

PP/PEAK 热塑性弹性体的结构与性能

徐红岩

(南京金陵奥普特高分子材料有限公司, 南京 210028)

摘要 以固相接枝聚合的聚丙烯/聚丙烯酸乙酯(PP/PEAK)共混物为主要原料,加入各种助剂,用双螺杆挤出机制备 PP/PEAK 热塑性弹性体。研究了 PP/PEAK 共混物的制备工艺、马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)和双螺杆转速对 PP/PEAK 弹性体结构和性能的影响。结果表明,固相接枝聚合的 PP/PEAK 共混物中 PEAK 与 PP 的粘结优于简单共混 PP/PEAK 共混物;PP-g-MAH 能改善 PP 与 PEAK 的相容性,随着其含量增加,PP/PEAK 弹性体的拉伸强度和撕裂强度提高;提高螺杆转速可使 PEAK 在 PP 中的分散越来越均匀,但对 PP/PEAK 弹性体的耐油性几乎没有影响;PP/PEAK 弹性体在 IRM903 油中于 100℃浸泡 22 h 的体积变化只有约 10%。

关键词 热塑性弹性体 聚丙烯 聚丙烯酸乙酯 马来酸酐接枝聚丙烯 耐油性

热塑性弹性体是一种在高温下能流动、常温下显示橡胶弹性的高分子材料^[1]。由于它兼具橡胶的弹性和热塑性塑料的可加工性,自问世以来很快在汽车、电气、电子、建筑及日常生活用品等领域得到广泛的应用^[2]。

橡塑共混型热塑性弹性体是热塑性弹性体的一个大类,目前成熟的产品主要有聚丙烯/(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(PP/EPDM)系列、PVC/NBR(丁腈橡胶)系列和 PP/NBR 系列,Coran、Petai 及耿海萍等^[3]对它们的结构已经作了详细的研究。目前国内处于研究开发中的这类弹性体还有 PP/BR(丁二烯)、HDPE/BR、PP/NR(天然橡胶)、PVC/SBR(丁苯橡胶)、PP/SBR^[4]、PP/PBA(聚丙烯酸丁酯)^[5],以及特种共混型如 PA/PE-C、PA/CSM^[6]等,尚未发现有对 PP/PEAK 热塑性弹性体的研究报道。

笔者采用自制的固相接枝聚合的聚丙烯/丙烯酸乙酯(PP/PEAK)共混物为主要原料,加入各种助剂,用双螺杆挤出机制备出 PP/PEAK 热塑性弹性体。研究了 PP/PEAK 共混物的制备工艺、马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)增容剂和双螺杆转速对弹性体形态结构和力学性能的影响,并探讨了作用机理。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP/PEAK 共混物:PP 含量 48%,PEAK 含量 52%,熔体流动速率(MFR)2.1 g/10 min,自制;

PP-g-MAH: Sunny-Bond CGM 9801,上海日之升新技术发展有限公司;

抗氧剂: Irganox 1010,瑞士汽巴公司。

1.2 设备与仪器

同向双螺杆挤出机: SHJ-36 型, $L/D=44$, 南京诚盟化工机械有限公司;

万能材料试验机: 1185 型, 英国 INSTRON 公司;

注塑机: SZ-45/30NB 型, 宁波塑料机械厂;

扫描电镜(SEM): JSM-5900 型, 日本 JEOL 公司;

透射电镜(TEM): H600 型, 日本日立公司。

1.3 试样的制备

将干燥的 PP/PEAK 共混物按一定比例与各种助剂在捏合机中混合均匀后,在双螺杆挤出机上挤出造粒。然后在注塑机上注塑成型标准试样用于性能测试。

1.4 性能测试及微观形态观察

性能测试: 拉伸性能按 ISO37 测试;撕裂性能按 ISO34 测试;耐油性按 ISO1817 测试。

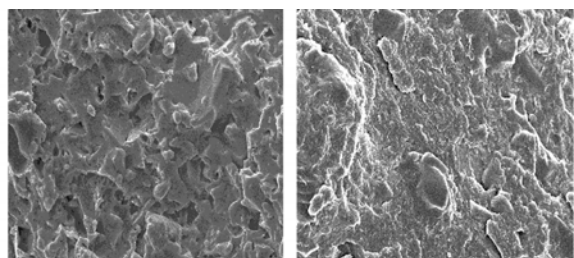
微观形态结构: 将挤出样条在低温下脆断,断面经过表面喷金后用 SEM 观察;将挤出样条用不饱和树脂包覆,然后切片用 TEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 制备工艺对 PP/PEAK 共混物结构形态的影响

