

· 研究简报 ·

橡胶相具有交联结构的新型抗冲聚丙烯合金*

师建军^{1,2} 秦亚伟¹ 牛慧¹ 董金勇^{1**}

(¹中国科学院化学研究所 中国科学院工程塑料重点实验室 北京 100190)

(²中国科学院大学 北京 100049)

摘要 利用具有“颗粒反应器技术(RGT)”特征的 Ziegler-Natta 催化剂进行丙烯多相共聚(丙烯均聚+乙烯/丙烯无规共聚),通过在乙丙共聚阶段引入双烯烃单体 1,9-癸二烯,使乙丙共聚物在聚合的同时实现交联,制备了新型抗冲聚丙烯合金.聚合反应结果表明,1,9-癸二烯可参与乙丙共聚,同时对聚合反应速率和共聚物组成影响较小;1,9-癸二烯使乙丙共聚物发生支化/部分交联,合金聚合物的熔体流动速率在引入 1,9-癸二烯后显著降低,且凝胶含量随 1,9-癸二烯用量的增加而增大.形态研究结果表明,乙丙共聚物的交联显著降低了其在聚丙烯基体中的分散尺度,提高了分散均匀性,分散相粒径随支化/交联程度提高而减小.力学性能测试结果表明,乙丙共聚物的交联使合金聚合物在保持较高韧性的同时显著提升了刚性,有利于实现抗冲聚丙烯合金的刚韧平衡.

关键词 抗冲聚丙烯合金,乙丙共聚物橡胶,支化,部分交联,形态与性能

聚丙烯(PP)具有低密度、高熔点、易加工、化学稳定性好、绝缘性能佳等优点,是一种综合性能优良的热塑性树脂^[1,2],在汽车工业、家居、电子电气、包装及建材领域具有广泛的应用^[3,4].聚丙烯均聚树脂在力学性能方面的不足主要表现为冲击韧性较低,从而在一定程度上限制了它的应用^[5].通过引入乙丙二元共聚物橡胶(EPR)、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物橡胶(EPDM)等弹性体物质,形成塑料/橡胶多相混合物,可有效改善聚丙烯的韧性^[6-8],其增韧机理主要基于银纹-剪切带理论^[9].迄今为止,弹性体增韧已成为聚丙烯改性的最重要、最常用的方法之一.

聚丙烯催化技术的进步,使在聚合反应器中直接实现弹性体对聚丙烯的增韧成为可能.Ziegler-Natta 催化剂发展到第四代以后,不仅以极高的催化效率实现丙烯的高等规聚合,还具有“颗粒反应器技术(RGT)”特性^[10],可以控制聚丙烯粒子形态,从而允许丙烯与其他单体多相共聚,如在丙烯均聚后,原位进行乙烯-丙烯共聚,制备聚丙烯/乙丙二元共聚物原位复合物,即所谓的抗冲聚丙烯合金(hiPP)^[10-13].由于乙丙二元共聚物等橡胶相组分与聚丙烯基体由同一催化活

性中心生成,橡胶相在抗冲聚丙烯合金中可以 $<1\ \mu\text{m}$ 的分散尺度存在,完全免除了弹性体增韧改性中最具挑战性的分散问题.抗冲聚丙烯合金技术因此处于聚丙烯增韧改性技术发展的前沿.

虽然不存在橡胶的分散问题,但由于聚丙烯和乙丙二元共聚物等橡胶相组分的热力学不相容性^[14-16],抗冲聚丙烯合金在加工过程中相分离现象比较严重,橡胶粒子易相互聚集,从而使尺度增大,一般可达到 $2\ \mu\text{m}$ 以上.随着加工过程延长或加工次数增加,相分离现象加剧.研究表明,抗冲聚丙烯合金中橡胶粒子的大小对其韧性有较大的影响,随橡胶粒子尺寸的增大,树脂冲击强度下降^[17].一般认为,橡胶粒子尺度在 $0.5\ \mu\text{m}$ 左右具有最好的增韧效果,能够有效地引发银纹和剪切带的生成^[6,18].

抗冲聚丙烯合金中橡胶粒子的相互聚集是由链段扩散所导致的自发过程^[19-21].为抑制此过程的进行,通过链支化或交联增强初始橡胶粒子内分子链的物理或化学缠结,从而降低橡胶相链段的运动性,将是有效的解决方法^[22,23].迄今鲜见抗冲聚丙烯合金中橡胶分子支化或交联的报道.本文探讨橡胶相具有支化和部分交联结构的

* 2012-10-30 收稿,2012-12-27 修稿;国家自然科学基金(基金号 20874104,51103163,51003106 和 51003105)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:jydong@iccas.ac.cn

新型抗冲聚丙烯合金的制备,并对其形态与性能进行了初步研究.我们发现,通过在抗冲聚丙烯合金的制备过程中少量引入一种 α, ω -双烯烃单体如 1,9-癸二烯,使其参与乙烯-丙烯共聚物橡胶相组分的形成,即可使所生成的橡胶相发生交联.而橡胶相的交联显著降低了合金中橡胶相的分散尺度,并使橡胶相分散更为均匀.这种橡胶相具有交联结构的新型抗冲聚丙烯合金比相同树脂基体但橡胶相为线性分子的普通抗冲聚丙烯显示出更好的刚性/韧性平衡,有望发展成为抗冲聚丙烯合金的新品种.

