

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.12.024

氯化聚乙烯离聚物对 PP-R 性能的影响^{*}

李爱平,徐海青,曹莲,谢凯

(淮阴工学院化学工程学院,江苏淮安 223003)

摘要:采用氯化聚乙烯接枝马来酸钠离聚物与无规共聚聚丙烯(PP-R)共混制备 PP-R/离聚物共混材料,对其进行扫描电子显微镜、热重、差示扫描量热、维卡耐热、拉伸强度和弯曲强度等测试分析。结果表明,在离聚物质量分数为 3% 时,PP-R/离聚物共混材料具有较好的拉伸性能和较大的断裂伸长率,离聚物质量分数为 5% 时,共混材料弯曲强度达到最大,同时添加离聚物使共混材料的耐热性能有所提高,说明 PP-R/离聚物共混材料中离聚物离子交联和离子-偶极作用起到了增容增强的作用。

关键词:氯化聚乙烯;离聚物;无规共聚聚丙烯;共混

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)12-0104-05

Effect of Chlorinated Polyethylene Ionomers on Properties of PP-R

Li Aiping, Xu Haiqing, Cao Lian, Xie Kai

(Faculty of Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an 223003, China)

Abstract : Chlorinated polyethylene (PE-C) ionomers was prepared with PE-C-graft-maleic anhydride and NaOH. The random copolymerization polypropylene(PP-R) / ionomers blends was made by mixing the ionomers and PP-R was measured by scanning electron microscopy (SEM), thermal gravity (TG), differential scanning calorimetry (DSC), vicat softening point, tensile and bending strength testing. The results show that the tensile properties and elongation at break of the blends is improved significantly than pure PP-R with 3% ionomers, and the bending strength of the blends is the largest with 5% ionomers, and at the same time, the heat resistance of the blends is enhanced. It is indicated that the phase compatibility and strength of the PP-R / ionomers blends are enhanced due to the existence of the ionic groups in the systems and the ion-dipole interactions between the ionomers and PP-R.

Keywords : chlorinated polyethylene ; ionomer ; random copolymerization polypropylene ; blend

离聚物是目前研究较为热门的一类高分子材料,它是指碳链中连接有少量 [$<10\%$ (摩尔分数)] 离子基团的聚合物,由于离子带有电荷,通过静电作用、配位作用使离子之间发生强烈的相互作用,形成离子聚集区域,这种离子区域起到交联点的作用,金属离子的引入改变了原聚合物的各种性能,使离聚物具有良好的特殊性能而广泛应用于许多领域^[1-4]。

近年来,人们在离聚物制备和应用方面做了很多工作,如用离聚物与高分子材料共混,以期改进其某些性能的研究也有一些报道^[5-7]。无规共聚聚丙烯(PP-R)存在耐应力和耐温性差等缺点,限制了其某些工程应用,人们利用无机材料、共混材料形成二元或三元复合体系来改善 PP-R 的强度和韧性,达到增强、增韧的目的^[8-10]。笔者以马来酸接枝氯化聚乙烯钠离聚物为共混原料,与 PP-R 共混制备 PP-R/离聚物共混材料,对共混材料的性能测试分析,来分析离聚物对 PP-R 共混材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

马来酸酐(MAH)、过氧化苯甲酰(BPO)、己内酰胺、甲苯:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;
丙酮:分析纯,南京奥佳化工有限公司;
氢氧化钠:分析纯,江苏彤晟化学试剂;
PP-R:牌号 1403036533,中石油燕山分公司;
氯化聚乙烯(PE-C):PE-C 135,氯化度 35%,江苏天腾化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

微量混合流变仪:HAAKE MilLab II 型,赛默飞世尔科技公司(美国);

^{*} 国家自然科学基金项目(11404127),江苏省盐化工新材料工程实验室开放基金项目(SF201306),江苏省高校自然科学基金项目(13KJB530002)

