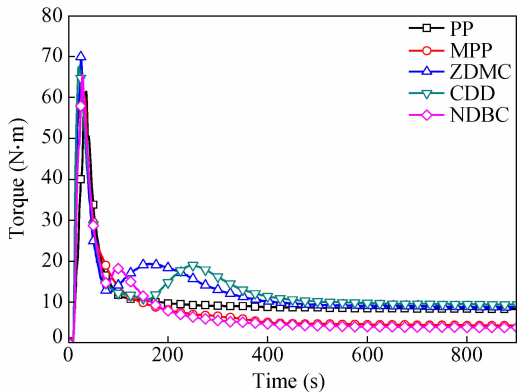


Fig. 2 Behavior of the mixing torque for PP samples modified with DHBP, TMPTA and different coagents

聚合物分子链的拓扑结构与聚合物的流变行为和加工性能密切相关^[17]. 对于支化的聚合物分子,当支链的分子量超过临界缠结分子量时,聚合物的流变性质对支链的长度、支化密度非常敏感,可以利用流变数据定性或者定量地表征聚合物分子的结构信息.

如图 3 所示,样品二丁基二硫代氨基甲酸镍

(ZDMC)和二甲基二硫代氨基甲酸铜(CDD)的平衡扭矩比纯 PP 的还要大,表明在体系中加入 ZDMC 和 CDD 后,PP 的降解可以被有效抑制. 二硫代氨基甲酸盐抑制 PP 降解作用的效果顺序为 ZDMC > CDD > NDBC.

(NDBC)中,由于长链支化分子含量很少,降解严重,复合黏度相比 MPP 提高有限. 样品 ZDMC 和 CDD 由于 PP 降解几乎可以忽略,长链支化部分的含量较多,在低频区样品 ZDMC 的复合黏度稍大于样品 CDD 的复合黏度,是因为样品 ZDMC 的长链支化部分含量较多并且支化频率较大.

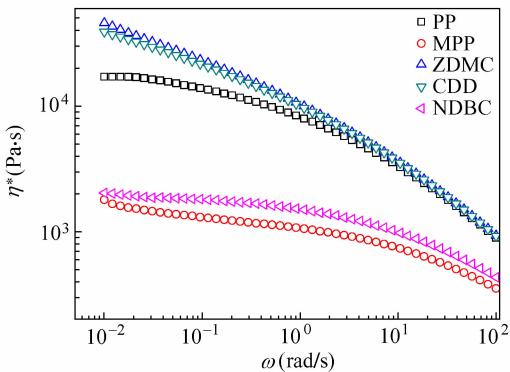


Fig. 3 Rheological data of modified PPs at 180°C: complex viscosity versus angular frequency

为了阐明二硫代氨基甲酸盐类化合物对于 PP 熔融自由基反应体系的调控机理,我们以 CDD 为例,研究了二硫代氨基甲酸盐类化合物与过氧化化物的可能反应. 在模型实验中,将 2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)己烷(DHBP)和 CDD 的混合物加热,CDD 的分解温度从 332℃降低到 206℃,表明 CDD 可以与 DHBP 分解产生的自由基发生反应而提前分解. 进一步,我们采用模型实验验证二硫代氨基甲酸盐类化合物的调控作用是否来源于释放出来的二硫代氨基甲酰自由基可以与 PP 大分子自由基可逆结合. 我们将 *α*-PP、CDD

(或 ZDMC)、DHBP 混合加热,反应温度为 160℃,反应时间 15 min,产物经多次溶解-沉淀提纯后测定其核磁谱图(常温下测试).图 4 为含 ZDMC 样品反应后提纯产物的核磁谱图.化学位移为 $\delta = 3.53$ 处的峰归属为接枝到 PP 主链上的 $(\text{CH}_3)_2\text{N-C}(\text{SS})$ 基团的 H.证明二硫代氨基甲酰自由基可以与 PP 大分子自由基结合,但该结合是不稳定的,在 100℃ 处理 12 h,溶解沉淀,所得样品重新测定核磁谱图, $\delta = 3.53$ 处的峰消失.证明二硫代氨基甲酰自由基可以与 PP 大分子自由基可逆结合.

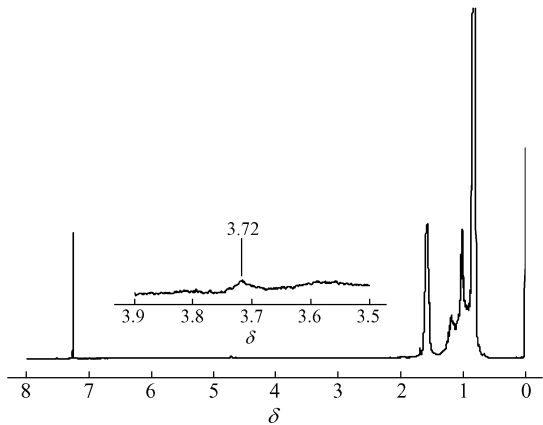


Fig. 4 ^1H -NMR spectrum of purified α -PP in chloroform- D after reaction with DHBP and ZDMC at 160℃ for 15 min

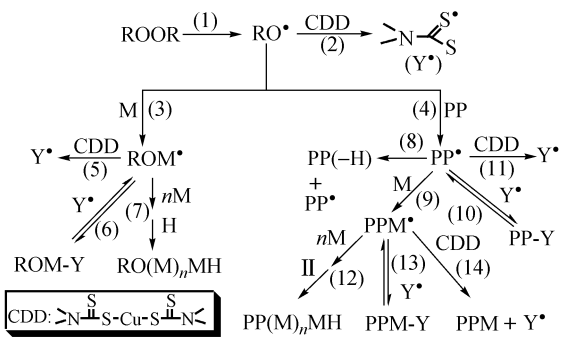


Fig. 5 Schematic drawing of possible reaction mechanism of PP radicals with dithiocarbamates (CDD as an example) (Reprinted from Polymer, 2010, 51: 1593 ~ 1598^[15] with Permission of Elsevier)

根据上述实验结果,我们提出了二硫代氨基甲酸盐存在下 PP 熔融接枝改性的反应机理.图 5 为 CDD 存在下可能的反应机理.首先,CDD 与自由基反应释放二硫代氨基甲酰自由基(反应(2),(5),(11),(14)),把部分的活性自由基转变成了比较稳定的自由基,导致活泼自由基的浓度减小,PP 的降解得到抑制;而二硫代氨基甲酰自由

基是一种引发能力较弱的自由基,引发丙烯酸酯单体的速度较慢,不能发生夺氢反应^[18],它能够和 PP 大分子自由基或者丙烯酸酯自由基可逆结合(反应(6),(10),(13)),从而降低接枝单体的自聚速度(反应(7),(12)),使更多的接枝单体可以与 PP 大分子自由基反应,进一步抑制了 PP 的降解.二硫代氨基甲酰自由基与 PP 大分子自由基的可逆结合,还延长了 PP 大分子自由基的寿命,有利于发生接枝和支化反应.与文献报道采用秋兰姆类化合物相比^[14],含有锌、铜离子的二硫代氨基甲酸盐类化合物对 PP 熔融体系的自由基反应调控效率更高.

我们对不同的二硫代氨基甲酸盐化合物对 PP 支化促进作用效果不同的原因进行了分析,认为中间金属原子的不同导致其与自由基的反应活性不同.据报道 Zn-S 键的键能为 (224 ± 12.6) kJ/mol, Cu-S 键的键能为 (274.5 ± 14.6) kJ/mol,而 Ni-S 键的键能为 (356 ± 21) kJ/mol^[19].由于 Ni-S 键的键能最大,使得其比较稳定,与自由基反应的能力较弱.同时 ZDMC、CDD、NDBC 的 TGA 和 DTG 曲线表明,NDBC 的稳定性要大于 CDD 和 ZDMC,CDD 的稳定性稍大于 ZDMC.因此二硫代氨基甲酸盐类化合物对 PP 体系的熔体自由基反应形成支化结构的促进作用顺序为 $\text{ZDMC} > \text{CDD} > \text{NDBC}$.

1.1.2 不同取代基的二硫代氨基甲酸盐类可逆稳态自由基调控剂对 PP 降解和支化反应的调控作用

在前面工作基础上,我们进一步采用相同中心金属原子不同取代基的二硫代氨基甲酸盐作为可逆稳态自由基调控剂,研究它们对于 PP 熔体自由基反应的调控作用,以全面了解这类试剂的功能和特性.本部分工作中,类似于前面所述,在含有接枝单体 TMPTA 的 PP 熔融接枝体系中通过过氧化物引发体系形成自由基,加入不同取代基的二硫代氨基甲酸盐作为可逆稳态自由基调控剂,对比了取代基对调控能力的影响.结果表明,不同取代基的二硫代氨基甲酸盐对 PP 熔融接枝过程的调控作用是不同的,并对其调控作用不同的原因进行了分析^[20].

所用可逆稳态自由基调控剂的结构如图 6 所示分别为二甲基二硫代氨基甲酸锌(ZDMC)、二乙基二硫代氨基甲酸锌(ZDEC)、二丁基二硫代氨基甲酸锌(ZDBC)和二苄基二硫代氨基甲酸锌

(ZBEC). 其中锌与 4 个硫原子配位,碳-氮键和碳-硫键含有部分双键的性质,碳-氮键与碳-硫键共轭使电子离域化,所用调控剂的主要差别在于与氮相连的取代基不同. 由于乙基、丁基、苄基的

供电子能力大于甲基的供电子能力. 因此取代基为乙基、丁基和苄基时碳-氮键和碳-硫键的电子云密度较大,此时调控剂与自由基反应的活性较小. 以上分析得到了实验验证.

