

聚丙烯共混物一步法反应共混增容的研究*

谢续明 邵向阳

(清华大学化工系高分子研究所 教育部先进材料开放研究实验室 北京 100084)

摘 要 研究了影响聚丙烯/(丙烯腈-苯乙烯)共聚物(PP/AS)合金反应挤出生成的各项因素,发现在过氧化二异丙苯(DCP)存在的条件下进行反应共混可以发生接枝反应,生成PP与AS的相互接枝物.接枝物的生成显著地细化了分散相粒子,改善了合金相形态.为抑制反应共混过程中聚丙烯的降解,同时促进接枝反应,在PP/AS/DCP反应共混中加入了含适量双键组分的添加剂亚油酸三甘酯(GTL).结果发现,较少量GTL的加入就显著抑制了聚丙烯的降解,且进一步改善了合金的相形态.在合适的GTL与DCP用量下,反应共混不但显著改善了PP/AS合金的相形态,而且提高了合金的力学性能,初步确立了聚丙烯共混物一步反应共混挤出增溶的方法.

关键词 聚丙烯(PP), 高分子共混物, 反应挤出, 降解, 接枝反应

反应共混,是通过聚合物带有的反应性官能团或加入小分子引发剂引发,在共混组份间发生化学反应,就地生成接枝或嵌段共聚物做相容剂,以达到就地反应性增容的目的.反应共混将相容剂的制备与合金共混两个工艺结合在一起,简化了工艺,降低了成本,因此得到广泛的研究开发^[1~5].对于自身带有反应性基团的聚合物,共混中利用这些基团间的相互反应,生成共聚物相容剂,可以改善合金相容性.而对于自身不含有反应性基团的聚合物,如大部分聚烯烃,则可以按以下两种方法进行反应共混.一是两步法^[6~11],先用熔融接枝或溶液接枝的方法在聚烯烃主链上接枝上反应性基团,后再进行共混反应.另一种是一步法^[12~14],直接在聚烯烃共混时加入小分子过氧化物引发剂引发生成大分子自由基,不同种类的大分子自由基在界面处偶合终止,形成共聚物相容剂.在PE/PVC、PS/NR等共混体系中均有应用^[15~17].但一步法反应共混并不能适用于所有聚烯烃合金体系,尤其是聚丙烯作为共混合金的连续相时,在小分子过氧化物作用下生成的叔碳大分子自由基很不稳定,容易发生 β -断链^[18~24],引起严重的降解.因此,找到一种既能有效地抑制聚丙烯降解,同时又不影响接枝增容反应的一步法反应挤出方法,就显得十分重要.

本研究以PP/AS共混物作为研究对象,在双螺杆挤出机中共混时加入过氧化二异丙苯(DCP)及分子中含双键的添加剂,进行反应挤出.探索了一步法反应挤出生成PP/AS合金的方法.

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯(PP),燕山石化公司生产,牌号1300;MFR,1.2g/10min;丙烯腈-苯乙烯共聚

* 1998-04-23 收稿,1998-10-05 修稿

物(AS),日本日立化成公司生产,牌号为 40065. AAS,牌号为 5000YS(丙烯酸酯含量为 40%);热塑性弹性体 SEBS Kraton G 1652,壳牌公司生产;过氧化二异丙苯(DCP),化学纯,抚顺第五化工厂生产;对苯二醌(PBQ),化学纯,华北地区特种化学试剂开发中心(天津);亚油酸三甘酯(GTL).

1.2 工艺与测试

1.2.1 挤出注射成型及性能测试 挤出加工在双螺杆挤出机上进行,螺杆直径 30mm,长径比为 25.螺杆温度 170~210℃,螺杆转速 30rpm.共混挤出的粒料干燥后注射样条.冲击样条按国标 GB 1843-80 进行冲击试验.拉伸样条按国标 GB1040-70 进行拉伸试验.