1 主要原料

丙烯和乙烯(聚合级,北京燕山石化)未经处理直接使用;1,9-癸二烯(DD, Alfa Aesar, 98%),用 CaH_2 干燥,减压蒸出备用;三乙基铝(TEA, Albemarle, 美国)配成 1.8 mol/L 的正庚烷稀溶液;自制 MgCl_2 球形载体催化剂按照文献[24]方法合成,以 9,9-二(甲氧基甲基)芴(BMMF)为内给电子体,催化剂中 Ti 含量为 4.1 wt%, BMMF 含量为 5.4 wt%;己烷、二甲苯(北京化学试剂公司,分析纯),其中己烷经金属钠干燥回流并加入二苯甲酮,变蓝后蒸出使用;高纯氮气(99.99%,天津 BOC 气体有限公司)未经处理直接使用.

2 测试仪器及条件

FTIR, Thermo Fisher 公司, Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪,采用衰减全反射(ATR)方式测定,样品经过熔融热压成薄膜,膜厚约 100 ~ 500 μm ,扫描范围是 3500 ~ 650 cm^{-1} ,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描次数为 16. DSC, Perkin-Elmer 公司, DSC-7 型差示扫描量热仪,测试前使用金属钢校准,测试温度范围 50 ~ 200 $^\circ\text{C}$,升温速率 10 K/min,取第二次升温数据. SEM, JEOL 公司, JSM-6700 型扫描电子显微镜,合金样条在液氮中脆断,断面用二甲苯在室温超声作用下刻蚀 30 min,溶解掉乙丙无规共聚物相,经喷金在 SEM 下观察;TEM, JEOL 公司, JEM-2200FS 型透射电子显微镜,合金样品在 -90 $^\circ\text{C}$ 下用玻璃刀切片,厚度为 80 ~ 120 nm,收集在铜网上,室温下用四氧化钨染色 30 min 后在 TEM 下观察;熔融退火过程是在氮气氛围下,180 $^\circ\text{C}$ 热台上进行.拉伸和弯曲测试在 Instron 3365 万能材料试验机上进行,测试标准分别为 GB/T 2040.2-2006 和 GB/T 9341-2000.冲击测试在 XJC-250 上进行,测试标准为 GB/T 1843-1996.熔体流动速率(MFR)测试在

Haake-SWO (556-0031) 上进行,测试标准为 ISO 1133(230 $^\circ\text{C}$, 2.16 kg).实验中所有的力学性能测试样条是在哈克微型注塑仪(Haake MiniJet)上注塑制备,样品中加入 0.5 wt% 的抗氧化剂,注塑温度为 210 $^\circ\text{C}$,模具温度为 40 $^\circ\text{C}$,注塑压力为 8×10^7 Pa.凝胶含量的测定是称取质量 m_1 的聚合物样品用滤纸包裹,氮气保护下在沸腾二甲苯中煮 6 h 后,将样品放于索氏提取器中,沸腾二甲苯抽提 24 h,最后将滤纸及剩余的聚合物真空干燥,得到质量 m_2 的不溶聚合物,凝胶含量表示为 $m_2/m_1 \times 100\%$.

3 抗冲聚丙烯合金的制备

聚合反应在美国 Parr 公司 450 mL 不锈钢高压反应釜中进行,反应釜首先经抽真空、充氮气反复处理多次,然后充入丙烯气.常规的抗冲聚丙烯合金制备按下述步骤进行(表 1 中 Control_2):第一段丙烯均聚在己烷溶剂中完成,常压下利用注射器在反应釜中注入 50 mL 己烷、约 25 mg 催化剂和 1 mL TEA,在 60 $^\circ\text{C}$ 和丙烯单体压力为 0.4 MPa 下聚合 30 min 后,真空抽除己烷溶剂,然后通入摩尔比例为 1:1 的乙烯和丙烯的混合气,在 85 $^\circ\text{C}$ 和 0.4 MPa 压力下聚合 10 min,聚合物用酸醇处理,过滤,用乙醇和水分别洗涤 3 次,60 $^\circ\text{C}$ 真空干燥,得 31 g 聚合物.新型橡胶相为交联结构的抗冲聚丙烯合金的制备按下述步骤进行(以表 1 中 C-hiPP_1 为例).第一段丙烯均聚在己烷溶剂中完成,常压下利用注射器在反应釜中加入 50 mL 己烷、约 25 mg 催化剂和 1 mL TEA,在 60 $^\circ\text{C}$ 和丙烯单体压力为 0.4 MPa 下聚合 30 min 后,真空抽除己烷溶剂,然后通入摩尔比例为 1:1 的乙烯和丙烯的混合气,加入 3 mL 1,9-癸二烯单体,在 85 $^\circ\text{C}$ 和 0.4 MPa 压力下聚合 10 min,聚合物用酸醇处理,过滤,用乙醇和水分别洗涤 3 次,60 $^\circ\text{C}$ 真空干燥,得 33 g 聚合物.

