

文章编号:1674-2869(2016)01-0046-06

反应挤出制备聚丙烯基三元共混物

陈瑞骐, 江学良, 游 峰

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074

摘 要:在聚丙烯中添加了聚苯乙烯及苯乙烯-丁二烯-苯乙烯以改善其力学性能, 分别利用简单共混法和反应挤出法制备了聚丙烯/聚苯乙烯/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元共混物, 并对它们的力学性能及微观形貌进行了研究. 实验表明, 与简单共混制备的三元共混物相比, 反应挤出制备的三元共混物拥有更高的拉伸强度、弯曲模量及冲击强度. 当聚丙烯、聚苯乙烯和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯的质量比为80:20:5时, 反应挤出三元共混物的综合性能最好, 其拉伸强度为34.8 MPa, 弯曲模量为1 396.7 MPa, 冲击强度为4.3 kJ/m². 对反应挤出三元共混物的微观形貌进行观察, 发现其分散相尺寸明显减小, 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯包覆在聚苯乙烯表面, 形成核壳粒子分散在基体内.

关键词:聚丙烯; 聚苯乙烯; 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物; 反应挤出; 核壳粒子

中图分类号:U455.43 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2016.01.008

Polypropylene Matrix Ternary Blends Prepared by Reactive Extruding

CHEN Ruiqi, JIANG Xueliang, YOU Feng

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: The polystyrene and styrene-butadiene-styrene thermoplastic elastomer were added in polypropylene for improving its mechanical properties. The polypropylene / polystyrene / styrene-butadiene-styrene ternary blends were prepared by melt blending and reactive extruding method, respectively, and both the mechanical and morphological properties were investigated. The results illustrate that the ternary blend prepared by the reactive extruding method has better mechanical properties than the one prepared by the melt blending method, and the comprehensive properties of ternary blend prepared by the reactive extruding method are best at the mass ratio of polypropylene, polystyrene to styrene-butadiene-styrene of 80:20:5, and the tensile strength, flexural strength and impact strength of which are 34.8 MPa, 1396.7 MPa and 4.3 kJ/m², respectively. The observation of morphology of reactive extruding ternary blends shows that the size of dispersion decreases obviously, and the polystyrene is coated by styrene-butadiene-styrene copolymer, forming a core-shell particle in the polypropylene matrix.

Keywords: polypropylene; polystyrene; styrene-butadiene-styrene co-polymer; reactive extruding; core-shell particle

1 引 言

聚丙烯(polypropylene, PP)是五大通用塑料之一, 它是由丙烯单体共聚而成的长链状高分子, 其原料来源丰富, 合成工艺简单, 价格低廉. 较为

规整的分子结构使PP拥有一定的结晶性, 这给它带来许多优异的性能, 如较小的密度(0.89~0.91 cm³), 良好的机械性能, 较好的耐热性及耐化学药品性能, 加工方便, 电绝缘性好等^[1-2]. 这些优点使PP在汽车配件, 包装工业, 家用电器外壳及日用品

收稿日期:2015-12-22

基金项目:国家自然科学基金项目(51273154)

作者简介:陈瑞骐, 硕士研究生. E-mail: sharga@qq.com

*通讯作者:江学良, 博士, 教授. E-mail: sjtjxl@163.com

等方面得到了广泛的使用.但是PP耐冲击性差、熔体强度低等缺点限制了其更进一步的发展与运用^[3].针对其弱点,人们在PP的改性方面进行了大量的研究.传统的改性方法通常将PP与其它聚合物或者无机材料进行共混形成复合体系,达到增强PP刚性或者韧性的目的,在一些多元复合体系中,通过各种改性剂的配合,可以达到既增强又增韧的效果^[4-6].聚苯乙烯(PS)是一种有机刚性材料,有大量的研究者利用PS与PP复合对PP的刚性进行增强^[7-8].但是PP和PS是典型的不相容聚合物,如果在共混的同时不进行增容改性,PS在PP基体中分散性差,会大大降低PP拉伸强度,冲击刚性等其它性能.Li等^[9]在PP/PS共混体系中引入异氰酸基(NCO)和氨基(NH₂)等功能基团,通过各基团之间的反应在共混过程中原位生成聚苯乙烯接枝聚丙烯(PP-g-PS)接枝物.这种接枝物可以明显减小PP基体中PS分散相的尺寸,达到良好的增容效果.HU等^[10-12]提到一种新的构建不相容聚合物共混物的方法,即通过将其中一种聚合物的单体,利用熔融挤出共混,在另外一种聚合物基体中,通过自由基反应原位形成分散相.这种反应挤出的方法被证明可以大大减小不相容聚合物分散相的尺寸,甚至可以形成纳米级的分散相,这是一般增容剂达不到的^[13].本论文以PP为基体,加入PS提高PP的刚性.在确定PP和PS比例的基础上,加入苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)增加共混物的韧性,并运用了反应挤出的方法,来减小分散相的尺寸,优化分散相结构,进而达到既增强又增韧聚丙烯的目的.实验结果表明,这种方法的增强增韧效果明显,且加工工艺简单.

