

PP/EOR 合金的可控膨胀及光(热)致变形研究^{*}

江建第 徐海波 李宇岩 张栋葛 吴国章

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要 通过在聚丙烯(PP)基体中填充(乙烯/辛烯)共聚物(EOR),采用调控粘度比和改变成型加工方法制备了相同组分下线性热膨胀系数(CLTE)各异的PP/EOR合金,利用注射成型工艺将两种CLTE差异极大的材料粘结在一起。研究表明,随着橡胶相的加入,模压PP/EOR体系的CLTE较PP明显升高,但注塑PP/EOR体系的CLTE则显著降低;SEM分析表明注塑PP/EOR体系形成了层状共连续结构;复合体有很高的光致变形效果,变形率最大达28%。

关键词 聚丙烯 (乙烯/辛烯)共聚物 合金 低膨胀 光(热)致变形

最近,吴国章等^[1]提出了“橡胶填充法制备低膨胀高分子合金”的设计思路。其基本原理是利用橡胶的高膨胀、低模量特性,通过精密控制塑料/橡胶共混体系的层状共连续微结构形态,促使材料的体积膨胀集中在厚度方向上,从而大幅度降低材料的面向热膨胀系数,这个设想已经在橡胶增韧聚丙烯(PP)和橡胶增韧尼龙的注射成型制品中得到了证实。研究发现,当橡胶质量分数超过20%时,这些增韧体系就有可能形成层状共连续结构,沿流动方向的线性热膨胀系数(CLTE)显著降低。M. Ono等^[2]研究了注射成型的PP/(乙烯/辛烯)共聚物(EOR)体系,发现橡胶质量分数超过30%时,体系沿流动方向的CLTE可以降低到 $6 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 。吴国章等^[1]发现继续增加橡胶质量分数至70%,体系沿流动方向的CLTE可进一步降到 $4.3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 。此外,体系的相容性以及粘度比都是影响CLTE的重要因素,研究表明体系相容性越好,粘度比越低,易形成层状共连续,导致CLTE显著降低^[1-2]。

近年来,更多的研究^[3]是关注怎样降低橡胶增韧塑料体系的CLTE及其机理,但对于如何利用这种可控的、各异的热膨胀高分子材料制备智能材料则少有人问津。某些特种材料,如压电陶瓷和电致流体在电场作用下,形状记忆合金、双金属片和高分子凝胶在热场作用下可以发生形变,这就是典型的智能材料。光致变形高分子材料通常在紫外光照射下产生形变,可望在光敏开关、光学传感器、光驱马达及其它将光能直接转变为动能等领域获得应用。受双金属片开关原理的启发,笔者试图设计一种能够在太阳光或红外光照射下产生大幅度形变,且力学强度高、成本低廉的光(热)致变形高分子材料。如果将两种CLTE相差较大的高分子材料叠层复

合,再配以不同的光敏色素,那么原本平直的叠层材料由于CLTE差异,在光源照射下必然向CLTE小的一面弯曲形变;撤除光源后,材料的温度下降,又会从弯曲状态恢复成平直状态,其原理如图1所示。这里有两个关键问题,一个是如何制备低膨胀的高分子材料,另一个是如何在两种不同CLTE的材料间实施高效粘合。

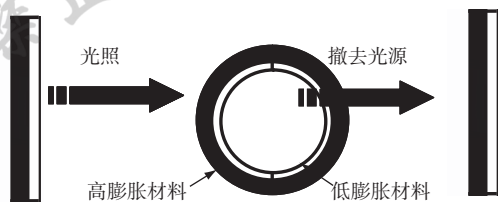


图1 光(热)致变形高分子材料原理

在本研究中,以采用调控粘度比、添加光敏色素以及不同成型方法来制备相同组分下CLTE各异的PP/EOR合金。借助注射成型技术将组分相同CLTE不同的合金快速高效地粘合,制备了一种光(热)致变形效果优异的智能材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP-1: LPP-200A, 均聚, 熔体流动速率(MFR)=31.5 g/10 min, 上海三乐高分子材料有限公司;