联系人:李爱平,硕士,讲师,主要从事高分子复合材料研究

收稿日期:2015-10-08

微型注塑机: HAAKE MiniJet II 型, 赛默飞世尔科技公司(美国);

扫描电子显微镜(SEM): S-3000N 型, 日本日立公司;

电子万能试验机: CMT-4204 型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

维卡软化试验机: ZK1302-A 型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

同步热分析仪: TGA/SDTA851e 型, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.3 试样制备

(1) PE-C 接枝马来酸钠离聚物的制备。

取 15 g PE-C, 4.5 g MAH, 0.1 g 己内酰胺溶于 75 mL 的甲苯中, 在氮气保护下加热至 60℃ 使完全溶解, 在回流和搅拌下滴加含 0.2 g BPO 的甲苯溶液 15 mL, 升温至 100℃, 反应 3 h 后, 将反应液倒入 60 mL 丙酮中, 静置沉淀 24 h, 倾去上层溶剂, 再加入 25 mL 甲苯, 加热使沉淀溶解, 再将其倒入丙酮中沉淀, 如此重复进行多次纯化, 将沉淀物干燥至恒重。将产物溶于甲苯, 加入与 MAH 等质量分数的 NaOH 固体, 在 50~60℃ 的条件下搅拌反应数小时, 再用丙酮沉淀、洗涤, 即可制得 PE-C 接枝马来酸钠离聚物(简称离聚物)。将样品溶于适量甲苯, 加入 KOH-乙醇溶液回流, 用盐酸-异丙醇溶液反滴定, 指示剂为酚酞^[1], 计算得 PE-C 中 MAH 的质量分数为 5.3%。

(2) PP-R/离聚物共混材料的制备。

将原料在 50℃ 下真空干燥 8 h, 按一定配比将离聚物和 PP-R 充分混合, 使用微量混合流变仪进行混合, 在 190℃ 条件下, 螺杆转速为 35 r/min, 混合时间 15 min, 挤出后制粒, 再在微型注塑机中注射成型标准拉伸和弯曲试样, 注塑温度为 195℃, 模具温度为 100℃, 注塑压力为 75 MPa, 注射时间为 8 s, 保持压力为 58 MPa, 保压时间为 15 s。

1.4 共混材料性能测试和结构表征

采用 SEM 观察共混材料断面形貌并拍照;

拉伸和弯曲性能按照 GB 1040.1-2006 和 GB/T 9341-2008 测试, 拉伸速率为 2 mm/min, 弯曲试验速度为 2 mm/min;

维卡软化点温度按照 GB/T 1633-2000 测试;

热重(TG)以及差示扫描量热(DSC)曲线: 使用同步热分析仪, 在氮气气氛下, 从室温升至 800℃, 升温速率 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 PP-R/离聚物共混材料的力学性能