4 橡胶相具有交联结构的新型抗冲聚丙烯合金的表征

利用具有球形形态的第五代 Ziegler-Natta 催化剂进行抗冲聚丙烯合金的制备.此催化剂以 9,9-二(甲氧基甲基)芴(BMMF)为内给电子体,因此无须借助外给电子体即可得到高等规聚丙烯树脂^[24],其形态符合 RGT 的要求,可用于制备抗冲聚丙烯合金.利用实验室小型聚合装置(450 mL)进行抗冲聚丙烯的聚合反应.其中,丙烯聚合以淤浆方式进行,聚合反应结束后去除溶剂,并切换为

乙烯/丙烯混合气体环境,进行乙丙气相聚合,作为支化/交联剂的 1,9-癸二烯(DD)在乙丙气相聚合阶段引入.聚合反应过程示意图如图 1.

表 1 为聚合反应结果.其中 Control_1 为无乙丙共聚段的丙烯均聚反应,Control_2 为无 1,9-癸二烯参与的乙丙共聚段的多相共聚反应,C-hiPP_1~3 分别为在乙丙共聚阶段引入不同量 1,9-癸

二烯的多相共聚反应.可以看到,1,9-癸二烯在乙丙共聚阶段的引入对整个聚合反应效率影响不大,与 Control_2 比较,少量引入 1,9-癸二烯(3 mL 和 5 mL),甚至使聚合物产率稍有提高.1,9-癸二烯引入后,乙丙共聚物(EPR)在整个合金产物中所占比例略有增加,但变化幅度不大,EPR 在合金中的质量百分比保持在 25 wt% 上下.

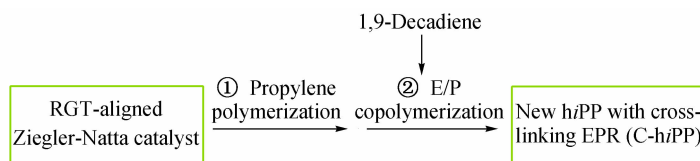


Fig. 1 Schematic of preparation of new hiPP containing crosslinking EPR

Table 1 Conditions and results of preparation of hiPP with crosslinking EPR^a

Run	DD feed (mL)	Activity (g/g[cat]·h)	EPR ^b (wt%)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	ΔH_{IN}^c (J/g)	E^d (mol%) in EP copolymers	P^d (mol%) in EP copolymers	MFR ^e (g/10min)	Gel content ^f (wt%)
Control_1	0	1918	0	156.8/162.3	86.40	86.40	—	—	47.1	0
Control_2	0	1875	24.0	158.7/162.4	56.94	74.92	51.9	48.1	8.90	0
C-hiPP_1	3	2045	26.3	158.6	42.34	57.45	55.7	44.3	2.28	4.6
C-hiPP_2	5	1970	27.6	157.5/161.5	48.03	66.34	56.4	43.6	2.42	8.3
C-hiPP_3	7	1758	26.7	159.03	44.10	62.25	58.7	41.2	4.60	14.2

^a Homopolymerization conditions; catalyst, (25 ± 1) mg; hexane, 50 mL; temperature, 60 °C; pressure, 0.4 MPa; cocatalyst: TEA, Al: Ti = 100:1 (molar ratio); polymerization time, 30 min; copolymerization conditions; temperature, 85 °C; pressure, 0.4 MPa; ethylene: propylene = 1:1 (molar ratio); ^b Calculated by comparing the relative yields between the second-stage copolymerization and the first-stage homopolymerization; ^c Normalized to PP in the alloy; ^d From FTIR analysis, E (mol%) = 1.263 - 1.575 × (A_{1379}/A_{1460}); ^e Melt flow rate, measured at 230 °C with load of 2.16 kg; ^f Insoluble portion in boiling xylene

