

增容剂对 PUR-T/PP 共混体系形态与性能的影响^{*}

管兰芳 樊卫华 陈金周 谭晓莉 李新法 王经武

(郑州大学材料工程学院, 郑州 450052)

摘要 利用双螺杆挤出熔融共混方法制备了以癸二胺、十二碳二胺分别与聚丙烯(PP)接枝物的共聚物(分别记为 PN_1 和 PN_2) 及 EPDM-g-MAH 作为增容剂的热塑性聚氨酯(PUR-T)/PP(质量比为 80/20) 共混体系, 考察了不同增容剂对共混体系力学性能的影响, 并用扫描电子显微镜(SEM) 对不同体系的微观形态进行了观察。结果表明, 3 种增容剂的增容效果由大到小的排列顺序为: $PN_2 > PN_1$ EPDM-g-MAH, 这主要是由于接枝在 PP 上的氨基与 PUR-T 的反应活性远远高于 MAH 基团, 因此以 PN_1 和 PN_2 增容的体系表现出更好的协同作用, 从而使得共混体系具有较高的拉伸强度、断裂伸长率和较稳定的形态结构, 且当增容剂含量为 5 份时, 共混体系的性能最好。

关键词 聚丙烯 热塑性聚氨酯 增容剂 力学性能 形态

聚丙烯(PP)的综合性能优良, 并具有优异的加工性能, 但也存在一些不足之处, 例如收缩率大, 耐老化性、亲水性及耐低温性差, 低温冲击强度较低, 易于产生裂纹等^[1,2]。热塑性聚氨酯(PUR-T)是一种线形嵌段共聚物, 它具有微相分离的独特微观结构, 兼有塑料和橡胶的特性, 不仅具有极好的耐磨性、耐油性、可涂饰性, 而且具有很高的拉伸强度和断裂伸长率, 最重要的是, 它作为弹性体可在较宽的温度范围内仍能保持较好的弹性, 具有良好的耐低温性能^[3-6]。将 PP 和 PUR-T 共混, 不仅能实现两者性能上的互补, 还可赋予其单一材料无法比拟的综合性能, 具有重要的研究价值。

但是由于 PP 与 PUR-T 的极性^[7] 相差较大, 使得两者的相容性较差、界面结合力低, 从而导致共混体系的结构与性能达不到预期的效果, 因此需要采取一定的措施来改善两者的相容性。关于这方面的研究已有报道^[8-12], 例如 Lu Qiwei 等^[8] 曾研究过 3 种不同的改性 PP[马来酸酐接枝 PP(P-g-MAH)]、伯胺功能化 PP(P-g-NH₂)、仲胺功能化 PP(P-g-NHR) 和 PUR-T 在不同的组成配比时共混; 樊敏等^[12] 曾以 MAH 接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM-g-MAH) 为增容剂对 PP/PUR-T 共混体系(其中 PP 为连续相)的相容性进行过研究。笔者在这些研究的基础上, 以长碳链的二元胺改性 PP(分别记为 PN_1 和 PN_2) 和 EPDM-g-MAH 分别为增容剂, 研究了不同增容剂对 PUR-T/PP(质量比为 80/20) 共混体系形态和性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: T30S, 粒料, 熔体流动速率(MFR) 为 3.3 g/

10 min(230℃, 2.16 kN), 熔点为 163℃, 中原石油化工有限公司;

PUR-T(聚酯型): 4495A, 相对粘度为 1.97(25℃, 1 g/100 mL 二甲基甲酰胺), 熔点为 184.6℃, 台湾金伦企业股份有限公司;

EPDM-g-MAH: CMG 9802, MAH 接枝率为 0.8%, 门尼粘度为 40, 上海日之升新技术发展有限公司;

PP-g-MAH: CMG 9801, MAH 接枝率为 1%, MFR ≥ 150 g/10 min(190℃, 2.16 kN), 上海日之升新技术发展有限公司;

癸二胺、十二碳二胺: 郑州大学工程塑料研究室。

1.2 主要仪器、设备

高速混合机: SHR-5A 型, 张家港瑞达机械制造有限公司;

双螺杆挤出机: TE-34 型, 化工部化工机械研究所(南京);

全液压式精密注塑机: JPH30 型, 顺德市秦川恒利塑机有限公司;

万能制样机: ZHY-W 型, 承德试验机厂;

