

文章编号:1674-2869(2013)09-0054-05

聚丙烯/ 乙烯-辛烯共混物的动态交联及性能

江学良,孙 刚,官 健,李 凡,徐 雄,杨 浩,王 维

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:利用动态交联技术制备了动态交联聚丙烯/乙烯-辛烯共混物(PP/POE).采用哈克转矩流变仪研究了动态交联对 PP/POE 共混物扭矩的影响;研究了交联剂的种类和 POE 用量对共混物力学性能的影响;考察了动态交联共混物的流变性能.结果表明,加入过氧化二异丙苯(DCP)后,PP/POE 共混物的扭矩先升后降至平衡状态;随着 POE 用量的增加,PP/POE 共混物的冲击强度明显提高,但拉伸强度有所降低,PP/POE 共混物合适配比为 100:40,DCP 的添加量为 POE 含量的 2%为优;PP/POE 共混物熔体流变行为属于假塑性流体,且高温下(220 ℃)降解反应程度高于交联反应程度.

关键词:聚丙烯; 乙烯-辛烯共混物; 动态交联; 力学性能; 流变行为

中图分类号:TQ325.1+4

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.09.011

0 引 言

聚丙烯(PP)是一种综合性能优良且应用十分广泛的热塑性塑料.但其冲击韧性差,尤其是低温韧性差,其应用范围受到了限制^[1].虽然弹性体增韧能明显提升 PP 的性能^[2],但 PP 的刚性和强度不可避免地会产生下降,且弹性体加入量较大时下降幅度会很大^[3],而将弹性体利用动态交联技术进行交联后,共混物的性能明显得到改善^[4].

近年,国内外的学者对动态交联 PP/聚烯烃弹性体(POE)体系的流变行为、交联工艺和硫化体系进行了系统的研究.周琦等^[5]研究了交联剂过氧化二异丙苯(DCP)的用量对 POE/PP 体系熔体流动速率和力学性能的影响.孙晓民^[6]运用正交设计方法系统研究了 POE/PP 树脂类型及用量比、交联剂类型及用量、助交联剂类型及用量等对 POE/PP 动态硫化胶性能的影响规律.刘艳喜^[7]利用毛细管流变仪研究了 PP/POE 共混体系的流变性能,发现共混物熔体行为属假塑性流体.

本研究采用动态交联技术,成功制备出动态交联 PP/POE 共混物.研究了交联引发剂 DCP 用量,助交联剂 TAIC 及 POE 含量对共混物力学性能的影响,探讨了共混物的流变性能.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯(PP),T30S,中国石化天然气股份有

限公司;聚烯烃弹性体(POE),Engage7380,美国杜邦陶氏化学公司;过氧化二异丙苯(DCP),AR,国药集团;三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC),工业级,上海方锐达化学有限公司.

1.2 主要实验设备

双螺杆挤出机,SHJ-36,南京诚盟化机械有限公司;高速混合机,SRZ-L,张家港市帝华机械有限公司;Hakke 转矩流变仪,HAKKE PolyLab QC,赛默飞世尔(中国)有限公司;注塑机,TY200,东莞大禹机械有限公司;万能材料试验机,TCS-2000,高铁检测仪器有限公司;悬臂梁冲击试验机,XJU-22,承德实验机有限责任公司.

1.3 共混物的制备

共混前将 PP、POE 放入干燥箱中于 80 ℃真空干燥约 8 h.用于测试力学性能的动态交联 PP/POE 共混物在双螺杆共混挤出机上制得,共混温度为 180 ℃,转速为 180 r/min.先将交联剂 DCP 和助剂 TAIC 用溶剂溶解,将溶液加入 POE 中混匀,放入干燥箱中于 50 ℃真空干燥约 12 h,然后按照一定比例加入 PP 置于高速混合机中充分混合均匀,再加入双螺杆挤出机挤出造粒,干燥后待用.将所得粒料加入注塑机中注塑成型,注塑温度为 190 ℃.得到标准样条,进行性能测试.

1.4 性能测试

1.4.1 密炼机转矩测试 在 Hakke 转矩流变仪的密炼机中依次加入 PP、POE,共混温度设定为

收稿日期:2013-08-05

基金项目:湖北省自然科学基金项目(2011CBD220);武汉工程大学研究生教育创新基金项目

作者简介:江学良(1972-),男,安徽肥东人,副教授,博士.研究方向:有机-无机杂化材料与功能高分子.

