

POE 在塑料改性中的应用进展

薛 鹏 张兴华 周彦豪

(广东工业大学材料与能源学院, 广州 510643)

摘要 综述近几年聚烯烃弹性体(POE)与通用塑料、工程塑料共混改性的进展。与改性剂(乙烯/丙烯/二烯)共聚物和(苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯)共聚物相比,POE 和功能化的 POE 作为一种新型改性剂能在较低含量下实现材料的脆-韧转变,减少了因加入弹性体造成的材料强度和模量的损失。

关键词 聚烯烃弹性体 通用塑料 工程塑料 改性

聚烯烃弹性体(POE)是美国 DOW 化学公司以茂金属为催化剂开发成功的具有窄相对分子质量分布和窄共聚单体分布、结构可控的新型热塑性聚烯烃弹性体,其辛烯含量为 20%~30%,主要应用领域是电线电缆、汽车部件、织物涂层、增韧剂等。POE 具有优异的力学性能、流变性能和耐紫外光性能;此外,还具有与聚烯烃亲和性好、低温韧性好、性能价格比高等优点,因而被广泛应用于塑料改性^[1,2]。

1 POE 与通用塑料的共混改性

1.1 PE/POE 共混体系

M. J. O. C. Guimaraes 等^[3]研究了高密度聚乙烯(HDPE)和 POE 共混物的力学性能和热性能,热分析显示 HDPE 和 POE 有一定的相互作用;共混物的拉伸断裂强度和拉伸断裂伸长率有一定的提高;当 POE 含量超过 5% 时,可获得室温超韧性材料。由此可见,POE 可以改善 PE 的韧性。

1.2 PP/POE 共混体系

PP 是一种性能优良、用途广泛的通用塑料,然而由于其低温冲击韧性很差及室温下的缺口敏感性大,极大地限制了其应用,通过与弹性体共混改善 PP 冲击性能是目前最广泛采用的方法。聚合物共混特别是通过双螺杆挤出机共混可以在很宽的范围内调节共混物的力学性能。在众多用于 PP 增韧的弹性体中应用最广泛的是(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM),然而目前商品化的 EPDM 多为块状,和颗粒状的 PP 在挤出机中共混非常困难,同时,由于其本身带有颜色,共混物很难获得色彩鲜艳的外观。和 EPDM 相比,由于 POE 分子链中没有双键,因此具有更高的稳定性,加之 POE 为透明的颗粒状产品,采用挤出工艺和 PP 共混或直接在注射机上注射成型很方便。

Da Silvi^[4,5]研究了 PP/POE 共混体系并与 PP/EPDM 共混体系进行了比较。结果表明,两种共混体系具有相似的结晶行为,其力学性能相似,但 PP/POE 共混物具有更好的加工性能。

冯予星等^[6]研究了 PP/POE 共混体系的相态结构和增韧机理,指出在 PP/POE 共混体系中,POE 在 PP 连续相中形成均匀的“海-岛”结构,POE 对 PP 增韧改性符合银纹剪切机理,可有效提高 PP 的常温、低温冲击强度。

邱桂学等^[7,8]用 POE、EPDM、(苯乙烯/乙烯-丁烯/苯

乙烯)共聚物(SEBS)分别作为 PP 的增韧改性剂,探讨了它们对共混物力学性能的影响。结果表明,弹性体对塑料的增韧存在一个临界含量,只有弹性体含量超过该临界含量才能表现出明显的增韧效果;不同的弹性体在不同温度下的临界含量各不相同,在-30℃下 POE 为 25%,EPDM 为 40%,而 SEBS 为 80%,由此可以看出,POE 对 PP 的增韧效果最佳,较少的 POE 就可以使 PP 获得高的低温冲击强度,减少了因加入弹性体而引起的刚性和强度损失。N. Kukaleva 等^[9]研究了 POE 对等规 PP 的增韧作用,得出了类似的结论:当 POE 质量分数为 15%~25% 时,共混物的冲击强度缓慢增加,继续增加 POE,当其质量分数为 40% 时,冲击强度最大。可见用 POE 增韧 PP 在 POE 含量较低时,共混物就发生了脆-韧转变^[10]。

张玲等^[11]研究了三种不同辛烯含量的 POE 增韧改性的 PP 二元共混物的形态与性能。研究发现,随 POE 中辛烯含量的增加,POE 与 PP 的界面粘能增大,相容性提高;POE 的加入使 PP 的拉伸性能、弯曲强度和弯曲弹性模量均有所下降,而材料的冲击性能得到显著的提高。