制备塑料和橡胶共混物最常规的方法是直接用选定的塑料如 PP 与橡胶如 EPDM 进行共混,其前提条件是所选定的塑料和橡胶在一定条件下具有较好的相容性。PP 与 PEAK 是极性相差很大的两种聚合物,它们的相容性较差。图 1 a 是将 PP 和 PEAK 直接共混后的 SEM 照片;图 1 b 是将丙烯酸

乙酯(EAK)单体溶胀到PP中通过固相接枝聚合制备的PP/PEAK共混物的SEM照片。



(a) (b)

a—直接共混的PP/PEAK共混物; b—接枝聚合的PP/PEAK共混物

图1 不同工艺制备的共混物的SEM照片

从图1a可以看出,直接共混的PP/PEAK共混物是明显的两相结构,PEAK在断裂面上被拔出后形成空洞和突出物,而且空洞和突出物的表面光滑,这样的结构表明PP和PEAK两相间有明显的空隙,结合力很差,从断裂断面来看是典型的脆性断裂,这从其试样的扯断伸长率只有90%可以得到进一步的证明。

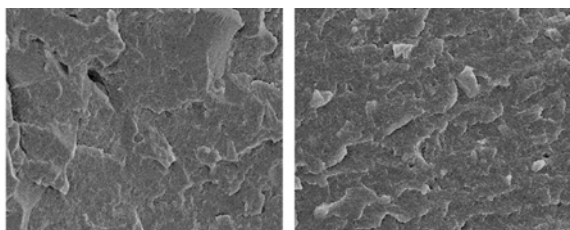
图1b的断面与图1a明显不同,看起来很粗糙,具有韧性断裂的特征,PEAK以不规则的形态分散在PP中,同时还可看到PEAK与PP之间的界面比较模糊,说明PP与PEAK之间的粘结有所加强,原因可能是EAK单体在固相聚合的过程中部分接枝到PP主链上,形成了PP-g-EAK或PP-g-PEAK结构,这种结构相当于PP和PEAK的增容剂,从而增强了PP与PEAK的相容性。

2.2 PP-g-MAH对PP/PEAK弹性体的影响

2.2.1 PP-g-MAH对PP/PEAK弹性体形态结构的影响

从图1b未添加任何增容剂的固相接枝聚合的PP/PEAK的SEM照片可看出,虽然PEAK在PP中的分散状况明显优于图1a简单混合的PP/PEAK共混物中PEAK在PP中的分散,但是在图1b中仍能看到断裂面上有几个较光滑的部分,说明这些部分的PEAK与PP之间的粘结还很差,还需要外加增容剂来进一步改善它们的相容性。

图2是添加了增容剂PP-g-MAH的PP/PEAK弹性体的低温脆断断面的SEM照片。由图2可见,随着PP-g-MAH的引入,当其用量从3份增加到9份时,PP/PEAK弹性体的相态发生了变化,相界面变得模糊,弹性体变得越来越均一。从图2已经看不到图1b中出现的较光滑的部分,说明PP-g-MAH能改善PP与PEAK的相容性。



