

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.01.009

POSS-g-PPOE 对 PPB/POE 共混体系力学性能影响

应淑妮¹, 冯金茂¹, 陈国贵¹, 张阁昊¹, 申屠宝卿²

(1. 浙江伟星新型建材股份有限公司, 浙江台州 317000; 2. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 杭州 310058)

摘要: 采用双螺杆反应挤出, 以多面体齐聚倍半硅氧烷(POSS)为接枝反应中心, 嵌段共聚聚丙烯(PPB)、聚烯烃弹性体(POE)为接枝链段, 制备接枝聚合物 POSS-g-PPOE。使用傅里叶变换红外光谱和差示扫描量热(DSC)分析对接枝产物 POSS-g-PPOE 进行了表征。结果表明, PPB、POE 与 POSS 发生了接枝反应。将 POSS-g-PPOE 与 PPB、POE 进行共混挤出, 并通过 DSC、力学性能进行分析。从测试结果看, 添加接枝产物 POSS-g-PPOE 后, 可以一定程度上提高 PPB/POE 体系的熔融温度和相容性能。PPB/POE 力学性能随着 POSS-g-PPOE 的增加先增加后降低, 在 POSS-g-PPOE 添加质量为 4% 时, 缺口冲击强度达到峰值, 为 103 kJ/m², 其他力学性能保持在较高水平。由于 POSS-g-PPOE 为大分子聚合物, 当 POSS-g-PPOE 添加比例过高时, 除了部分参与界面相容改性外, 多余部分反而以杂质形式存在, 导致力学性能下降。从扫描电子显微镜测试结果看, PPB 断面可以清晰地看到 PP 基体中均匀分散乙丙橡胶颗粒, 添加 POE 后, 断面发生脆韧转变, 抗冲性能提高。但由于 POE 本身强度较低, 提高有限。进一步添加 POSS-g-PPOE, PPB 中分散相核壳结构微颗粒界面模糊化, 破坏时微颗粒被拉伸。认为添加一定量 POSS-g-PPOE, 可以提高 PPB/POE 间的链段缠结, 进而提高整体力学性能。

关键词: 聚丙烯; 接枝; 共混; 力学性能

中图分类号: TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)01-0059-05

Effects of POSS-g-PPOE on mechanical properties of PPB/POE blends

YING Shuni¹, FEN Jinmao¹, CHEN Guogui¹, ZHANG Gehao¹, SHENTU Baoqing²

(1. Zhejiang Weixing New Building Materials Co., Ltd, Taizhou 317000, China;

2. College of Materials and Chemical & Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstracts : By reactive extrusion, with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) as the grafting reaction center, and polypropylene block copolymer (PPB) and polyolefin elastomer (POE) as the grafting chain segments, polymer alloy POSS-g-PPOE was achieved. The grafted polymer POSS-g-PPOE was characterized by using Fourier transform infrared spectroscopy and differential scanning calorimeter (DSC). POSS-g-PPOE was blended with PPB and POE, then thermal and mechanical performance were tested. The result shows that melting temperatures of PPB and POE are improved and the melting peaks are fused together. The compatibility of bending system is improved to a certain extent by adding the POSS-g-PPOE. The mechanical properties are increased first and then decreased with the increasing content of POSS-g-PPOE. When the addition of POSS-g-PPOE is 4%, notch impact strength reaches its peak at 103 kJ/m², while other mechanical properties remain at a high level. When the addition is excessive, it can be impurities instead, which would leading to a decrease in mechanical properties for the bending system. From the results of scanning electron microscope, ethylene-propylene rubber particles are uniformly dispersed in the PP matrix on the PPB cross-section. The cross-section transition occurs from brittle to ductile when adding POE, resulting in the increase of impact resistance. But due to the low strength of POE, the improvement is limited. The addition of POSS-g-PPOE induces blur interface between dispersed microparticles and matrix in PPB, and the microparticles are stretched during failure. The addition of POSS-g-PPOE in some proportion can improve the entanglement between PPB and POE chain segments, resulting the increase of the overall mechanical properties.

Keywords : polypropylene ; grafting ; blending ; mechanical property

通信作者: 应淑妮, 博士, 高级工程师, 主要从事高分子复合材料研究

收稿日期: 2023-11-02

引用格式: 应淑妮, 冯金茂, 陈国贵, 等. POSS-g-PPOE 对 PPB/POE 共混体系力学性能影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(1): 59-63.

YING Shuni, FEN Jinmao, CHEN Guogui, et al. Effects of POSS-g-PPOE on mechanical properties of PPB/POE blends[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1): 59-63.