1.3 通用塑料/POE/填料共混体系

在共混物中添加无机填料可以改善制品的性能或使制品的原料成本降低,近来也有在通用塑料和 POE 共混体系中加入无机填料的报道。

K. Premphet 等^[12]研究了 PP/POE/CaCO₃ 共混体系的结构与性能的关系,结果表明,POE 与 CaCO₃ 形成相分离结构,力学性能与共混物配比和形态结构有关,随着 POE 用量减少和 CaCO₃ 用量的增加,共混物的弹性模量增加,断裂伸长率减小。邱桂学等^[13]研究了 PP/POE/无机填料三元复合体系,结果发现用不同的填料填充 PP/POE 共混物时,复合材料的弹性模量和强度相差不大,但断裂伸长率和低温冲击韧性却有显著的差异;经过表面处理的高岭土不仅使复合材料的拉伸强度增加,而且还使 PP/POE 共混物的低温冲击强度提高。

王珂等^[14]用扫描电镜(SEM)、动态力学分析及力学性能测试等方法研究了组分特性对 PP/POE/BaSO₄ 三相复合

体系形态的影响及形态与复合材料力学性能的关系。结果表明, POE 经过马来酸酐(MAH) 接枝改性后, 无机粒子与弹性体之间的相互作用加强, 在熔融加工过程中填料粒子倾向于进入橡胶相中, 即形成橡胶包覆无机粒子的结构; 而 POE 未接枝改性时, 橡胶相与无机粒子倾向于形成相互分离的结构。对力学性能的研究表明, 两种相态的三相复合体系的冲击强度和拉伸弹性模量均比纯 PP、PP/POE 和 PP/BaSO₄ 两相复合体系有显著的提高, 即同时实现了增强和增韧。

黄华等^[2] 将牌号为 8210 的 POE 挤出接枝马来酸酐后应用于高填充阻燃聚乙烯体系, 该体系配比为 HDPE : Al(OH)₃ : POE(或 POE-g-MAH) = 4 : 7 : 1, 结果发现, 接枝后的 POE 可以显著改善体系的力学性能, HDPE/Al(OH)₃/POE 体系与 HDPE/Al(OH)₃/POE-g-MAH 体系相比, 拉伸断裂强度由 13.1 MPa 增加到 20.1 MPa; 拉伸断裂伸长率由 1.2% 增加到 11.7%, 缺口冲击强度由 3.2 kJ/m² 增加到 16.3 kJ/m²。

2 POE 与工程塑料的共混改性

由于 POE 与工程塑料之间的极性相差很大、相容性差, 因此用 POE 增韧工程塑料必须提高 POE 与工程塑料之间的相容性, 提高其相容性有两种方法: 一种是加入增容剂, 例如(乙烯/丙烯酸) 共聚物(EAA); 另一种是使 POE 功能化, 通过接枝手段在 POE 上接枝 MAH、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA) 等。

黄华等^[2] 采用熔融法制备了 POE-g-MAH。其方法是通过对不同引发剂 2,5-二甲基-2,5-二叔丁基己炔(双 2,5)、过氧化异丙苯(DCP) 及自制复配引发剂的比较, 发现采用自制复配引发剂并加入适量抑制剂可以在获得较高接枝率的同时, 降低接枝产物的凝胶率, 得到流动性好的无色或浅黄色的 POE-g-MAH。于中振等^[15] 采用 POE/半晶 PP 共混物熔融接枝 MAH 的办法制备了热塑性弹性体接枝物, 结果表明, 半晶 PP 分散于 POE 基体中, 接枝过程中界面间发生的自由基反应增强了界面作用, 同时, 热塑性弹性体接枝物更易造粒, 降低了冲击改性剂的成本。

