

透明聚丙烯材料低温增韧的研究

赵海燕 丁 锐

(山东理工大学材料科学与工程学院, 淄博 255049)

摘要 用(乙烯/辛烯)共聚物(POE)对透明聚丙烯(PP)进行了增韧改性实验。探讨了POE用量对POE改性PP材料常温和低温力学性能的影响。通过扫描电镜(SEM)观察试样冲击断面形貌,研究了改性PP的形态结构与材料性能的关系,进一步探讨了POE低温增韧透明PP的机理。结果表明,POE能大幅度改善材料的常温和低温冲击韧性;SEM分析表明,POE改性PP材料的断面有明显的屈服产生;制得的透明PP材料具有好的低温韧性,可在低温环境下使用。

关键词 聚丙烯 (乙烯/辛烯)共聚物 增韧改性 低温韧性

透明聚丙烯(PP)是一种成本低、综合性能较好的透明高分子材料,是一次性注射器等医用器材的主要原料。但其韧性尤其低温下韧性较差的缺点限制了其进一步应用与发展。许多文献报道了用(乙烯/丙烯)共聚物(俗称乙丙橡胶,E/P)、(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(俗称三元乙丙橡胶,EPDM)、(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SBS)等普通弹性体增韧PP的研究^[1-3]。这些弹性体虽可以使PP的冲击性能得到明显的改善,但在透明性、耐候性、热稳定性和加工性等方面仍存在不少缺陷。而(乙烯/辛烯)共聚物(POE)在改性PP方面比EPDM、E/P、SBS等更具有性能、价格方面的优势,已经在汽车保险杠、挡泥板等部件上得到应用^[4-5]。而且POE不含重金属等有害成分,若与医用PP共混,从理论上看不会损害医用PP的生物和化学性能。

为了使以医用PP为原料的一次性注射器等制品适用于我国北部寒冷地区,笔者采用POE对医用透明PP进行了低温增韧改性实验,着重研究了改性PP材料的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

医用透明PP:牌号GM1600E,密度 0.91 g/cm^3 ,熔体流动速率(MFR)为 16 g/10 min ,玻璃化转变温度(T_g)为 $3.73\text{ }^\circ\text{C}$,中国石化上海石油化工股份有限公司;

POE:牌号DF710、DF640,密度分别为 0.870 、 0.862 g/cm^3 ,MFR分别为 1.2 、 3.6 g/10 min , T_g 均在 $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,日本三井化学株式会社。

1.2 仪器设备

开炼机:X(S)K-160型,无锡华源橡塑机械厂;

平板硫化机:QLB25t型,泰州市祥兴橡塑机械有限公司;

万能制样机:HY-W型,河北承德试验机有限责任公司;

电子万能试验机:WDW型,中科院长春科新公司试验仪器研究所;

冲击试验机:Instron 9250型,美国Instron公司;
低温试验箱:DWX-290-40型,天津港源实验仪器厂;

动态力学分析(DMA)仪:DMAQ800型,美国TA仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM):Sirion 200型,荷兰FEI公司。

1.3 试样制备

将开炼机辊温升到 $150\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$,先加入PP混炼,待全部塑化包辊(约 $1\sim 2\text{ min}$)后加入POE,混炼薄通均匀,约 3 min 左右,加宽辊距混炼 2 min ,再薄通 2 min ,最后加宽辊距,待物料均匀并表面有光泽时再下片,放入内表面光滑的两块平板内压平备用。整个过程约 10 min 左右。将模具温度升至 $185\text{ }^\circ\text{C}$,把裁好的薄片放入模具内预热 10 min ,然后排气 $3\sim 4$ 次,再加压到 6 MPa 并保温保压 10 min ,保压并迅速降温,最后制得规格为 $196\text{ mm}\times 196\text{ mm}\times 4(2)\text{ mm}$ 的试片。按相应标准制成标准试样。

1.4 性能测试

(1)简支梁缺口冲击性能按ASTM D6110-05测试,温度分别为 $23\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(2)拉伸性能按GB/T 1040-1992测试,常温,

拉伸速率 10 mm/min。

(3) DMA 测试: 试样尺寸为 35 mm × 12 mm × 4 mm, 单悬臂形变模式, 扫描温度范围 -90 ~ 125℃, 升温速率 1℃/min, 频率 1 Hz。

(4) 相态结构和断面形貌: 在镀膜机内进行喷金处理, 用 SEM 观察断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 POE 用量对改性 PP 材料冲击性能的影响