电子万能试验机: CMT 5104 型, 深圳新三思试验设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): Hitachi S-1300F 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

(1) PN_1 和 PN_2 的制备 将 PP-g-MAH 和二元胺(分别为癸二胺和十二碳二胺) 在 MAH 和二元胺

^{*} 河南省科技攻关项目(4242700112)

收稿日期: 2006-01-17

的摩尔比为 1 :1.5 时用双螺杆挤出机(温度为 185℃)熔融共混挤出、切粒和干燥而制得。

(2) 共混体系的制备 依照配方将未加和加入不同增容剂的 PUR-T 与 PP(质量比为 80 :20)混合体系分别在高速混合机中混合 10 min 后,用双螺杆挤出机挤出造粒(料筒最高温度为 215℃),将粒料在 100℃干燥 12 h,然后在注塑机上分别注射成型标准试样。

1.4 性能测试和形态观察

参照 GB/T 1040 - 1992 测定拉伸强度、断裂伸长率,拉伸速率为 50 mm/min,标距为 25 mm,试验温度为 25℃。

将试样在液氮中沿垂直于注射流动方向脆断,对断面进行喷金处理,用 SEM 观察试样断面的形态并拍照,加速电压为 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 增容剂种类和含量对共混体系拉伸性能的影响

图 1 和图 2 分别为随着增容剂 PN₁ 和 PN₂ 含量的增加, PUR-T/PP 共混体系的拉伸强度和断裂伸长率的变化情况。由图 1、图 2 可见, PUR-T/PP 共混体系的拉伸强度和断裂伸长率在增容剂 PN₁ 的含量小于 2 份时有所降低,而在含量大于 2 份之后呈先提高后降低的趋势;而对于 PN₂ 增容体系,随着其含量的增加,体系的拉伸强度和断裂伸长率则是先提高后降低。两种体系的拉伸强度和断裂伸长率都是在增容剂的含量为 5 份时达到最优值。与未加入增容剂时相比,含 5 份 PN₁ 体系的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 21% 和 7%,含 5 份 PN₂ 体系的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 37% 和 22%。这说明增容剂的加入有一个最适合的含量。若含量过少,则不能完全地分布在两相界面处,从而使得体系的相容性改善不大甚至无改善;若加入的

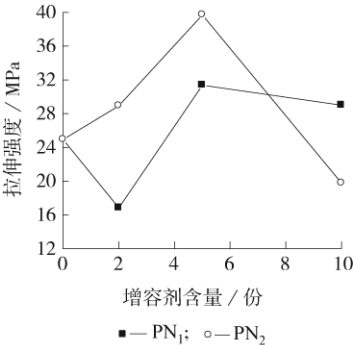


图 1 增容剂种类和含量对 PUR-T/PP 共混体系拉伸强度的影响

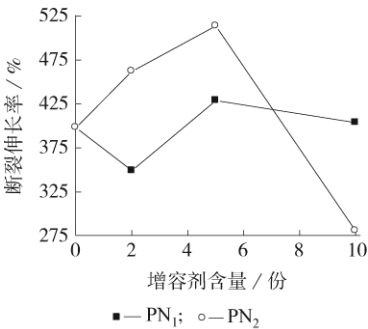


图 2 增容剂种类和含量对 PUR-T/PP 共混体系断裂伸长率的影响

增容剂过多,则容易因增容剂之间的团聚作用,使得其自成一相,导致增容剂不仅不能均匀分布在两相界面处,反而为体系引入了一些多余的应力集中点,从而使得体系的性能大为降低。因此只有加入合适的量才能使增容剂完全且均匀地分布于两相界面处,并分别与两相发生一定的相互作用,起到良好的增容效果,性能也才会达到最佳。

图 3 和图 4 分别为增容剂含量为 5 份时 3 种不同增容剂对 PUR-T/PP 共混体系拉伸强度和断裂伸长率的影响。由图 3、图 4 可知,与未加入增容剂的体系相比, EPDM-g-MAH 的加入使得 PUR-T/PP 共混体系的拉伸强度和断裂伸长率降低,这说明 EPDM-g-MAH 的增容效果较差,加入后很容易作为应力集中点分散在体系中,导致共混组分间的界面粘结强度和传递载荷的能力减弱,从而使得共混体系