随着 1,9-癸二烯引入量的提高,EPR 的组成也略有变化.图 2 是合金样品 C-hiPP_1~3 和 Control_2 经沸腾正庚烷抽提后的抽出物的 FTIR 谱图.由于聚丙烯基体的等规度很高(>96%),因此庚烷抽提物可认为主要由可溶 EPR 组成.图 2 中位于 1379 cm⁻¹ 和 1460 cm⁻¹ 的红外吸收峰分别为甲基的 C—H 特征吸收峰和亚甲基的 C—H 特征吸收峰,通过比较其峰面积,即可确定各合金样品中 EPR 组分乙烯和丙烯的相对摩尔含量.结果表明,随 1,9-癸二烯的引入,乙烯单体单元摩尔含量有一定提高(从 51.9 mol% 增加到 58.7 mol%),而丙烯单体单元含量降低(从 48.1 mol% 降低到 41.2 mol%).1,9-癸二烯的引入使合金样品的黏度迅速增大,熔体流动速率(MFR)下降明显.如表 1 所示,样品 Control_2 的 MFR 值为 8.9 g/10min,少量引入 1,9-癸二烯(3 mL,C-hiPP_1)后,MFR 值降低到 2.28 g/10min,虽然继续增加 1,9-癸二烯引入量(5 mL 和 7 mL,C-hiPP_2 和 C-

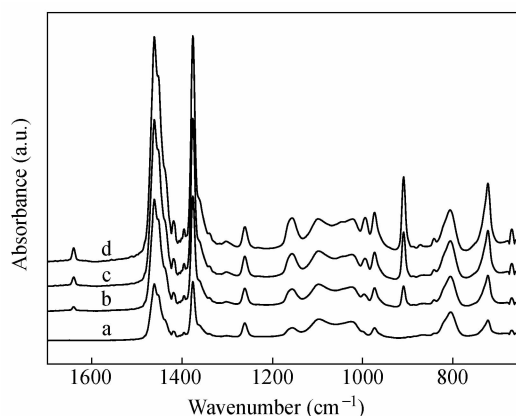


Fig. 2 FTIR spectra of heptane-extractives of hiPP alloy samples: (a) Control_2, (b) C-hiPP_1, (c) C-hiPP_2 and (d) C-hiPP_3 in Table 1

hiPP_3),MFR 值略有提高,但仍低于样品 Control_2,说明 EPR 发生了支化和部分交联.将各合金样品用二甲苯进行抽提,测定其凝胶含量,结果列于表 1.样品 Control_2 的凝胶含量测定基本为 0,

而样品 C-hiPP_1 ~ 3 中均检测到明显的凝胶存在,且随 1,9-癸二烯加入量提高,凝胶含量从 4.6 wt% ,8.3 wt% 增加到 14.2 wt% . 对应 C-hiPP_1 ~ 3 各合金样品中 EPR 的含量,可知 EPR 的交联均为部分交联,其交联分率分别为 17.5% ,30.1% 和 53.2% . 未交联 EPR 分子链上仍存在残余双键,如图 2 中位于 1640 cm^{-1} 和 908 cm^{-1} 的红外吸收峰分别对应于碳碳双键的伸缩振动峰和双键中 $=\text{C}-\text{H}$ 的面外摇摆振动特征峰,随 1,9-癸二烯引入量提高,两特征峰强度增大,一方面进一步证实了 1,9-癸二烯参与了乙丙共聚合,另一方面说明 1,9-癸二烯在第一个双键参与聚合反应后,

其另外一个双键并非 100% 再参与聚合反应,这也是产物只是部分交联、聚合物凝胶含量较低的原因.

根据以上结构分析结果,推测引入 1,9-癸二烯后,合金中的 EPR 橡胶相的交联过程将如图 3 所示,首先 1,9-癸二烯参与乙丙共聚合反应,在侧链上产生 α -烯烃双键;此 α -烯烃双键进一步参与其它聚合物链的生成,形成支化(长链支化);随聚合反应进行,聚合物链的支化程度不断加深,最终形成体型结构,形成凝胶. 但即使凝胶形成后,聚合物链上的 α -烯烃双键也并非全部转化,乙丙共聚物上必然存在残余双键^[25,26].