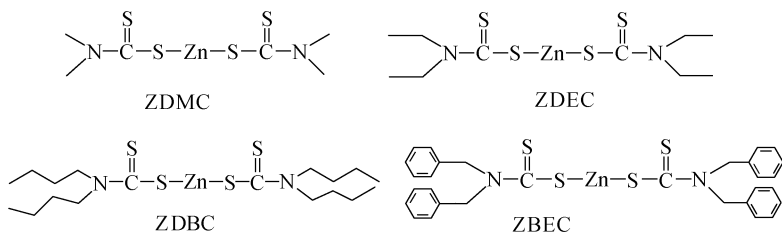


Fig. 6 Chemical structures of dithiocarbamate zinc acid with different substituted groups

如图 7 所示,加入 TMPTA 以后扭矩-时间曲线上都会出现第二个扭矩峰值. 而且不同取代基的二硫代氨基甲酸锌盐对应的第二扭矩峰值出现的时间有很大差别,第二扭矩峰值出现的时间可以反映 TMPTA 消耗的速度. 第二扭矩峰值出现的时间越晚,说明二硫代氨基甲酸锌盐对 TMPTA 自聚的抑制效果越好. 实验结果发现,助剂 ZDMC 第二扭矩峰值出现时间最晚,所起到的调控作用最明显. 这与上述分析结果是一致的.

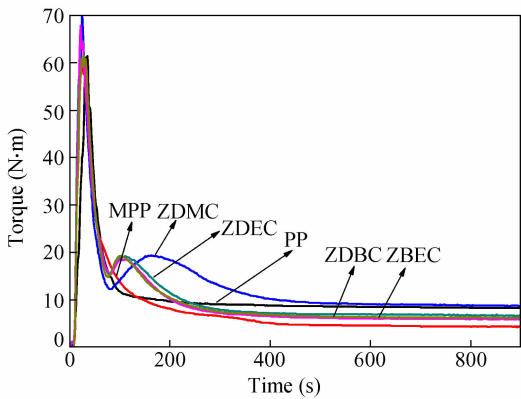


Fig. 7 Behavior of the mixing torque for PP samples modified with DHBP, TMPTA and different coagents

利用高温 GPC-光散射检测器联用技术测试上述样品的分子量与溶液特性黏数的关系,如图 8 所示,我们发现加入调控剂后,改性样品的特性黏数偏离线形 PP. 偏离程度越大,表明分子链中长链支化结构含量增多. 从图 8 可以看出,不同取代基的二硫代氨基甲酸锌盐类化合物起调控作用的顺序为 ZDMC > ZDEC > ZBEC > ZDBC.

流变行为可以有效地反应聚合物链拓扑结构的差别. 当 PP 的链结构由线形变为长链支化或者交联结构的时候,由于分子链间缠结程度的增加,低频区的储能模量和复合黏度都会增加. 如图

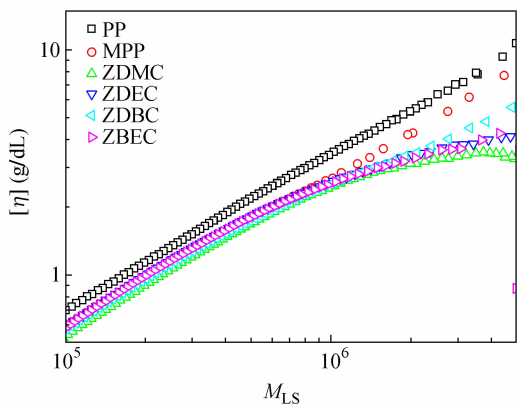


Fig. 8 The intrinsic viscosity ($[\eta]$) versus the molecular weight (M_{LS}) for the modified PP samples measured by GPC-TALLS

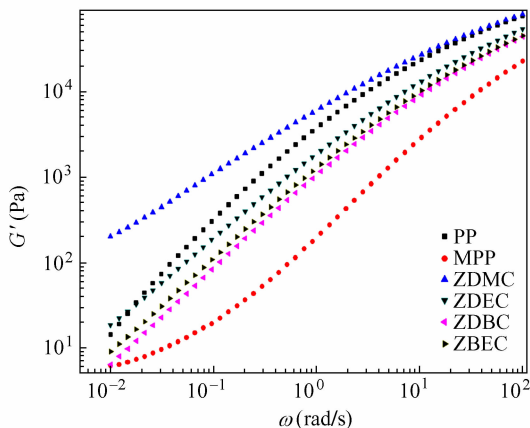


Fig. 9 Rheological data of modified PPs at 180°C: storage modulus versus angular frequency (Reprinted from Polymer Degradation and Stabilit, 2011, 96: 653 ~ 659^[20] with permission of Elsevier)

9 所示,二硫代氨基甲酸锌盐的加入可以不同程度地增加 PP 低频区的储能模量. 特别是 ZDMC 样品,在低频区的储能模量更高.

上述实验结果表明,调控剂 ZDEC, ZDBC, ZBEC 与自由基的反应活性较低,对反应过程的调控作用有限,所制得的样品主要包含发生一定程度降解的线形 PP 分子和少量的长链支化 PP 分子及很少量的超支化 PP 分子.而调控剂 ZDMC 与自由基的反应活性最高,所起到的调控作用最明显,PP 的降解几乎可以忽略,得到的样品主要由未降解的线形 PP 分子和长链支化的 PP 分子组成.因此通过加入不同取代基的二硫代氨基甲酸酯可以调控熔融反应过程中 PP 链拓扑结构的演变.

1.1.3 不同取代基的二硫代氨基甲酸酯类可逆稳态自由基调控剂对 PP 降解和支化反应的调控作用

从以上两部分工作中我们可以得知二硫代氨基甲酸酯类可逆稳态自由基调控剂分解产生自由

基的难易程度对 PP 熔体自由基接枝的调控起到关键作用.为此,我们设想利用具有不同离去基团的 RAFT 试剂作为可逆稳态自由基调控剂,通过调整离去基团的结构,控制其产生自由基的难易程度,从而进一步验证这一结果.本部分工作中,我们合成了 3 种不同取代基的二硫代氨基甲酸酯化合物,分别为二正丙基二硫代氨基甲酸正丙酯(propyl-thio),二正丙基二硫代氨基甲酸烯丙酯(allyl-thio),二正丙基二硫代氨基甲酸苄基酯(benzyl-thio)(如图 10 所示).通过改变离去基团调控其产生休眠态自由基的难易,并将其应用到 PP 改性过程中,希望一方面可以抑制 PP 的降解,另一方面减少接枝单体的自聚,提高接枝单体利用率和支化效率,提出并证明了二硫代氨基甲酸酯类可逆稳态自由基调控剂在 PP 熔融接枝体系中的调控作用机理^[21].

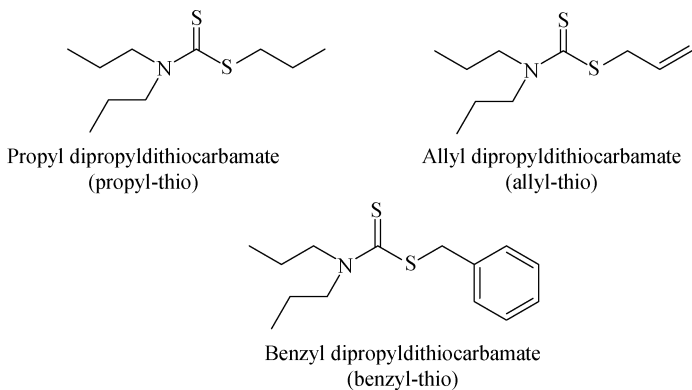


Fig. 10 Chemical structures of dithiocarbamates used in this work

扭矩曲线可以在一定程度上表征 PP 的降解情况.通过扭矩-时间曲线(图 11),可以看出加入二硫代氨基甲酸酯类化合物的改性样品,其末端扭矩数值较大,并且加入不同二硫代氨基甲酸酯类化合物的改性样品,其末端扭矩值是不同的.末端扭矩数值大小依次为 allyl-thio > benzyl-thio > propyl-thio > *i*-PP-DHBP,表明加入二硫代氨基甲酸酯类化合物可以抑制 PP 的降解.高温 GPC 表征结果提供了进一步的证明.

为了进一步确定 PP 降解的程度,对改性样品进行了¹H-NMR 表征.通常,PP 发生一次断裂将产生一个碳-碳双键,因此,可以根据双键含量来定量表征其降解程度.结果表明,在过氧化物存在下 PP 双键含量为 0.75 mol%,而加入二硫代氨基甲酸酯类化合物之后双键含量大大降低,并且不同二硫代氨基甲酸酯对抑制 PP 降解的能力是

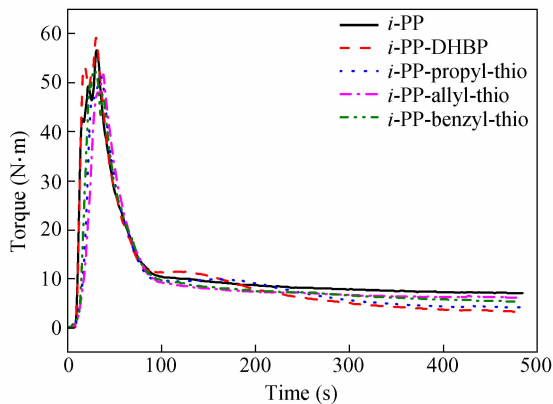


Fig. 11 Behavior of the mixing torque for PP samples modified with DHBP and different co-agents (Reprinted from Polymer, 2012, 53: 947 ~ 955^[21] with permission of Elsevier)

不同的,抑制 PP 降解的顺序为 allyl-thio >

benzyl-thio > propyl-thio. 这与扭矩-时间曲线和高温 GPC 的结果是相一致的.