1.2.2 共混物分离 将共混粒料置于二甲苯中加热回流溶解为透明溶液后,倒入与二甲苯等体积的二氧六环中沉淀出 PP.充分冷却静置后,滤出 PP 沉淀并干燥得到 PP 相.滤液蒸除溶剂,干燥后得到 AS 相.

1.2.3 熔体流动速率(MFR)测定 分离出的 PP、AS 相(或未经分离的共混物),按国标(GB3682-83)用 XRZ400 熔体流动速率仪测熔体流动速率.

1.2.4 扫描电子显微镜(SEM)相形态观察 注射样条液氮冷冻 6h,低温脆断,用二氧六环 50℃ 下刻蚀 8h,充分除去分散相 AS 和 SEBS.干燥后镀金,用日立 S-450 型扫描电子显微镜观察相形态.

1.2.5 红外测定 共混物分离后的两相原料在平板硫化机上压制成薄膜,用 Perkin-Elmer 型付立叶红外进行红外扫描测定.

2 结果与讨论

2.1 PP/AS/DCP 反应共混增容

PP/AS 在双螺杆挤出机熔融共混过程中加入过氧化物 DCP,会发生如下的反应:过氧化物分解



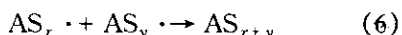
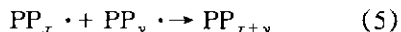
生成大分子自由基



接枝反应



耦合交联



大分子降解

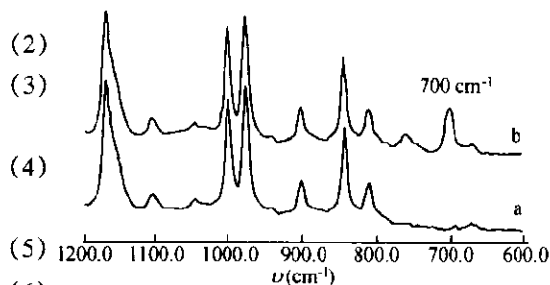
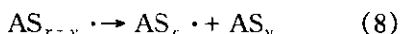
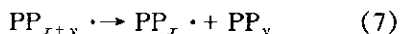


Fig.1 Comparison of FTIR spectra of PP separated from the blends a) mechanical extrusion sample and b) reactive extrusion sample

以上反应中,反应(4)发生在共混中形成的新界面上,会生成 PP、AS 间的相互接枝物,而反应(7)、(8)会造成共混中的降解.

图 1 为从反应共混物中分离出的 PP 相的红外谱图与简单共混物中 PP 相红外谱图的比较. 加入 DCP 共混后, 谱图在 700cm^{-1} 处出现了较强的苯环特征吸收峰. 这说明 PP 主链接枝上了 AS 的支链, 即在双螺杆挤出机中进行 PP/AS 共混时, 加入 DCP 的确可以引发反应方程(4)所示的接枝反应.

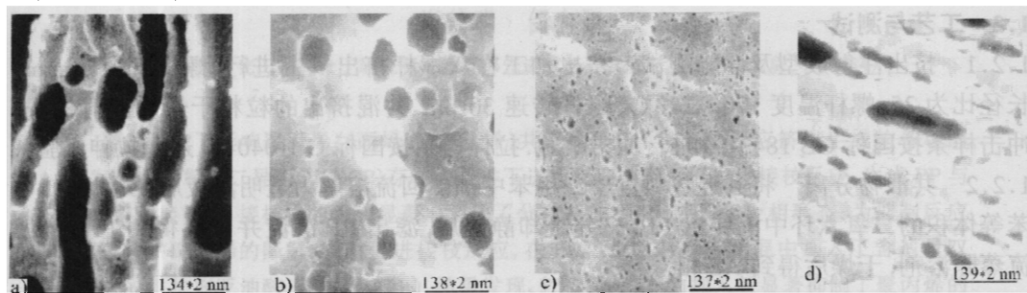


Fig. 2 SEM micrographs of the resulted PP/AS blends (PP/AS = 70/30)

a) DCP = 0phr, b) DCP = 0.25phr, c) DCP = 0.25phr, SEBS = 30% *; d) DCP = 0.25phr, PBQ = 2phr (* PP/AS/SEBS = 49/21/30)

图 2a 和图 2b 的 SEM 照片是简单共混物与反应共混合金的相形态比较. 简单共混物是一个宏观分层的不相容体系, 而加入 DCP 反应共混后, 分散相粒子粒径细化到 $5 \sim 6\mu\text{m}$, 说明共混中所产生的接枝物可以起到增容的作用.