2 实验部分

2.1 实验原料

聚丙烯(EPS30R,茂名石化),聚苯乙烯(GPPS-500,中国石油兰州石化公司),SBS(KTR-101,Kumho Chemical Co.Ltd),苯乙烯(CP,国药集团化学试剂有限公司),过氧化二异丙苯(DCP)(CP,上海山浦化工有限公司).

2.2 实验设备与仪器

双螺杆挤出机(SHJ-36,南京杰恩特化工机械有限公司),立式注塑机(TY-200,东莞大禹塑机公司),万能电子试验机(GP-TS2000S,中国深圳高品检测设备有限公司),简支梁冲击试验机(XJU-22,承德试验机有限公司),扫描电镜(JSM-5510lv,日本电子光学实验室).

2.3 试样制备

制备二元共混物时,将PP和PS按质量比95:5,90:10,85:15,80:20,75:25初步混合后,加入双螺杆挤出机进行共混造粒.利用简单共混法制备三元共混物时,将PP与PS总用量视为100份(PP:PS=80:20),SBS用量分别为0,5,10,15,20,25份,混合后用挤出机进行挤出造粒.利用反应挤出法制备三元共混物时,将PP和苯乙烯(St)总用量视为100份(PP:St=80:20),引发剂DCP的质量分数为St质量的1.5%,SBS用量与简单共混法相同,混合后挤出造粒.双螺杆挤出机设定温度为一区175℃,二区180℃,三区185℃,四区185℃,五区180℃,机头180℃.将挤出的线料经冷却后切粒,在70℃鼓风干燥箱内干燥5h.然后将干燥的粒料经立式注塑机注塑成条型(长80mm,宽10mm,厚4mm)及哑铃型(长75mm,宽5mm,厚2mm)样条,所得样条在室温下放置24h以上再进行力学测试.

2.4 测试与表征

拉伸试验按照标准GB/T 1043-2008进行,测试速度50mm/min.弯曲测试按照标准GB/T 9341-2008进行,测试速度2mm/min.缺口冲击试验按照标准GB/T 1043-2008进行,摆锤能量为5J.所有力学测试均在室温下进行.取哑铃型样条的细颈部分在液氮中浸泡2h后掰断,断面喷金处理后对其进行微观形貌观察.

3 结果与讨论

3.1 PP/PS二元共混物的力学性能

图1为在体系未增容时,PS的加入量对PP基体拉伸强度的影响.从图1中可以看出,随着PS加入量的增大,PP/PS共混物的拉伸强度出现先增大后趋于稳定的规律,当PP和PS的质量比为90:10时,PP/PS共混物的拉伸强度达到32.4MPa,相较于纯PP,体系的拉伸强度提高了16%,这是由于PS相对于PP具有较高的刚性和强度,因此可以提高PP的拉伸强度.但从图1中也可以观察到当PP和PS的质量比超过80:20时,PP/PS共混物的拉伸强度出现了下降的趋势,这可能是由于当共混物中的PS含量进一步增大时,过多的PS粒子容易在基体中发生聚集,且由于PS与PP基体间较弱的界面力,这种尺寸更大,分布更不均匀的分散相粒子严重破坏了PP基体的连续性,从而导致共混物的拉伸强度的下降.