(a) (b)

a—PP-g-MAH 3 份; b—PP-g-MAH 9 份

图2 添加增容剂的PP/PEAK弹性体的SEM照片

2.2.2 PP-g-MAH对PP/PEAK弹性体力学性能的影响

将PP-g-MAH与PP/PEAK共混造粒,检测共混物的拉伸强度和撕裂强度,发现当PP-g-MAH用量增加到3份时,拉伸强度从8.6 MPa提高到9.7 MPa,增幅约13%;撕裂强度从44.6 kN/m提高到48.0 kN/m,增幅约8%。当PP-g-MAH从9份增加到12份时,拉伸强度从10.9 MPa提高到11.1 MPa,增幅约2%;撕裂强度从56.4 kN/m提高到57.2 kN/m,增幅约1%。即加入少量的PP-g-MAH就能明显提高PP/PEAK弹性体的拉伸强度和撕裂强度,而当PP-g-MAH达到9份时,再增加用量对提高PP/PEAK弹性体的拉伸强度和撕裂强度作用不大。

图3是增容剂PP-g-MAH对PP/PEAK弹性体拉伸强度和撕裂强度的影响。从图3可以看到,随着PP-g-MAH含量的增加,PP/PEAK弹性体的拉伸强度和撕裂强度也随着提高。这与图2的结果是相互印证的,即PP-g-MAH改善了PP和PEAK的相容性,提高了PP和PEAK之间的结合力,因而能提高PP/PEAK弹性体的拉伸强度和撕裂强度。

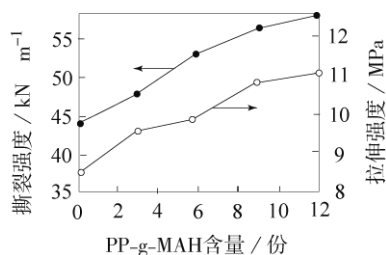


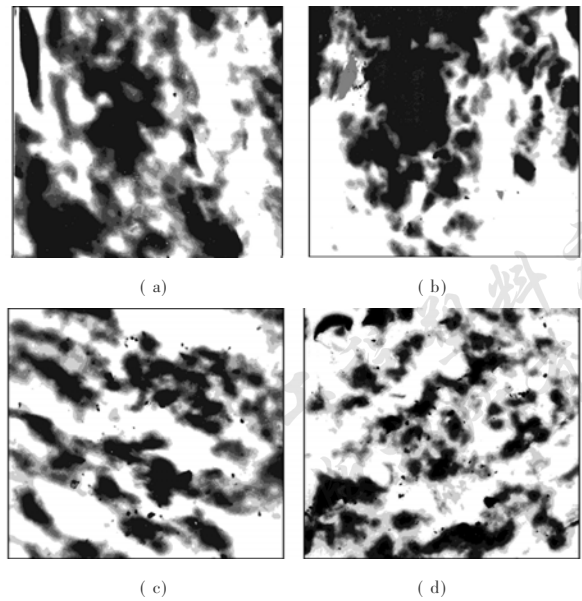
图3 PP-g-MAH含量对PP/PEAK弹性体拉伸强度和撕裂强度的影响

2.3 双螺杆转速对PP/PEAK弹性体的影响

2.3.1 双螺杆转速对PP/PEAK弹性体形态结构的影响

将固相接枝聚合的PP/PEAK共混物与助剂一起经预混后在双螺杆挤出机上挤出造粒,螺杆转速

对弹性体形态结构的影响见图 4。图 4 中深色部分为 PEAK 相,浅色部分为 PP 相。图 4 a 表明在螺杆转速为 180 r/min 时,PP/PEAK 弹性体中的大部分 PEAK 以团聚形式存在;当螺杆转速提高到 300 r/min 和 420 r/min 时,PEAK 逐渐分散开来(见图 4 b、图 4 c);当螺杆转速达到 540 r/min 时,PEAK 已经以不规则的形状几乎均匀地分散在 PP 相中(图 4 d)。经测定,图 4 b、图 4 c 和图 4 d 中的 PEAK 粒子的平均粒径分别约为 20 μm 、10 μm 和 5 μm ,即随着螺杆转速的提高也就是螺杆剪切力的增强,PEAK 在 PP 相中的分散越来越好。



a—180 r/min; b—300 r/min; c—420 r/min; d—540 r/min

图 4 PP/PEAK 弹性体的 TEM 图

2.3.2 双螺杆转速对 PP/PEAK 弹性体性能的影响

在工艺配方相同的条件下改变双螺杆的转速进行试验,发现随着螺杆转速的提高,物料的颜色逐渐由白色变成浅黄到黄色,说明在高转速下 PP/PEAK 物料可能发生了部分降解。