表 1 反应了反应共混物中 PP 相的熔体流动速率随 DCP 加入量的变化. 加入 DCP 反应共混后 PP 相熔体流动速率大幅度上升, 说明聚丙烯降解十分严重.

Table 1 MFR of PP separated from the resulted blends via DCP content (PP/AS = 70/30)

DCP content(phr)	0.0	0.25	0.4
MFR(PP)(g/10min)	4.2	81.6	—

从反应机理看, 由于反应共混中生成的聚丙烯叔碳自由基不稳定, 除少量直接与其它自由基发生接枝或交联反应外, 大部分会倾向于发生降解反应. 要抑制聚丙烯叔碳自由基的降解, 除了增加与其它大分子自由基相遇的机会外, 更常见的方法是加入含双键的组分, 与聚丙烯叔碳自由基反应, 转化为新的稳定的大分子自由基. 而新自由基可以再与其它自由基发生接枝或交联反应. 为了增加接枝或交联反应的机会, 含双键组分子上应含有两个或两个以上的双键, 以起到偶联的作用.

Table 2 Molecular weight and double-bonds content of various coagents

	PBQ	SEBS	SBS	EPDM
Molecular wevght	108	$\sim 130,000$	$\sim 130,000$	—
Double-bonds content(mol/100g)	1.85	~ 0.026	~ 1.5	~ 0.25

通过实验研究, 发现热塑性弹性体 SEBS 加入到聚丙烯共混物中除了通常的增韧作用外, 由于其分子中有少量未饱和的双键, 可以有效地抑制反应共混过程中的聚丙烯降解^[23]. 图 3 是一定 DCP 用量下, 反应共混物的 PP 相熔体流动速率随 SEBS 加入量的变

化关系.从图 3 中可以看出,当在反应共混中加入到一定量的 SEBS 后,共混合金的 PP 相熔体流动速率大幅度下降.同时从图 2c 中看出,SEBS 还可以促进接枝增容反应,大大改善合金的相形态.但由于 SEBS 双键含量较少,只有用量较大时才会有较明显的抑制降解和促进接枝的作用.表 2 是在研究中所尝试的几种含双键组分的双键含量和分子量大小.当加入双键含量较多的 SBS、EPDM 时,由于 SBS 和 EPDM 分子在熔融态时在 DCP 作用下倾向于发生分子自硫化,挤出条表面呈严重的“鳄鱼皮”现象,不能起到良好的抑制聚丙烯降解的效果.而加入分子量小双键含量高的小分子多官能单体对苯二醌(PBQ)时,由于其在高温挤出时以气态扩散到共混体系中,且分子上双键的活性较高,倾向于引发共混物各相体内交联,可以显著抑制降解.但 PBQ 的加入减少了不同大分子自由基偶合的机会,不利于接枝增容反应.由图 2d 可以明显看出加入 2phr PBQ 的反应共混物宏观分层.