为了定量表征 PP 熔融自由基反应接枝单体时,接枝反应和单体均聚反应的行为,采用甲基丙烯酸甲酯(MMA)作为模型化合物,系统研究了接枝单体在 PP 熔体改性中的反应过程. 通过¹H-NMR 表征了 MMA 的接枝量(GD),通过 GPC 测

定了游离的均聚物 PMMA 的分子量(M_n),利用方程(1)计算得到了接枝点密度(GPD)(假定在相同调控剂的作用下,接枝到 PP 主链上的 PMMA 支链分子量与游离的均聚 PMMA 的分子量相同). 具体数据见表 2.

$$GD = \frac{GPD \times M_n}{M_{MMA} \times 5000}$$

(1)

Table 2 The formulation of modified *a*-PP with DHBP, dithiocarbamates and MMA and the structural parameters

Sample	Co-agents (mol%)	GD ^a (mol%)	GPD ^b	M_n ^c	PMMA ^d (mol%)	PDI
<i>a</i> -PP- <i>g</i> -MMA	0	3.8	1.3	15	19.1	3.0
<i>a</i> -PP- <i>g</i> -MMA-propyl-thio	3.8	2.8	2.5	5.6	9.8	2.5
<i>a</i> -PP- <i>g</i> -MMA-allyl-thio	3.8	1.9	6.8	1.4	4.0	2.1
<i>a</i> -PP- <i>g</i> -MMA-benzyl-thio	3.8	3.0	4.7	3.2	8.0	2.2

Basic composition for all samples: DHBP2.5 mol% , MMA 39.5 mol%

^a The grafting degree of MMA; ^bGrafting point density (graft points per 10000 carbons in the backbone of PP); ^cThe number-average molecular weight of the ungrafted free PMMA homopolymer; ^d The quantities of ungrafted free PMMA homopolymer (Reprinted from Polymer, 2012, 53: 947 ~955^[21] with permission of Elsevier)

通过上述模型实验(表 2)可以得到,加入二硫代氨基甲酸酯之后,接枝单体的接枝量(GD)减少,但是接枝密度(GPD)增大;并且不同的二硫代氨基甲酸酯其调控 MMA 接枝反应和自聚反应的能力是不同的,加入 ally-thio 的体系中接枝单体自聚程度最低,接枝量也最少,但是接枝密度最大,其次是 benzyl-thio 和 propyl-thio.

对含有 TMPTA、DHBP 和二硫代氨基甲酸酯类的 PP 熔融改性体系,其接枝单体的接枝和自聚行为与上述模型实验的结果是一致的. 如表 3 所示,在 PP 接枝 TMPTA 熔融改性体系中,加入二硫代氨基甲酸酯类后,接枝单体的接枝量(GD)减少,但是支化含量(B_c)增大,最终样品的熔体强度得到提高.

Table 3 The composition and structural parameters of *i*-PP and modified *i*-PP *via* extrusion process

Sample	DHBP (mol%)	Co-agents (mol%)	TMPTA (mol%)	M_w $\times 10^{-3}$	PDI	M_{cbs} $\times 10^{-3}$	B_c ^b	Gel (wt%)	GD ^c (mol%)	MS ^d (cN)
PPP	—	—	—	408	2.9	—	—	0	—	2
DPP	0.0145	—	—	178	2.1	—	—	0	—	—
PP102	0.0145	—	0.18	492	4.1	410	0.21	4	0.153	1.5
PPA112 ^e	0.0145	0.10	0.18	584	4.2	430	0.21	0	0.146	2.5
PPB112 ^f	0.0145	0.10	0.18	857	4.1	540	0.34	0	0.116	10
PPC112 ^g	0.0145	0.10	0.18	709	3.9	450	0.26	0	0.141	4

^a The critical branching molar mass; ^b The content of the branched molecules; ^cThe grafting degree of TMPTA; ^d Melt strength measured by a Gottfert Rheotens device in combination with a high pressure capillary rheometer at 230℃; ^e Propyl-thio; ^f Allyl-thio; ^g Benzyl-thio(Reprinted from Polymer, 2012, 53: 947 ~955^[21] with permission of Elsevier)

根据上述的模型实验和 PP 熔融改性体系的实验结果,提出了如图 12 所示的反应机理. 二硫代氨基甲酸酯类化合物可以与体系中的自由基 R* 反应生产休眠态物质和另一自由基 R'*,该过程是可逆的. 二硫代氨基甲酸酯类(Y-R)化合物可以与 PP* 或 M* 可逆反应形成休眠种 D(反应(5)和(6)). 反应(5)降低了 PP 大分子自由基的浓度,从而减少 PP 降解反应的发生,反应(6)可

以控制 TMPTA 的均聚反应速率,减少了游离的均聚产物的量(模型试验可以证明这一点). 与未加二硫代氨基甲酸酯类样品比较,加入二硫代氨基甲酸酯类化合物,抑制了 TMPTA 的自聚,因此有更多的 TMPTA 单体可以与 PP* 反应,从而在 PP 主链上形成更多的支化点. 这意味着在加入二硫代氨基甲酸酯类化合物的 PP 熔融改性体系中,由于反应(8)支化点数目相对反应(7)增多($a >$

b), 同时在反应(8)中接枝的 TMPTA 的聚合度小于反应(7) ($x < z$). 因此加入二硫代氨基甲酸酯类化合物有利于分布均匀的长链支化结构的形成, 同时抑制 PP 的降解、TMPTA 的均聚和超支化结构的形成.

带有不同的离去基团化合物调控效果的差别主要在于 C—S 键的断裂能不同, 根据文献结果^[22], 3 种二硫代氨基甲酸酯类化合物其 C—S

键断裂能大小顺序为 propyl-thio > benzyl-thio > allyl-thio. 因此形成中间休眠种的反应的速率是不同的, propyl-thio < benzyl-thio < allyl-thio, 相应的 TMPTA 单体的均聚反应也受二硫代氨基甲酸酯类化合物的调控, 调控顺序为 $x_{\text{allyl-thio}} < x_{\text{benzyl-thio}} < x_{\text{propyl-thio}}$ (如图 12 所示). 相应的改性 PP 分子链上支化点数目也有类似的关系, 即 $a_{\text{allyl-thio}} > a_{\text{benzyl-thio}} > a_{\text{propyl-thio}}$.

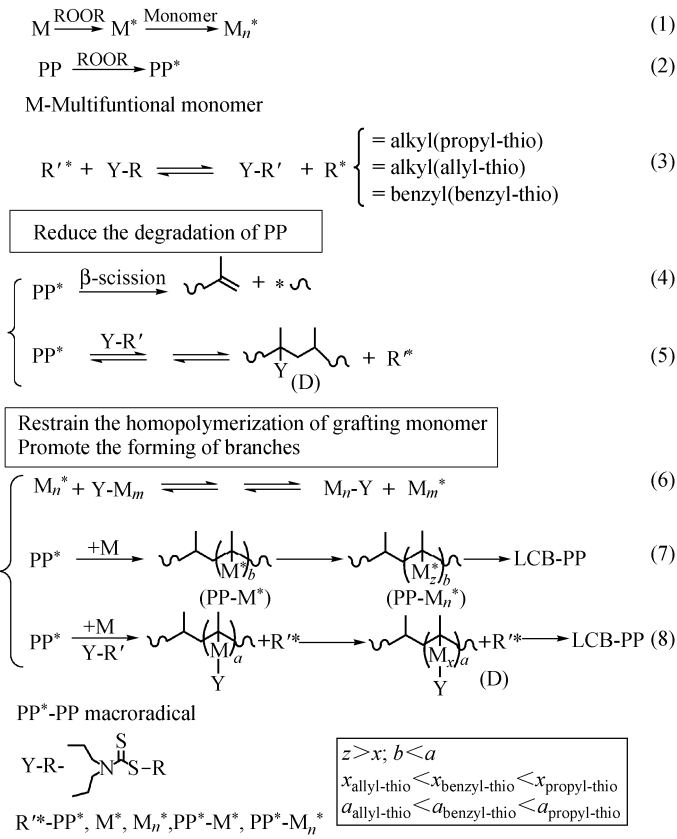


Fig. 12 Schematic drawing of possible reaction mechanism in the melt reaction of PP with and without dithiocarbamates (Reprinted from Polymer, 2012, 53:947 ~ 955^[53] with permission of Elsevier)

1.2 自由基捕捉剂方法

1.2.1 不同芳香杂环衍生物类自由基捕捉剂对 PP 降解和支化反应的调控作用

根据文献报道^[23~25], 一类杂环衍生物(碳-碳双键一端连接呋喃环而另一端连接吸电子基团的化合物)由于其特殊的“push-pull”电子结构, 可以快速将活泼的 PP 大分子自由基转换为具有共轭稳定作用的自由基, 从而有效地抑制 PP 的 β -断裂反应.