170 ℃,转速设定为 50 r/min,混炼至扭矩稳定,然后分别加入交联剂 DCP、助剂 TAIC,观察 POE 的交联对共混物扭矩的影响。

1.4.2 拉伸实验 试验标准为 GB/T1040-92. 拉伸速率为 100 mm/min,测试环境为室温。

1.4.3 常温 Charpy 缺口冲击实验 试验标准为 GB/T16420-1996. 试样尺寸为 4 mm×10 mm×80 mm, V 型缺口。

1.4.4 流变行为转矩流变仪测试 将试样加入德国产 Hakke 转矩流变仪中进行测试. 按照指定分组,每组分别采用 $L/D=10、20、30$ 的毛细管进行测试,最后得到各项参数,处理后分析材料的流变行为。

2 结果与讨论

2.1 DCP 含量对共混物扭矩的影响

图 1 为 DCP 含量对 PP/POE 共混物熔融共混扭矩的影响. 可以看出,在 2.5 min 加入 DCP,共混物的扭矩会先快速上升,达最大值后逐渐降低,最后趋于平缓. 助交联剂 TAIC 的加入会使扭矩有一定的升高. 这说明 DCP 是一种活性很高的

引发剂,随着 DCP 用量的增加,引发生成 PP 大分子自由基的浓度也随之提高,有利于大分子接枝,使其支链化或交联程度提高,因此共混物的扭矩快速上升. 当 DCP 用量进一步增大($> POE$ 用量的 2%) 时,DCP 分解所产生的自由基在实验温度下可诱导引发 PP 主链的主键断裂,PP 发生降解的可能性随之增大,影响交联效果,因而共混物的扭矩达最大值后逐渐降低,当 PP 链的交联和降解趋于平衡,共混物的扭矩变化较小. 当加入助交联剂 TAIC 时,由于 TAIC 是一种具有 3 个烯丙基的化合物,它不仅可通过悬挂烯丙基在 PP 主链上进行接枝,还可通过自身的环化聚合产物与 PP 形成共交联,形成复杂的交联网络,从而促进 PP 的交联. 然而,当 DCP 用量过高时,其分解产生的自由基部分会直接与 TAIC 反应,使体系中用来防止断链、稳定 PP 大分子自由基的 TAIC 被消耗,从而一定程度上减弱了 DCP 对 PP 降解作用的影响. 因此,助交联剂 TAIC 的加入会加强 DCP 对 POE 的交联作用. 林剑英等人^[8]也报道类似结果. 综合考虑,当 DCP 用量为 POE 用量的 2% 时为宜。

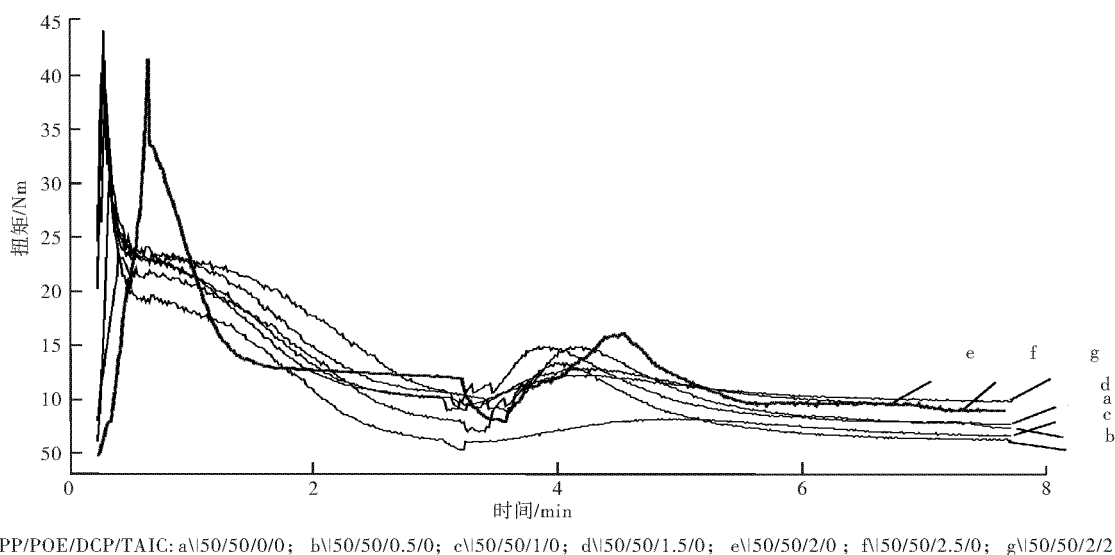


图 1 DCP 含量对动态交联 PP/POE 共混物扭矩的影响(170 ℃)