PP 的 T_g 为 3.73℃, 低温冲击性能差, 本实验所用 POE 具有非常低的 T_g , 适合于改善 PP 的低温冲击性能。所用 POE 的 MFR 比 PP 的小得多。通常增韧剂的 MFR 低意味着其粘度大, 分子量高, 分子间缠绕力大, 预期加入 PP 内可显著提高材料的冲击韧性。

(1) 常温冲击性能

分别探讨了两种 POE 用量与 PP 增韧改性效果之间的关系。两种 POE 改性 PP 材料的常温 (23℃) 缺口冲击强度见图 1。

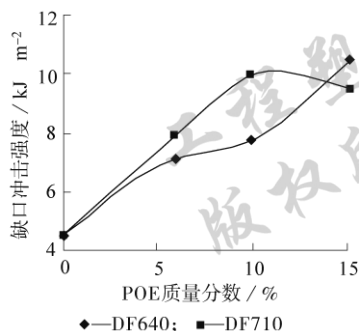


图 1 POE 用量对改性 PP 材料常温冲击强度的影响

由图 1 可以看出, POE 的加入使改性 PP 的常温 (23℃) 缺口冲击强度增加。两种改性 PP 体系发生脆韧转变时的 POE 用量是不同的。当 POE 质量分数为 15% 时, 牌号为 DF640 的 POE 对 PP 的增韧效果显著; 随 POE 用量的增加, 牌号为 DF710 的 POE 改性 PP 体系的缺口冲击强度先增加后降低, 在 POE 质量分数为 10% 时出现了转折点。而其它研究者^[6~9]以美国 DOW 化学公司的 POE 对常用牌号 PP 进行增韧, 发现共混体系常温韧性的转折点多出现于 POE 质量分数为 15% 以上。

室温时, 由于 PP 与 POE 部分相容, POE 粒子分布在 PP 基体中, 这种分布形态能够均匀地分散应力, 使得 PP 的冲击性能提高。分析两个牌号的 POE 对 PP 的脆韧转变点影响不同的原因, 可能是由于 DF710 比 DF640 的 MFR 小, 当 DF710 的质量分数超过 10% 以后, 其在塑炼条件下难以充分分

散, 在改性 PP 体系内分布不均匀, 致使体系的韧性有所下降。

(2) 低温冲击性能

由于低温 (-10℃、-20℃) 时作为弹性体的 POE 中的部分分子活动能力受到限制, 而 PP 本身的脆性进一步加强, 当改性 PP 材料受到外力作用时, 其变形较小。按屈服滑移增韧机理解释, 弹性粒子周围的基体产生较少的屈服塑性变形 (即出现的缩颈、冷拉和取向强化等状态少), 因此大大降低了材料的性能。两种 POE 改性 PP 材料的低温冲击性能分别如图 2、图 3 所示。

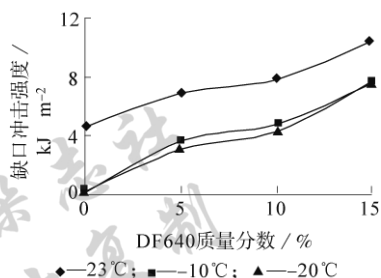


图 2 DF640 改性 PP 材料不同温度下的冲击强度

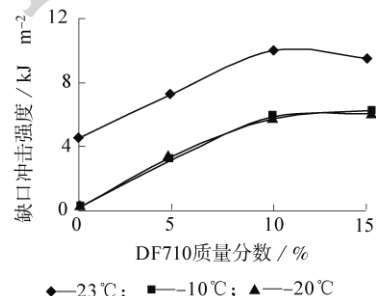


图 3 DF710 改性 PP 材料不同温度下的冲击强度

由图 2、图 3 可见, 纯 PP 在低温时的缺口冲击强度很小。这是因为低温下 PP 分子链段的运动已被冻结, 使其在外力冲击下无法通过链段运动来吸收冲击能, 从而导致 PP 的低温脆性大。加入 POE 后, PP 的低温冲击强度较纯 PP 得到了显著的改善。DF640 改性 PP 材料的低温冲击强度在 POE 质量分数为 5% ~ 10% 时增幅较小, 当 POE 质量分数为 10% ~ 15% 时增幅较大。DF710 改性 PP 材料的低温冲击强度在 POE 质量分数为 0 ~ 10% 时缺口冲击强度增幅较大, 在其质量分数为 10% ~ 15% 时趋于平缓。在 -10℃ 和 -20℃ 下 POE 质量分数为 15% 的 DF640 改性 PP 材料的缺口冲击强度较纯 PP 提高约 43 倍; 而在同样条件下, DF710 改性 PP 材料的缺口冲击强度较纯 PP 提高约 35 倍。