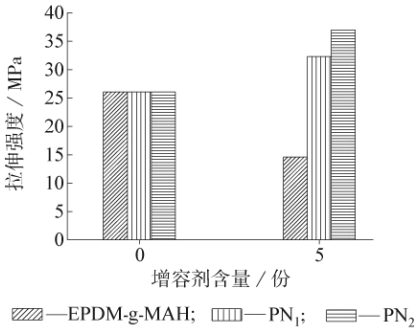


图 3 增容剂种类对 PUR-T/PP 共混体系拉伸强度的影响

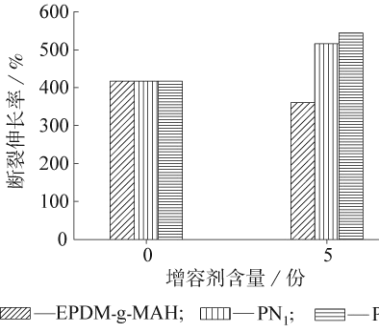


图 4 增容剂种类对 PUR-T/PP 共混体系断裂伸长率的影响

的拉伸强度和断裂伸长率变小。而 PN_1 和 PN_2 的加入却提高了体系的拉伸强度和断裂伸长率, 这主要是由于这两种增容剂中被接枝到 PP 上的氨基与 PUR-T 的极性更加接近, 且反应活性比酸酐基团高得多, 这样由氨基改性的 PP 增容的共混体系具有更好的协同作用, 即一方面 PN_1 和 PN_2 接枝共聚物的主链与组分中的 PP 产生一定的相互作用, 另一方面 PN_1 和 PN_2 的支链又与 PUR-T 产生一定的反应, 从而使得界面粘结强度增加, 共混体系的相容性得到提高。

PN_2 的性能之所以优于 PN_1 , 可能是由于生成 PN_2 的十二碳二胺的链比生成 PN_1 的癸二胺的链长, 使得生成的 PN_2 接枝共聚物支链较长的缘故, 因为接枝共聚物作增容剂时支链越少且越长, 增容效果越好。

2.2 PUR-T/PP/增容剂三元共混体系的微观形态分析

图 5 为含有不同增容剂的 PUR-T/PP 共混体系试样断面的 SEM 照片。从图 5a 可看出, 未加入增容剂时, 处于分散相的 PP 分布不均匀, 分散相尺寸较大, 且相尺寸大小差异较大, 被拔脱后的球粒表面较为光滑, 且断面上的洞穴呈规则的圆形, 说明 PP 与 PUR-T 的相容性较差, 两相间的分子链相互渗透很少, 两相界面的粘结强度较低; 加入 5 份 EPDM-g-MAH 的共混体系试样(见图 5b), 断面仍然较光滑, 且分散相的粒径相对于图 5a 而言不仅没有减小, 反而增大, 分布的不均匀程度也有所增加, 这说明 EPDM-g-MAH 的加入并没有起到良好的增容效果, 这

与拉伸性能的分析一致; 而加入 5 份 PN_1 的共混体系试样(见图 5c) 和加入 5 份 PN_2 的共混体系试样(见图 5d), 不仅两相间的界面十分模糊, 从断裂面上几乎看不到分散相粒子和洞穴, 而且断裂面还留有许多撕扯时被牵伸的痕迹, 尤其是图 5d 中这种痕迹更加明显, 表现为典型的韧性断裂特征, 这主要是由于 PN_1 和 PN_2 这两种接枝共聚物分别与 PP、PUR-T 之间发生了一定的相互作用, 并像桥梁一样将 PP 和 PUR-T 连接起来, 增加了两相分子间的相互渗透, 减小了界面张力, 确保了应力在基体与分散相之间的有效传递, 从而呈现韧性破坏, 使得共混体系的相容性得到明显改善。

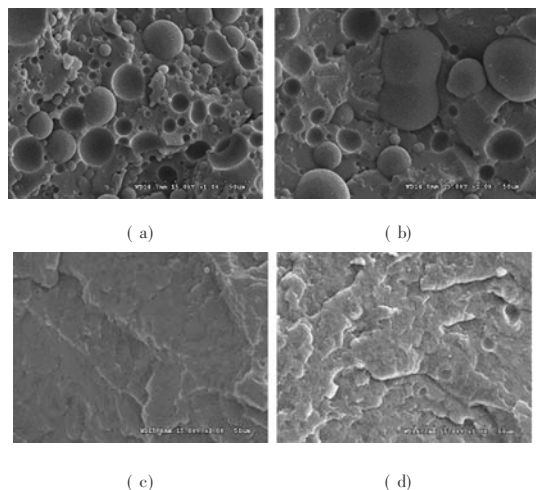
3 结论

(1) 对于 PP 为分散相、PUR-T 为连续相的共混体系, 不同增容剂的加入, 对体系相容性的改善情况不同, 增容效果由大到小的排列顺序为: $\text{PN}_2 > \text{PN}_1$ 、EPDM-g-MAH, 拉伸性能和形态分析也都证实了这一点。