Fig. 1 Effect of DCP content on the torque of PP/POE blends at 170 °C

2.2 POE 含量对共混物力学性能的影响

图 2 是 POE 含量对动态交联 PP/POE 共混物拉伸性能的影响. 由图可知,共混物的拉伸强度随 POE 用量的增加呈逐渐下降的趋势. 由于 POE 的强度要低于 PP,当二者共混后,体系的拉伸强度必然降低. 同时 POE 属于非晶体,POE 加入到 PP 基体中,会改变 PP 分子链的排列,PP 的结晶度降低,共混物拉伸强度下降^[9].

图 3 为 POE 含量对动态交联 PP/POE 共混

物冲击性能的影响. 由图可知,随 POE 用量的增加,共混物的冲击强度逐渐提高. 这是由于分散在 PP 基体中的 POE 粒子在受外力冲击时,可作为应力中心诱发大量银纹和剪切带,从而吸收冲击能量. 同时能够阻碍银纹的进一步发展,使银纹终止. 这两方面的协同作用使得共混物能承受更强的外力冲击,吸收更多的冲击能,因而共混物的冲击强度大幅提高。

图 4 为 POE 含量对 PP/POE 共混物的断裂

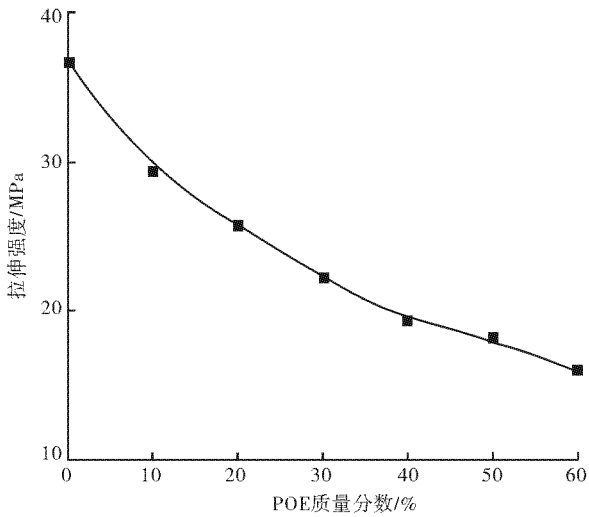


图 2 POE 含量对动态交联 PP/POE 共混物拉伸性能的影响

Fig. 2 Effect of POE content on tensile strength of dynamically cured PP/POE blends

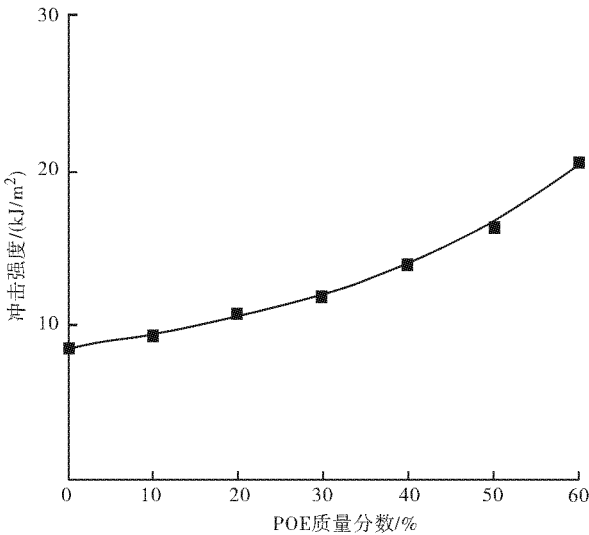


图 3 POE 含量对动态交联 PP/POE 共混物冲击强度的影响

Fig. 3 Effect of POE content on impact strength of dynamically cured PP/POE blends

伸长率影响. 从图中可以看出,随着 POE 含量的增加,共混物的断裂伸长率呈上升趋势,随后趋于平稳.这是因为弹性体模量低,易于发生形变,聚合物中加入弹性体 POE 时,使断裂伸长率增加^[10].当 POE 含量继续升高时,材料的断裂伸长率增大幅度减小,可能是由于分散相的 POE 平均粒子尺寸增大,POE 得不到理想的分散状态而产生颗粒聚集,拉伸时出现应力集中从而影响了断裂伸长率.对于 PP/POE 共混物,质量比为 100/40,共混物的综合力学性能较佳.