2.1 PA/POE 共混体系

PA 与 POE 共混可以提高 PA 在低温、干态下的冲击强度并降低吸湿性。黄华等^[2] 研究了 PA66/POE-g-MAH 共混物和 PA66/POE 共混物的力学性能, 结果表明, PA66/POE-g-MAH 共混体系有更高的冲击强度。H. Chen 等^[16] 用挤出的方法制得 PA1010/POE-g-MA 共混物样品, 研究了不同接枝率和不同含量的弹性体对共混体系力学性能的影响。结果表明, 当弹性体含量一定、接枝率为 0.51% 时, 共混体系的综合力学性能最好; 在 PA1010/POE-g-MA 体系中, 随着 POE-g-MA 含量增加, 弹性体粒子的平均尺寸保持不变, 这是因为挤出过程形成的共聚物 PA1010/POE-g-MA 阻碍了弹性体粒子的聚集。于中振等^[17] 研究了 POE-g-MAH 和改性剂(CE-96) 对 PA6/POE 共混物缺口冲击强度的影响, 结果表明, 未接枝改性的 POE, 即使其含量增加到 20%, 对 PA6 也

没有任何增韧效果, 而 POE-g-MAH 能显著改善共混物的韧性, 随 POE-g-MAH 含量的增加, 出现了由脆性向超高韧性的快速转变。在此基础上加入 0.3 份 CE-96, 可使该转变在低增韧剂含量下提前发生, 这意味着在保证增韧效果的前提下, 可以减少增韧剂的用量, 从而既降低了材料成本, 又减少了因加入低模量 POE-g-MAH 组分而引起材料强度和弹性模量的损失。于中振等^[18] 研究了 POE-g-MAH 和 CE-96 对 PA6/POE 共混物粘度、等温结晶动力学及非等温结晶行为的影响, 发现由于 CE-96 对 PA6 本身的扩链作用及其在 PA6/POE-g-MAH 界面上的偶联作用, 使共混体系的粘度、PA6 的成核速率和结晶速率进一步降低, 晶粒粒度大小分布进一步变宽, 因此, CE-96 的加入能增强 POE-g-MAH 的增韧作用, 使脆-韧转变提前发生。

李小梅等^[19] 采用 EAA 作为 PA6/POE 共混物的增容剂, 详细研究了增容剂用量与共混体系的相态、力学性能和流变性能的关系。结果表明, 增容剂的加入使体系的分散性大大改善, 分散相 POE 粒子细化, 粒子均匀地分散在 PA6 连续相中, 增容剂的加入使体系韧性明显提高, 拉伸强度和弯曲弹性模量下降, 加工性能也得到改善, 而且当 100 份 PA6/POE(85/15) 中 EAA 用量在 4 份左右时, 其增容作用达到饱和, 综合性能最优。

2.2 PA66/PP/POE-g-MAH 共混体系

PA66 由于强极性的特点, 存在吸湿性强、尺寸稳定性差、低温和干态下缺口冲击强度低等缺点, 使其应用受到限制。PA66 与 PP 共混可以改善 PA66 的性能, 但 PA66 与 PP 属不相容体系, 为制备具有优良综合性能的 PA66/PP 合金, 必须改善其相容性。以前使用较多的增容剂为 PP-g-MAH 及 EPDM-g-MAH, 这些方法的缺点在于 MAH 的接枝率和转化率较低, 增容效率不高, 且 PP 在接枝过程中易发生断链或交联, 使得加工条件不稳定。

张金柱等^[20,21] 研究发现, POE 对 PP 的改性效果优于 EPDM 等其它弹性体, 用 POE-g-MAH 作为 PA66/PP 共混物的增容剂和改性剂。所得 PA66/PP/POE-g-MAH 共混物的常温及低温缺口冲击强度较纯 PA66 有较大提高, 且在 POE-g-MAH 含量为 9% 时达到最大值; 共混物的饱和吸水率较纯 PA66 显著下降, 且在 PP 含量为 20% 时下降最大; 而拉伸强度变化不大。随 POE-g-MAH 含量的增加, 分散相的粒子尺寸减小, 且两相界面结构向均质结构变化, 表明 POE-g-MAH 可明显提高 PA66 与 PP 的相容性。POE-g-MAH 的加入可降低 PA66 及 PP 的熔点及热焓, 表明 POE-g-MAH 影响着 PA66 和 PP 的两相界面作用和结晶行为。

2.3 PPO/PA/POE 共混体系

未经改性的 PPO 具有良好的力学性能、电性能、耐热性、阻燃性及化学稳定性等, 但也存在熔体粘度高、成型加工性差的弱点。将非晶性的 PPO 和结晶性的 PA 进行共混, 所得共混物兼具 PA 和 PPO 的优点, 在不损失 PPO 的高玻璃化转变温度和尺寸稳定性的前提下, 又赋予 PA 耐溶剂性^[22]。

