

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.05.011

动态硫化对 PP/ EVAC 共混物力学和流变性能的影响^{*}

王希锋, 夏英, 翁伟明, 郭慧敏, 赵苹

(大连工业大学纺织与材料工程学院, 辽宁大连 116034)

摘要:研究了动态硫化对聚丙烯(PP)/ 乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)共混物的力学、相形态和流变性能的影响。结果表明,动态硫化可显著提高PP/ EVAC共混物的力学性能,使共混物中的EVAC颗粒具有更好的分散效果。动态硫化物和简单共混物熔体均为假塑性流体。动态硫化后共混物熔体表观黏度升高,但依然保持着良好的热塑性。动态硫化物的粘流活化能随着剪切速率的增加而增大,而简单共混物则相反。

关键词: 动态硫化; PP/ EVAC 共混物; 相形态; 流变

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)05-0050-04

Mechanical and Rheological Behavior of PP/ EVAC Dynamically Vulcanized Blends

Wang Xifeng, Xia Ying, Weng Weiming, Guo Huimin, Zhao Ping

(School of Textile & Material, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract : The effect of dynamic vulcanization on the mechanical properties, morphology and rheological behavior of PP/ EVAC blends was studied. The results show that dynamic vulcanization improves the mechanical properties of PP/ EVAC blends, and it improves the dispersion of EVAC. Both unvulcanized and dynamically vulcanized blends are pseudoplastic. Compared with the unvulcanized blend, the dynamical vulcanized blend is of higher apparent viscosity, but still maintains good thermoplastic. The flow activation energy of dynamical vulcanized blend increases with the increasing of shear rate, which behaves opposite to that of unvulcanized blend.

Keywords : dynamical vulcanization ; PP/ EVAC blend ; morphology ; rheological behavior

聚丙烯(PP)是一种具有良好物理、力学性能的通用塑料。然而PP因缺口敏感性高,冲击强度低而限制了其在工程塑料领域的应用。为了提高PP的韧性,目前主要采用的是将PP与弹性体共混的方法。乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)具有良好的弹性,且相比其它弹性体拥有更低的价格。将EVAC同PP共混,可有效改善PP的冲击性能,但因EVAC自身强度低,与PP的相容性差,又易导致其在提高PP韧性的同时,使得PP的强度、加工性能等受到不利影响^[1]。研究表明^[2-3],动态硫化技术应用于弹性体增韧塑料体系,可在提高体系韧性的同时,较小程度地影响体系的其它性能。为此,笔者采用动态硫化技术制备了PP/ EVAC共混物,通过动态硫化提高EVAC与PP的相容性,以实现增强PP韧性的同时,较小程度地影响PP的强度和加工性能,以期PP的工程化应用及其加工提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原材料

PP : K7726, 燕山石化有限公司;

EVAC : 1528, VAC质量分数为28%, 韩国韩华公司;

双叔丁基过氧化二异丙基苯(BIPB) : 湖南以翔科技有限公司;

硫磺(S) : 分析纯, 临沂新盛化工厂。

1.2 仪器、设备

转矩流变仪: RM-200型, 哈博电气制造公司;

双辊开炼机: SK-160B型, 上海思南橡胶机械有限公司;

平板硫化机: QLB-50D/Q型, 无锡市中凯橡胶机械有限公司;

悬臂梁冲击试验机: UJ-40型, 承德市材料试验机厂;

电子万能试验机: RG1-5型, 深圳市瑞格尔仪

^{*} 大连市科技攻关项目(2012A17GX130)、国家级大学生创新创业训练计划项目(201210152010)

联系人: 夏英, 教授, 博士, 主要从事高分子复合材料及功能材料的研究

收稿日期: 2013-02-25

器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6460LV 型, 日本电子公司;

双料筒毛细管流变仪: RH2000 型, 英国 Rosand 公司。

1.3 试样制备

动态硫化粒料制备: 设定转矩流变仪温度为 180℃, 转速为 60 r/min, 按配比加入 PP, EVAC, S(S 用量为 0.12 份) 等组分, 共混 3 min 后, 加入 BIPB(BIPB 用量为 0.4 份), 继续密炼 13 min, 出料, 并迅速切碎, 得到动态硫化粒料。