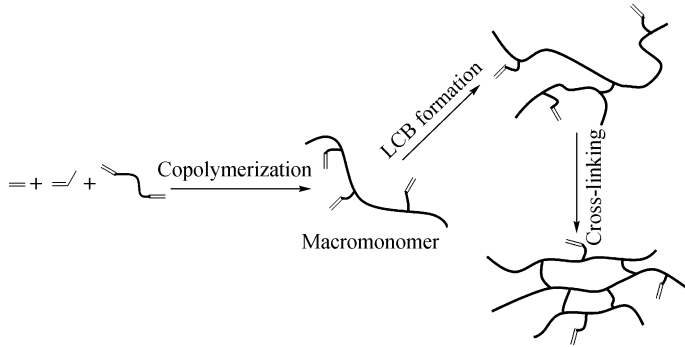


Fig. 3 Cross-linking of EPR by the addition of 1,9-decadiene

5 交联 EPR 对相形态的影响

EPR 的交联使橡胶相的链段扩散能力减弱,因此对加工时橡胶粒子相互聚集所导致的相分离有明显的阻滞作用. 图 4 为样品 Control_2 和 C-hiPP_1 ~ 3 在 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔融热压 15 min 后所得试样在液氮中脆断面的 SEM 图像,断面经过常温下二甲苯充分刻蚀以最大限度地去除 EPR 相. 可以看出,无 1,9-癸二烯引入的样品 Control_2 的断面(图 4(a))呈现出尺度不均一的圆形空穴(溶出的 EPR 相),总体尺寸在 $0.5\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ 之间,但也存在相当数量的大尺度空穴,直径接近甚至超过 $2\text{ }\mu\text{m}$,表明由于具有线形结构,EPR 大分子链具有良好的运动性,在加工过程中发生明显的相分离,导致橡胶相分散尺度增大,这与文献报道相一致^[17,27]. 但在引入 1,9-癸二烯的 EPR 支化/交联的样品 C-hiPP_1 ~ 3 中,橡胶相空穴不但尺度大为减小,而且分布更均匀. 如图 4(b) 所示,对于 1,9-癸二烯引入量较少的样品 C-hiPP_1 (凝胶占 EPR 总量的 17.5%),橡胶相相畴尺寸处于 $0.4\sim 0.6\text{ }\mu\text{m}$ 范围;1,9-癸二烯引入量增加(样品 C-hiPP_2 ~ 3),橡胶粒子分散尺度继续减小,如图 4

(c) ~ 4(d) 所示. EPR 的部分交联会降低二甲苯刻蚀程度,但考虑到 C-hiPP 各合金样品中凝胶含量占橡胶相比例最高仅约为 50%,而最低甚至不到 20%,因此我们认为二甲苯刻蚀方法仍然可以有效反映 EPR 在合金中的分布.

为了进一步说明 EPR 交联对 hiPP 合金在熔融态下液-液相分离过程的阻滞作用,我们对所制备的合金样品在熔融态下进行不同时间的退火处理,观察其形貌变化过程. 退火温度设定为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$,退火时间分别为 45 min 和 80 min. 图 5 为各样品经过退火处理后所得试样在液氮中脆断面的 SEM 图像,及相对应的 TEM 照片. SEM 样品断面仍采用二甲苯刻蚀进行处理. 从图中可以清楚地观察到,对于 EPR 具有交联结构的所有样品(C-hiPP_1 ~ 3),无论其支化/交联程度高低,经过 45 min 和 80 min 的熔融退火处理,其分散相相畴尺寸变化均很小(图 5(b), (b'); (c), (c'); (d), (d'))及相对应的 TEM 照片). 与之形成鲜明对比的是,对于无 1,9-癸二烯引入的样品 Control_2,退火处理 80 min 后的橡胶分散相相畴尺寸明显大于退火 45 min 后. 对于 1,9-癸二烯引入较少

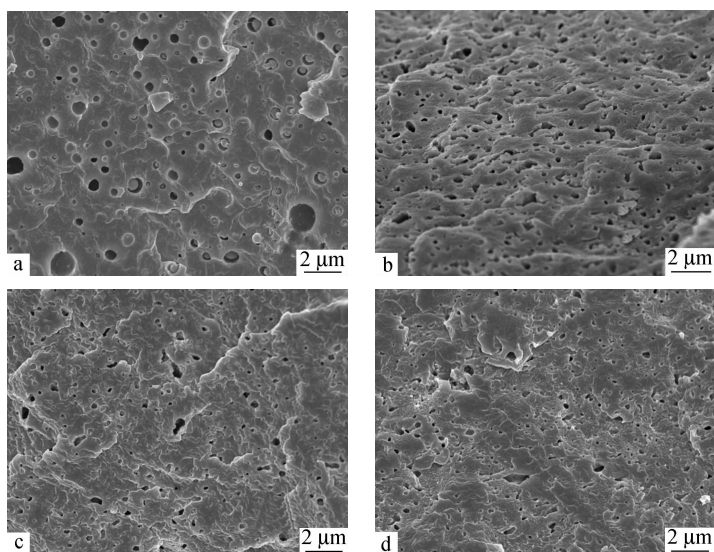


Fig. 4 SEM images of cyro-fractured, xylene-etched surfaces of hiPP alloy samples after hot-pressed at 190 °C for 15 min: (a) Control_2, (b) C-hiPP_1, (c) C-hiPP_2 and (d) C-hiPP_3 in Table 1