(2) 随着增容剂含量的增加, PUR-T/PP/ PN_1 和 PUR-T/PP/ PN_2 这两种共混体系的拉伸强度和断裂伸长率的变化稍微有所不同, 但都在增容剂含量为 5 份时达到最大值, 并且后者的性能优于前者。

参考文献

- 杨爱新, 崔慎言. 聚丙烯的共混改性及应用. 湖北化工, 2000(1): 31
- 张强, 朱光明, 付东升, 等. 聚丙烯共混增韧改性的研究进展. 现代塑料加工应用, 2003, 15(3): 58
- 祝元龙, 郑昌仁, 殷敬华, 等. 热塑性聚氨酯弹性体的合成与结构表征. 南京化工大学学报, 1996, 18(4): 86
- 程时远, 李建宗, 陈清元. 热塑性聚氨酯弹性体的形态学. 高分子通报, 1994(1): 37
- 董理, 刘光烨. 热塑性聚氨酯弹性体共混改性材料研究进展. 塑料, 1999, 28(1): 23
- Lu Qiwei, Hernandez M E, Macosko C W. Explaining the abnormally high flow activation energy of thermoplastic polyurethanes. Polymer, 2003, 44: 3 309
- Wallheinke K, Tschke P P, Stutz H. Influence of compatibilizer addition on particle size and coalescence in TPU/PP blends. Appl Polym Sci, 1997, 65: 2217
- Lu Qiwei, Macosko C W. Comparing the compatibility of various functionalized polypropylenes with thermoplastic polyurethane (TPU). Polymer, 2004, 45: 1 981
- Potschke P, Pionteck J, Stutz H. Surface tension, interfacial tension, and morphology in blends of thermoplastic polyurethanes and polyolefins: Part I. Surface tension of melts of TPU model substances and polyolefins. Polymer, 2002, 43: 6 965
- Papadopoulos C P, Kalfoglou N K. Polyurethane/olefinic ionomer



a—未加增容剂; b—加入 5 份 EPDM-g-MAH;
c—加入 5 份 PN_1 ; d—加入 5 份 PN_2

图 5 含有不同增容剂的 PUR-T/PP(80/20) 共混体系的 SEM 照片

- blends: I . Compatibility characterization. Polymer, 1998, 39: 7015
- 11 Tang T, Jing X, Huang B. Studies on compatibilization of polypropylene/thermoplastic polyurethane blends and mechanism of compat-

- ibilization. Macromol Sci Phys, 1994, 33: 287
- 12 樊敏, 陈金周, 刘雪莹, 等. PP/EPDM-g-MAH/TPU 共混物的流变行为研究. 塑料工业, 2004, 32 (11) : 43

EFFECT OF COMPATILIZERS ON MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF PUR-T/PP BLENDS

Guan Lanfang, Fan Weihua, Chen Jinzhou, Tan Xiaoli, Li Xinfu, Wang Jingwu

(College of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

ABSTRACT The blends of thermoplastic polyurethane(PUR-T) and polypropylene(PP) were prepared by melt blending PUR-T and PP with two different primary amine functionalized PP(PN_1 , PN_2) and EPDM-g-MAH as compatilizer respectively. The effects of the compatilizer on mechanical properties of the blends were studied, and the morphology of different blends was observed by scanning electric microscope. The result showed that the compatilization effect of three compatilizers was ranked in a decreasing order as follows: $PN_2 > PN_1$ EPDM-g-MAH. When reacting with PUR-T, the reaction activity of amino group grafting on PP was far higher than that of MAH group. Accordingly, the PUR-T/PP blends with PN_1 and PN_2 exhibited much better synergy, higher tensile strength and elongation at break and more stable morphology. Additionally, the optimum properties was achieved when the content of compatilizers was 5% .