简单共混粒料制备: 简单共混粒料制备过程中不加硫化剂 BIPB 和助交联剂 S, 其余制备条件同上。

所得粒料在平板硫化机中混炼 3 min 后, 在双辊开炼机中于 190℃ 下模压制板。

1.4 性能测试与表征

力学性能: 拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试; 悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 16420-1998 测试; 弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试。

相形态: 将试样用液氮冷冻脆断后用甲苯在 40℃ 下刻蚀 24 h, 然后干燥, 经喷金处理后, 利用 SEM 观察其断面形态结构。

流变性能: 毛细管流变仪的毛细管孔径为 1 mm, 长径比为 16:1, 剪切速率为 200~5 000 s⁻¹, 实验温度分别为 190, 210, 230℃。将 EVAC 质量分数分别为 0, 10%, 20% 的 PP/ EVAC 简单共混物和动态硫化物试样加入料筒进行测试。

2 结果与讨论

2.1 动态硫化对共混物力学性能的影响

分别采用简单共混法和动态硫化法制备 PP/ EVAC 简单共混物和动态硫化物, 表 1 列出不同 EVAC 含量的 PP/ EVAC 共混物的力学性能。从表 1 可见, 随着 EVAC 含量的增加, PP/ EVAC 简单共混物和动态硫化物的冲击强度均随之增大, 但拉伸强度和弯曲强度则随之下落。表明 EVAC 的加入可改善共混物的韧性, 但会削弱强度。通过对相同 EVAC 含量的 PP/ EVAC 简单共混物和动态硫化物的对比可以发现, 动态硫化物的力学性能均要高于简单共混物。当 EVAC 质量分数为 20% 时, PP/ EVAC 动态硫化物的冲击强度达到 70.2 J/m², 是相同 EVAC 含量的简单共混物的 4.36 倍。这主要是因为动态硫化使共混物中的 PP 和 EVAC 组分均

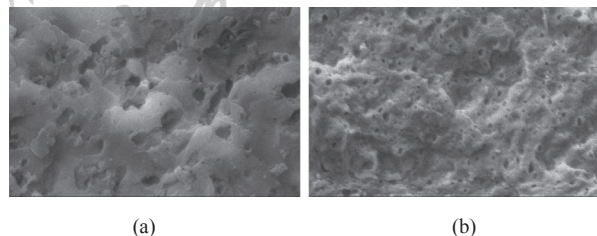
发生了一定程度的交联, 交联结构的产生一方面能够提高 PP 和 EVAC 自身的强度, 另一方面也能促进 PP-g-EVAC 接枝共聚物的形成, 从而改善了 PP 和 EVAC 两相间的相容性, 使共混物的强度提高。此外, 纯 PP 经过动态硫化处理后, 其力学性能也获得了较大幅度的提升, 这是因为动态硫化使 PP 发生了轻度交联^[4], 提高了 PP 的力学性能。

表 1 制备方式对 PP/ EVAC 共混物力学性能的影响

制备方式	EVAC 质量 分数 / %	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	拉伸强 度 / MPa	断裂伸 长率 / %	弯曲强 度 / MPa
简单共混	0	9.7	23.6	34.9	31.52
简单共混	10	12.3	20.2	24.3	27.2
简单共混	20	16.1	16.9	20.8	22.2
动态硫化	0	25.4	28.1	37.7	37.7
动态硫化	10	55.3	23.0	42.4	34.7
动态硫化	20	70.2	20.8	59.4	24.0

2.2 动态硫化对共混物相形态的影响

PP 为非极性聚合物, 而 EVAC 为弱极性聚合物, 二者的相容性较差。图 1 为 EVAC 质量分数为 20% 的 PP/ EVAC 简单共混物和动态硫化物经刻蚀除去 EVAC 相后的低温脆断表面形貌 SEM 照片。