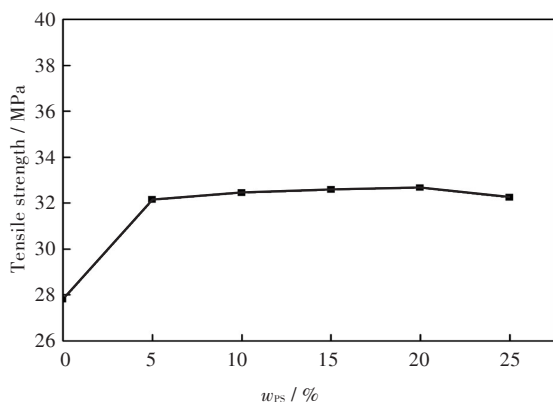


图1 PS用量对PP/PS共混物拉伸强度的影响

Fig. 1 Influence of PS weight fraction on the tensile strength of PP/PS blend

图2为加入PS后PP/PS共混物的弯曲模量变化图,从图中可以看出,随着PS质量分数的不断增大,二元共混物的弯曲模量也随之增大.当PS的质量份数为25%时,共混物的弯曲模量可以达到1 591 MPa,比纯PP提升了约44%.这是因为PS作为一种刚性较大的材料,当它在PP基体中以球状粒子的形式分布时,可以起到良好的支撑效果,提升了共混物整体的弯曲模量^[14].

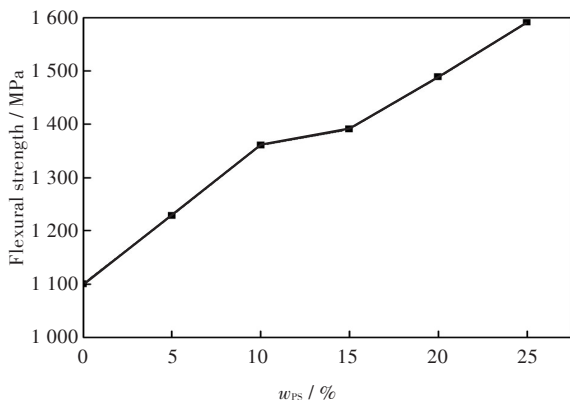


图2 PS用量对PP/PS共混物弯曲模量的影响

Fig. 2 Influence of PS weight fraction on the flexural strength of PP/PS blend

从图3可以看出,加入的PS含量越大,共混物的冲击强度越低.通常情况下,在室温时PS较PP表现出更大的脆性,当PP基体中引入脆性的PS,由于没有得到良好的增容,两相之间较弱的界面力进一步削弱了共混物整体的冲击韧性.

3.2 反应挤出和熔融共混制备的PP/PS/SBS三元共混物的力学性能对比

从2.1中可知,通过在PP中加入PS,虽然可以提升共混物的弯曲模量,但是也会大幅降低其拉伸强度和冲击韧性. SBS是一种热塑性弹性体,其分子链由硬段(聚苯乙烯)和软段(聚丁二烯)组