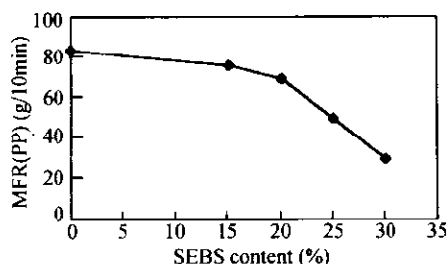
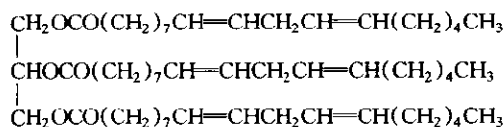


Fig. 3 MFR of PP separated from the resulted blends versus SEBS content (PP/AS = 70/30, DCP = 0.25phr)

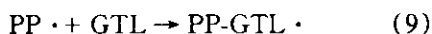
基于以上研究结果,我们认为一种可以显著地抑制聚丙烯降解,并促进接枝增容反应的添加剂,应具有合适的分子量和双键含量的范围,不会象小分子那样快速扩散,不利于接枝反应,也不会因分子量太大而倾向于自身的交联硫化;同时添加剂具有足够的双键,可以有效地抑制聚丙烯的降解.

亚油酸三甘酯(GTL)是一个十七酸二烯的甘油三酯,其分子结构式如下:



其分子量为 898,一个分子有六个双键,而且还含有三个反应活性很强的亚甲基,比较接近于所设想的分子结构.GTL 加入到共混体系中,会引发以下反应:

大分子自由基稳定化



接枝反应



以上反应中,反应(9)~(12)是所期望的反应.

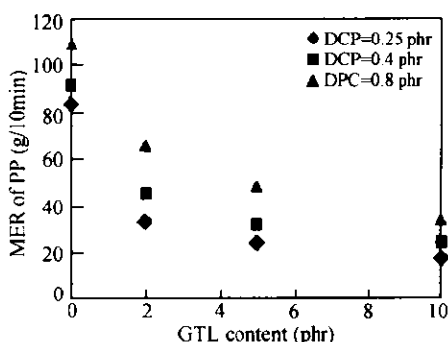


Fig. 4 MFR of PP separated from the resulted blends versus GTL content at various DCP contents (PP/AS = 70/30)

加入 GTL 后,通过这些反应可望有效地抑制降解促进接枝反应。

图 4 表示加入 GTL 反应共混后合金的 PP 相熔体流动速率随 GTL 加入量的变化。从图中可见,加入 1~2phrGTL 后,PP 相熔体流动速率大幅度下降,说明少量 GTL 的加入就可以有效地抑制聚丙烯的降解。图 5 为加入 GTL 反应共混后合金相形态的 SEM 照片。对比图 5a 与图 2b 可以看出,加入少量 GTL 反应共混后合金的相形态有所改善,分散相粒子粒径明显减小。这说明在聚丙烯共混物反应共混挤出时加入 GTL 不但可以显著地抑制聚丙烯降解,而且可以有效改善合金的相形态。

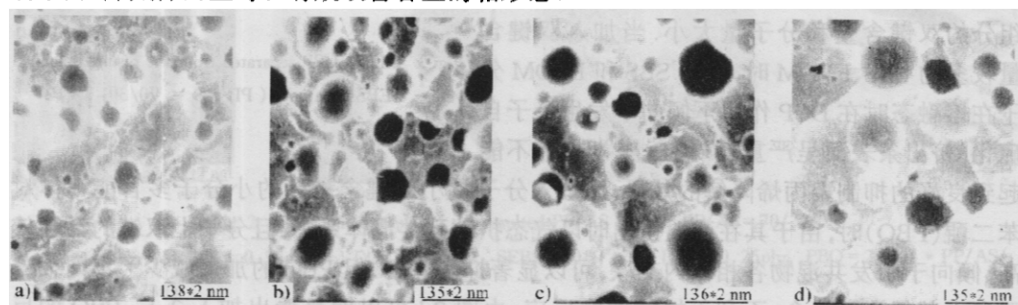


Fig. 5 SEM micrographs of the resulted alloys versus GTL content (DCP = 0.25phr)