a—简单共混物; b—动态硫化物

图 1 PP/ EVAC 简单共混物和动态硫化物的断面形貌 SEM 照片

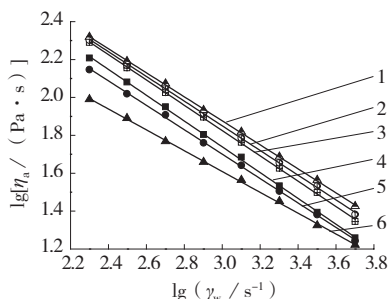
由图 1a 可见, 在简单共混物中, 形成了以 EVAC 相为分散相、PP 相为连续相的典型“海岛”结构。其中, EVAC 颗粒以较大的粒径分散于 PP 基体中, 并且颗粒外形不规则、粒径分布不均匀。而从图 1b 中可以看到, PP/ EVAC 动态硫化物中, EVAC 尽管依然为分散相, 但其颗粒粒径要明显小于简单共混物, 外形呈规则的球形, 且颗粒分布更为均匀。说明动态硫化使得共混物中的 EVAC 相发生了交联, 交联使得分散相 EVAC 的黏度上升, 从而使 EVAC 颗粒在混合器的高剪切应力作用下易被粉碎成较小的颗粒; 同时, 交联使得 EVAC 颗粒相互碰撞之后难以形成大颗粒, 以上多种原因促使动态硫化物中的 EVAC 颗粒尺寸明显小于简单共混物中的颗粒尺寸。A.Y.Coran 等^[5]在研究 PP/ EPDM 动态硫化物时发现, 对于相同弹性体含量的共混物, 其拉伸强度与弹性体粒径有关, 弹性体

粒径越小,共混物力学性能越好。动态硫化细化了 EVAC 颗粒粒径,这也是 PP/EVAC 动态硫化物的拉伸强度高于简单共混物的另一原因。根据 Wu^[6] 的逾渗模型理论,对于弹性体增韧塑料体系,在相同弹性体含量的条件下,弹性体颗粒尺寸越小,分布越均匀,基体层厚度就越薄,共混物将具有更高的冲击韧性。这也是动态硫化提高 PP/EVAC 共混物韧性的一个重要原因。

2.3 动态硫化对共混物流变行为的影响

(1) 动态硫化对共混物表观黏度-剪切速率关系的影响。

图 2 给出了 PP/EVAC 简单共混物和动态硫化物在 210℃ 时的表观黏度 (η_a)-剪切速率 (γ_w) 的对数曲线。由图 2 可以看出,210℃ 时,PP/EVAC 简单共混物和动态硫化物的 η_a 均随着 γ_w 的递增而下降,且动态硫化物的 η_a 大于简单共混物。这是因为动态硫化使共混物中产生交联结构,导致黏度增大。对于简单共混物,共混物的黏度随着 EVAC 含量的增加而显著减小,这主要是因为采用的 EVAC 为高流动性的牌号;而对于动态硫化物,共混物的黏度随着 EVAC 含量的增加而增大,表明 0.4 份 BIPB 和 0.12 份 S 使 PP/EVAC 共混物中 EVAC 的交联程度大于 PP。但在动态硫化物中, EVAC 含量对共混物 η_a 的影响并不显著。因为动态硫化可使交联程度较高的 EVAC 颗粒以极小的粒径分散在轻度交联的 PP 基体中,使 PP/EVAC 动态硫化物虽然发生了一定程度的交联,但仍然能保持着良好的热塑性。



1—EVAC 质量分数 20%,动态硫化;2—EVAC 质量分数 10%,动态硫化;3—纯 PP,动态硫化;4—纯 PP,简单共混;5—EVAC 质量分数 10%,简单共混;6—EVAC 质量分数 20%,简单共混

图 2 PP/EVAC 动态硫化物和简单共混物的 $\lg\eta_a$ - $\lg\gamma_w$ 关系曲线

表 2 列出 210℃ 下 PP/EVAC 共混物的非牛顿指数 (n)。从表 2 可以看出,PP/EVAC 简单共混物和动态硫化物的 n 均小于 1,这表明 PP/EVAC 简单共混物和动态硫化物均为假塑性流体。从表 2 还