聚丙烯(PP)作为五大通用塑料之一,具有密度低,熔点高,力学性能优越等优点,但传统PP存在抗冲击性能相对较差,尤其在低温时尤其突出,一定程度上限制了PP应用。为克服PP材料脆性问题,人们开发了高抗冲PP(HIPP)^[1-3]。HIPP的制备,是通过在PP聚合过程中,同时引入乙丙气相进行共聚,形成以PP为基体,乙丙无规共聚物(即乙丙橡胶,EPR)作为分散相的聚合物合金。嵌段共聚PP(PBP)为丙烯与乙烯共聚产品,为其中一类高抗冲产品。

为进一步提高PBP的冲击性能,还可以添加增韧材料。PP增韧剂类型主要有天然橡胶、三元乙丙橡胶、苯乙烯类热塑性弹性体(SBS和SEBS)和聚烯烃弹性体(POE)等^[4-6]。其中,POE是一种针状晶体,作为物理交联的弹性体,与前三种相比,POE与PP材料界面黏结强度高、相容性好、分散性优异等优点,大量研究表明,通过改变POE分子量和长支链含量,可以满足不同聚烯烃材料共混改性要求^[7-9]。POE的添加,可以明显提高抗冲性能,但也一定程度上降低PP材料的强度。为提高强度,可以通过反应挤出制备PP/POE接枝物作为相容剂,应用于PP/POE共混体系。

接枝反应一般通过过氧化物引发产生自由基后接枝聚合物链段,但在PP体系中过氧化物更倾向于引发PP的降解,导致材料性能下降。因此,需要通过引入一定的接枝交联改性剂^[10-12],提高交联网络的搭建。多面体齐聚倍半硅氧烷(POSS)由于其独特的3D结构,可提供反应中心,进行接枝、共聚以及交联网络的搭建,提高整体性能^[13-15]。目前PP/POSS复合材料的研究多采用直接物理共混的方式,研究POSS的加入对PP的热力学、力学性能、阻燃性等影响^[16-18]。Zhou等^[19]对PP/POSS共聚物的结晶行为进行了研究。目前未有文献报道将POSS与PP共混体系进行接枝反应,并作为相容剂应用于PP共混改性体系中的研究。

笔者以八乙烯基-POSS (Ov-POSS)作为接枝反应中心,搭建交联网络,通过过氧化物引发进行反应挤出制备PBP/POE/POSS共混接枝产物,并对PBP/POE体系进行共混改性,以期提高PP整体力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBP: PBP4228, 大庆市炼化石油化工有限公司;

司;

POE: ENGAGE 8150, 陶氏化学(中国)投资有限公司;

1,4-双叔丁基过氧异丙基苯(BIPB)(无味DCP): 14S-FL, 阿克苏诺贝尔(中国)投资有限公司;

Ov-POSS: 纯度≥95%, 阿拉丁生物科技股份有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆造粒机: SHJ-40, 南京杰亚挤出装备有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Paragon 1000, 美国Perkin-Elmer公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Pyris-1, 美国Perkin-Elmer公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-3400N, 日本日立公司;

万能试验机: CMT6503, 深圳市新三思材料检测有限公司。

1.3 实验实施

(1) POSS-g-PPOE制备。

将PBP, POE原料在鼓风干燥机中干燥2 h, 其中PBP在80℃下干燥, POE在50℃下干燥。按照比例配置Ov-POSS, BIPB, 随后在双螺杆挤出机中反应挤出, 螺杆转速为100 r/min, 双螺杆挤出机各加热温区温度160~190℃, 冷却、切粒、鼓风干燥后密封保存。其中, 该引发剂BIPB添加比为0.1%, 主要成分质量比为PBP/POE/Ov-POSS=80/20/2, 所制备反应共混复合材料命名为POSS-g-PPOE。

POSS-g-PPOE提纯: 将反应共混复合材料POSS-g-PPOE试样首先溶解在沸腾二甲苯溶剂中, 将凝胶过滤后, 用丙酮沉淀洗涤, 反复溶解沉淀三次以完全除去未反应的Ov-POSS, 将干燥所得提纯产物, 该提纯产物仅用于红外测试。

(2) 共混改性。

将PBP, POE, POSS-g-PPOE在鼓风干燥机中干燥2 h, 其中PBP在80℃下干燥, POE, PPOE在50℃下干燥, 并按比例共混后在双螺杆挤出机中反应挤出, 螺杆转速为200 r/min, 双螺杆挤出机各加热温区温度160~190℃。

(3) 样条制备。

通过注塑机制备拉伸、弯曲、冲击样条, 注塑机机头压力设定为45 MPa, 注塑机各温区温度设为

170 ~ 195 °C。

1.4 性能测试

FTIR 测试:分别对 PPB/POE=80/20、提纯的 POSS-g-PPOE 在 190 °C 高温下于平板硫化机上压成薄膜后进行测试。测试在室温下进行,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描次数为 64 次。

DSC 测试:分别对 PPB/POE=80/20, POSS-g-PPOE 进行测试。测试条件:氮气氛围,样品质量为 10 mg 左右,样品从 0 °C 升温至 200 °C,升温速率为 20 °C/min。