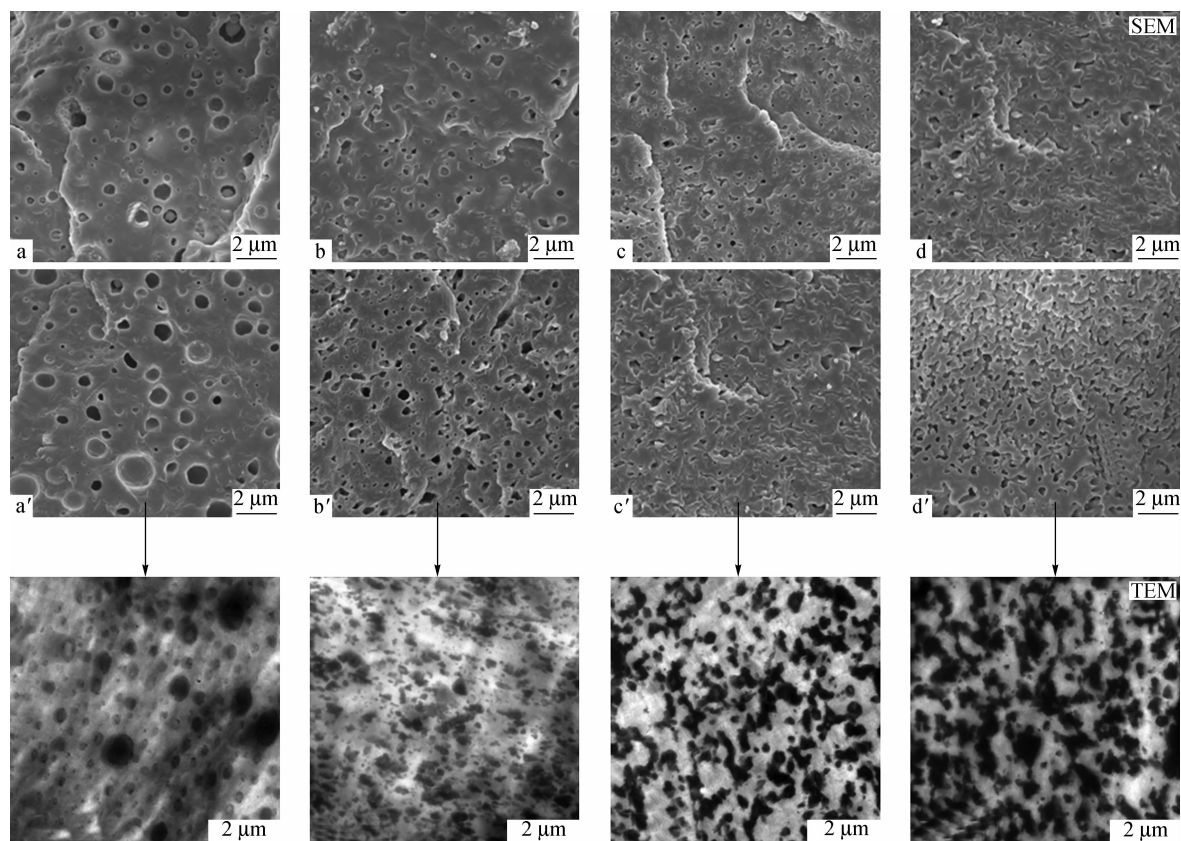


Fig. 5 SEM and TEM images of cyro-fractured, xylene-etched surfaces of hiPP samples after annealing at 180 °C for different periods: (a, a') Control_2, (b, b') C-hiPP_1, (c, c') C-hiPP_2, and (d, d') C-hiPP_3 in Table 1 (a, b, c and d are with 45 mins' annealing, a', b', c' and d' are with 80 mins' annealing)

的样品 C-hiPP_1 (凝胶占 EPR 总量的 17.5%), 橡胶相相畴尺寸基本保持在 0.4 ~ 0.6 μm 范围; EPR 支化/交联程度提高 (样品 C-hiPP_2 ~ 3), 橡胶分散相相畴尺寸保持在更低的水平 (0.2 ~ 0.4 μm)。