由于 PP 的 T_g 为 3.73℃, 而 POE 的 T_g 在 -70℃ 左右, 在低温条件下, 由于 POE 分子结构中

含有柔软的侧基团, POE 的分子链仍具有一定的运动能力, 在外力作用下能够发生一定的形变, 吸收冲击能, 因此当 POE 用量达到一定程度后, 其改性材料的低温冲击强度发生突变。由此可见, 改性 PP 材料的低温冲击性能与 POE 分子链对外力的响应程度有关, 它随 POE 用量的增加而增大。

2.2 POE 用量对改性 PP 材料拉伸性能的影响

拉伸强度是热塑性塑料的重要指标, 它直接关系到塑料的使用性能。对两种牌号的 POE 改性 PP 材料的拉伸强度和断裂伸长率进行比较。图 4 和图 5 示出两种 POE 改性 PP 材料的拉伸强度和断裂伸长率随 POE 用量的变化。

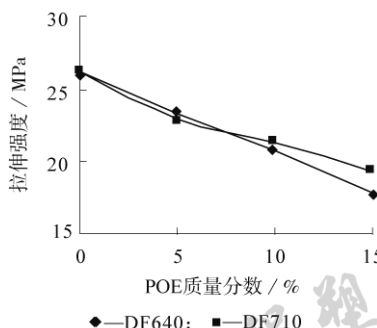


图 4 POE 用量对改性 PP 材料拉伸强度的影响

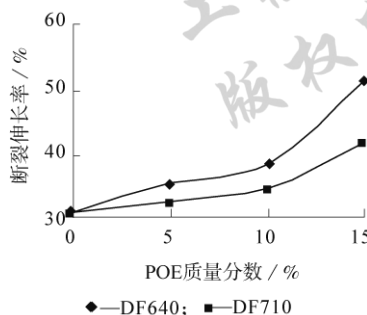


图 5 POE 用量对改性 PP 材料断裂伸长率的影响

从图 4 可看出, 随着 POE 用量的增加, 改性 PP 材料的拉伸强度下降。可以用混合法则来说明拉伸强度的变化。在 PP/弹性体构成的二元体系中, 按混合法则, 材料的拉伸强度为 $\sigma = \sigma_p v_p - \sigma_e v_e$, 其中 σ 为共混材料的拉伸强度; σ_p 、 v_p 分别为 PP 的拉伸强度及其在共混材料中的体积分数; σ_e 、 v_e 分别为弹性体的拉伸强度及其在共混材料中的体积分数; 随 v_e 的增大, v_p 减小, 共混材料的拉伸强度不可避免地由 σ_p 趋向于 σ_e 。由于两种牌号的 POE 的 σ_e 比较接近, 因此两种 POE 改性 PP 材料的拉伸强度下降程度较为接近。由图 5 可知, 断裂伸长率随着 POE 用量的增加而增大。当 POE