KEYWORDS polypropylene, thermoplastic polyurethane, compatilizers, mechanical properties, morphology

能源成本高涨困扰英国塑料工业

英国塑料联合会(BPF)最近称,日益高涨的能源成本正在将英国塑料工业推向险境。BPF 首席执行官 Davis 称, BPF 中 44% 的成员单位不能将上涨的能源成本通过提高销售价格转嫁给用户。“去年 10 月份,成员单位承担了天然气平均上涨 58% 和电力平均上涨 56% 的能源涨价压力,而很多企业被迫接受天然气和电力涨价幅度。如果不能采取有效措施来缓解压力,企业将陷入绝境。”Davis 称:“与此同时,我们在欧洲的竞争对手得益于未开放的能源市场,其能源成本压力较小,这将使我们丧失竞争优势。”英国塑料工业一直被视为英国产业整体形势的一个可靠晴雨表。这是一个年营业额达 350 亿美元的行业,其产品有助于下游产业变得更有效率。然而最近的能源涨价正将该行业推向悬崖。”Davis 称。该调查进一步揭示,由于难以支付价格上涨的能源账单,英国塑料工业 54% 的公司现已缩减了投资计划,平均缩减 31%。Davis 指出,英国对塑料工业的投资已降至历史低点,并且很多公司正在尽可能大幅削减成本,而它们这样做的目的仅仅是为了生存下来。

(王生)

GLS 新 TPE 透明、柔软、成本低

GLS 公司最近向市场推出低成本且透明的柔软热塑性弹性体(TPE)新品种——Versaflex OM9-802CL。这种触感柔软的材料具有良好的透明性,且与聚碳酸酯(PC)、(丙烯酸/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)、PC/ABS、聚乙烯(PE)可以很好地附着在一起,价格相对便宜。该材料主要用于消费市场,包括个人护理和婴儿制品及玩具。Versaflex OM9-802CL 较为柔软,易于加工,且无需干燥处理,因为本身透明所以可以方便地通过添加染料获得丰富的色彩,目前仅用于高档产品中。

(兴赫)

Lati 展示最新碳纳米管复合材料

意大利复合材料厂商 Lati 在 2005 年 10 月份 Fakuma

2005 德国塑料博览会上展出 8 种抗静电和可导电复合材料 Latiohm 系列产品之后,不久前在意大利米兰 2006 年塑料展览会上又展出了其碳纳米管复合材料新品 Latiohm CNT。Latiohm CNT 使用碳纳米管来获得抗静电和导电性能,而先前的 Latiohm 系列产品只能采用特殊的添加剂、炭黑、碳纤维等来获得这一性能。Lati 此次推出的复合材料新品采用 Nanocyl 公司提供的碳纳米管。Nanocyl 是商业化批量生产碳纳米管的首家欧洲公司。

(童全生)

热固性增强塑料需求呈增势

据 Frost & Sullivan 集团发布的报告显示,2011 年全球热固性增强塑料需求将达到 14.1 亿欧元,而 2004 年全球总需求仅 11.5 亿欧元。报告指出,受汽车、航空和风能市场的驱动,全球热固性塑料在高性能产品方面的应用将增长。该公司一位高级分析师认为,在将来很长一段时间里,高性能热固性塑料的应用领域都将得到扩展。如瑞典 Perstorp 化合物公司的 Polygiene 技术,可应用在注塑成型或压塑成型模塑料中,该技术可以防止 SARS 等有害病菌及病毒传播,给予公共设施可靠的安全保证,因此在全球范围内广受欢迎。但该分析师同时指出,热固性塑料生产商也不应忽视目前已经存在的应用领域,只有不断改进产品性能,才能扩大热固性塑料市场。目前,高性能不饱和聚酯占据了热固性塑料市场份额的 74%,仍占主导地位。环氧树脂因在航空和汽车业的应用前景广阔,显示出强劲的增长潜力。

(孟晶)

道康宁新偶联剂可提升树脂均匀度

道康宁公司最近推出一种可显著提高热塑性树脂和(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)中矿物填料分散能力的有机硅偶联剂 Z-6172,从而可使树脂或橡胶的均匀度更好。据报道,这种有机硅偶联剂可提高玻璃填充聚酯和其它树脂的初始和潮湿强度,并且可以优化矿物填充塑料和弹性体的电气和物理性能。

(贺兴)