从图 4 中已看出,随着螺杆转速的提高,PEAK 在 PP 中分散得越来越好。从理论上推论,PP/PEAK 弹性体的力学性能应该越来越好。但实际检测结果是:PP/PEAK 弹性体的拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度在螺杆转速为 240 ~300 r/min 时达到最大值,然后逐渐变小,其中扯断伸长率和撕裂强度的变化尤其大,见表 1。出现这种现象的原因可能是两种相反因素作用的结果,即随着双螺杆转速的提高,PEAK 在 PP 中的分散越来越好,由此 PP/PEAK 弹性体的力学性能越来越好,但当双螺杆转

速达到一定值时,由于产生的剪切力越来越大,在高剪切区的物料可能因局部温度偏高而引起降解(物料颜色变黄),从而使弹性体的性能变差。

表 1 双螺杆转速对 PP/PEAK 弹性体性能的影响

螺杆转速 / r/min	拉伸强度 / MPa	扯断伸长 率 /%	撕裂强度 / kN · m ⁻¹	体积变化 率 ¹⁾ /%
180	9.6	310	60	10.2
240	10.1	390	60	10.0
300	10.2	380	62	10.1
360	9.4	360	59	10.3
420	9.3	310	54	10.1
540	9.3	260	51	10.2
600	9.0	210	45	10.1

注:1) 测试条件为在 IRM903 油中于 100℃浸 22 h。

从表 1 可以看出,当螺杆转速从 180 r/min 逐渐提高到 360 r/min,最后到 600 r/min 时,PP/PEAK 弹性体的体积变化率分别为 10.2%、10.3% 和 10.1%,即 PP/PEAK 弹性体的耐油性几乎不随螺杆转速的提高而变化,是一种优异的耐油材料。

3 结论

(1) 固相接枝聚合的 PP/PEAK 共混物中 PP 与 PEAK 的结合明显优于 PP 和 PEAK 直接共混得到的共混物。

(2) PP-g-MAH 能改善 PP 和 PEAK 的相容性,当 PP-g-MAH 用量为 3 份时,能明显提高 PP/PEAK 弹性体的拉伸强度和撕裂强度;当 PP-g-MAH 用量达到 9 份后,对 PP/PEAK 弹性体的拉伸强度和撕裂强度的提高幅度趋缓。

(3) 双螺杆的高速剪切有利于 PEAK 在 PP 中的分散,当转速达到 540 r/min 时,PEAK 的粒子只有约 5 μm ; 太高的转速会引起共混物降解,降低 PP/PEAK 弹性体的力学性能;但螺杆转速对 PP/PEAK 弹性体的耐油性几乎没有影响,PP/PEAK 弹性体在 IRM903 油中于 100℃浸 22 h 的体积变化率只有约 10%,是一种优异的耐油材料。

参考文献

1 陈卫丰,严海标,柯清泉,等. NBR/HPVC 热塑性弹性体的性能研究(1). 塑料科技,2002(2):15
2 徐帆焕. 热塑性弹性体进展. 塑胶工业,2002,4(2):41
3 耿海洋,朱玉俊,伍社毛,等. 动态硫化 EPDM/PP 热塑性弹性体的结构与性能. 合成橡胶工业,1995,18(4):238
4 田立斌,张金悦. 动态硫化共混型热塑性弹性体的研究进展. 塑料科技,2002(1):52
5 徐红岩. 聚丙烯/聚丙烯酸丁酯热塑性弹性体的研制. 中国塑料,2002(6):36
6 朱玉俊. 特种共混型热塑性弹性体. 合成橡胶工业,1989,12(2):99

STRUCTURE AND PROPERTY OF PP/PEAK THERMOPLASTIC ELASTOMER

Xu Hongyan

(Nanjing Jinling Opta Polymer Co. Ltd., Nanjing 210028, China)