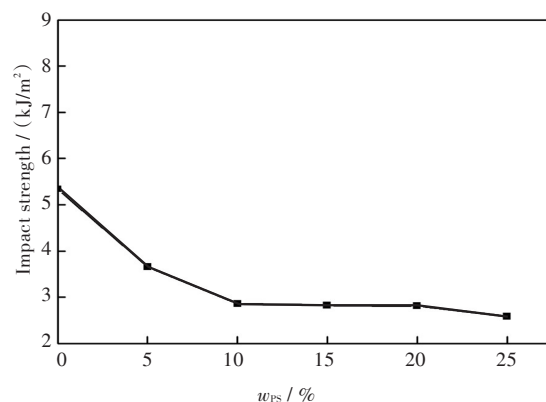


图3 PS用量对PP/PS共混物冲击强度的影响

Fig. 3 Influence of PS weight fraction on the impact strength of PP/PS blend

成,当在温度较低时,PS部分无法流动,起到物理交联的作用,而PB由于在主链上富含碳碳双键而具有较高的运动能力,所以SBS和橡胶类似,表现出良好的柔韧性及耐低温冲击性^[15]. 因此在PP/PS二元体系中引入类橡胶相SBS,可以提升体系的韧性. 并且由于分子结构的相似相容原理,SBS可以与PS良好的相容,起到改善PP与PS相界面的作用^[16]. 图4为加入不同质量分数的SBS后,反应挤出PP/PS/SBS体系与简单共混PP/PS/SBS体系的拉伸强度变化关系图. 从图中可以看出,加入软质的SBS后,简单熔融共混制备的三元体系的拉伸强度随着SBS质量分数的提高不断下降. 而反应挤出制备的三元体系在SBS加入质量分数为1%时,拉伸强度为37 MPa,对比简单共混组的拉伸强度有明显提高,但是随着SBS质量分数的增加,反应挤出组的拉伸强度同样开始下降,从最高点的37 MPa逐渐下降至31.2 MPa. 从整体上看,反应挤出制备的PP/PS/SBS的拉伸强度要高于简单共混制备的PP/PS/SBS的拉伸强度.

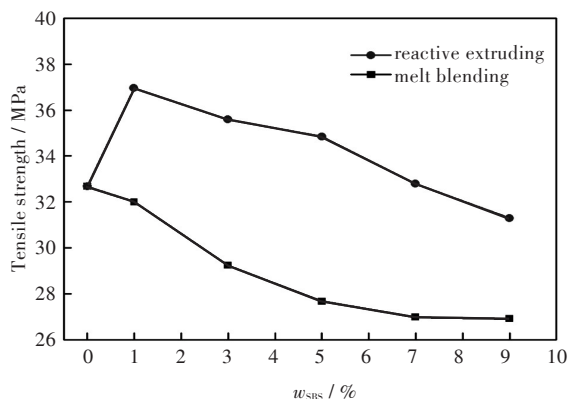


图4 SBS用量对PP/PS/SBS共混物拉伸强度的影响 (PP/PS=80/20)

Fig. 4 Influence of SBS weight fraction on the tensile strength of PP/PS/SBS blend (PP/PS=80/20)

从图5可以看出,加入SBS后的三元共混体系的弯曲模量迅速下降.当SBS的质量分数为9%时,两种方法制备的三元共混物的弯曲模量均为1 150 MPa左右.而在低含量(1%~5%)SBS时,反应挤出制备的PP/PS/SBS共混物的弯曲模量与简单共混组的弯曲模量相比大大增强,这可能是由两个原因造成:1)除了SBS,反应挤出过程中产生的PP-g-PS也能起到很好的增容效果,起到优化PS相界面的作用^[9].2)反应挤出过程中DCP分解产生的自由基,除了引起苯乙烯单体的接枝与共聚,还会造成PP基体的交联,这种轻度的交联会提高反应挤出共混物的拉伸强度和弯曲模量^[17].

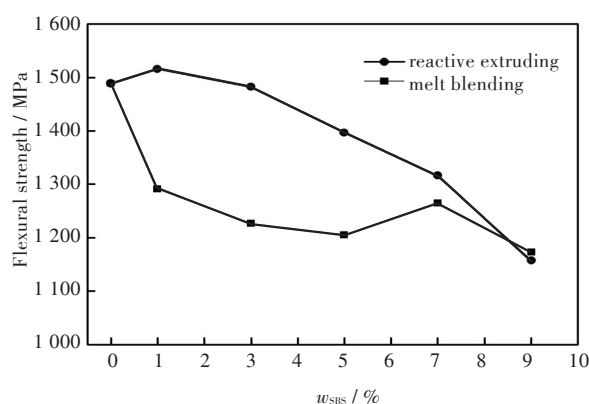


图5 SBS用量对PP/PS/SBS共混物弯曲模量的影响 (PP/PS=80/20)

Fig. 5 Influence of SBS weight fraction on the flexural modulus of PP/PS/SBS blend (PP/PS=80/20)