a) GTL = 2phr; b) GTL = 4phr; c) GTL = 6phr; d) GTL = 10phr

另一方面,对比图 5a~d 可以看出,在 DCP 用量一定的情况下,亚油酸三甘酯用量过大时,合金相形态反而恶化,分散相粒子变大。在较低 GTL 加入量情况下,尽管双键与自由基的反应性会大于 PP、AS 大分子主链上的活泼氢与自由基的反应性,但绝大部分 DCP 自由基会与 PP、AS 作用,夺去主链上的活泼氢,生成大分子自由基。在这种情况下, GTL 主要与生成的大分子自由基发生反应,一方面抑制 PP 自由基的 β -断链,另一方面促进大分子在界面处偶联终止,生成接枝共聚物。但当 GTL 含量较高时,被 GTL 用以自聚所耗的自由基增多,而与 PP、AS 反应生成的大分子自由基则会相应减小,由于大分子自由基的生成是共混中接枝反应的先决条件,因此这必然会导致接枝共聚物的减少,恶化合金相形态。

Table 3 MFRs and average particle sizes of three different blends

PP/AS	DCP content (phr)	GTL content (PHr)	MFR(PP) (g/10min)	MFR(AS) (g/10min)	Aver. particle size (μm)
70/30	0.25	2	33.06	5.13	3-4
70/30	0.4	5	32.1	5.02	2-3
70/30	0.8	10	33.56	5.13	1-2

基于以上的分析可以假定,如果同时加大 GTL 与 DCP 的使用量,那么反应式(2)、(3)、(9)、(10)、(11)和(12)中所示的反应平衡就会向右移动,从而生成更多的接枝物相容剂,改善合金相形态。表 3 是三种不同 DCP、GTL 用量下共混后合金 PP、AS 相 MFR 及分散相粒子平均粒径的变化。随着 DCP 和 GTL 用量的同时增加,分散相粒子粒径正如所预想的那样显著变小,如图 6 中所示。而这三种共混物合金的 PP、AS 相 MFR 几乎一样,说明同时增加 DCP 与 GTL 的用量对相形态的改善效果毫无疑问是由于反应共混中生成了

更多的接枝共聚物作相容剂所致. 这有力地证实了以上的假定.

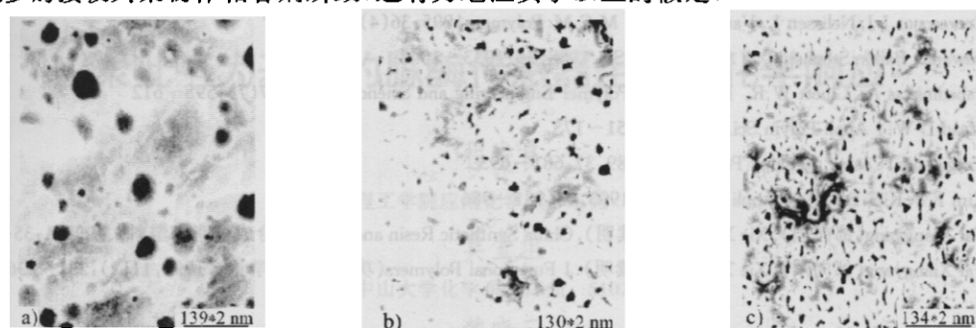


Fig. 6 SEM micrographs of the resulted blends of various DCP and GTL contents

(a) DCP=0.25phr, GTL=2phr; (b) DCP=0.4phr, GTL=5phr; (c) DCP=0.8phr, GTL=10phr

表 4 显示同时改变 DCP 和 GTL 加入量, 共混合金的悬臂梁冲击强度及断裂伸长的变化. 其中 DCP 用量为 0.25、0.4、0.8phr, 相应 GTL 用量为 2、5、10phr. 可以看到, 随着

Table 4 Mechanical properties of various blends (PP/AAS/SEBS = 51/29/20, A/AAS = 25%)

DCP content (phr)	GTL content (phr)	Notched Izod(J/m)	Elongation at break(%)
0	0	96	350
0.25	0	65	100
0.25	2	115	399
0.40	5	162	530
0.80	10	326	664

GTL 与 DCP 用量的同时增加, 合金冲击强度和断裂伸长率有较大幅度的提高, 而合金的屈服强度变化很小. 可以认为, 合金冲击强度和断裂伸长的提高是由于共混中产生了更多的接枝物做相容剂, 改善了相形态, 细化了分散相粒子, 增加了界面粘结力所致.