质量分数小于 10% 时, 改性 PP 材料的断裂伸长率增加比较缓慢, POE 质量分数为 10% ~ 15% 时, 改性 PP 材料的断裂伸长率大幅度提高。

2.3 改性 PP 材料的动态力学性能

图 6 为两种改性 PP 材料的 DMA 谱图。

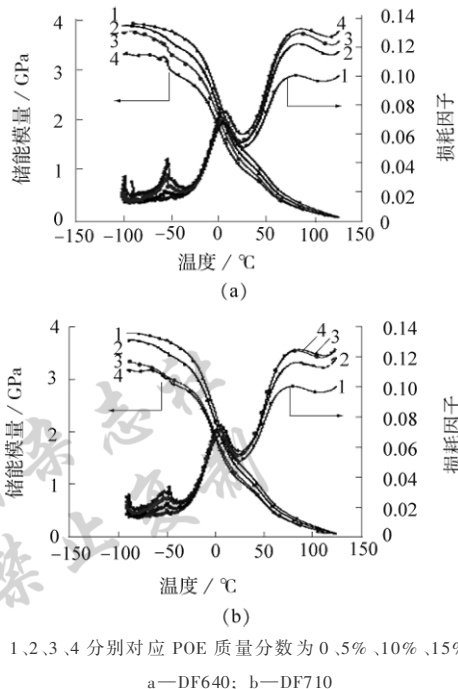


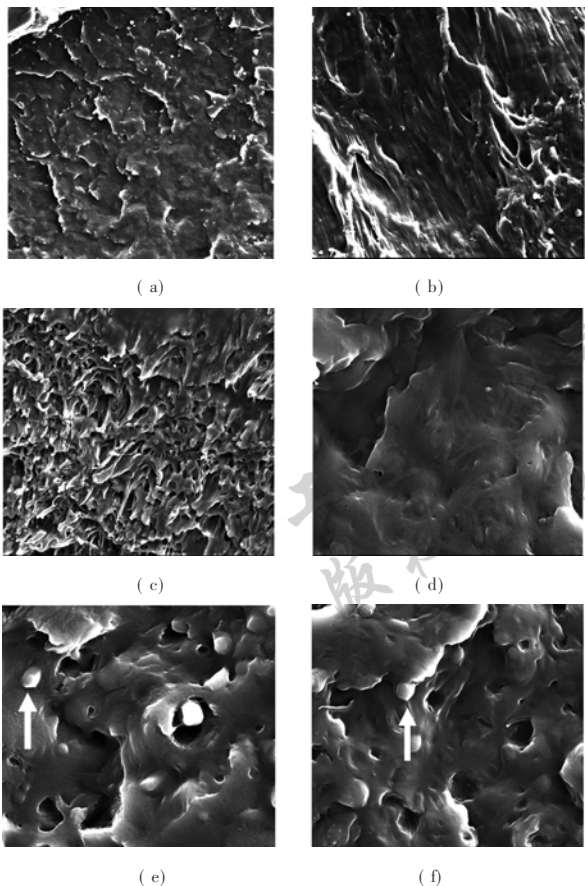
图 6 两种改性 PP 材料的 DMA 谱图

从图 6 可以看出, 随着温度的升高, 改性 PP 材料的储能模量降低; 同时在相同温度下, 随着 POE 用量的增加, 改性 PP 材料的储能模量也降低。储能模量的降低意味着改性 PP 材料柔量增加, 体系内部的分子运动活跃。温度越高, 改性 PP 内部的分子链及链段的活动能力越强。由图 6 损耗因子曲线还可看出, 随 POE 用量的增加, T_g 转变峰向低温区移动, $\tan \delta$ 峰变宽、增强; 当 POE 质量分数为 15% 时两峰有靠近的趋势。这说明 POE 的弹性体链段与 PP 能很好地相容, 柔性分子链段间的缠结增加了体系的内耗, 使 $\tan \delta$ 峰变宽、增强, 而使 PP 中非晶的松弛影响减弱。耗能少的空洞化断裂方式逐步向耗能多的基体层屈服方式变化。这与冲击性能和拉伸性能的分析结果一致。

2.4 改性 PP 材料的断裂特性

图 7 分别为低温 (- 10℃、- 20℃) 下纯 PP 及两种 15% POE 改性 PP 材料试样冲击断面的 SEM 照片。比较图 7a、图 7b 和图 7c 可以发现, 纯 PP 的冲击断面比较光滑, 裂纹沿受力方向发展, 属于典型的脆性断裂; 而 DF640 改性 PP 材料的冲击断面凹

凸不平,比较粗糙,出现了明显的屈服现象,是典型的韧性断裂;DF710 改性 PP 材料的两相之间形成了互锁的网络结构,在 POE 相间有 PP 微纤相连,断面粗糙,也呈现典型的韧性断裂。这说明 POE 的加入使得 PP 在冲击断裂时由脆性断裂转变为韧性断裂,这与前面的分析结果是相一致的。也与 N. Kukaleva 等^[10]研究的 POE 对等规 PP 增韧作用的结果相似,即用 POE 增韧 PP,含量较低时,改性 PP 材料就发生了脆-韧转变。



a、b、c—分别为 -10°C 下放大 1000 倍的纯 PP、DF640 改性 PP、DF710 改性 PP;

d、e、f—分别为 -20°C 下放大 5000 倍的纯 PP、DF640 改性 PP、DF710 改性 PP

图 7 两种改性 PP 材料试样在低温下冲击断面的 SEM 照片

比较图 7d、图 7e 和图 7f 可以发现,加入 POE 后,改性 PP 材料形成了以 PP 为连续相,以 POE 为分散相的结构。图中的白色球形颗粒(图 7e、图 7f 中箭头所示)为 POE,圆孔为 POE 颗粒从 PP 基体脱出后留下的空穴,POE 颗粒以分散相分布于 PP 基体内。因此 POE 增韧改性 PP 符合银纹-剪切屈服机理,与李艳霞等^[11]对汽车仪表盘专用料的研究结果一致。