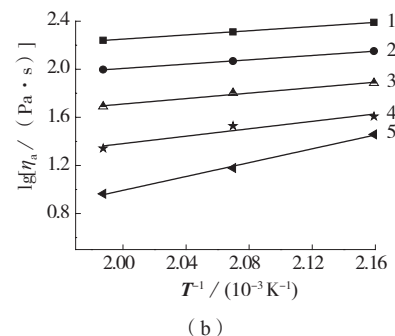
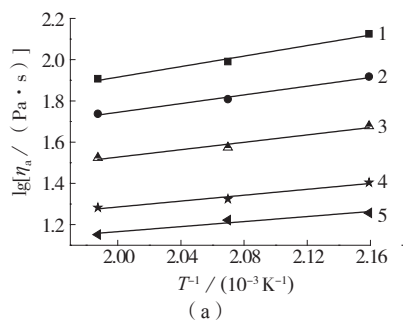
可以看出,简单共混物的 n 随着 EVAC 含量的增大而迅速下降,动态硫化物的 n 虽然也随着 EVAC 含量的增大而下降,但下降幅度很小。动态硫化可降低纯 PP 的 n ,并且减小 EVAC 的加入对 PP/EVAC 共混物的 n 带来的影响。这表明动态硫化后,纯 PP 的非牛顿性增强,但 PP/EVAC 共混物的非牛顿性则增大。这是因为动态硫化使 PP 分子链上产生了支链^[4],这些支链有利于缠结点的形成,因此 PP 的非牛顿性增强;而对于 PP/EVAC 共混物 (EVAC 质量分数为 10%~20%),动态硫化使 EVAC 发生了较大程度的交联,使其失去了未动态硫化前优异的剪切变稀特性,因此动态硫化使 PP/EVAC 共混物的 n 增大。

表 2 210℃ 下 PP/EVAC 共混物的非牛顿指数 n

项目	EVAC 质量分数/%					
	0	10	20	0	10	20
制备方式	简单共混	简单共混	简单共混	动态硫化	动态硫化	动态硫化
n	0.681	0.645	0.550	0.674	0.652	0.634

(2) 动态硫化对共混物粘流活化能的影响。

图 3 为 EVAC 质量分数为 20% 的动态硫化物和简单共混物在不同 γ_w 下的 $\lg\eta_a - 1/T$ 曲线。从图 3 可以看出,各条曲线均符合 Arrhenius 方程^[7],且呈现良好的线性。随着温度的升高,共混物的 η_a 降低。这是因为高分子流动是通过链段的协同作用



γ_w : 1—200 s⁻¹; 2—502 s⁻¹; 3—1 258 s⁻¹; 4—3 157 s⁻¹; 5—5 000 s⁻¹
a—简单共混物;b—动态硫化物

图 3 简单共混物和动态硫化物在不同 γ_w 下的 $\lg\eta_a - 1/T$ 关系曲线

来实现的,既取决于分子本身的跃迁能力,也取决于跃迁周围是否有可以接纳跃迁的空间,由于温度升高,熔体的自由体积增加,有利于分子链运动和分子链间的缠结点解开,因而其 η_a 下降。

由图 3 中拟合直线的斜率可以求得简单共混物和动态硫化物在不同 γ_w 下的粘流活化能 (ΔE),结果列于表 3 中。从表 3 可以看出,简单共混物的 ΔE_u 随着 γ_w 的增大而减小,而动态硫化物的粘流活化能 (ΔE_d) 则随着 γ_w 的增大而增大。当 $\gamma_w \leq 502 \text{ s}^{-1}$ 时, $\Delta E_d < \Delta E_u$; 当 $\gamma_w \geq 1258 \text{ s}^{-1}$ 时, $\Delta E_d > \Delta E_u$ 。此外, γ_w 从 3157 s^{-1} 增至 5000 s^{-1} , ΔE_d 迅速增大了近 1 倍。众所周知^[8], ΔE 是高分子熔体在流动过程中,流动单元用于克服位垒跃迁到附近孔穴所需要的最小能量,用来表征黏度对温度的依赖性。对于简单共混物,随着 γ_w 的增大,聚合物分子链逐步解缠、取向、伸展,熔体中拟网状结构的破坏速度大于重建速度,分子链的活动性大幅提高,流动所需的能量减小;对于动态硫化物,随着 γ_w 的增大,由于分散在 PP 基体中的交联 EVAC 颗粒不能在剪切力的作用下被切碎,而是以颗粒状态在 PP 基体中搅动,破坏已经成型的取向,增大分子链移动的阻力。