REFERENCES

- 1 Xanthos M. Polym Eng Sci, 1988, 28:1392~1400
- 2 Xanthos M, Dagli S S. Polym Eng Sci, 1991, 31:92~935
- 3 Pillon L Z, Utracki L A, Pillon D W. Polym Eng Sci, 1987, 27:562~567
- 4 Pillon L Z, Utracki L A. Polym Eng Sci, 1984, 4:1300~1305
- 5 Baker W E, Saleem M. Polym Eng Sci, 1987, 27:1634~1641
- 6 Beniska J, Sain M M, Hudec I. Am Chem Soc, Polym Prepr, 1987, 28(2):379~386
- 7 Tinker A J. Sagamore Army Mater Res, Conf Proc, 1987, 155; CA1987, 107: 24140z
- 8 Shih C K, Torradas J M. S P E ANTEC Tech Papers, 1987, 33:1006~1009
- 9 Coran A Y, Patel R. Rubber Chem Technol, 1983, 56:1045~1048
- 10 Okazaki M. GEr Offen, 1970, 1907926; CA 1970, 73:78162f
- 11 Sanhyo Kim, Jin kon kin, Park C E. Polymer, 1997 38:8, 1809~1815
- 12 Teh J W, Rudin A. Polymer Engineering and Science, 1992, 32:1678~1686
- 13 Van Ballegoioe, Peter A Rudin, J App. Polym Sci, 1990, 39:2097~2117
- 14 Polance R., Jayaraman K. Polymer Engineering and Science, 1995, 35:1535~1545
- 15 Hjian M, Sadrmohaghegh C, Scott G. Eur Polym J, 1984, 20(2):135~143

- 16 Lee M M, Hsieh C H. J Vinyl Tech, 1980, 2(2):119~123
- 17 Crevecoeur J J, Nelissen L, Van der Sander M C M. Polymer, 1995, 36(4):753~757
- 18 Suwanda Balka, Stephen T. J Appli Polym Sci, 1988, 35:1033~1048
- 19 Pabedinskas A, Cluett W R, Balke S T. Polymer Engineering and Science, 1994, 37(7):598~612
- 20 Mead D W. J Appli Polym Sci, 1995, 57:151~173
- 21 Tzoganakis, Costas. J Appli Polym Sci, 1989, 37:681~693
- 22 Kim K J, Kim B K. J of Appli Polym Sci, 1993, 48:981~986
- 23 Tai Xiangyang(郜向阳), Xie Xuming(谢续明). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂与塑料), 1998, 1:35~37
- 24 Tai Xiangyang(郜向阳), Xie Xuming(谢续明). J Functional Polymers(功能高分子学报), 1998, 11(2):231~236

STUDY ON ONE-STEP REACTIVE EXTRUSION OF PP/AS BLENDS

XIE Xuming, TAI Xiangyang

(Institute of Polymer Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract One-step reactive extrusion of PP/AS alloys was studied by using a twin-screw extruder at the presence of dicumyl peroxide (DCP). Compared with mechanical extrusion, reactive extrusion greatly reduced the dispersed particle size. It is due to the formation of graft copolymer, which behaves as *in situ* formed compatibilizer in the blends. In order to suppress the degradation of PP chains during the process, some coagents containing double-bond were added in combination with DCP. It was recognized that the coagent which has proper molecular weight and suitable double-bond content could lead to suppression of PP degradation, and promote the grafting reaction simultaneously. It was found that the multifunctional monomer glycerol trilinoleate (GTL) is a suitable coagent in this case. By adding DCP and GTL at the proper contents, the morphology and mechanical properties of PP/AS alloys were greatly improved.

Key words Polypropylene, Polymer blends, Reactive extrusion, Degradation, Grafting reaction