图 1 示出离聚物添加量对 PP-R/离聚物共混材料拉伸性能的影响。

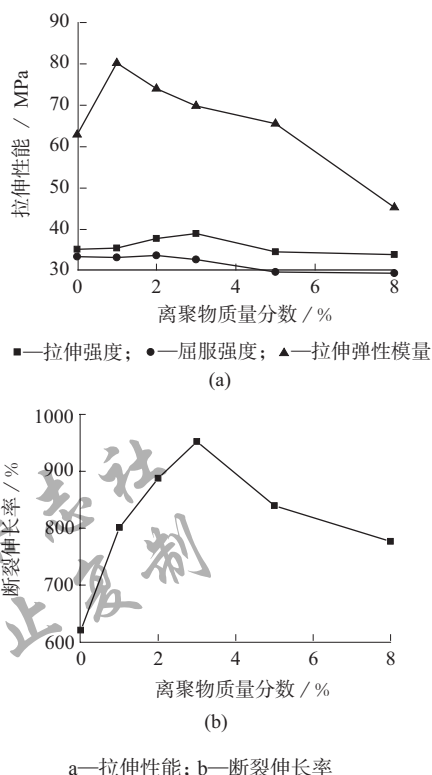


图 1 离聚物添加量对 PP-R/离聚物共混材料拉伸性能的影响

由图 1a 可知, PP-R 的拉伸强度、屈服强度和拉伸弹性模量分别为 35.2、33.41 和 62.93 MPa。随着离聚物添加量增加, 共混材料的拉伸强度、屈服强度和拉伸弹性模量先呈增加趋势, 后逐渐减小, 其共混材料的拉伸强度在离聚物质量分数为 3% 时达到最大, 为 39.0 MPa, 屈服强度增加幅度较小, 在离聚物质量分数为 2% 时达到最大, 为 33.7 MPa, 拉伸弹性模量在离聚物质量分数为 1% 时达到最大, 为 80.23 MPa。

由图 1b 可知, 添加离聚物后, 共混材料的断裂伸长率较 PP-R 均有增加, 随着离聚物添加量增加, 共混材料的断裂伸长率呈先上升后下降的趋势, 质量分数为 1%~3% 时, 断裂伸长率上升幅度较大, 在质量分数为 3% 时共混材料的断裂伸长率为 952%, 达到最大。

因离聚物分子链中连接少量的离子基团, 共混时在相互交缠的聚合物分子链间的多重离子对或离子簇聚集体相互作用而形成物理交联, 离聚物分子和 PP-R 分子之间也存在离子-偶极作用增强共混

分子引力,离子对在相界面间起到“纽带”作用,具有良好的增容效果。由于共混材料中离子交联和离子-偶极作用的存在,使得分子链间的作用力增加而界面粘结强度增大,阻碍了分子链间的滑动,宏观上表现为共混材料拉伸强度和断裂伸长率增加,更具韧性,当添加量过少时,离聚物分散不均,离子作用效果不明显,但离聚物添加量过多时,产生较大离子子或离子簇聚集,离聚物黏度增大,离聚物微粒相互堆积,其在共混体系中分散效果差,使得共混物界面张力加大且链间结合力降低,导致增韧效果不佳^[1],共混材料拉伸强度和断裂伸长率下降。由此可见,适量的离聚物与 PP-R 共混可以对 PP-R 起到一定的增韧增强作用。

图 2 为离聚物添加量对共混材料弯曲性能的影响。由图 2 可见,随着离聚物添加量增加,弯曲弹性模量和弯曲强度都呈现先增加后下降的趋势。在离聚物质量分数为 1% 时,弯曲弹性模量达到最大,为 814.81 MPa,当离聚物质量分数为 5% 时,弯曲强度达到最大,为 24.65 MPa。添加适量的离聚物可提高 PP-R 的弯曲性能,但添加量过大则会降低弯曲弹性模量和弯曲强度,这可能是因为适量离聚物使共混物两相的相容性增加,但添加量过大会使离聚物自身聚集,其在 PP-R 分散效果差,离聚物和 PP-R 的相容性反而减弱,致使弯曲性能下降。

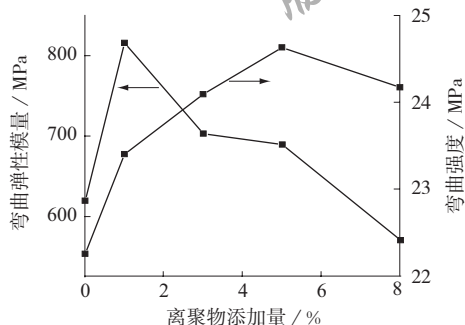


图2 离聚物添加量对共混材料弯曲性能的影响

2.2 PP-R/离聚物共混材料热性能

图 3 为离聚物添加量对 PP-R/离聚物共混材料维卡软化点温度的影响。纯 PP-R 的维卡软化点温度为 69℃,随着离聚物添加量的增加,共混材料维卡软化点温度先增加后下降,在离聚物质量分数为 2% 时,维卡软化点温度达到最大,为 73.6℃,离聚物质量分数为 8% 时低于纯 PP-R 维卡软化点温度,其变化趋势与力学性能变化相一致,适量离聚物的添加,其离子对在共混材料中充当物理交联点,在一定程度上抑制分子链的运动,从而提高材料的热