图6为反应挤出三元共混物和简单共混三元共混物的冲击强度随SBS含量变化关系图.从图中可以看出,韧性SBS的加入的确可以提升三元共混物的冲击韧性,随着SBS质量分数逐渐增大,通过简单共混制备的PP/PS/SBS共混物的冲击强度从2.8 kJ/cm²提升至4.7 kJ/cm².但是我们观察到,反应挤出PP/PS/SBS共混物在SBS质量分数小于5%时,其冲击强度小于熔融共混组,结合拉伸强度和弯曲模量的数据可以发现,可能轻微交联使材料强度增加的同时导致了韧性的减小.但是当SBS质量分数大于5%时,反应挤出共混物的冲击韧性迅速增加,当SBS质量分数为9%时,其冲击韧性可以达到8.05 kJ/cm².这可能是由于反应挤出三元共混物的分散相更小,粒子数目更多,共混

物受到外界冲击应力作用时,分散相粒子能够引发更多的银纹和剪切带消耗大量的能量,同时能够有效地阻止银纹发展成破坏性裂纹,从而提升了共混物的韧性^[18].

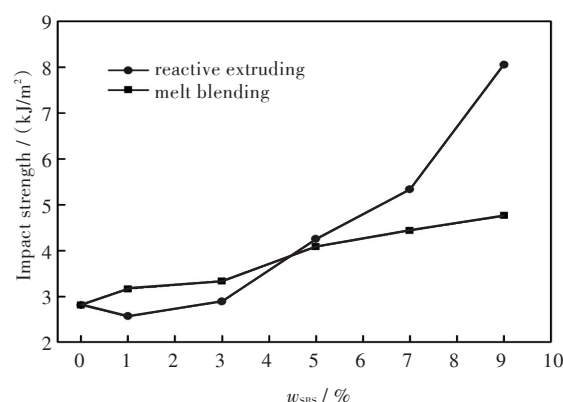


图6 SBS用量对PP/PS/SBS共混物冲击强度的影响 (PP/PS=80/20)

Fig. 6 Influence of SBS weight fraction on the impact strength of PP/PS/SBS blend (PP/PS=80/20)

3.3 PP/PS/SBS共混物的微观形貌

图7为PP/PS/SBS(80/20/9)三元共混物的微观形貌.从图7中可以看出,反应挤出制备的三元共混物中,分散相的粒径在1 μm以下,而简单共混制备的共混物分散相粒子尺寸大多在2 μm左右.从图7(c)(d)中可看出,球型分散相粒子边缘具有一圈较明显的白色壳层.这种包覆型的结构可以形成基体-壳及壳-核两种界面,因此增大了分散相的表面积.在受到外界力的作用时,能更有效的吸收能量,从而提高力学性能^[19].

4 结 语

1)当PP/PS的质量比为80/20时,PP/PS共混物的强度最好,其拉伸强度为32.7 MPa,弯曲模量为1 488.7 MPa,但冲击强度大大下降.

2)利用反应挤出法制备的PP/PS/SBS三元共混物的综合力学性能优于利用简单共混制备的三元共混物的性能.当PP/PS/SBS的质量比为80/20/5时,其综合性能最优,其拉伸强度为34.8 MPa,弯曲模量为1 396.7 MPa,冲击强度为4.3 kJ/m².PS与SBS在PP基体中以球型核壳粒子的形式分布,其粒子直径小于1 μm.