2.3 DCP 用量对共混物力学性能的影响

图 5 为不同用量的 DCP(DCP 用量单位 phr,即相对 POE 为 100 份计),对 PP/POE 共混物(质

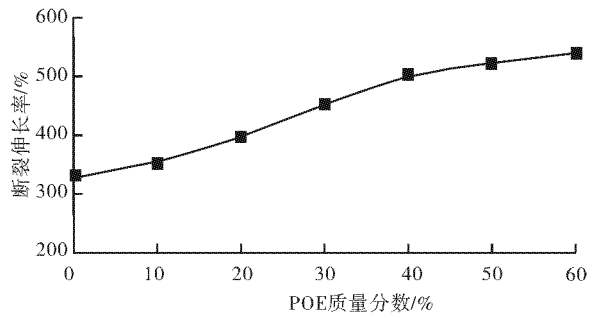


图 4 POE 用量对动态交联 PP/POE 共混物断裂伸长率的影响

Fig. 4 Effect of POE content on elongation at break of dynamically cured PP/POE blends

量比 100/40)拉伸性能的影响. 从图中可知,而随着 DCP 用量的增加,共混物的拉伸强度呈先上升后下降的趋势. DCP 用量为 1.5%到 2%时,可以得到较高的拉伸强度.可能由于 DCP 的用量较低时,对 POE 的交联作用占主导,从而一定程度上提高了共混物的拉伸性能.而随着 DCP 用量的增加,DCP 对 PP 的降解作用影响越来越明显,以至于材料内部出现越来越多的结构缺陷,从而使拉伸强度下降.

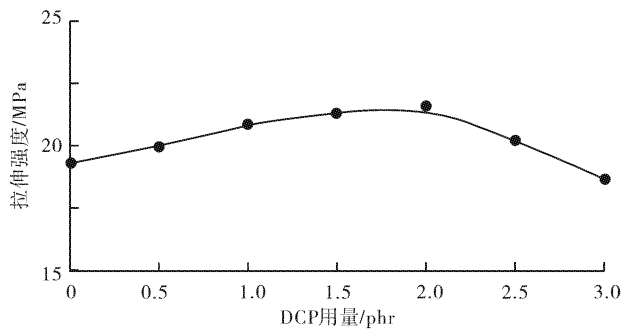


图 5 DCP 含量对动态交联 PP/POE 共混物拉伸强度的影响

Fig. 5 Effect of DCP content on tensile strength of dynamically cured PP/POE blends

图 6 和图 7 分别是 DCP 含量对 PP/POE 共混物冲击强度和断裂伸长率的影响. 从图中可以看出,随 DCP 用量的增加,共混物的冲击强度和断裂伸长率呈增大趋势,分别增加 20%和 10%.这是由于共混物的冲击强度和断裂伸长率主要受 POE 影响,当 DCP 用量增加时,尽管对 PP 的降解作用增强,但是对 POE 的交联作用仍为主导因素,从而提高了共混物的韧性,冲击强度和断裂伸长率有所提高.

2.4 流变行为

图 8 为动态交联 PP/POE 共混物在 220 ℃下剪切速率和表观粘度关系图. 从图中可以看出,几种共混物熔体的流动行为都属于假塑性流体,其

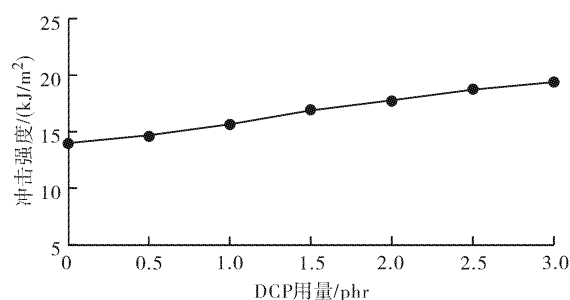


图6 DCP含量对动态交联 PP/POE 共混物冲击强度的影响

Fig. 6 Effect of DCP content on impact strength of dynamically cured PP/POE blends