3 结论

(1) POE 能显著提高改性 PP 材料的缺口冲击强度;在低温下,改性 PP 材料的缺口冲击强度也随 POE 用量增加而逐渐提高。在 -10°C 和 -20°C , 15% DF640 改性材料的缺口冲击强度较纯 PP 提高约 43 倍。同样条件下,DF710 改性 PP 材料的缺口冲击强度较纯 PP 提高约 35 倍。

(2) 随着 POE 用量的增加,改性 PP 材料的断裂伸长率逐渐增加,拉伸强度逐渐降低。

(3) 随着 POE 用量的增加,改性 PP 材料的储能模量逐渐降低, T_g 转变峰向低温区移动, $\tan \delta$ 峰变宽、增强;当 POE 质量分数为 15% 时两峰有靠近的趋势。

(4) 纯 PP 的冲击断面比较光滑,POE 质量分数为 15% 时改性 PP 材料的冲击断面比较粗糙,出现了明显的屈服现象。POE 的加入使得 PP 在冲击断裂时由脆性断裂转变为韧性断裂。

(5) 较少用量的 POE 增韧改性 PP 时,改性 PP 材料就发生了脆-韧转变。POE 低温增韧透明 PP 的机理符合银纹-剪切屈服理论。

参考文献

- [1] 顾方明,张祥福,张隐西,等.高韧性和高流动性 PP/EPDM 共混材料的研制[J].塑料工业,1997(6):83-86,91.
- [2] Abreu F O M S, Forte M M C, Liberman S A. SBS and SEBS block copolymers as impact modifiers for polypropylene compounds [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 95(2): 254-263.
- [3] 范吉昌,李莹莹.聚丙烯增韧改性研究[J].现代塑料加工应用,2006,18(4):8-10.
- [4] 崔丽梅,邱桂学,潘同玺,等.聚丙烯汽车保险杠专用料的研制[J].工程塑料应用,2004,32(4):10-13.
- [5] 唐忠兴,苏新.PP/共聚 PP/POE 汽车保险杠专用料的研制[J].工程塑料应用,2003,31(5):12-14.
- [6] 毛立新,高翔,李森,等.茂金属聚烯烃弹性体增韧聚丙烯的研究[J].北京化工大学学报,2003,30(1):24-28.
- [7] 邱桂学,崔丽梅.高韧性高流动性 PP/POE 复合材料的制备及形态分析[J].青岛科技大学学报,2004,25(2):139-143,152.
- [8] 张玲,胡雄伟,盛旭敏,等.新型热塑性弹性体增韧聚丙烯的研究[J].塑料,2001,30(1):53-56.
- [9] 张宇光,李霞.热塑性弹性体增韧聚丙烯的研究[J].哈尔滨理工大学学报,2003,8(2):81-83,86.
- [10] Kukaleva N, Jollands M, Cser F, et al. Influence of phase structure on impact toughening of isotactic polypropylene by metallocene-catalyzed linear low-density polyethylene [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76(7): 1011-1018.
- [11] 李艳霞,孙文强,刘保成,等.聚丙烯汽车仪表盘专用料的研制[J].工程塑料应用,2001,29(4):7-9.

STUDY ON THE LOW-TEMPERATURE TOUGHNESS OF TRANSPARENT POLYPROPYLENE MATERIAL

Zhao Haiyan, Ding Rui

(School of Material Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

ABSTRACT The experiment of the toughening modification of polyolefin elastomer to transparent polypropylene (PP) was carried on. The influences of the dosages of POE on mechanical properties of blended composites at room temperature and low temperature were investigated. By using scanning electric microscope (SEM), the morphologies of the impact fracture section were analyzed. The effect of morphology of the composites on mechanical properties was discussed. The toughening mechanism of polyolefin elastomer to transparent polypropylene at low temperature was discussed. The result showed that POE could improve the impact strength of PP. Impact fracture surfaces were observed by using SEM and there were yielding occurred on the fracture surfaces of the blends. The modified material had good low temperature toughness and could be used under low temperature.