稳定性,但离聚物添加量过大,分散效果差,相容性降低,维卡软化点温度也降低。

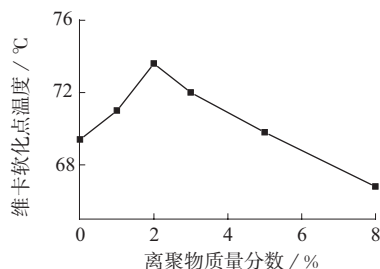
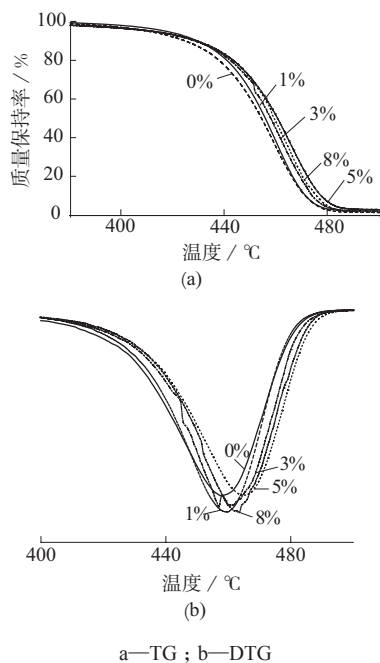


图3 离聚物添加量对 PP-R/离聚物共混材料维卡软化点温度影响

图 4 是添加离聚物共混材料的 TG 和 DTG 图。由图 4 可知,纯 PP-R 和 PP-R/离聚物共混材料的分解过程相似, TG 曲线只有一个下降阶段,即在 400~485℃ 之间。通过 DTG 曲线可得到最快分解速率处温度 ($T_{\max}$),其数据见表 1。纯 PP-R 的 $T_{\max}$ 为 458.0℃, PP-R/离聚物共混材料 $T_{\max}$ 都有提高,添加质量分数 5% 离聚物的 PP-R/离聚物共混材料 $T_{\max}$ 最高,达到 465.0℃,离聚物的离子对效应和共混分子间离子-偶极作用使共混材料分子间作用力增强,使共混材料的热稳定性提高。480℃ 后,试样已完全降解,剩余物质为钠氧化物。



a—TG ; b—DTG

图4 不同离聚物添加量的 PP-R/离聚物共混材料的热分析

表1 PP-R 共混材料的 $T_{\max}$

离聚物质量分数 / %	0	1	3	5	8
$T_{\max}$ / °C	458.0	459.3	463.5	465.0	461.3

图 5 示出 PP-R/离聚物共混材料 DSC 曲线。由图 5 可见,添加不同量离聚物的 PP-R/离聚物共混材料在 10℃/min 加热速率下熔融温度 (T_m) 见

表 2。由表 2 可知,随着离聚物添加量的增加 T_m 呈升高趋势,离聚物离子对物理交联以及离聚物与 PP-R 分子之间产生的离子-偶极作用对聚合物大分子链段运动起到限制作用,导致其熔融温度向高处移动。