表 3 简单共混物和动态硫化物在不同 γ_w 下的粘流活化能

γ_w / s^{-1}	$\Delta E_u / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta E_d / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
200	24.425	16.677
502	20.218	17.233
1258	17.199	21.795
3157	13.691	29.592
5000	11.708	55.191

3 结论

(1) 动态硫化可提高 PP/EVAC 共混物的力学性能,尤其是冲击韧性。当 EVAC 质量分数为 20% 时, PP/EVAC 动态硫化物的冲击强度达到 $70.2 \text{ J} / \text{m}^2$,是相同 EVAC 含量的简单共混物的 4.36 倍。

(2) 相比简单共混物,动态硫化物中 EVAC 颗粒具有更小的分布尺寸和更佳分散效果。

(3) PP/EVAC 简单共混物和动态硫化物熔体均为假塑性流体。动态硫化后共混物熔体 η_a 升高,但

依然保持着良好的热塑性。简单共混物的粘流活化能随着 γ_w 的增大而减小,而动态硫化物的粘流活化能则随着 γ_w 的增大而增大。高剪切速率下,温度对于动态硫化物的黏度影响较大,可考虑升高温度以改善加工性能。

参考文献

- [1] Ramirez-Vargas, Medellin-Rodriguez. Polypropylene-(ethylene-propylene)heterophasic copolymer [PP-EP] / EVA systems[J]. Polymer Engineering and Science, 2002, 42(6):1350-1359.
- [2] 任星林,王标兵,杨云峰,等. 动态硫化 POE 增韧 PP 的相态与性能研究[J]. 塑料工业, 2008, 36(2):110-115.
Ren Xinglin, Wang Biaobing, Yang Yunfeng, et al. Morphological structure and mechanical properties of dynamic vulcanized POE / PP blend[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(2):110-115.
- [3] Paulo R S L, Bluma G S, Alex S. Dynamically vulcanized polypropylene / styrene-butadiene rubber blends: The effect of a peroxide / bismaleimide curing system and composition[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 120(2):981-990.
- [4] 欧阳密,李子全,周衡志,等. 聚丙烯交联技术发展现状[J]. 塑料科技, 2005(2):47-51.
Ouyang Mi, Li Ziquan, Zhou Hengzhi, et al. Development status of cross-linking technology of polypropylene[J]. Plastics Science and Technology, 2005(2):47-51.
- [5] Coran A Y, Patel R P. Rubber-thermoplastic compositions em dash 1. EPDM-polypropylene thermoplastic vulcanizates[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1980, 53(1):141-150.
- [6] Wu Souheng. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening[J]. Polymer 1985, 26, 1855-1863.
- [7] 彭少贤,李龙,赵西坡,等. PSM/PP 复合材料的流变性能研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(10):77-79.
Peng Shaoxian, Li Long, Zhao Xipo, et al. Rheological properties study of PSM / PP composite china plastics industry[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(10):77-79.
- [8] 闰明涛,宋洪赞,王迎进,等. PTT/EPDM-g-MAH/mPE 共混体系的相形态与流变行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(6):104-107.
Run Mingtao, Song Hongzan, Wang Yingjin, et al. Morphology and rheology characteristics of PTT / EPDM-g-MAH / mPE blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(6):104-107.

帝人研发出可挡核辐射纤维

据报道,日本帝人公司近日宣布成功开发出了可阻挡核辐射的纤维。这种纤维强度及耐热性能颇佳,可用来制作核电站工作人员的防护服及用于临床医疗等。争取 5 月上旬开始供应防护服生产厂家等,并于 2015 年前后实现产品化。

这种纤维含有可阻隔核辐射的稀有金属钨。至今为止,

为防止核辐射需穿着含铅的防护背心,但由于较重,给工作人员造成不便。

据帝人介绍,用新型纤维织成的布料一层可阻挡 30% 的 X 射线,4 层则可阻挡 80%。因稀有金属价格昂贵,预计这种布料每平方米在 10 万日元(约合人民币 6214 元)左右。
(中化新网)