

化学交联聚丙烯的研究

唐 萍 曾邦禄 唐 军 黎广源

(四川联合大学西区塑料工程系 610065)

本文通过测定交联聚丙烯的凝胶含量及流变性,研究了以N,N'-间苯基双马来酰亚胺(DMA)作为交联助剂的过氧化二异丙苯(DCP)引发聚丙烯的交联反应,结果表明PP必须在交联助剂的存在下才能发生交联反应,其交联程度与引发剂,交联助剂的含量以及工艺条件有关。

关键词: PP 化学交联

聚丙烯由于原料丰富,性优价廉,故发展迅速,成为塑料中产量增长最快的品种,但由于PP的热变形温度较低,在高温领域中的应用受到限制。随着汽车工业的发展,对PP的高温性能(包括耐热性,耐久性和耐药品性能)提出了更高的要求。提高PP的耐热性,仅靠机械共混的办法是难以达到的。要想提高PP树脂本身的耐热性,交联是比较有效的途径之一^[1]。

PP交联可分为辐射交联,化学交联(有机过氧化物交联,叠氮化合物交联等),离子交联和硅烷两步法水交联。国外六十年代后期已开始研究^[2],而国内则刚起步。对于辐射法交联PP,目前很少有实际应用的例子。日本等国的一些工业研究所部门开发了PP的二步法水交联技术,有较高的实用价值。对于PP的化学交联,国外Chodak公司研究了在有多官能团单体存在下PP的化学交联,选用的单体是双马来酸二丙烯酯(DAm)和四甲基丙烯酸季戊四醇酯(PETM),引发剂是过氧化苯甲酯^[3];国内天津轻工业学院研究了以二乙烯基苯为助交联剂的PP交联;扬子石化公司研究了以烯丙基酯化合物为助交联剂的PP交联。本实验研究了以N,N'-间苯基双马来酰亚胺(DMA)作为助交联剂的交联工艺,目前国内外尚未见报道。实验中借鉴国外对PP交联工艺的研究方法,分别对影响PP交联的配方及工艺条件进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

聚丙烯(PP):F401,挤出级,大连石化有机合成厂。

过氧化二异丙苯(DCP):市售。

N,N'-间苯基双马来酰亚胺单体(DMA):东方绝缘材料厂。

二甲苯:市售。

丙酮:市售。

1.2 仪器与设备

双辊塑炼机:SK-160B,上海轻机模具厂。

平板硫化机:QLB-D400×400×2,青岛机床厂。

高化式毛细管流变仪:日本岛津。

1.3 交联PP的制备

先将DCP和DMA溶于少量丙酮中,再加入PP,搅拌均匀后,在双辊塑炼机上混炼5min后,拉片,将片材剪裁后,在平板硫化机上压制,温度为190℃,得到交联PP,粉碎后待用。

1.4 测试

1.4.1 凝胶含量C的测定

准确称量所制交联PP少许,用200目铜网包好,在沸腾的二甲苯中萃取6小时,经真空干燥后称量得:

$$C(\%) = \frac{\text{萃取后重量}}{\text{萃取前重量}} \times 100\%$$

1.4.2 流变性能测试

在高化式流变仪上测交联PP在定负荷,不同温度下的流变曲线。

2 实验结果与讨论

2.1 交联助剂的作用及其选用

PP受到过氧化物激发时的交联比聚乙烯复杂得多。其主要困难在于PP因受到β-裂解和歧化作用降解成众多的自由基,这会导致PP发生缩聚、降解和氧化等化学反应。因此,PP交联必须要有交联助剂存在的情况下才能有效地发生交联反应,通常情况下采用多官能团单体作为交联助剂^[4]。交联助剂的作用大小在于它们与大分子自由基的反应能力。如果这种新的自由基能使大分子的断裂稳定下来,那么大分子自由基之间的偶合可能性就会增大。相应地就导致聚丙烯交联度的增大。实验中分别选用了马来酸酐(MA),乙烯基三甲氧基硅烷(VT-MOS),N,N'-间苯基双马来酰亚胺(DMA)为交联助剂对PP进行交联。从表1中可看出,在相同条件下,用DMA作助交联剂对PP的交联是很有效的。

表1 各种助交联剂的比较

交联助剂	DMA,份	MA,份	VTMOS,份
凝胶含量(C),%	45	3	11*

*—VTMOS 的交联物经过水煮4小时后,再测其凝胶含量

2.2 引发剂 DCP 的含量对 PP 凝胶含量的影响

凝胶含量的高低可用来表征交联 PP 的交联程度。从图1中可看出,随着 DCP 含量增加,凝胶含量逐渐增大,达一最大值之后,继续增大 DCP 含量凝胶含量反而下降。这是因为当 DCP 含量过低时,不能有效地引发 PP 产生大分子自由基,致使 PP 不能有效地交联,反映为凝胶含量低。当 DCP 含量过高时,DCP 分解产生的自由基直接与交联助剂 DMA 反应,致使 DMA 被消耗,不能起到阻止 PP 断链,稳定大分子自由基的作用,因而凝胶含量也降低。