我们设计合成了 6 种具有不同结构的杂环衍生物(结构如图 13 所示), 研究了不同芳香杂环以及不同吸电子基团在熔融共混过程中对 PP 降解以及支化反应的影响. 通过对平衡扭矩值以及

GPC 的数据分析, 我们发现杂环衍生物对 PP 自由基降解抑制作用的效果顺序为 $\text{FN} \approx \text{CFA} > \text{TN} \approx \text{PN} > \text{CTA} > \text{CPA}$. 同时, 通过高温¹H-NMR 对 PP 降解产生的双键含量进行了测试, 也发现了类似的规律. 无论哪种杂环衍生物的加入都可以一定程度上抑制 PP 的自由基降解反应. 对 PP 降解的抑制作用主要是由 2 个因素决定: 碳—碳双键与大分子自由基的反应活性以及芳香杂环对自由基的稳定能力. 根据文献报道^[26], 呋喃、噻吩以及吡咯对相邻的亚甲基自由基具有类似的稳定作用. 而 PP 大分子自由基作为一种富电子的自由基, 更容易与缺电子的双键发生加成反应^[27]. 所以碳—碳双键的电子密度直接影响了双键与

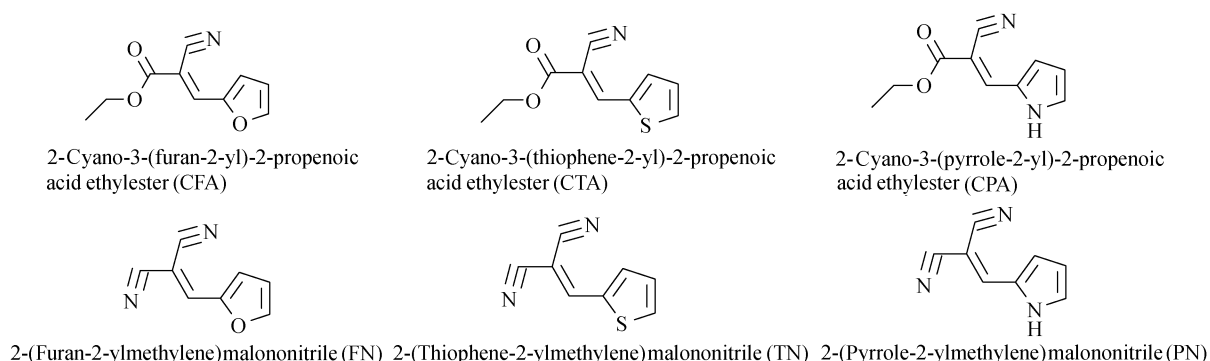


Fig. 13 The chemical structure of different heteroaromatic ring derivatives (Reprinted from Polymer Degradation and Stability, 2012, 97: 40 ~ 48^[28] with permission of Elsevier)

PP 自由基的反应速度.

前面介绍了通过熔融方法制备高熔体强度 PP 的时候会加入一类可逆稳态自由基调控剂. 这类调控剂可以在高温下产生二硫代氨基甲酸类自由基, 它可以很快地与 PP 大分子自由基形成热可逆键, 降低了自由基的瞬时浓度. 一方面可以有效减少 PP 的降解, 另一方面可以抑制 TMPTA 的自聚, 有效地提高了 PP 的熔体强度. 杂环衍生物中的双键对自由基具有很高的反应活性, 可以很快地将活泼的 PP 大分子自由基转换为具有共轭稳定结构的大分子自由基, 同样可以降低 PP 大分子自由基的活性, 抑制多官能团单体的自聚^[28]. 如图 14 所示, 加入 TMPTA 以后都会出现第二个扭矩峰. 而且不同杂环衍生物对应的第二扭矩峰值出现的时间有很大差别. 第二扭矩峰值出现的时间可以反映 TMPTA 消耗的速度, 此峰值出现的时间越晚, 说明杂环衍生物对 TMPTA 自聚的抑制效果越好. 实验结果发现, CFA 和 FN 由于具有更低的双键电子密度, 可以更快地将活泼的大分子自由基转换为具有稳定作用的大分子自由基, 因此对 TMPTA 自聚的抑制效果最好. 而 FTIR 结果发现这两个样品对应的改性 PP 中 TMPTA 的

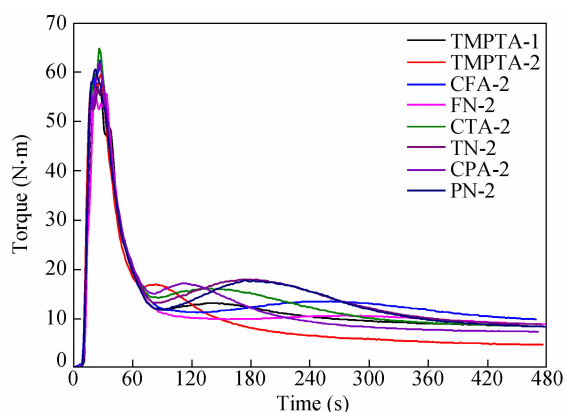


Fig. 14 Behavior of the mixing torque for PP samples modified with DHPB, TMPTA and different coagents (Reprinted from Polymer Degradation and Stability, 2012, 97: 40 ~ 48^[28] with permission of Elsevier) (color online)

接枝含量相对更少. 结合扭矩曲线、FTIR 和 SEM 的结果, 我们对改性 PP 体系的微观结构进行了分析. 如图 15 所示, 对于 TMPTA-2 样品, 由于 TMPTA 容易自聚的特性, 所以在过氧化物存在下发生了自聚反应. TMPTA 单体更多的是以自聚体的形式存在, 只有自聚体表面的少量双键与 PP 发生了接枝作用. 通过 SEM 也证实了这种自聚体的存在,

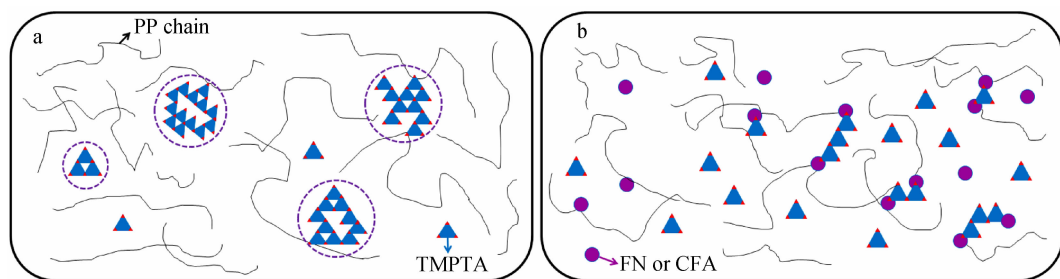


Fig. 15 Schematic drawing of microstructure of TMPTA in (a) TMPTA-2, (b) FN-2 and CFA-2 (Reprinted from Polymer Degradation and Stability, 2012, 97: 40 ~ 48^[28] with permission of Elsevier)

TMPTA-2 的断面发现许多直径在 100 nm 左右的小球. 对于 FN-2 或 CFA-2 体系, 由于杂环衍生物可以很快地与 PP 大分子自由基发生反应, 然后产生的具有共轭稳定结构的大分子自由基再与 TMPTA 缓慢发生接枝反应. TMPTA 自聚体的含量大幅减少, 同时还存在大量未发生反应的 TMPTA 单体, 所以 FTIR 测得的接枝率相对较低.

流变可以有效地反映聚合物链的拓扑结构.

当 PP 的链结构由线性变为长链支化或者交联结构的时候, 由于分子链间缠结程度的增加, 低频区的储能模量和复合黏度都会增加. 如图 16 所示, 杂环衍生物的加入可以不同程度地增加 PP 低频区的储能模量和复合黏度. 特别是 CFA-2 和 FN-2 样品, 虽然 TMPTA 接枝率相比较低, 但是它们低频区的储能模量和复合黏度更高.

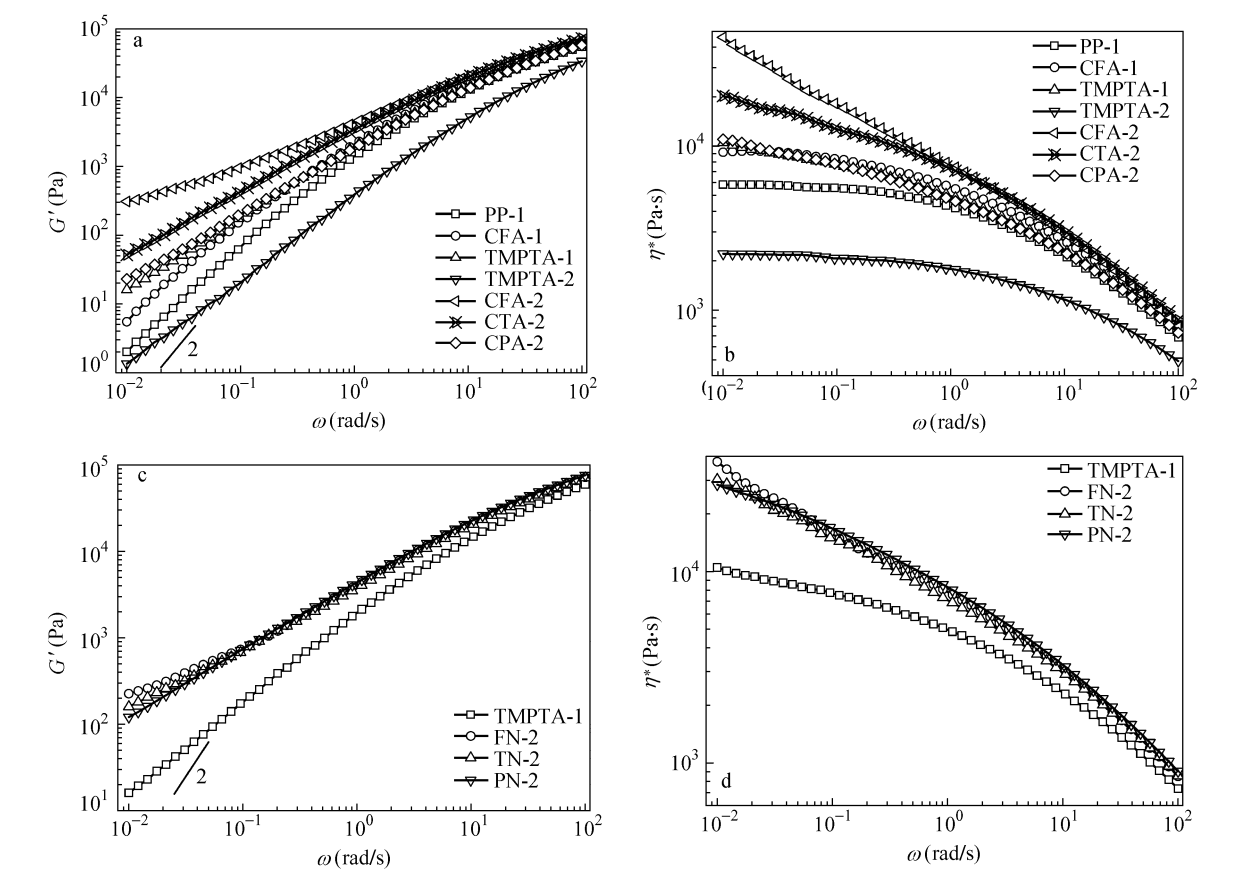


Fig. 16 Rheological data of modified PPs at 180°C : (a) and (c) storage modulus versus angular frequency , (b) and (d) complex viscosity versus angular frequency (Reprinted from Polymer Degradation and Stability , 2012 , 97 : 40 ~ 48 ^[28] with permission of Elsevier)