PP-2: K8303, 共聚, MFR=1.8 g/10 min, 北京燕山石化公司;

EOR-1: Engage 8130, MFR=28.9 g/10 min, 美国DOW公司;

EOR-2: Engage 8407, MFR=62.4 g/10 min, 美

^{*} 国家自然科学基金项目(50873033)、国家大学生创新实验计划(081025103)

收稿日期: 2010-02-26

国 DOW 公司;

CB: Mogul L, 美国卡博特公司;

TiO₂: 美国杜邦公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: KS-20 型, 昆山科信橡塑有限公司;

注塑机: HTF86/TJ 型, 海天塑机集团;

半自动压力成型机: 0.63 MN, 上海西玛伟力橡塑机械有限公司;

旋转流变仪: RS600 型, 美国 Thermo Hakke 公司;

动态热机械分析 (DMA) 仪: TA2980 型, 美国 TA 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6360LV 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

先将 PP、TiO₂、CB 在 80℃ 的烘箱内干燥 12 h, EOR 在 40℃ 下干燥 12 h。再将 PP、EOR、CB 或 TiO₂ 按 70/30/2 的质量比在双螺杆挤出机中共混挤出造粒, 挤出温度为 180℃, 螺杆转速为 200 r/min。将造粒好的料在 80℃ 下干燥 12 h, 其中 PP/EOR/CB 体系在 200℃ 下模压 10 min (PP/EOR/TiO₂ 体系采用注射成型), 并将裁好的 PP/EOR/CB 模压试样填入注塑模具中, 利用注塑机将 PP/EOR/TiO₂ 与 PP/EOR/CB 模压试样快速高效地连接为复合体 (见图 1, 白色部分为注塑 PP/EOR/TiO₂, 黑色部分为模压 PP/EOR/CB)。注射成型温度为 200℃, 注塑压力为 90 MPa, 冷却时间为 20 s。

1.4 测试表征

(1) 粘度分析

使用旋转流变仪进行粘度分析, 剪切速率范围为 0.01 ~ 1000 rad/s, 测试温度为 180℃。

(2) CLTE 测定

为消除加工造成的热历史对试样膨胀性能的影响, 所有试样在 DMA 测试前都在 100℃ 下热处理 2 h, 然后采用 DMA 的穿刺模式, 恒定顶针的力为 0.005 N, 测试试样在流动方向的 CLTE, 测试温度范围为 28 ~ 100℃, 升温速率为 5℃/min, 到达 100℃ 后恒温 10 min。

(3) 粘结强度

为表征注射成型复合体的模压体系与注塑体系间的粘结强度, 将试样沿界面黑白面分别切一个 1 mm 的缺口, 两缺口间距离为 12.5 mm。以试样拉

伸剪切破坏的最大负荷与剪切面积比来表征该试样的界面粘结强度, 拉伸速率为 5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 低膨胀合金的制备

图 2 为 PP、EOR 的剪切粘度随剪切速率变化的情况。由图 2 可看出, PP、EOR 的剪切粘度随着剪切速率的增大而急剧下降, 在剪切速率范围 0.1 ~ 100 rad/s 内, PP-2 的粘度最大, PP-1 次之, EOR-2 最低。