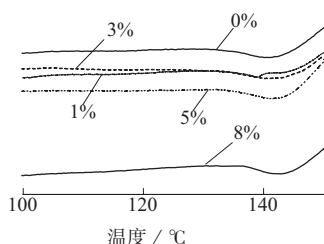


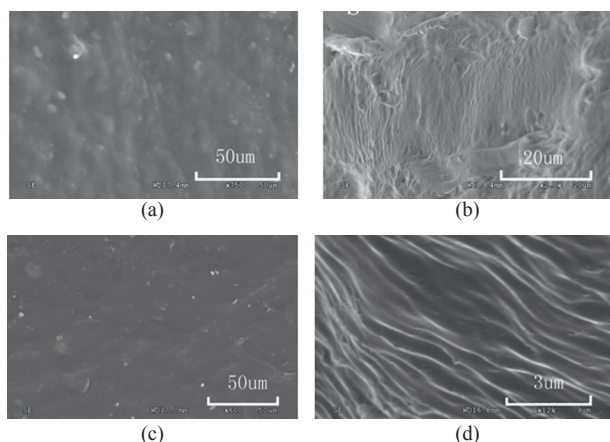
图 5 PP-R/离聚物共混材料 DSC 曲线

表 2 纯 PP-R 和离聚物/PP-R 共混材料的 T_m

离聚物质量分数 / %	0	1	3	5	8
T_m / °C	140.1	139.5	142.4	143.2	144.2

2.3 PP-R/离聚物共混材料形貌分析

图 6 为离聚物质量分数为 3% 的 PP-R/离聚物共混材料的 SEM 照片。由图 6 可以看出,PP-R/离聚物共混材料与纯 PP-R 表面 SEM 形貌相比,没有明显差别。纯 PP-R 基体冲击断面较平滑,断面的起伏程度较弱,具有脆性断裂的特征。从 PP-R/离聚物共混材料的 SEM 形貌来看,断面形貌较丰富,表面起伏不平,粗糙度明显增大,应力断裂纹路清晰显著,说明 PP-R/离聚物共混材料韧性较纯 PP-R 有所增强,断面形貌进一步揭示离聚物离子簇物理交联以及离聚物与 PP-R 之间产生的离子-偶极特殊作用提高了共混材料的相容性和韧性。



a—PP-R 表面形貌; b—PP-R 断面形貌;

c—PP-R/离聚物表面形貌; d—PP-R/离聚物断面形貌

图 6 PP-R 及离聚物质量分数为 3% 的 PP-R/离聚物共混材料形貌的 SEM 照片

3 结论

氯化聚乙烯接枝马来酸钠离聚物与 PP-R 制得

共混材料。随着离聚物添加量的增加,共混材料的拉伸强度、屈服强度、断裂伸长率和弯曲强度等先增加后逐渐减小,同时添加离聚物使 PP-R 共混材料的耐热性能也有所提高,说明添加适量离聚物后,由于离聚物中离子对的离子交联和离子-偶极作用增强了共混材料分子间引力,对 PP-R 共混材料起到了增容增强的作用。