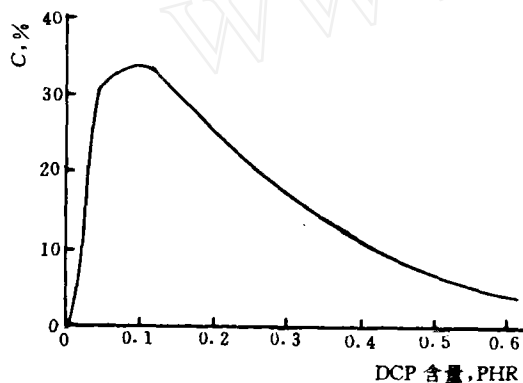


图1 DMA=3PHR 时, C 随 DCP 含量变化

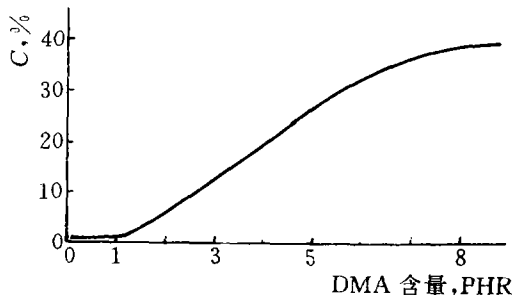


图2 DCP=0.1PHR 时, C 随 DMA 含量变化

2.3 交联助剂 DMA 含量对凝胶含量的影响

如图2所示,随着 DMA 含量的增加,凝胶含量起初增加很明显,但继续增加 DMA 含量,凝胶含量无多大变化。这是因为在 PP 的化学交联中,如何使 PP 大分子自由基稳定是提高 PP 交联效率的关键。随着 DMA 的增加,更多的 PP 大分子自由基得到保护,这样 PP 的凝胶含量当然升高,但当 DMA 增大到一定程度之后,由于 PP 大分子自由基的数量在一定条件下是一定的,它并不因 DMA 含量增加而有所改变,所以凝胶含量的变化不大。同时,它自身也会发生均聚反应,甚至与过氧化物分解产

生的自由基直接反应,这也可能导致凝胶含量的下降。所以 DCP 和 DMA 的用量都有一定限度。

2.4 反应温度和反应时间对凝胶含量的影响

在图3中,随着反应温度的升高,凝胶含量逐渐升高,但升高的幅度越来越小。图4中,随着反应时间的延长,凝胶含量先增大到最大值再逐渐下降。这是因为当交联剂量足够大时,随着温度的升高,DCP 完全分解后,DMA 与大分子自由基的热反应正是我们所期望的,这时温度的升高便会使凝胶含量增大。同时 PP 交联反应中不可避免伴随着热降解(歧化反应),而大分子自由基的偶合活化能比歧化活化能低得多,因此发生偶合(即交联)反应比例就会随着温度的升高比发生断链反应的比例低。所以,高温下过份延长反应时间反而导致凝胶含量的下降。