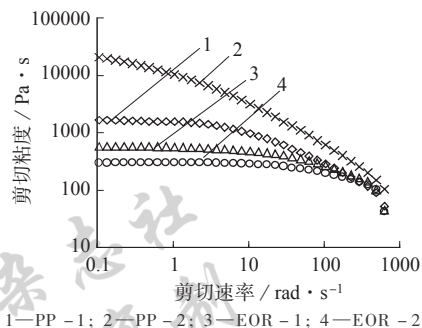


图 2 PP、EOR 的剪切粘度随剪切速率变化的情况

图 3 为不同 PP/EOR/TiO₂ 注塑体系沿截面方向的 SEM 照片。圆形孔洞是经正庚烷刻蚀的 EOR 分散相。在基体粘度较低的 PP-1 体系中呈现清晰的海岛结构, 而在基体粘度大的 PP-2 体系中观察到拉长、取向和共连续的 PP/EOR 的层状结构。通常认为层状共连续结构有利于降低 CLTE, 而低粘度比 (EOR 与 PP 粘度之比) 有利于形成精细的层状共连续结构。

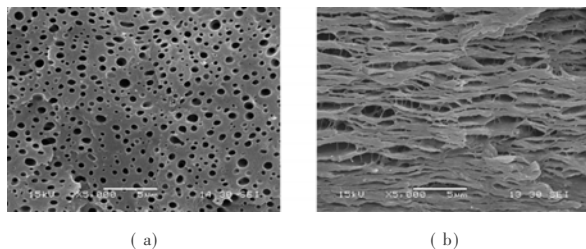
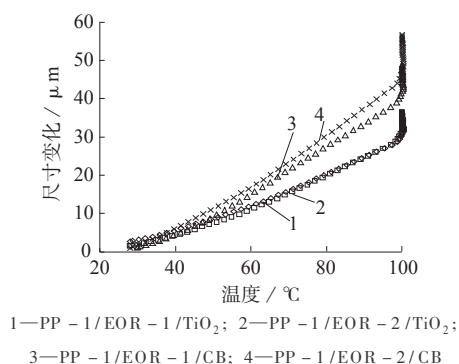


图 3 不同 PP/EOR/TiO₂ 注塑体系沿截面方向的 SEM 照片

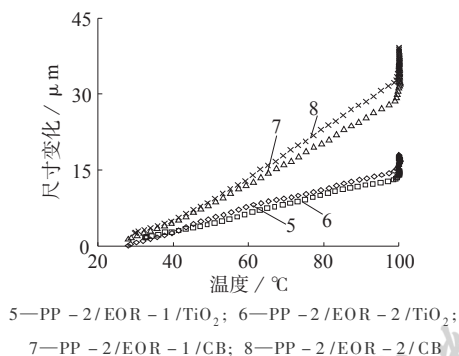
图 4 为 PP/EOR 体系的线膨胀尺寸随温度的变化曲线。由图 4 可看出, 随着温度的升高, 试样的线膨胀尺寸呈线性增大, 并在 100℃ 恒温 10min 时试样的线膨胀尺寸以直线增长。CLTE 按式 (1) 计算:

$$CLTE = \frac{1}{L_1} \times \frac{L_2 - L_1}{T_2 - T_1} \quad (1)$$

式中: L_1 、 L_2 分别为试样原始尺寸和在 100℃ 下恒温 10 min 后的最终尺寸; T_1 、 T_2 分别为初始温度和最终温度。



(a)



(b)

a—PP-1/EOR体系; b—PP-2/EOR体系

图4 PP/EOR体系的线膨胀尺寸随温度的变化

图5示出不同PP/EOR体系的CLTE。由图5可看出,对于模压试样,随着EOR与PP粘度比的降低,体系的CLTE会明显降低,但是整个体系的CLTE都超过 $11 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ (纯PP为 $10 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)。这是由于橡胶相的CLTE很大且体系为海岛结构,导致该体系的CLTE随之增大。在注塑试样中,橡胶相加入到塑料中,由于体系从海岛结构向层状共连续结构转变,体系沿流动方向的CLTE有明显降低,并随着粘度比的减小,注塑体系(PP-2/EOR-2)的CLTE最低能达到 $4.37 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 。从上述分析可知,可以通过调控体系粘度比的方法,使之形成稳定不易破裂层状结构,最终达到减小CLTE的目的。