但 PPO 与 PA 是典型的非相容体系,因此,需要加入增容剂来改善二者的相容性。

冯威等^[23,24]用透射电镜(TEM)研究了 PPO/PA6/POE-g-MAH 共混体系的相态结构,在所研究的范围内,PPO 和 POE 分散在 PA6 连续相中;冲击断面下方应力发白区的 TEM 照片上有大量空穴,表明弹性体的空穴化是诱发剪切带从而吸收能量的原因;在保证共混体系各组分间具有适当相容性的情况下,可以制得高韧性的 PPO/PA6/POE-g-MAH 共混物,体系的缺口冲击强度可达 600 J/m;体系的缺口冲击强度随 POE-g-MAH 用量增加而提高。

2.4 PET/POE 共混体系

PET 具有优良的耐热性、耐化学药品性、力学性能和电性能,尤其是透明性、绝缘性颇佳,但 PET 的耐冲击性能差、结晶速度慢,作为注射模塑的材料受到明显的制约,因此,通过共混来改善其性能是必要的。

孙东成等^[25]利用 SEM、力学性能测试等方法研究了 POE-g-GMA 增韧 PET 的形态结构与性能的关系,PET/POE-g-GMA 共混物的韧性随 POE-g-GMA 的增加而显著提高,当 POE-g-GMA 含量从 15% 增加到 20% 时,PET/POE-g-GMA 共混物的韧性迅速增加,特别是当 POE-g-GMA 含量达到 20% 时,PET/POE-g-GMA 共混物的冲击强度达到 873 J/m,得到“超韧”PET 共混物;当 POE-g-GMA 含量为 10% 时,在大幅度提高 PET/POE-g-GMA 共混物冲击强度的同时,拉伸强度和弯曲强度下降不大。结果表明,POE 接枝物与 PET 末端羧基或羟基“就地”反应形成的共聚物改善了 PET 与 POE 的相容性,显著地提高了共混物的力学性能。

PROGRESS IN THE APPLICATION OF POE IN THE MODIFICATION OF PLASTICS

Xue Peng, Zhang Xinghua, Zhou Yanhao

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643, China)

ABSTRACT The progress in the modification of general-purpose plastics and engineering plastics, with POE as modifier, is reviewed. As a kind of novel modifier, compared with EPDM and SEBS modifiers, the brittle-ductile transition of materials can be achieved in the lower content of POE and the functionalized POE, and the loss of strength and modulus caused by the addition of the elastomer can be decreased.

KEYWORDS POE, general-purpose plastics, engineering plastics, modification

专营进口橡塑新材料——广州智达公司——提高企业产品的高性能价格比的专家

* (乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)

E/VAC/CO E/nBA/CO 三元共聚物

用途:塑料和橡胶共混改性。涂覆、吹塑、注塑或挤出制品,三元共聚物主要用于改性 PVC 和 ABS。

* (乙烯/丙烯酸乙酯)共聚物(E/EAK,俗称 EEA)

用途:包装材料、医疗用品、EEA 热熔胶粘合剂、管材制造、共混改性。

* 苯乙烯嵌段共聚物(SBS、SEBS、SIS)

用途:胶粘剂,塑料和橡胶改性、沥青改性、各种弹性橡胶制品。

* 无定形烯烃共聚物(APAO)

用途:卫生用品粘合剂、压敏胶类、沥青卷材改性、橡塑改性。

* 高分子量聚异丁烯(PIB)

用途:作粘合剂及密封材料、防老化性物体、矿物油增粘添加剂,电绝缘材料,改善橡塑制品的低温性能。

* 三元乙丙橡胶(EPDM)

* 聚烯烃弹性体(POE)

用途:改性 PP、PE、PC,用于提高塑料的抗冲击强度和柔韧性。

* (乙烯/丙烯酸)共聚物(E/AK,俗称 EAA)

用途:电缆屏蔽带,塑料改性、热封复合,可降解淀粉基塑料。

* 聚乙烯蜡(PEX)

用途:橡塑加工填充剂、分散剂、内润滑油剂等。

本公司产品品种繁多,详细资料请来电索取,欢迎垂询!

地址:广州市流花路 61 号前座二楼

邮编:510160

传真:020-36237426

电话:020-36234969

手机:13600008131

13602809980

联系人:廖先生