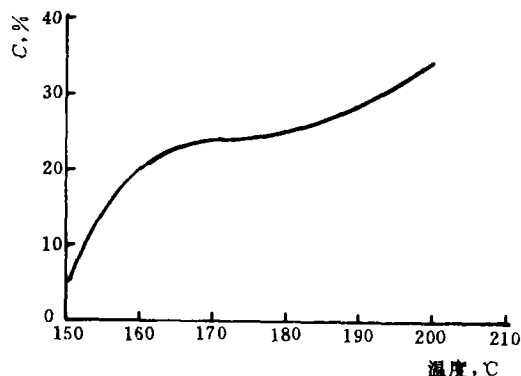


图3 C 与反应温度的关系

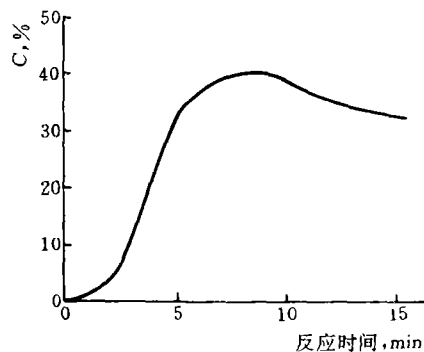


图4 C 与反应时间的关系

2.5 流变性

从图5中可看出,经过交联后,聚丙烯的熔融粘度得到显著提高,且随着交联度的增大,熔融粘度增大。这样大大提高了 PP 的热变形温度,而拓展了它在高温领域的应用范围。

3 结论

1 聚丙烯交联必须要有交联助剂存在时才能发生。采用交联剂与助交联剂并用体系,通过调节它们的配比和用量,可以获得所希望的交联度。

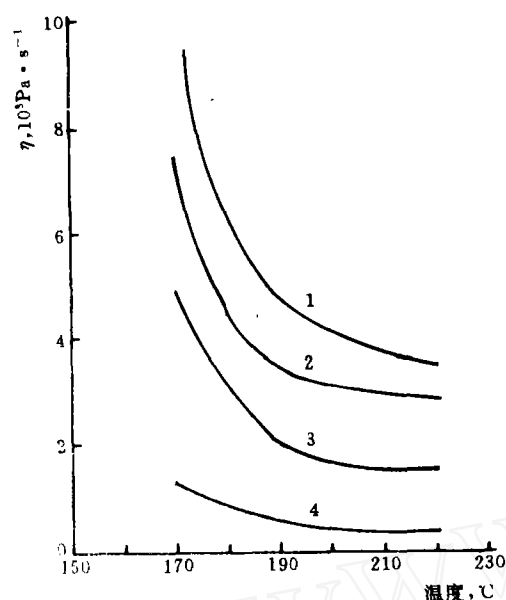


图5 交联 PP 粘度与温度的关系

1—C 为 31%PP; 2—C 为 17%PP;
3—C 为 5%PP; 4—纯 PP

2 凝胶含量随 DCP 含量的增加而增加且有一最大值。

3 凝胶含量随 DMA 含量的增加而增加,最后持平。

4 交联 PP 的凝胶含量随反应温度的升高而升高,随反应时间的延长出现最大值后而有所下降。

5 交联 PP 的粘度比纯 PP 的粘度大得多,且凝胶含量越高,粘度越大;粘度随温度下降的速度也比纯 PP 为快。

参考文献

- 1 高分子材料,1992,(2):116
- 2 塑料工业,1993,(4):22
- 3 高分子通报,1992,(3):170
- 4 Die Angewandte Makromolekulare Chemie,1985,(133):53
- 5 J Polym Sci,Part A:Polymer Chemistry,1991,(29):581.

(本文于1994-11-14收到)

A Study of Chemical Crosslinking of Polypropylene

Tang Ping Zhen Banglu Tang Jun Li Guangyuan

(Dept of Plastics Eng, Sichuan Union University)

Abstract

By measuring the gel and rheologic character of PP crosslinking, the PP crosslinking in the presence of DMA, as a crosslinking coagent, and DCP, as an initiator, was studied in this paper. The results showed the crosslinking of PP was possible only if various coagents of crosslinking were used. The crosslinking of PP depended on the initiator and coagent contents and the technical conditions.

Keywords: PP Chemical Crosslinking

上海凤城机械厂产品一览表

产品名称	Φ15 塑料挤出机	Φ20 塑料挤出机	Φ30同向平行 双螺杆塑料挤出机	Φ30 塑料挤出机	Φ45 塑料挤出机	Φ65 塑料挤出机
型号	SJ-15×22	SJ-20×25	SJSP-30×22	SJ-30× ²⁵ / ₃₀	SJ-45 ²² / ₂₅	SJ-65×34
螺杆直径	mm 15	20	30	30	45	65
螺杆长径比	22:1	25:1	22:1	25:1/30:1	22:1/25:1	34:1
螺杆转速	r/min 16~160 按用户要求	13~130 按用户要求	12~120 按用户要求	12~120 按用户要求	9~90 按用户要求	5~50 按用户要求
主电机功率	kw 0.6	1.1	5.5	5.5/7.5	7.5	22
生产能力	kg/h 2	4	20	12	22	40
加热功率	机筒 kW 共0.75(三段)	共1.3(三段)	共4.5(四段)	共4/4.7(三段)	共7.5(三段)	共20(五段)
	机头 kW 0.3	0.3	按机头定	按机头定	按机头定	按机头定
挤出高度	mm 140	160(1000)	1000	1000	1000	1000
外型尺寸	mm 980×300×550 (L×W×H)	1230×300×550 (L×W×H)	1600×900×1300 (L×W×H)	1500×880×1500 (L×W×H)	2000×880×1500 (L×W×H)	3500×550×160 (L×W×H)
重量	kg 80	100	1000	800	1000	2000
备注	只能加小粒料和粉料	有台式立式二种		SJ-30×30 为排气挤出机		SJ-65×34 为发泡挤出机