参考文献

- [1] Peron J, Edwards D, Haldane M, et al. Fuel cell catalyst layers containing short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomers[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1):179-181.
- [2] 张静旂,丁永红,俞强,等. 离聚物 surllyn 对 PET/PA66 共混物性能的影响 [J]. 中国塑料, 2011, 25(11):22-26.
Zhang Jingyi, Ding Yonghong, Yu Qiang, et al. Effect of ionomer surllyn on properties of PET/PA66 Blends[J]. China Plastics, 2011, 25(11):22-26.
- [3] Chen X, Du M Q, Fan M W, et al. Caries-preventive effect of sealants produced with altered glass-ionomer materials, after 2 years[J]. Dental Materials, 2012, 28(5):554-560.
- [4] Kirkmeyer B P, Weiss R A, Winey K I. Spherical and vesicular ionic aggregates in Zn-neutralized sulfonated polystyrene ionomers [J]. Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics, 2001, 39:477-483.
- [5] Tang Shidong, Xin Zhong. Structural effects of ionomers on the morphology, isothermal crystallization kinetics and melting behaviors of PET/ionomers[J]. Polymer, 2009, 50(4):1 054-1 061.
- [6] 吴唯,惠林林,王铮. 沉淀法制备 EPDM-g-MAZn 离聚物及其对膨胀阻燃聚丙烯性能的影响 [J]. 化工学报, 2014, 65(12):5 017-5 022.
Wu Wei, Hui Linlin, Wang Zheng. Preparation of EPDM-g-MAZn ionomer by precipitation process and its influence on performance of PP/APP/PER IFR system[J]. CIESC Journal, 2014, 65(12):5 017-5 022.
- [7] 王瑞元,陈晓东,徐群杰,等. 离聚物 Surllyn 8920 对 PET/PBT 合金结晶性能的影响 [J]. 塑料工业, 2014, 42(1):34-38.
Wang Ruiyuan, Chen Xiaodong, Xu Qunjie, et al. Effects of ionomer surllyn 8920 on crystallization properties of PET/PBT alloy[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(1):34-38.
- [8] 严海彪,邵禹通,程思怡,等. 在增韧剂作用下 PP-R 的微观结构与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 30(3):76-79.
Yan Haibiao, Shao Yutong, Cheng Siyi, et al. Structure and properties of PP-R with toughening agent[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 30(3):76-79.
- [9] Luo Feng, Wang Jinwen, Bai Hongwei, et al. Synergistic toughening of polypropylene random copolymer at low temperature: β -Modification and annealing[J]. Mater Sci Eng A:Struct Mater, 2011, 528(22-23):7 052-7 059.

- [10] Chen Chen, Pang Huan, Liu Zhong, et al. Enhanced foamability of isotactic polypropylene composites by polypropylene-graftcarbon nanotube[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(2):961-968.
- [11] 席世平,彭坚,陈江. LDPE-g-MALa 离聚物的合成及表征[J]. 中山大学学报:自然科学版,1996,35(1):69-72.
- Xi Shiping, Peng Jian, Chen Jiang. Synthesis and characterization of LDPE-g-MALa ionomer[J]. Acta Scientiarum Naturalium

Universitatis Sunyatseni, 1996, 35(1):69-72.

- [12] 汪晓东,张强,崔秀国. 离聚物增韧聚甲醛体系的力学性能与亚微相态研究[J]. 高分子材料科学与工程,2003,19(5):97-100.
- Wang Xiaodong, Zhang Qiang, Cui Xiuguo. Study on mechanical properties and morphology of polyoxymethylene toughening with ionomers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2003, 19(5):97-100.

英诺薄膜产品将用于塑料钞票生产

英诺薄膜公司是全球领先的双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜和纤维素薄膜生产商,其高质量的薄膜产品主要应用于包装、标签、烟草包装和钱币膜市场。在威格顿生产的英诺薄膜产品将应用于生产英国央行新推的面值 5 英镑和 10 英镑的塑料钞票,将于 2016 年首次发行。

塑料钞票比纸质钞票更坚韧耐用,同时因为它的表面有一层塑料薄膜,需要用专用设备制造,故难以被伪造。

英国央行的首席出纳 Victoria Cleland 先生表示,目前英诺薄膜公司全新 Bubble 8, Clarity C 生产线正式启动。新建的生产线是超过 4000 万英镑总投资计划中的一部分,同时此次投资将会新建一个全新的英诺安全不透明工厂,地址靠近英诺薄膜公司 BOPP 生产工厂的威格顿生产基地。

Victoria Cleland 先生称,来到即将投产塑料钞票——面值 5 英镑和 10 英镑的英诺薄膜生产工厂,我感到无比兴奋。全新的 Bubble 生产线的开放在确保塑料钞票的交付以及为最新币值提供强大的防伪属性方面是一个重大的里程碑。

(工程塑料网)

2015 年 1~10 月我国塑料制品总产量同比微增

据国家统计局统计数据,2015 年 1~10 月,我国塑料制品总产量为 6119.1 万 t,同比增长 0.6%。其中 10 月份产量为 677 万 t,同比微增 0.1%。