ABSTRACT The thermoplastic elastomer was prepared by twin-screw extruder using PP/PEAK obtained by solid state graft polymerization method as main raw material. The influence of compatibilizing agent PP-g-MAH and rotating speed of the screw on the structure and property of PP/PEAK elastomer were studied by SEM, TEM and normal mechanical testing method. Experimental results show that the higher the rotating speed of the screw, the smaller the particle size of PEAK dispersed in PP phase, too high rotating speed results in worse mechanical properties, the volume swell of the resulted PP/PEAK elastomer in IRM903 oil (100 °C, 22 h) is about 10%, but the rotating speed almost has no influence on oil resistance of the PP/PEAK elastomer. The experiment also show that PP-g-MAH may improve the compatibility of PEAK in PP and enhance the properties of the PP/PEAK elastomer.

KEYWORDS thermoplastic elastomer, polypropylene, polyethylene acrylate, PP-g-MAH, oil resistance

今年塑料制品供求趋旺

据市场调查预测,今年我国塑料制品市场将走强,在包装、工程、建材等领域都将有较大幅度增长,需求量超过2 500 万 t。具体品种走势分析如下:

包装塑料制品 主要用于粮食、化肥、水泥、饮料、油脂、农药、医药及化妆品等方面所需用的集装袋、编织袋、复合袋、网眼袋、方底口袋、包装膜等包装材料,今年需求量将超过 850 万 t,是塑料制品中需求量最大的品种,占塑料制品总产量的 40% 左右。

工程塑料制品 主要用于汽车、邮电通信、纺织、视听设备、机械行业配套件、医疗器械设备及信息产业和国防工业

配套等方面,今年需求量将达 400 万 t 左右。

建材塑料制品 主要用于门窗、各类装饰装修材料、城镇排水排污塑料管件、喷头和抗洪排涝、抗旱抽水用塑料管材等,今年需求量将达 300 万 t 以上,其中塑料门窗和塑料管材在塑料制品市场上的占有率分别为 13% 和 10% 左右。

农用塑料制品 主要用于地膜、棚膜、农田水利建设用塑料管道及微灌、渗灌、滴灌等节水用塑料制品及渔业、牧业、林业、特种养殖等塑料制品,今年需求量约为 500 万 t。

日用塑料制品 主要用于制造各种日常生活所用的纯净水瓶、盆、桶、筐、周转箱,以及鞋类、箱包、沙发、汽车座椅等,今年需求量约为 80 万 t 左右。

高薪诚聘

聚赛龙工程塑料有限公司是广州市高新技术企业和民营高科技企业,公司成立于 1997 年,注册商标为:“聚赛龙”。主要从事工程塑料及制品的研发和生产销售,年设计生产能力 1 万 t。公司拥有先进的研发设施和强大的科研队伍,科研人员的比例达 40%,先后自主开发并工业化数百种高性能牌号和产品,有十几项科研成果通过鉴定,部分产品申报国家发明专利。聚赛龙工程塑料有限公司率先在本行业通过 ISO 9001 国际质量体系认证,部分产品通过美国认证。相继开发了改性 PP、改性 PBT、阻燃透明 PC、纳米 PET、PC/ABS 合金等系列高技术产品。

由于公司业务快速发展,现需诚聘英才:

职位:高级工程师

职责:工程塑料的开发研制

要求:高分子专业硕士或博士学位,应届毕业生或有 10 年以上的改性工程塑料的工作经验和研究经验,有大型改性工程塑料企业工作经验者优先录用。

职位:配色工程师

职责:工程塑料的配色

要求:高分子专业本科以上学历,有多年改性工程塑料的配色经验,有大型改性工程塑料企业工作经验者优先录用。

待遇:面议

有意者请把个人简历发到我公司的邮箱:dragon@pub.scdnet.gd.cn

或寄至:广东顺德市容桂镇容桂大道南 16A 邮编:528305

电话:0765-8887799 传真:0765-8871997 联系人:郝先生

合则约见