1.2.2 非等活性支化单体对 PP 降解和支化反应的调控作用

文献报道苯乙烯类化合物在 PP 接枝马来酸酐中, 由于苯乙烯双键和苯环的共轭作用, 可以很快地将活泼的 PP 大分子自由基转换为具有共轭稳定作用的自由基, 从而有效地抑制 PP 的降解反应^[12]. 另一方面, 在 PP 熔融改性过程中, 使用双键活性很高的单体如二乙烯基苯 (DVB) 等会导致 PP 发生交联^[29,30], 而使用双键反应活性较低的均苯三酸三烯丙基酯 (TAM), PP 的降解比较严重^[10,11]. 为了克服熔融接枝改性过程中的上述

缺点, 我们从接枝单体的设计入手, 设计合成了一种含有 2 个非等活性双键官能团的支化单体来调控反应过程中 PP 的链拓扑结构的演变. 通常使用等活性多官能团的化合物, 由于其官能团活性相同, 极易发生交联反应. 我们合成了带有 2 个不同反应活性双键的单体, 并且双键的反应活性相差很大, 一方面含有较活泼的苯乙烯结构, 可以迅速的与 PP 大分子自由基反应, 将其转化为具有共轭稳定作用的自由基, 抑制 PP 的降解作用, 另一方面活性较低的双键可以作为支化结构的生长点, 并能减少交联反应的发生.

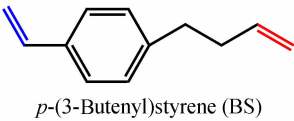


Fig. 17 The chemical structure of the synthesized novel grafting monomer

图 17 为我们合成的含有非等活性双键的支化单体-对烯丁基苯乙烯 (BS). 同时对比研究了 BS、苯乙烯 (St) 和 DVB 3 种单体在熔融改性过程中对 PP 降解以及支化反应的影响(表 4). 对比样

品 PSt(含 St)和 PBS1(含 BS),可以看出加入 BS 能更有效抑制 PP 的降解;对比样品 PDVB(含 DVB),加入 BS 的样品凝胶含量显著降低,熔体强度和支化因子显著增高. 样品 PBS1 提纯后,其 ¹H-NMR 谱图表明仍然有部分烯丁基的双键没有发生反应(图 18). 表明烯丁基双键活性较小,反应速率较慢,正是通过这一较慢的反应来产生支化分子和控制凝胶的形成,与我们的设想比较符合^[31].

Table 4 Characterization results of plain PP and modified PP samples

Sample	$M_p \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	PDI	$[\eta]^a$ (dL/g)	g'^b	Gel (wt%)	End-torque (N·m)	LCBD ^c	MS (cN)
PP ^d	219	307	3.13	1.42	1.0	0	8.8	0	2
DPP ^e	80	88	2.32	0.53	—	0	3.8	—	n. d
PSt ^f	115	137	2.15	0.68	—	0	7.2	—	n. d
PDVB ^g	126	265	4.25	0.56	0.71	15	7.5	1.95	4
PBS1 ^h	165	266	2.21	1.20	0.88	0	7.6	0.52	6
PBS2 ⁱ	176	366	2.91	1.11	0.79	0	8.9	0.83	10
PBS3 ^j	207	412	3.6	1.22	0.80	14	10	0.68	14

^a Weight average intrinsic viscosity; ^b Weight average branching factor g' ; ^c Long chain branching points per 10000 carbon; ^d [B215] = 2 g/kg; ^e [DHBP] = 3.4 mmol/kg, [B215] = 2 g/kg; ^f [DHBP] = 3.4 mmol/kg, [St] = 88 mmol/kg, [B215] = 2 g/kg; ^g [DHBP] = 3.4 mmol/kg, [DVB] = 88 mmol/kg, [B215] = 2 g/kg; ^h [DHBP] = 3.4 mmol/kg, [BS] = 50 mmol/kg, [B215] = 2 g/kg; ⁱ [DHBP] = 3.4 mmol/kg, [BS] = 88 mmol/kg, [B215] = 2 g/kg; ^j [DHBP] = 3.4 mmol/kg, [BS] = 150 mmol/kg, [B215] = 2 g/kg (Reprinted from Polymer, 2012, 53: 121 ~ 129^[31] with permission of Elsevier)

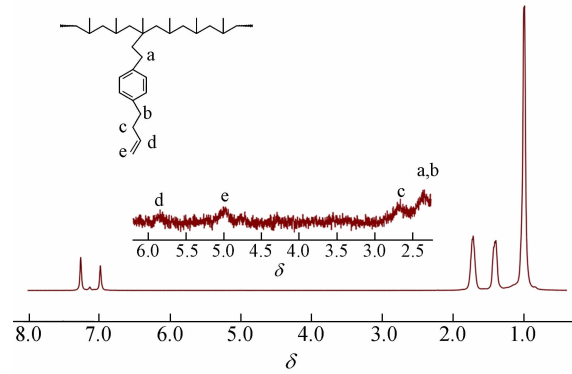


Fig. 18 ¹H-NMR spectrum of purified PBS in tertachloroethane-₂ at 110°C (Reprinted from Polymer, 2012, 53: 121 ~ 129^[31] with permission of Elsevier)

图 19 总结了在 PP 熔融反应改性过程中加入 BS、DVB 和 St 对 PP 降解和支化反应的影响规律. 可以看出,在含有 BS 的体系中,由于高活性双键和低活性双键同时存在,高活性双键可以迅速与 PP 大分子自由基反应,将其转化为共轭稳态自由基,减少 PP 的降解,低活性双键导致体系中交联减少,支化结构增多. 相比之下,在 DVB 体

系中,由于 DVB 含有两个具有高活性的双键,它们可以同时反应,导致体系中形成了一定量的交联结构;而 St 体系中,尽管苯乙烯与 PP 大分子自由基反应可以稳定自由基,但不能形成长链支化结构. 然而,如何设计与优化非等活性双键的支化单体,以提高对于聚合物熔融自由基反应体系的调控作用,需要进一步深入系统的研究和探索.

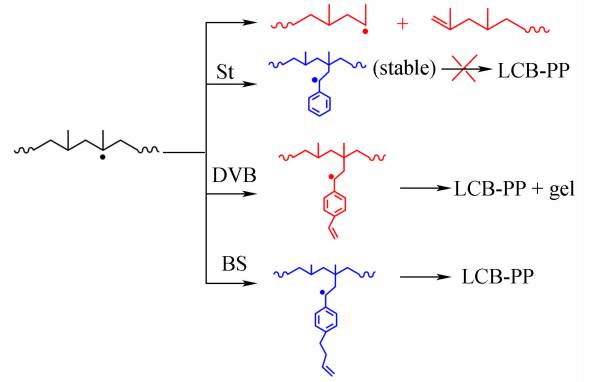


Fig. 19 Schematic drawing of chemical reactions between PP macroradical and grafting monomers (Reprinted from Polymer, 2012, 53: 121 ~ 129^[31] with permission of Elsevier)

2 通过熔体自由基反应调控聚丙烯/纳米复合材料的相结构

PP 作为一种通用的高分子材料,由于其特殊的分子链结构,容易在高温、辐照或者过氧化物存在下产生大分子自由基.这一特性为 PP 的改性提供了一种简单的方法,可以通过熔融挤出过程中加入适量过氧化物降低 PP 的分子量及分子量分布,改善其流动性;也可以通过自由基反应接枝一些极性的单体,改善 PP 与其它聚合物或者填料的相容性;同时也可以加入合适的多官能团单体对 PP 大分子链进行重组,改善 PP 的链结构,得到长链支化或者交联的 PP,提高它的熔体强度.但是利用 PP 大分子自由基来改善纳米粒子的分散以及增加 PP 与纳米粒子之间相互作用的研究报道比较少.我们研究组利用 PP 熔融改性体系中的大分子自由基与纳米粒子之间的反应,探索了通过不同方法对 PP 熔融改性体系中熔体自由基和纳米粒子的反应进行调控,从而控制复合体系相结构的演变.例如:采用适当结构的秋兰姆类可逆稳态自由基调控剂,不但能调控 PP/CNTs 纳米复合材料中 CNTs 的分散状态,同时还能提高 CNTs 对于外应力的响应能力而实现取向,提高材料的抗冲击性能;而选用与自由基具有较高反应活性的 C_{60} ,在熔融共混过程中引入自由

基引发剂来改善 PP 与 C_{60} 之间的界面作用,提高了 C_{60} 在 PP 基体中的分散性,同时 PP/ C_{60} 纳米复合材料的流变行为也发生了显著变化.

2.1 秋兰姆类可逆稳态自由基调控剂对 PP/CNTs 纳米复合材料微观结构的影响

在聚合物/纳米粒子复合体系中,纳米粒子均匀分散及其组分间界面具有较强相互作用是制备高性能纳米复合材料的基本要求.针对含有不对称形状的纳米粒子,如 CNTs,进一步使 CNTs 在基体内形成取向状态是目前研究的热点之一.已报道采用不同方法使 CNTs 在复合材料中取向,如磁场诱导^[32]、电场诱导^[33]、溶液流体诱导^[34]、固态屈服诱导等^[35].我们在制备 PP/CNTs 纳米复合材料过程中,通过调控 CNTs 与 PP 大分子自由基反应,改变 CNTs 与 PP 基体的相互作用,实现了对于 CNTs 在 PP 中的分散与取向能力的调控作用^[36].