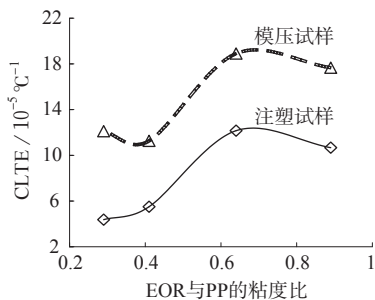
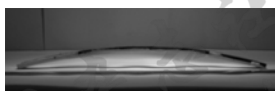


图5 不同PP/EOR体系的CLTE

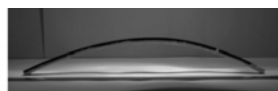
综上所述,通过调控最终成型方式和粘度比可以得到组分相同而CLTE差异极大的高分子合金,这为成功制备光(热)致变形材料奠定了基础。

2.2 复合体试样的光(热)致变形性能

图6示出PP-2/EOR-2复合体不同厚度比时在相同光照条件下(光照时间为3 min)的光(热)致变形效果。由图6可看出,CLTE较大的模压黑样片与CLTE较小的注塑白样片的厚度比为1:1时,试样弯曲变形不明显,而当厚度比为2:1时,试样弯曲变形显著。这是因为低膨胀材料较高膨胀材料具有不同的弹性模量,调节两种材料的厚度比可以弥补两者模量的不同。综合加工工艺的可行性,当厚度比为2:1时,可以在保证光响应速度的前提下,提高光致变形量。



(a)

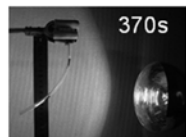
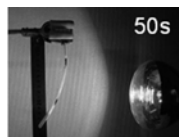
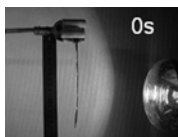


(b)

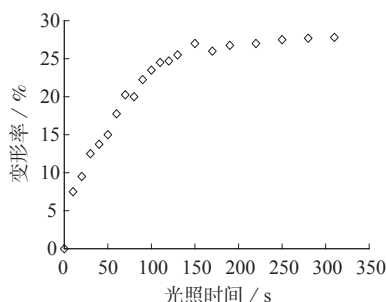
a—黑白厚度比1:1; b—黑白厚度比2:1

图6 不同厚度比时的光(热)致变形效果

图7为PP-2/EOR-2(厚度比2:1)复合体用275 W灯泡照射不同时间的形貌及变形率。从图7可看出,试样从平直状态开始发生弯曲(响应时间10 s),光照10 s后,复合体从平直状态转变为变形率7%的弯曲状态;120 s时变形率达到28%,随后



(a)



(b)

a—光照变形照片; b—变形率曲线

图7 PP-2/EOR-2复合体光照不同时间的变形

基本稳定。这是由于复合体中两种体系微结构形态不同,CLTE 差异很大,在光热作用下产生大幅形变。

2.3 复合体试样的粘结强度

表1示出复合体试样的粘结强度。力学性能测试表明,注塑体系PP-2/EOR/TiO₂拉伸破坏时的最大载荷为644 N,而复合体PP-2/EOR-1、PP-2/EOR-2中界面的拉伸剪切破坏时的最大载荷分别仅达到65.8、127 N,计算得到粘结强度分别为0.41、0.78 MPa。由于复合体界面处高分子链没有足够的时间和能量来进行扩散,无法形成充分的分子链缠绕,从而导致界面的粘结强度很低,最大只能达到注塑本体强度的19%。

表1 复合体试样的粘结强度

模压体系	注塑体系	粘结强度/MPa
PP-2/EOR-1/CB	PP-2/EOR-1/TiO ₂	0.41
PP-2/EOR-2/CB	PP-2/EOR-2/TiO ₂	0.78