统计显示,1~10 月我国塑料薄膜产量为 1071.7 万 t,同比增长 3.9%;日用塑料制品产量为 477.3 万 t,同比增长 0.9%;泡沫塑料产量为 197.9 万 t,同比增长 13.6%。

1~10 月初级形态的塑料总产量为 6340.1 万 t,同比增长 10.2%。10 月当月产量为 681.7 万 t,同比增长 14.8%。

1~10 月我国出口塑料制品 800 万 t,与去年同期相比增长 2.2%;出口金额达 1900.3 亿元,同比增长 2.0%。10 月当月出口塑料制品 79 万 t,环比下降 3.6%;出口金额为 198.2 亿元,环比下降 5.7%。

1~10 月我国橡胶和塑料制品业出口额为 3007 亿元,同比下降 6.3%。10 月当月出口额为 300.1 亿元,同比下降 8.8%。

1~10 月我国进口初级形状的塑料 2170 万 t,同比增长 2.5%,进口金额为 2337 亿元,同比下降 12.1%。(工程塑料网)

化销华东力促 ABS 产品增量增效

化工销售华东分公司(化销华东)与高桥石化产销研全方位合作,有力促进了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)产品增量增效。今年以来,高桥 ABS 装置满负荷生产,月产量增

加 40%,全年预计产量 16.5 万 t,创历史新高。

今年年初,本体法 ABS 产品单体原料价格处于低位,化销华东抓住时机,与高桥分公司积极协商增加产量,推动实现高桥石化 3 条 ABS 生产线满负荷生产。产量增加后,面对国内下游客户需求大幅萎缩、ABS 价格持续下跌的不利局面,化销华东分析市场行情,及时掌握下游行业的变化,协调企业优化产品结构,努力提高市场占有率,做到产销平衡。同时,该公司还推行“一单一谈”合约价等销售政策,大幅增加差异化定制产品的销售量,提高销售价格。(中石新闻网)

塑料助剂选用需要考虑的问题

每种塑料在加工之前,如果树脂基体一经选定,需考虑选用何种助剂,以及确定它的用量。塑料助剂是否选得正确,直接影响塑料的加工过程,最终制品的性能和使用寿命。选用助剂时,一般需考虑 4 个主要问题。

(1) 助剂与树脂基体的相容性。

所谓相容性是指助剂与树脂基体能均匀地混合在一起,不产生相分离而析出。助剂必需长期稳定地存在于制品中,这样才能发挥其应有的作用,故应尽量选用与树脂基体相容性好的助剂。然而各种助剂与给定树脂之间仅有一特定的相容范围,超出这个范围,助剂就会析出。

(2) 助剂对加工条件的适应性。

例如,树脂的加工若需在高温下长时间进行,在选用助剂时,必须考虑能否适应这种加工条件。如聚丙烯的加工温度比较高,应选用在此温度下不分解、不挥发或少挥发的稳定剂;选择高温下不分解不褪色的着色剂。同一聚合物,由于采用的加工方法不同,所需要的助剂也不尽相同。

(3) 充分发挥助剂的协同作用。

一种塑料常常使用多种助剂,这些助剂同处在一个体系中,彼此间可能会相互影响,如果配合得当,使用时具有增效作用,称为“协同作用”。如紫外线吸收剂 2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮与抗氧化剂亚磷酸三癸苯酯混合使用时,具有显著的增效作用。反之,若选配不当,使用时产生减效作用,则称“对抗作用”。如炭黑与胺类抗氧化剂并用于聚乙烯中时,则产生对抗作用,彼此削弱原有的稳定效果。

(4) 制品的用途对助剂的制约。

塑料助剂的选择常受到制品用途的限制,如塑料制品总要与人体接触,特别是那些食品包装和输血用材等,对人体健康更有密切关系,因此必须选用无毒助剂。而用于经常与油或水接触的制品,必须选用不易被油或水抽取的助剂。

(环球塑化网)