研究过程中发现,在 PP/CNTs = 99.5/0.5 (重量比)复合体系熔融混合过程中加入过氧化物 DHBP 和不同结构的可逆稳态自由基调控剂二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)和二硫化四苄基秋兰姆(TBzTD),通过 TEM 观察模压之后的样品微观形态,发现加入 DHBP 的样品中 CNTs 的分散状态(图 20(b))比二元复合体系(图 20(a))有所提高.同时加入 DHBP 和 TMTD(或 TBzTD)可以

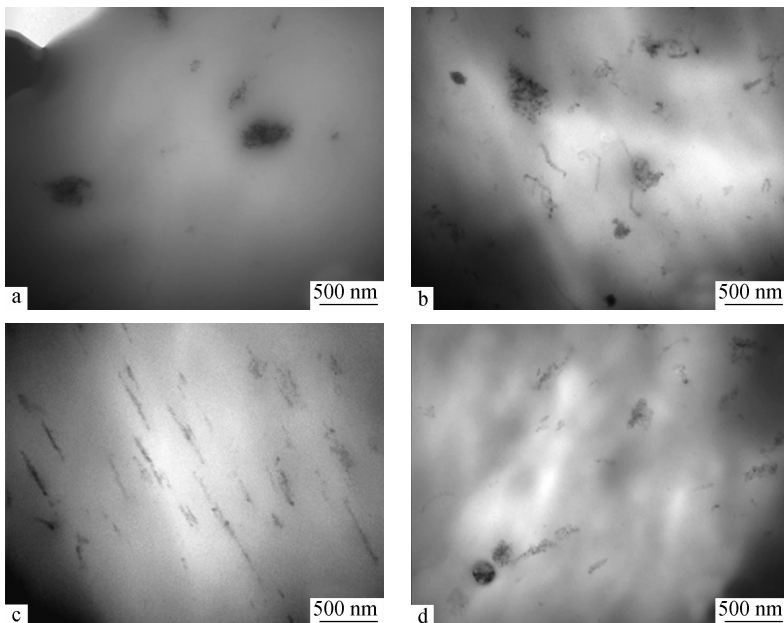


Fig. 20 TEM micrographs of PP/CNTs nanocomposites: (a) 0.5C, (b) 0.5C0.02D, (c) 0.5C0.1B0.02D and (d) 0.5C0.04M0.02D^[36] (Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry)

进一步提高 CNTs 的分散状态,令人惊讶的是,在含有 DHBP 和 TBzTD 体系中我们还观察到 CNTs 沿模具的长度方向发生了明显的取向(图 20(c)).通过小角 X 射线散射实验证明了 CNTs 取向在宏观尺度上存在.我们对于 CNTs 在 PP 基体中的取向的现象进行了详细的研究,发现 CNT/TBzTD 比例为 5:1(重量比)时,取向程度最高.

我们从体系的界面相互作用方面探讨了 CNTs 发生取向的原因.图 21(a)所示,只加入过氧化物 DHBP,PP 的复合黏度下降明显,加入 TMTD 或 TBZTD 之后,抑制了 PP 的降解. Raman 谱图可以表征 CNTs 发生共价接枝前后的变化.

CNTs 一般会出现 2 个特征峰,分别为 G 峰与 D 峰.出现在 1590 cm^{-1} 的 G 峰由 sp^2 杂化碳原子组成的 π - π 石墨化结构组成. D 峰则出现在 1340 cm^{-1} ,属于无定形碳或是多壁碳纳米管缺陷及 sp^3 杂化碳原子.对比等含量 CNTs, D/G 强度比值的变化可以表征出 CNTs 在不同反应前后结构的变化.图 21(b)拉曼光谱 G 峰跟 D 峰的比值也发生了变化,表明 CNTs 的共轭结构发生了变化,从透射电镜(图 21(d))上可以明显看出, CNTs 表面接枝了一层 PP. Raman 与 TEM 证明部分 PP 分子链共价接枝到 CNTs 的表面.

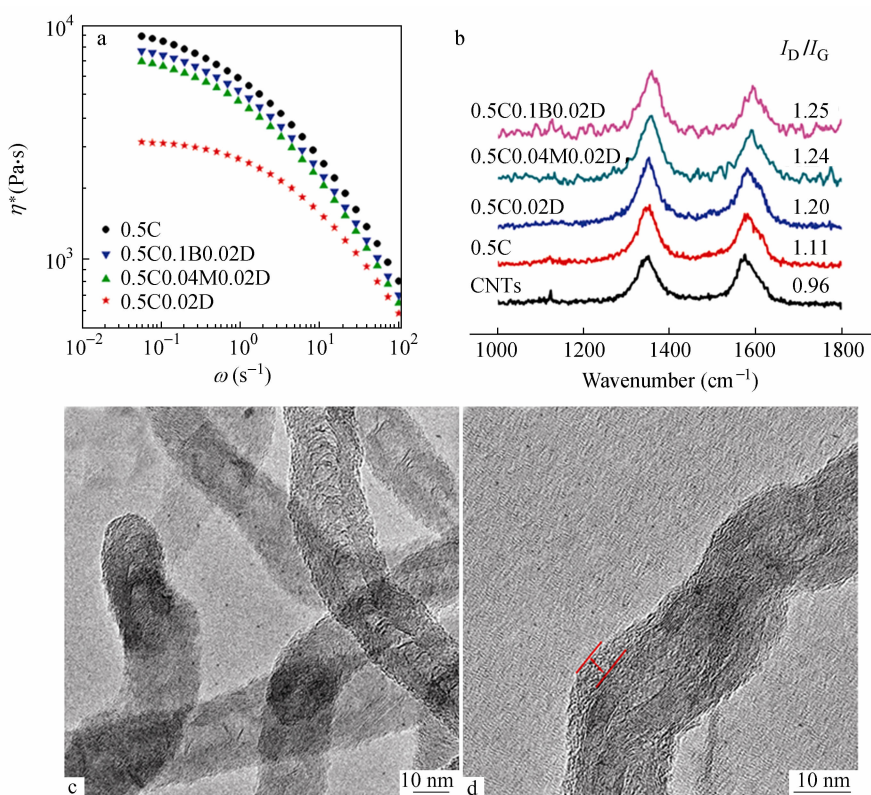


Fig. 21 (a) The complex viscosity (η^*) as a function of shear frequency (ω); (b) Raman spectra of the samples; (c, d) TEM micrographs of pristine CNTs (left) and CNTs (right) from 2C0.4B0.08D extracted by xylene at 130°C for 96 h^[36] (Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry)

进一步我们发现在加入 TBzTD 样品中,如图 22(a)所示,SWNTs 的径向呼吸模式振动峰发生红移,表明苣基与 CNT 发生了 π - π 相互作用^[37],图 22(b)中 TS 非对称因子增大,表明 TBzTD 中的二苣胺基团或者二苣胺本身与 SWNTs 之间存在 π - π 堆叠相互作用^[38].

基于上述实验,我们提出了 CNTs 在 PP 中取向的机理,如图 23 所示. PP 基体与 CNTs 之间的

相互作用如图 23(a)所示.在过氧化物的作用下,一部分 PP 可以共价接枝到 CNTs 的表面,同时有一部分 PP 可以与 TBzTD 发生共价接枝反应, TBzTD 上的苣基可以与 CNTs 的共轭结构发生 π - π 相互作用,这 2 种相互作用协同导致 CNTs 对于外应力响应能力得到提高.在熔体模压或注射成型过程中,基体流动产生拉伸作用,由于 PP 基体与 CNTs 的共价键作用以及 π - π 相互作用,导致

CNTs 在 PP 基体流动过程中发生取向. PP/CNTs 纳米复合材料中 CNTs 对外应力响应能力的增强

提高了材料的缺口冲击强度(提高 300%).

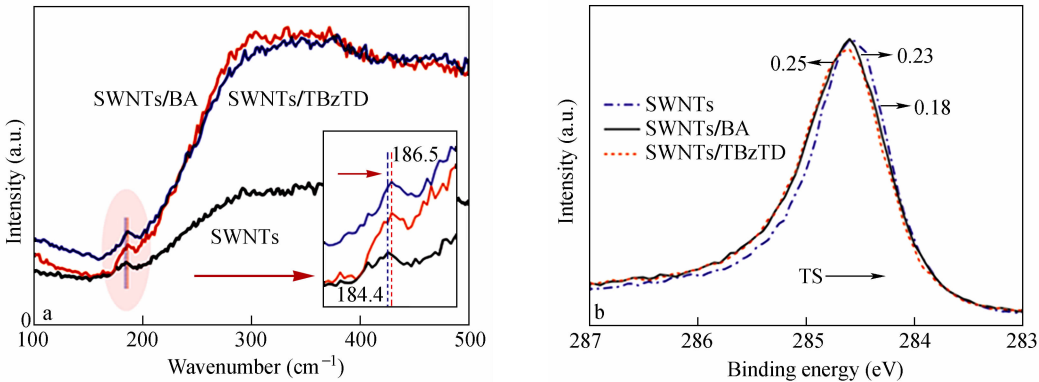


Fig. 22 (a) Raman spectra of SWNTs, SWNTs/TBzTD and SWNTs/BA mixtures in radial breathing mode (RBM); (b) C1s XPS spectral line shape comparison of SWNTs, SWNTs/TBzTD and SWNTs/BA mixtures^[36] (Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry)