KEYWORDS polypropylene, polyolefin elastomer, toughening modification, low temperature toughness

拉伸吹塑聚丙烯市场前景广阔

长期以来,在包装瓶领域,聚对苯二甲酸乙二酯(PET)始终处于统治地位。但是,拉伸吹塑聚丙烯(PP)包装材料的成功问世,有望在纸箱或者高密度聚乙烯(HDPE)包装升级时成为 PET 有力的竞争者,其最重要的竞争优势是其低廉的成本。

对于吹塑包装制造商来说,两段拉伸吹塑 PP 早已成为一种招牌产品。最近采用 PP 与阻隔性材料共挤出的吹塑 PP 代替了 PET、玻璃和金属的部分应用领域。但是,大体积的两段拉伸吹塑应用则几乎被 PET 垄断,原因是虽然 PP 的成本较低,但其加工周期长,而且需要对现有 PET 装置进行改造才能加工。

但是,近来已经有一些材料供应商称,这一问题可以得到解决。在原料方面,由于 PP 的热容量较高,需要较长时间才能获得足够的热量,因此,与 PET 相比,PP 加工速度慢。最近,比利时的添加剂供应商 milliken 公司已成功地研制出商品名为 ' hy-perform ' 的成核剂。该成核剂可以降低 PP 的热容量,从而提高了加工速度,使得 PP 具有了与 PET 相竞争的可能。

在加工设备方面,法国西得乐公司生产的两段拉伸吹塑机是包装容器瓶生产最常用的机器。使用该吹塑机吹塑的 PP 瓶,每腔生产速度可以达到 1500 个/h,与加工 PET 持平。吹塑 PP 容器瓶的透明度除了在瓶颈部带有白色之外,其它性能均可以与 PET 瓶相媲美。

据预测,经过原料生产商和设备供应商等的共同努力,商业化两段拉伸吹塑 PP 瓶将很快会问世。溶剂供应商意大利 Gsg 公司致力于使用瑞士 Ottohofstetterag 公司专门设计和制备的模具及由意大利 Smiform 公司提供的两段拉伸吹塑设备来生产 PP 容器瓶。这种 PP 容器瓶的质量比其替代的 HDPE 容器瓶轻 30%,而且力学性能相当。

由于 PET 容器瓶具有更好的气体阻隔性能,因此 PP 容器瓶很难在诸如碳酸水或者软饮料包装领域取代它。但是,工业分析家相信一旦清洗剂和家用清洁剂包装由挤出吹塑 HDPE 升级换代,拉伸吹塑 PP 就能够抢占该市场的部份

额。由于 PP 热稳定性远好于 PET,因此,拉伸吹塑 PP 在热灌装包装领域具有发展潜力。

尽管拉伸吹塑 PP 具有优异的性能和广阔的发展潜力,以及低廉的成本优势,学术界和工业界对此也颇为关注,但拉伸吹塑 PP 要占领市场尚需时日,目前的应用仅仅是崭露头角。北欧化工公司取得的技术进展将会极大地推动拉伸吹塑 PP 的市场应用,未来属于拉伸吹塑 PP 的市场将是非常广阔的。

(中研网)

日本模具加工的最新发展方向

据日本大阪加工技术开发中心主管技师若冈俊介博士介绍,日本模具加工的 4 个发展方向为无人手修磨、无放电加工、加工时间缩短及五轴加工。

对于温度变化所产生的真正热变形,大阪以环境实验室内所取得的大量热变位数据为基础,通过 0.1 μm 单位的实时热变位补偿方法予以控制。利用这些新技术,即使在室温变化达 8℃ 的情况下,加工过程中的尺寸变化也只有 8 μm ,实现了高精度加工。

在加工刀路方面,以前弯角及尖角的地方都很难加工。转角部位切削抵抗激增,令刀具容易破损、折损或者发生振刀的情况。使用对刀具柔和的加工方法(等高偏置 R 角圆弧切削)后,转角部位轨迹增加了圆弧,使抵抗增加大幅减少,负载增加率只有 3 倍。无圆角圆弧的负载增加率为 7 倍。

在刀具使用方面,建议尽量使用富刚性的刀具。而在槽加工时,有问题时应先用球刀进行粗加工,然后用平底铣刀加工。

加工非常坚硬(HRC50)、难于切削的材料,并且加工的深度与刀具的直径比例大($L/D = 23$)。使用大阪 MB - 46VA 电脑数控加工中心,能在 14.5 h 完成加工,相对放电加工,时间缩短了许多。

有关高品质五轴分度加工(电极),使用大阪 MU - 400UA 五轴加工中心,同一夹持可作五面加工,因而可大大减少在不同加工情况下所造成的累积误差,精度提高,减省加工时间。

(代)