通过注射成型技术虽然能快速高效地将同组分CLTE 各异的两种高分子合金粘结,但是在不改变材料结构的前提下,复合体的粘结强度还需进一步

提高。

3 结论

以橡胶增韧PP的方法,通过不同的成型方式制备了组分相同CLTE 各异的合金。通过采取适当的加工成型方法和降低粘度比,能显著降低合金的CLTE,SEM照片也表明体系从海岛结构向层状共连续结构转变,而这种精细的层状共连续结构是CLTE降低的主要驱动力。采用注射成型工艺可成功地将两种组分相同CLTE 不同的合金高效地粘结起来。复合体具有很高的光致变形效果,变形率最大能达到28%,但粘结强度需进一步提高。

参考文献

- [1] Wu Guozhang, Nishida K, Takagi K, et al. Rubber as additives to lower thermal expansion coefficient of plastics: 1. Morphology and properties[J]. Polymer, 2004, 45(9): 3085-3090.
- [2] Ono M, Washiyama J, Nakajima K, et al. Anisotropic thermal expansion in polypropylene/poly(ethylene-co-octene) binary blends: Influence of arrays of elastomer domains[J]. Polymer, 2005, 46(13): 4899-4908.
- [3] 周霆,吴国章.层状共连续PA6/SEBS体系的结晶取向及其低膨胀化机理研究[J].高分子学报,2008(9): 893-898.

CONTROLLED EXPANSION AND LIGHT(HEAT)-INDUCED DEFORMATION OF PP/EOR ALLOYS

Jiang Jiandi, Xu Haibo, Li Yuyan, Zhang Dongge, Wu Guozhang

(School of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT PP/EOR alloys with different coefficient of linear thermal expansion (CLTE) under same constitution were prepared by choosing appropriate viscosity ratio and processing methods. The results showed that the CLTE of press-molded PP/EOR alloy was significantly elevated by the addition of EOR; however, the CLTE of injection molded counterparts were greatly reduced, the minimum to $4.37 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$. SEM observation showed that the phase structure of injection-molded PP/EOR alloy was micro-layer co-continuous. With the decrease of viscosity ratio, the CLTE of injection systems could be further reduced. The two types of materials with greatly different CLTE were firmly bonded by the injection molding process. The complex responded rapidly when given light contact for only 10s, and eventually reached stability when the sample achieved the deformation rate of 28%.

KEYWORDS PP, EOR, alloy, low thermal expansion, light(heat)-induced deformation

巴斯夫全球最新最软 PUR-T 有望实现上海生产

日前,在上海举行的2010年中国国际橡塑展上,巴斯夫推出的全球最软的热塑性聚氨酯(PUR-T)材料 Elastollan Soft 引起了参观者的兴趣,在产品介绍会上,巴斯夫聚氨酯亚太区表示,这款产品一旦投入商业运营,将考虑在上海进行生产。

Elastollan Soft 是目前全球最柔软的 PUR-T,其邵氏硬度仅为38A。Elastollan Soft 的超柔软度及其它出众的力学特性将为运动护目镜、鞋类、电子、门窗型材等众多不同类别的产品增添全新的性能特点。具备极佳力学特性、水解稳定性和良好透明度的 Elastollan Soft 可通过注塑或挤压成型,在应用领域上提供了新的可能性,可以服务于不同的产品。

该产品于2009年申请专利。

(工程塑料网)

3月份我国塑料制品出口统计分析

2010年1月至3月,我国累计出口塑料制品量达1571 kt,金额共计37亿美元,比去年同期分别增加了11.6%和22.4%。其中3月份出口数量达524.6 kt,金额共计12亿美元,比2月份分别分别增加了10.96%和7.62%。

分析认为,3月份塑料制品出口量的增加主要源于下游厂家生产力的恢复,国内生产厂家接单能力提高,国外市场需求增加,市场订单也随之增加。目前国内外市场对人民币升值问题讨论热烈,人民币升值与否对我国的进出口市场影响甚大。商家应予以关注,以便能够及时应对各种可能发生的情况。

(中色网)