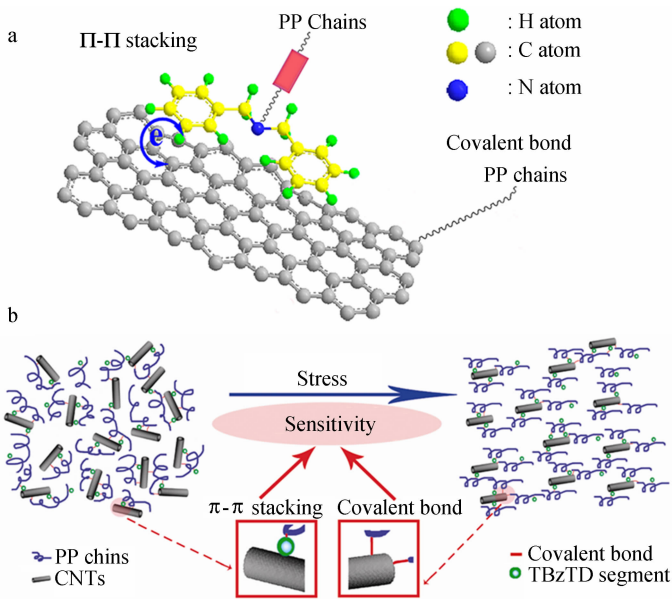


Fig. 23 (a) Schematic drawing of interactions between PP and CNTs in the sample 0.5C0.1B0.02D and (b) the mechanism of the improvements of mobility sensitivity of CNTs

2.2 原位界面反应对 PP/C₆₀ 纳米复合材料的微观相结构及熔体性质的影响

C₆₀作为一种反应性的纳米粒子,由于其特殊的电子结构,对自由基具有很高的反应活性,可以高效的捕捉体系中的自由基.目前对 C₆₀与聚合物的自由基反应更多的是集中在溶液环境下.我们的研究工作侧重于通过熔融共混过程中引入自由基引发剂来改善 PP 与 C₆₀之间的界面作用,重点研究熔体环境下的反应规律,同时对体系链结构的变化也进行了研究^[39].

FTIR 证明了 PP 与 C₆₀在过氧化物存在下发生了接枝反应,同时 C₆₀的接枝量会随着过氧化物的含量增加而增加.由于界面作用的增强,C₆₀在 PP 中的分散得到明显改善.如图 24 所示,C₆₀的分散性随着过氧化物加入量的增加明显改善.通过 GPC-MALLS 对具有界面作用的 PP/C₆₀纳米复合材料的链结构进行了分析.图 25 显示 PP 中同时加入 C₆₀和 DHPB 的样品在分子量部分出现明显的肩峰,同时特性黏数(图 26)也会发生偏移.说明 C₆₀和 DHPB 的加入可以有效改变 PP 的

链结构,使部分线形 PP 链发生重组得到以 C_{60} 为支化点的支化结构. 长链支化结构的产生可以增加 PP 链间的缠结,提高 PP 的熔体强度. 如图 27 所示,PP/ C_{60} 复合材料的熔体强度随着过氧化物含量的增加而提高,最高可以由纯 PP 的 2 cN 提

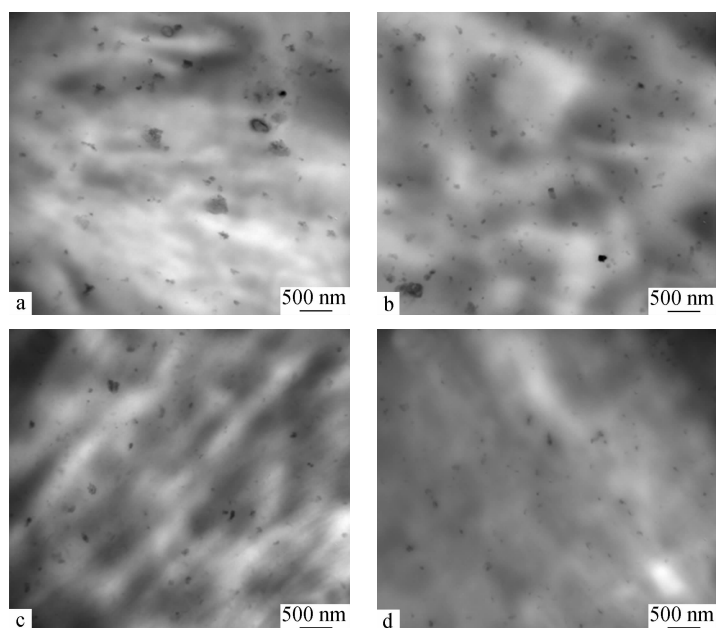


Fig. 24 TEM images of PP/ C_{60} nanocomposites: (a) 12C, (b) 12C010D, (c) 12C020D and (d) 12C030D^[39]

(Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry)

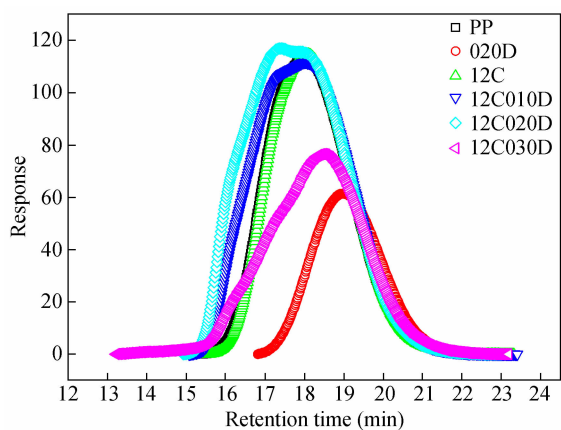


Fig. 25 GPC traces from laser light scattering detector (15° angle) for the soluble portions from PP/ C_{60} nanocomposites^[39]

(Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry)

溶解冷却然后过滤处理,通过除去大部分未反应的 C_{60} 来破坏 C_{60} 聚集体结构. 如图 29 所示,对于 12C 样品,处理前后,流变曲线的形状基本没有发生变化. 而 12C020D 样品处理后低频区的储能模量和复合黏度都有所降低,这也证明了图 28 所示的以 C_{60} 为聚集体的长链支化结构的存在,当这种

高到 25 cN. 在对熔融反应共混制备的 PP/ C_{60} 链结构进行分析的时候,我们认为体系中存在如图 28 所示的两种长链支化结构. 一种是以单个 C_{60} 为支化中心的长链支化结构,另一种是以 C_{60} 聚集体为支化中心. 通过对 12C 和 12C020D 样品进行

支化结构被破坏时,低频区的储能模量和复合黏度有一定的降低.

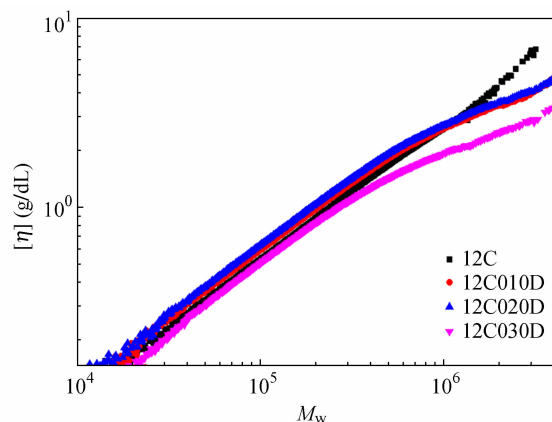


Fig. 26 The intrinsic viscosity ($[\eta]$) versus the molecular weight (M_w) for different samples measured by SEC-TALLS^[39]

(Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry)

同时我们也制备了一系列不同 C_{60} 含量和不同过氧化物含量的 PP/ C_{60} 纳米复合材料,发现加入 0.1 wt% 的 C_{60} 以及 0.1 wt% 的 DHBP 时即可以有效抑制 PP 的自由基降解反应,形成一定的

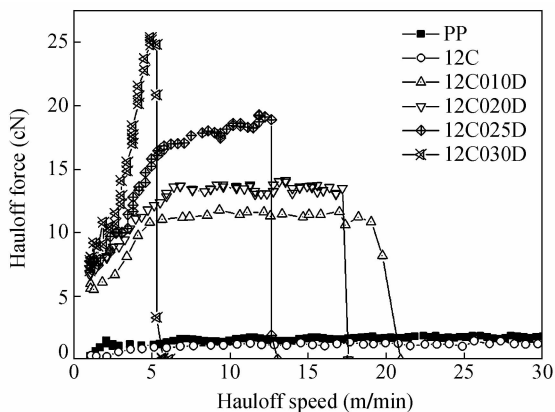


Fig. 27 Effect of the content of DHBP on melt strength of PP and PP/C₆₀ nanocomposites^[39] (Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry)

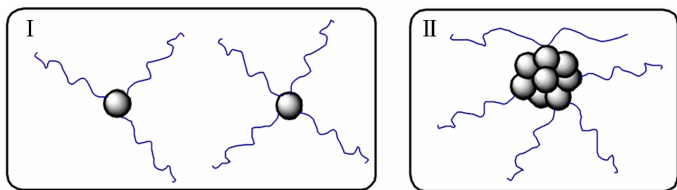


Fig. 28 Schematic drawing for two kinds of long chain branched structures^[39] (Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry)