6 力学性能

对橡胶相为交联结构的新型抗冲聚丙烯合金 (C-hiPP_1 ~ 3) 进行了力学性能测试, 并分别与 PP 基体 (Control_1) 和橡胶相为线性结构的常规

hiPP (Control_2) 样品进行了比较,结果列于表 2. 可以看出,与常规 hiPP (Control_2) 相比,橡胶相的支化/交联使合金的各项力学性能,包括弯曲强度、弯曲模量、拉伸强度、杨氏模量、常温 (23 °C) 和低温 (-20 °C) 冲击强度都得到较大幅度的提升,其中弯曲强度、弯曲模量和杨氏模量均随交联程度的提高而呈不断上升趋势,反映出橡胶相交联对合金刚性的贡献. 但拉伸强度、断裂伸长率以及冲击强度却表现出对橡胶相交联程度的明显依赖性,新型抗冲聚丙烯合金均在 EPR 具有最小的交联程度时(凝胶占 EPR 总量的 17.5%, C-hiPP_1) 呈现出这些性能指标的最大值,远高于常规 hiPP 合金 (Control_2); 之后随交联程度的提高 (C-hiPP_2 ~ 3), 合金的拉伸强度、断裂伸长率以

及常温和低温冲击强度均呈下降趋势. 这一变化规律与表 1 中合金熔体流动速率 (MFR) 的测试结果相对应: 与常规 hiPP (Control_2) 相比, EPR 在交联程度较小时 (C-hiPP_1) 使合金的 MFR 值下降幅度最大, 但随交联程度的提高 (C-hiPP_2 ~ 3), MFR 值又呈现上升趋势, 其原因目前尚不确定, 推测可能与交联程度提高使橡胶粒子之间作用力减弱有关, 但即使在 EPR 具有较高的交联程度时, 新型抗冲聚丙烯合金的冲击强度仍高于常规 hiPP 样品, 此时其刚性远高于常规 hiPP 样品而 MFR 值处于上升过程. 因此有理由相信, 通过进一步控制 EPR 的交联程度, 将可以使 hiPP 在保持高韧性和一定流动性的同时, 显著提升其刚性, 实现抗冲聚丙烯合金的刚韧平衡.

Table 2 Macroscopic mechanical properties of new hiPP containing crosslinking EPR in comparison with PP matrix and conventional hiPP without EPR branching/cross-linking

Entry	DD feed (mL)	EPR (wt%)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	Elongation at break (%)	Impact strength (kJ/m ²)	
								23 °C	-20 °C
Control_1	0	0	28.3 ± 0.2	881.2 ± 3.6	27.3 ± 2.7	606.2 ± 29.2	83 ± 46	1.67 ± 0.19	1.46 ± 1.04
Control_2	0	24.0	8.7 ± 0.8	275.5 ± 42.7	14.8 ± 2.2	220.3 ± 33.3	813 ± 155	13.08 ± 4.06	3.20 ± 1.04
C-hiPP_1	3.0	26.3	11.1 ± 0.7	344.4 ± 14.7	24.8 ± 1.4	267.4 ± 12.8	1111 ± 109	37.21 ^{a)}	7.71 ± 2.08
C-hiPP_2	5.0	27.6	11.1 ± 0.2	352.6 ± 7.5	19.9 ± 3.5	264.4 ± 15.2	814 ± 131	32.73 ± 1.95	5.69 ± 0.81
C-hiPP_3	7.0	26.7	13.6 ± 0.1	431.1 ± 6.5	19.7 ± 2.3	297.5 ± 15.5	646 ± 221	21.64 ± 0.83	3.53 ± 0.28

^{a)} The specimens were actually not broken during the test.

7 结论

通过在乙丙共聚合阶段引入双烯烃单体 1, 9-癸二烯, 制备了橡胶相具有交联结构的新型抗冲聚丙烯合金. 橡胶相的交联有效抑制了橡胶分散相粒子的相互聚集, 使橡胶相粒子在聚丙烯基体中的分散尺度显著降低, 可以稳定保持在 0.5 μm 或以下. 新型抗冲聚丙烯合金各项力学性能,

包括弯曲强度、弯曲模量、拉伸强度、杨氏模量、常温 (23 °C) 和低温 (-20 °C) 冲击强度都得到较大幅度的提升, 其中弯曲强度、弯曲模量和杨氏模量均随支化/交联程度的提高而呈不断上升趋势, 反映出橡胶相支化/交联对合金刚性的贡献. 通过控制橡胶相的支化/交联程度, 将可以使抗冲聚丙烯合金在保持高韧性和一定流动性的同时, 显著提升其刚性, 实现刚韧平衡.