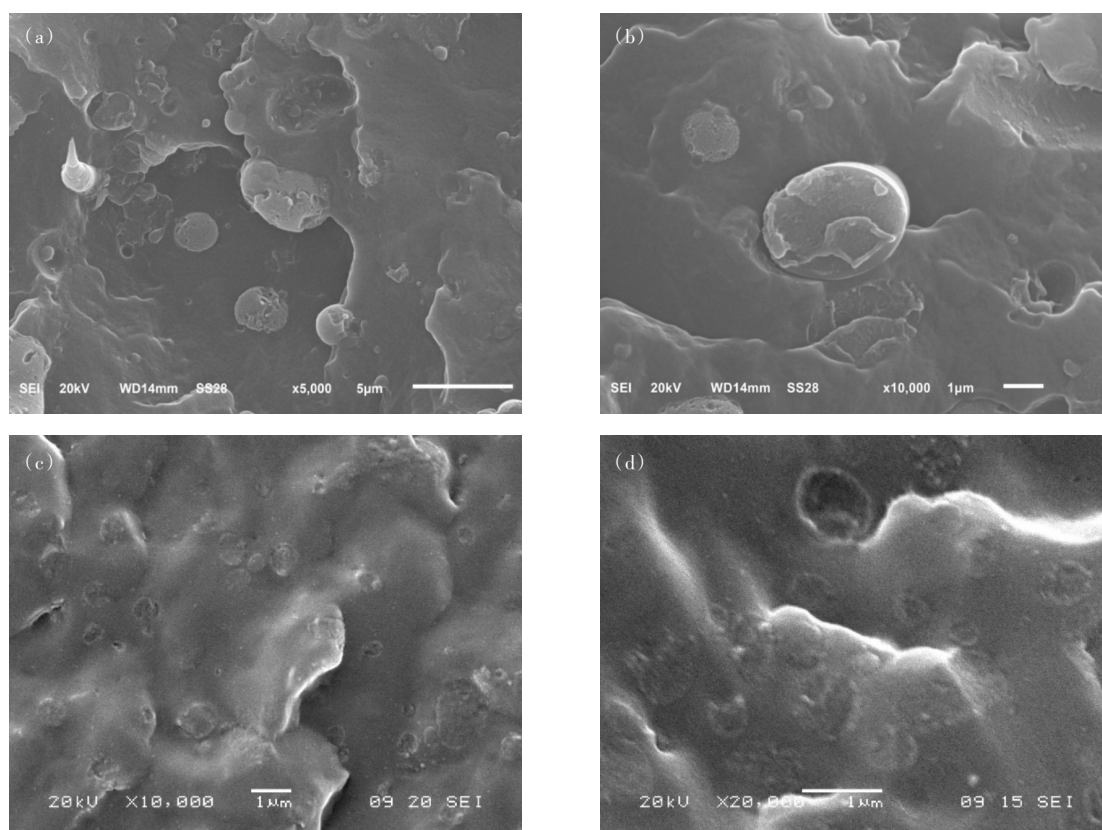


图7 PP/PS/SBS(80/20/9)三元共混物的微观形貌
(a)、(b)简单共混三元共混物;(c)、(d)反应挤出三元共混物

Fig. 7 Morphologies of PP/PS/SBS (80/20/9) blends

(a) and (b) Ternary blend prepared by simple melt blending; (c) and (d) Ternary blend prepared by reactive extruding

参考文献:

- [1] 蔺海兰, 李常青, 蒋少强, 等. SBS和纳米SiO₂协同增韧增强PP复合材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(11): 11-16.
LIN H L, LI C Q, JIANG S Q, et al. Research on PP composites toughened and reinforced synergistically by SBS and nano-SiO₂ [J]. Engineering plastics application, 2014, 42(11): 11-16.
- [2] 江学良, 周亮吉, 孙刚, 等. 废旧聚丙烯框料的增强增韧研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(5): 122-126.
JIANG X L, ZHOU L J, SUN G, et al. Study on toughening and strengthening of waste polypropylene frame material [J]. China plastics industry, 2014, 42(5): 122-126.
- [3] 朱晓婷, 孔德雨. 聚丙烯增韧改性技术应用进展[J]. 化工管理, 2015, 3: 125.
ZHU X T, KONG D Y. Research progress of polypropylene toughening modification [J]. Chemical enterprise management, 2015, 3: 125.
- [4] 邹寅将, 生瑜, 朱德钦. 无机刚性粒子增韧聚丙烯的影响因素[J]. 应用化学, 2012, 30(3): 245-251.
ZHOU Y J, SHENG Y, ZHU D Q. Influential factors of toughening polypropylene via the incorporation of inorganic rigid particles [J]. Chinese journal of applied chemistry, 2012, 30(3): 245-251.
- [5] 王敏, 许海燕, 吴驰飞. 滑石粉/LDPE核壳结构粒子增强增韧回收PP的研究[J]. 塑料科技, 2011, 39(7): 49-53.
WANG M, XU H Y, WU C F. Study on reinforcing and toughening of recycled PP by Talc/LDPE core-shell structure particles [J]. Plastics science and technology, 2011, 39(7): 49-53.
- [6] 周红波, 王苓, 王正有. 纳米碳酸钙改性弹性体/聚丙烯的研究进展[J]. 四川化工, 2011, 14(1): 18-20.
ZHOU H B, WANG C, WANG Z Y. Research on nano-CaCO₃ modified elastomer/polypropylene [J]. Sichuan chemical, 2011, 14(1): 18-20.
- [7] 陈斌, 郭丹, 赵丽萍, 等. SEBS增容等规聚丙烯/间规聚苯乙烯共混体系的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(1): 104-107.
CHEN B, GUO D, ZHAO L P, et al. Morphology and mechanical properties of isotactic polypropylene/syndiotactic polystyrene blends compatibilized by SEBS copolymers [J]. Polymer materials science and engineering-