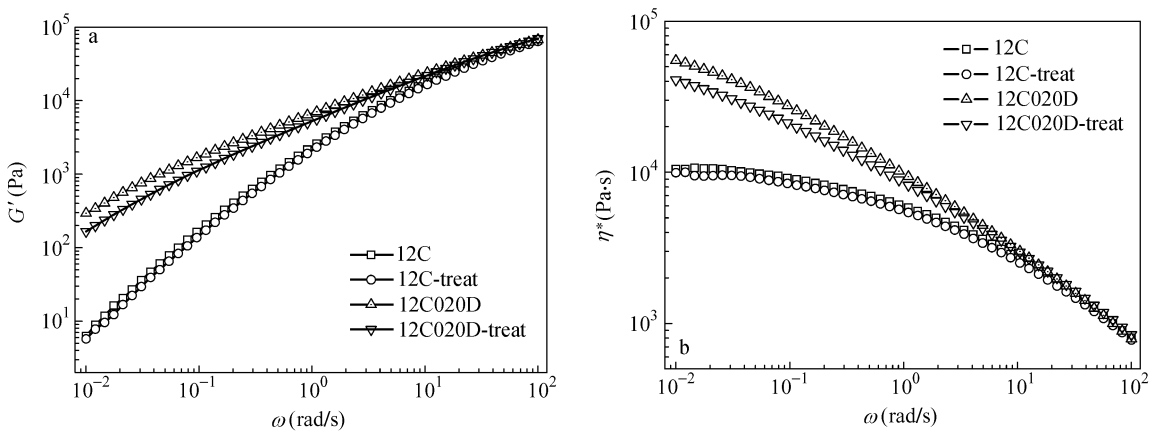


Fig. 29 Effect of dissolution-precipitation treatment on storage modulus (a) and complex viscosity (b) versus angular frequency of sample 12C and 12C020D at 180°C^[39] (Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry)

方法,一方面可以抑制 PP 的降解,另一方面可以抑制接枝单体的自聚,提高接枝单体的支化效率,促进 PP 支化结构的产生。

另外针对聚合物纳米复合材料中纳米粒子的分散问题,采用自由基反应的原理,原位使纳米粒子与聚合物基体发生共价作用或者 π - π 相互作用,极大的改善了纳米粒子的分散状态,一定程度上解决了纳米粒子在聚合物基体中的分散问题,

长链支化结构,并且出现明显的应变硬化现象.同时由于界面作用的增强以及 C₆₀ 分散性的提高,制备的具有界面作用的 PP/C₆₀ 纳米复合材料相比没有界面作用的纳米复合材料具有更高的拉伸强度、杨氏模量、冲击强度、弯曲强度以及弯曲模量。

3 结论与展望

在过去几年中,我们针对 PP 熔融反应加工改性过程中存在的熔体自由基导致降解等问题,在调控和利用熔体自由基反应方面发展了以可逆稳态自由基调控剂和自由基捕捉剂方法调控体系内熔体自由基反应行为,对如何利用熔体自由基反应调控 PP 的链结构问题进行了较系统的研究,建立了调控 PP 链结构的方法.通过采用这些

为制备优异性能的聚合物纳米复合材料提供了一条可行的路线.例如:在 PP/CNTs 复合体系中,加入双硫酯类化合物可以增强界面反应,提高纳米粒子的分散程度,抑制 PP 基体的降解;当采用适当化学结构的双硫酯类化合物,不但可以提高 CNTs 的分散程度,还可以提高 CNTs 在弱外应力下的取向能力。

熔体自由基反应在大部分聚合物的熔融改性

过程中是主要反应,对其研究可以加深对聚合物熔融反应改性的认识.我们期望可以将这些方法应用到其他以自由基反应为主的改性体系中,例如:聚乙烯,聚苯乙烯等等,拓宽上述方法的应用

范围,为其他聚合物的改性找到抑制副反应的有效方法,进而可以制备性能优异的改性聚合物材料.

REFERENCES

- 1 Naguib H, Park C, Panzer U, Reichelt N. *Polym Eng Sci*, 2002, 42: 1481 ~ 1492
- 2 Sugimoto M, Suzuki Y, Hyun K, Ahn KH, Ushioda T, Nishioka A. *Rheol Acta*, 2006, 46: 33 ~ 44
- 3 Lee J I, Yang S B, Jung H T. *Macromolecules*, 2009, 42: 8328 ~ 8334
- 4 Koval'chuk A A, Shevchenko V G, Shchegolikhin A N, Nedorezova P M, Klyamkina A N, Aladyshev A M. *Macromolecules*, 2008, 41: 7536 ~ 7542
- 5 McIntosh D, Khabashesku V N, Barrera E V. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 1592 ~ 1600
- 6 Krause B, Stephan M, Volkland S, Voigt D, Haussler L, Dorschner H. *J Appl Polym Sci*, 2006, 99: 260 ~ 265
- 7 Schulze D, Trinkle S, Mülhaupt R, Friedrich C. *Rheol Acta*, 2003, 42: 251 ~ 258
- 8 Graebing D. *Macromolecules*, 2002, 35: 4602 ~ 4610
- 9 Tian J, Yu W, Zhou C. *Polymer*, 2006, 47: 7962 ~ 7969
- 10 Parent J S, Sengupta S S, Kaufman M, Chaudhary B I. *Polymer*, 2008, 49: 3884 ~ 3891
- 11 Parent J S, Bodsworth A, Sengupta S S, Kontopoulou M, Chaudhary B I. *Polymer*, 2009, 50: 85 ~ 94
- 12 Cartier H, Hu G H. *J Appl Polym Sci*, 1998, 36: 1053 ~ 1063
- 13 Coiai S, Passaglia E, Aglietto M, Ciardelli F. *Macromolecules*, 2004, 37: 8414 ~ 8423
- 14 Graebing D. *Macromolecules*, 2002, 35: 4602 ~ 4610
- 15 Zhang Z, Xing H. *Polymer*, 2010, 51: 1593 ~ 1598
- 16 Shing J, Baker W, Russell K. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1995, 33: 633 ~ 642
- 17 Münstedt H, Schwetz M, Heindl M, Schmidt M. *Rheol Acta*, 2001, 40: 384 ~ 394
- 18 Lambrinos P, Tardi M, Polton A, Sigwalt P. *Eur Polym J*, 1990, 26: 1125 ~ 1135
- 19 Luo Y. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. CRC Press; Boca Raton, FL. 2007
- 20 Zhang Z, Wan D, An Y, Liu F, Xing H, Wang L, Jiang Z, Tang T. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96: 653 ~ 659
- 21 Xing H, Jiang Z, Zhang Z, Qiu J, Wang Y, Ma L, Tang T. *Polymer*, 2012, 53: 947 ~ 955
- 22 Matyjaszewski K, Poli R. *Macromolecules*, 2005, 38: 8093 ~ 8100
- 23 Coiai S, Augier S, Pinzino C, Passaglia E. *Polym Degrad Stab*, 2010, 95: 298 ~ 305
- 24 Coiai S, Passaglia E, Aglietto M, Ciardelli F. *Macromolecules*, 2004, 37: 8414 ~ 8423
- 25 Passaglia E, Coiai S, Augier S. *Prog Polym Sci*, 2009, 34: 911 ~ 947
- 26 Zhao SW, Liu L, Fu Y, Guo Q X. *J Phys Org Chem*, 2005, 18: 353 ~ 367
- 27 Fischer H, Radom L. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 1340 ~ 1371
- 28 Wan D, Ma L, Zhang Z, Xing H, Wang L, Jiang Z, Zhang G, Tang T. *Polym Degrad Stab*, 2012, 97: 40 ~ 48
- 29 Borsig E, van Duin M, Gotsis A D, Picchioni F. *Eur Polym J*, 2008, 44: 200 ~ 212
- 30 Li Yingchun(李迎春), Han Chaoyü(韩朝昱), Zhang Suyan(张素艳), Xing Zhiguang(邢志光). *China Plastics Industry(塑料工业)*, 2003, 31: 43 ~ 45
- 31 Zhang Z J, Wan D, Xing H P. *Polymer*, 2012, 53: 121 ~ 129
- 32 Kimura T, Ago H, Tobita M, Ohshima S, Kyotani M, Yumura M. *Adv Mater*, 2002, 14: 1380 ~ 1383
- 33 Hone J, Whitney M, Piskoti C, Johnson A T, Fischer J E. *App Phy Lett*, 2000, 77: 666 ~ 668
- 34 Vigolo B, Penicaud A, Coulon C, Sauder C, Pailler R, Journet C, Bernier P, Poulin P. *Science*, 2000, 290: 1331 ~ 1334
- 35 Ajayan P M, Stephan O, Colliex C, Trauth D. *Science*, 1994, 265: 1212 ~ 1214
- 36 Wang Y J, Wen X, Wan D, Zhang Z J, Tang T. *J Mater Chem*, 2012, 22: 3930 ~ 3938
- 37 Zhang Z, Che Y, Smaldone R A, Xu M, Bunes B R, Moore J S, Zang L. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 14113 ~ 14117
- 38 Yang D Q, Hennequin B, Sacher E. *Chem Mater*, 2006, 18: 5033 ~ 5038
- 39 Wan D, Zhang Z J, Wang Y J, Xing H P, Jiang Z W, Tang T. *Soft Matter*, 2011, 7: 5290 ~ 5299

MEDIATING CHAIN STRUCTURE AND PHASE STRUCTURE OF POLYPROPENE MATERIALS BY MELT REACTION

Hai-ping Xing^{1,2}, Yu-jie Wang^{1,2}, Dong Wan^{1,2}, Zhen-jiang Zhang³, Zhi-wei Jiang^{1,2}, Tao Tang¹

(¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

(³ Liming Research Institute of Chemical Industry, Luoyang 471000)

Abstract Polypropylene (PP) is one of the most widely used and the fastest growing resin in the world. Compared to other thermoplastic resins, PP presents some advantages in performances, such as a low density, high melting point, excellent mechanical properties and chemical stability *etc.* However, commercial PP is linear structure and non-polar, which greatly limit the application of PP in extrusion coating, foaming and the blend with Inorganic materials. The chain of PP can be easily attacked by peroxide radicals and forms PP macroradicals. The melt radical grafting is a convenient and economic approach to the modification of PP. We demonstrate herein that the chain structure and phase structure of PP can be adjusted by controlled radical melt reaction: (1) introducing long chain branches into PP backbone to prepare high melt strength PP; (2) enhancing the interfacial interactions between PP and nanomaterials during preparing PP/C₆₀ and PP/CNTs nanocomposites, and improving the dispersion of nanomaterials in PP matrix.

Keywords Radical, Melt reaction, Chain structure, Phase structure