REFERENCES

- Hong Dingyi (洪定一). Polypropylene: Principle, Process and Technology (聚丙烯——原理、工艺与技术). Beijing (北京): Chinese Petrochemical Press (中国石化出版社), 2002
- Perkins W G. Polym Eng Sci, 1999, 39 (12): 2445 ~ 2460
- Pasquini N. Polypropylene Handbook, 2nd ed. Cincinnati: Hanser/Gardner Pub, 2005. 3 ~ 13
- Xiao Shijing (肖士镜), Yu Fusheng (余赋生). Catalysts for Coordination Polymerization of Olefins and Polyolefins (烯烃配位聚合催化剂及聚烯烃). Beijing (北京): Beijing University of Technology Press (北京工业大学), 2002
- Da Silva A L N, Coutinho F M B. Polym Test, 1996, 15 (1): 45 ~ 52
- Jang B Z, Uhlmann D R, Sande J B V. J Appl Polym Sci, 1985, 30 (6): 2485 ~ 2504
- Tiwari R R, Paul D R. Polymer, 2011, 52 (24): 5595 ~ 5605
- Tiwari R R, Paul D R. Polymer, 2011, 52 (21): 4955 ~ 4969

- 9 Liang J Z, Li R K Y. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77(2): 409 ~ 417
- 10 Galli P. *Macromol Symp*, 1994, 78(1): 269 ~ 284
- 11 Niu Hui(牛慧), Lu Li(逯丽), Dong Jinyong(董金勇). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*. 2008, 53(16): 1993 ~ 1998
- 12 Galli P, Vecellio G. *Prog Polym Sci*, 2001, 26(8): 1287 ~ 1336
- 13 Du J, Niu H, Dong J, Dong X, Wang D, He A, Han C C. *Macromolecules*, 2008, 41(4): 1421 ~ 1429
- 14 Inaba N, Yamada T, Suzuki S, Hashimoto T. *Macromolecules*, 1988, 21(2): 407 ~ 414
- 15 Inaba N, Sato K, Suzuki S, Hashimoto T. *Macromolecules*, 1986, 19(6): 1690 ~ 1695
- 16 Kamdar A R, Hu Y S, Ansems P, Chum S P, Hiltner A, Baer E. *Macromolecules*, 2006, 39(4): 1496 ~ 1506
- 17 Stehling F C, Huff T, Speed C S, Wissler G. *J Appl Polym Sci*, 1981, 26(8): 2693 ~ 2711
- 18 Jang B Z, Uhlmann D R, Sande J B V. *Polym Eng Sci*, 1985, 25(10): 643 ~ 651
- 19 Pasquini N. *Polypropylene Handbook*. 2nd ed. Cincinnati: Hanser/Gardner Pub, 2005. 223 ~ 230
- 20 Fortelný I, Juza J, Dimzosi B. *Eur Polym J*, 2012, 48(7): 1230 ~ 1240
- 21 Fortelný I, Kovář J. *Polym Composite*, 1988, 9(2): 119 ~ 124
- 22 Martin G, Barres C, Sonntag P, Garois N, Cassagnau P. *Eur Polym J*, 2009, 45(11): 3257 ~ 3268
- 23 Shahbikian S, Carreau P J, Heuzey M C, Ellul M D, Cheng J, Shirodkar P, Nadella H P. *Polym Eng Sci*, 2012, 52(2): 309 ~ 322
- 24 Lu L, Niu H, Dong J. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124(2): 1265 ~ 1270
- 25 Paavola S, Saarinen T, Löfgren B, Pitkänen P. *Polymer*, 2004, 45(7): 2099 ~ 2110
- 26 Ye Z, Alobaidi F, Zhu S. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(11): 2860 ~ 2870
- 27 Chen Y, Chen Y, Chen W, Yang D. *Eur Polym J*, 2007, 43(7): 2999 ~ 3008

NEW IMPACT POLYPROPYLENE ALLOY CONTAINING CROSS-LINKING RUBBER PHASE

Jian-jun Shi^{1,2}, Ya-wei Qin¹, Hui Niu¹, Jin-yong Dong¹

⁽¹⁾ CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190

⁽²⁾ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Abstract Based on propylene heterogeneous copolymerization with the aid of RGT-aligned Ziegler-Natta catalyst, a novel in-reactor PP alloy with cross-linking EPR has been prepared through α, ω -diene such as 1, 9-decadiene (DD) addition. The polymerization results show that DD monomer has a good reactivity with ethylene and propylene monomers and a minor effect on the composition of copolymers. DD monomer has been successfully bonded into the backbones of ethylene-propylene random copolymer, resulting in branching and cross-linking of the EPR. The melt flow rate (MFR) of the new hiPP shows an obvious drop after the introduction of DD monomer; while the gel content increases with the increasing of DD monomer. Morphology study by SEM reveals that cross-linking EPR greatly promotes the dispersivity of rubber phase in PP matrix. The size of rubber particles reduces with the branching and cross-linking density. The results of mechanical properties tests indicate that cross-linking EPR can potentially enhance the toughness of hiPP without or with little compromise of the rigidity and processibility, which is very meaningful to achieve the rigidity-toughness balance of PP resins.

Keywords Impact polypropylene alloy, EPR rubber, Crosslinking, Morphology and properties