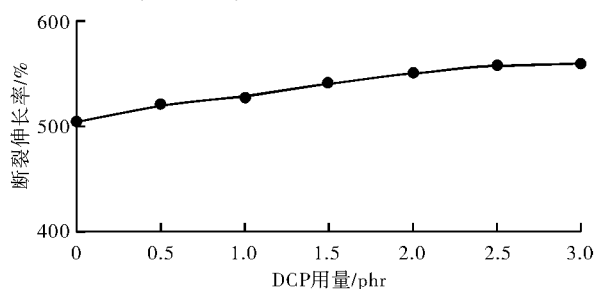


图7 DCP含量对动态交联 PP/POE 共混物断裂伸长率的影响

Fig. 7 Effect of DCP content on elongation at break of dynamically cured PP/POE blends

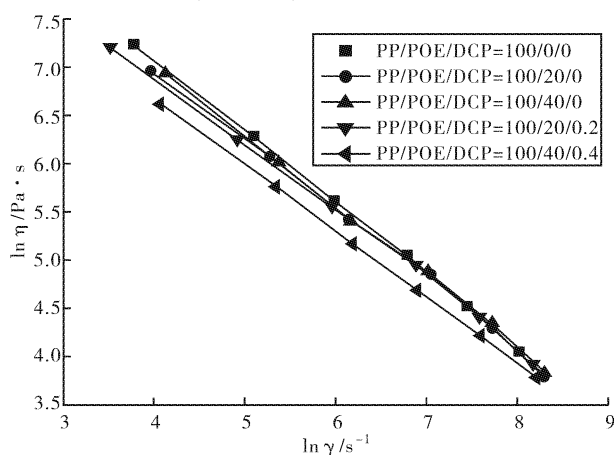


图8 PP/POE/DCP 共混物表观粘度与剪切速率关系

Fig. 8 Apparent viscosity-shear rate curve of PP/POE/DCP blends at 220 °C

表观黏度都随着剪切速率的增大而减小,这种现象即剪切变稀.随着 POE 含量的增大,共混物的表观黏度也随之下降.可能是因为 POE 的熔点很低,通常在 60~70 °C,远远低于 PP 的熔点(约 170 °C),这样在高温(220 °C)下 POE 的流动性要好于 PP,因此共混物的黏度便会随着 POE 含量的增加而减小.黏度越小,说明共混物流动性越好.

DCP 用量增加,共混物的表观粘度降低.这可

能是因为当交联反应和降解反应发生竞争时,在高温下通常是降解反应占主导地位,从而造成了 PP 的部分降解,PP 的流动性相应地提高,因此共混物的黏度也便会随之降低.

经计算得到的各组共混物的 K 值和 n 值见表 1.从表中可以看出,不同组分共混物的非牛顿系数均在 0.15~0.35 之间,都是假塑性较强的熔体,特别是 POE 含量为 40% 时, n 值较小,此时假塑性最强,且 n 值的大小与 POE 的含量没有明显线性的关系.从表中还可以看到,当 POE 含量为 40% 且加入 DCP 的时, n 值反常较大,这可能是由于 POE 的交联造成的.

表 1 不同组分共混物流变参数

Table 1 Different components and aspect of mixed logistics than variable parameter

组成 PP/POE/DCP	粘稠系数 K	非牛顿系数 n
100/0/0	20 352.37	0.286 721
100/20/0	21 882.18	0.257 476
100/40/0	26 437.33	0.229 868
100/20/0.2	14 982.27	0.181 807
100/40/0.4	11 790.16	0.324 083

3 结 语

a. 随 DCP 含量的增加,PP/POE 共混物的扭矩呈先升后降的趋势,DCP 的添加量为 POE 用量的 2% 为宜.助交联剂能增强 DCP 对 POE 的交联作用.

b. 随 POE 用量的增加,动态交联 PP/POE 共混物的拉伸强度降低,冲击强度和断裂伸长率大幅增加.

c. 少量的 DCP 明显能影响动态交联 PP/POE 共混物的力学性能.DCP 的添加量为 POE 用量的 2% 时,共混物具有较好的力学性能.

d. 动态交联 PP/POE 共混物熔体流变行为属于假塑性流体,且高温下(220 °C)交联反应和降解反应发生竞争时,降解反应占据主导地位.非牛顿指数 n 值与 POE 的含量没有线性关系.

致谢:

本文研究内容得到湖北省科技厅和武汉工程大学资金资助,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 梁基照,马文勇. PP/POE 共混体系及 PP/POE/Nano-CaCO₃ 复合体系力学性能的研究[J]. 塑料工业,2010,38(11):59-62.