- ing, 2011, 27(1): 104–107.
- [8] 李云岩, 李景庆, 马桂秋, 等. 聚丙烯/聚苯乙烯共混物的相结构演变动力学 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(2): 27–31.
- LI Y Y, LI J Q, MA G Q, et al. Evolution kinetics of phase structure in blend of polypropylene with polystyrene [J]. Polymer materials science and engineering, 2014, 30(2): 27–31.
- [9] LI H, ZHANG X M, ZHU S Y, et al. Preparation of polypropylene and polystyrene with –NCO and –NH₂ functional groups and their applications in polypropylene/polystyrene blends [J]. Polymer engineering & science, 2015, 55(3): 614–623.
- [10] HU G H, HERVE' C. Reactive extrusion: toward nanoblends [J]. Macromolecules, 1999, 32 (14): 4713–4718.
- [11] HERVE' C, HU G H. A novel reactive extrusion process for compatibilizing immiscible polymer blends [J]. Polymer, 2001, 42(21): 8807–8816.
- [12] HU G H, LI H X, FENG L F. A two-step reactive extrusion process for the synthesis of graft copolymers with polyamides as grafts [J]. Macromolecules, 2002, 35(22): 8247–8250.
- [13] PIERRE L C, BASIL D F. Effect of viscosity in ternary polymer blends displaying partial wetting phenomena [J]. Polymer, 2011, 52(17): 3827–3834.
- [14] 陈建康, 黄筑平, 刘熠. 刚性微粒填充高聚物的宏观本构关系 [J]. 高分子学报, 1998, 1(6): 714–719.
- CHEN J K, HUANG Z P, LIU Y. The macroscopic constitutive relation of particulate-reinforced polymer [J]. Acta polymerica sinica, 1998, 1(6): 714–719.
- [15] SHIH R S, KUO S W, CHANG F C. Thermal and mechanical properties of microcellular thermoplastic SBS/PS/SBR blend: effect of crosslinking [J]. Polymer, 2011, 52(3): 752–759.
- [16] 李谷, 麦堪成, 王玉海, 等. SBS及SBS-MAH改性PS/纳米CaCO₃复合材料的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 227–230.
- LI G, MAI K C, WANG Y H, et al. Studies on the SBS and SBS-MAH modified PS/nano-CaCO₃ composites [J]. Polymer materials science and engineering, 2006, 22(2): 227–230.
- [17] 黄亮, 胡磊, 杨斌, 等. 动态硫化PP/EPDM共混体系固化与结晶动力学研究 [J]. 材料科学, 2014, 4(5): 205–210.
- HUANG L, HU L, YANG B, et al. Study on solidification behavior and crystallization kinetics of dynamically-vulcanized PP/EPDM blends [J]. Material sciences, 2014, 4(5): 205–210.
- [18] 李强, 朱晓光. 聚合物共混体系脆韧转变的逾渗阈值及其与分散度的关系 [J]. 中国科学: B辑, 1992(3): 236–242.
- LI Q, ZHU X G. Percolation threshold of brittle ductile transition of polymer blends and its relationship with dispersion [J]. Science in China, Ser.B, 1992(3): 236–242.
- [19] 吕素平, 朱晓光. 聚合物共混体脆韧转变的损伤竞争理论: III. 分散相形态和界面粘接对脆韧转变的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(6): 9–14.
- LV S P, ZHU X G. Damage competition criterion of brittle-ductile transition of polymer blends III effect of morphology parameter and interfacial adhesion on brittle-ductile transition of polymer blends [J]. Polymer materials science and engineering, 1996, 12(6): 9–14.

本文编辑: 龚晓宁