- Liang Jizhao, Ma Wenyong. The Study on Mechanical Properties of PP/POE Blends and PP/POE/Nano-CaCO₃ Composites[J]. China Plastics Industry, 2010, 38 (11):59-62.
- [2] Ji-Zhao Liang. Mechanical Properties and Morphology of Polypropylene/Poly (ethylene-co-octene) Blends[J]. J Polym Environ, 2012, 20:872-878.
- [3] 杨旸, 邬素华. PP/POE/ CaCO₃ 复合材料的性能研究[J]. 塑料科技, 2007, 35(10):54-56.
- Yang Yang, Wu Suhua. Study on Property of PP/POE/ CaCO₃ Composites[J]. Plastics Science and Technology, 2007, 35(10):54-56.
- [4] 江学良, 李凡, 范一泓, 等. 动态交联 PP/EVA 共混物的制备与性能研究[J]. 中国塑料, 2013, 27 (2): 40-43.
- Jiang Xueliang, Li Fan, Fan Yihong, et al. Study on Preparation and Properties of Dynamic Crosslinked PP/POE Blends[J]. China Plastics, 2013, 27 (2): 40-43.
- [5] 周琦, 王勇, 刘涛, 等. 不同硫化体系对动态硫化 POE/PP 性能的影响[J]. 塑料助剂, 2007, 66 (6): 47-51.
- Zhou Qi, Wang Yong, Liu Tao, Fan yihong, et al. Study on the Curing System of POE/PP Thermoplastic Elastomer by Dynamic Vulcanization[J]. Plastic Additives, 2007, 66(6): 47-51.
- [6] 孙晓民, 王和平, 刘琦, 等. 低硬度 POE/PP 动态硫化胶的制备与性能研究[J]. 弹性体, 2007, 17(3):6-10.
- Sun Xiaomin, Wang Heping, Liu Qi, et al. Study on the preparation and properties of POE/PP dynamic vulcanized thermoplastic elastomers with low degree of hardness[J]. China Elastomerics, 2007, 17 (3): 6-10.
- [7] 刘艳喜, 曲敏杰, 郭静, 等. PP/POE 共混材料的流变行为[J]. 大连工业大学学报, 2013, 32(3):202-205.
- Liu Yanxi, Qu minjie, Guo Jing, et al. Rheological Property of PP/POE Blends[J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2013, 32(3):202-205.
- [8] 林剑英, 张华集, 张雯. TAIC 助交联对聚丙烯发泡性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26 (9):68-71.
- Lin Jianying, Zhang Huaji, Zhang Wen. The Effect of TAIC-Assisted Crosslinking on the Foaming, Performance of Polypropylene[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(9):68-71.
- [9] 梁基照, 马文勇. PP/POE 共混物力学性能研究[J]. 塑料科技, 2010, 38(11):56-58.
- Liang Jizhao, Ma WenYong. Study on Mechanical Properties of PP/POE Blends[J]. Plastics Science and Technology, 2010, 38(11):56-58.
- [10] 刘西文, 纪立军, 王重, 等. PP/共聚 PP/POE 共混体系的研究[J]. 塑料工业, 2008, 36(1):29-31.
- Liu Xiwen, Ji Lijun, Wang Zhong, et al. Study of PP/coPP/POE Blend[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(1):29-31.

Performance of dynamic crosslinked polypropylene/ethylene-octene copolymer blends

JIANG Xue-liang, SUN Gang, Guan Jian, LI Fan, XU Xiong, YANG Hao, WANG Wei

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Dynamic crosslinked polypropylene/ethylene-octene copolymer (PP/POE) blends were prepared by using dynamic crosslinked method. The torque of PP/POE blends was studied using a Hakke Rheometer. Effect of the amount of DCP and POE on mechanical properties and rheological properties of dynamic crosslinked PP/POE blends was investigated. The results show that the torque of PP/POE blends increases firstly with increasing DCP and then decreases to the balance; the impact strength of the blends increases obviously, but tensile strength decreases slightly with increasing POE content; the suitable proportion of PP/POE is 100 :40, and the optimal amount of DCP is 2% of POE content; the rheological behavior of dynamic crosslinked PP/POE blends belongs to pseudoplastic fluid, the degree of degradation reaction is higher than that of crosslinking reaction at high temperature of 220 °C.

Key words: polypropylene; ethylene-octene copolymer; dynamic crosslinked; mechanical properties; rheological properties

本文编辑: 龚晓宁