力学性能测试:拉伸性能按照 GB/T 1040.2-2022 测试,拉伸速率为 50 mm/min;弯曲性能按照 GB 9341-2008 测试,测试速度为 2 mm/min;简支梁冲击强度测试按照 GB/T 18743.2-2022 进行。

SEM 分析:将 0 °C 低温冲击测试样条断面进行喷金后观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 POSS-g-PPOE 制备

通过反应挤出,在 PPB/POE 体系中,引入乙烯基团的 POSS 为纳米 3D 接枝中心,进行接枝改性,制备 POSS-g-PPOE。图 1 为反应示意图。

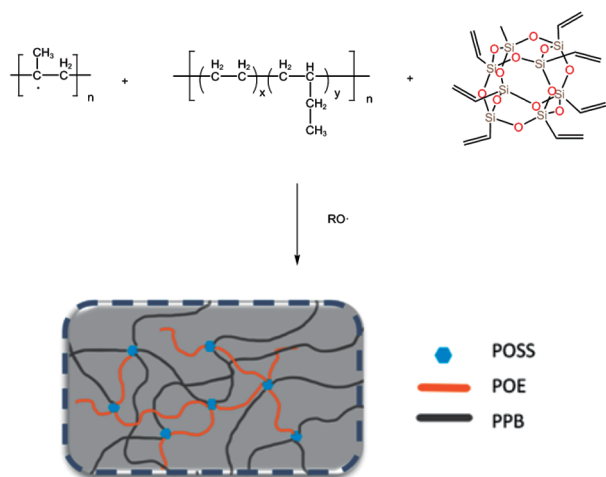


图1 POSS-g-PPOE反应示意图

Fig. 1 Reaction route of POSS-g-PPOE

图 2 是提纯后的 POSS-g-PPOE 的红外光谱图,在 $1\ 160\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了 Si-O-Si 伸缩振动峰,证明 Ov-POSS 与 PPB、POE 成功反应接枝。不过接枝 POSS 后,在 $1\ 602\text{ cm}^{-1}$ 处出现一小峰,该峰为 Ov-POSS 中乙烯基特征峰,表明 Ov-POSS 中的乙烯基未能完全参与反应。

2.2 反应接枝及共混改性热力学行为

图 3 为 PPB/POE (PPB/POE=80/20) 共混物和反

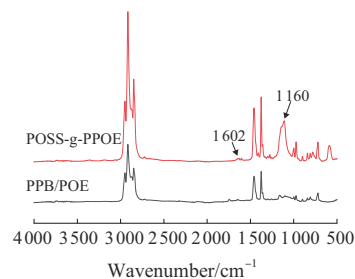


图2 PPB/POE 和 POSS-g-PPOE 红外谱图

Fig. 2 Infrared spectra of PPB/POE and POSS-g-PPOE

应接枝的 POSS-g-PPOE 的 DSC 图。接枝前, PPB/POE 共混物分别在 148.7 °C 和 164.6 °C 出现两个熔融峰,说明两者之间存在一定的相分离。通过过氧化物引发, POSS 作为接枝中心进行反应接枝后,只在 165 °C 出现一个熔融峰,说明通过反应接枝, POSS 与 PPB、POE 链段的发生接枝反应,使 PPB 和 POE 之间相容性得到明显提高。在 40 °C 附近有个较宽的熔融峰,说明在反应过程中存在降解反应,形成一定量小分子聚合物。

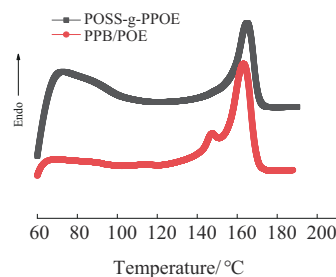


图3 PPB/POE 和 POSS-g-PPOE 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of PPB/POE and POSS-g-PPOE

图 4 为 POSS-g-PPOE 不同添加量对 PPB/POE=90/10 共混体系熔融变化的影响。从图 4 中可以看出,随着 POSS-g-PPOE 的增加,共混体系的熔融峰整体右移。POSS-g-PPOE 为以 POSS 为核, PPB、POE 为支链的接枝产物,该接枝产物为大分子结构,由于多个乙烯基团的存在,反应过程中会产生一定的交联。大分子聚合物 POSS-g-PPOE 作为增容剂与 PPB、POE 共混时,与共混体系中分子链段进行缠

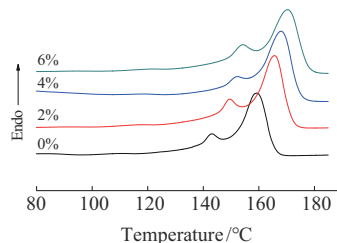


图4 不同 POSS-g-PPOE 含量 PPB/POE 共混体系 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of PPB/POE blends with different POSS-g-PPOE content

结,一定程度上限制了链段热运动。因此熔融温度上升,熔融峰右移。此外,由于POSS-g-PPOE的添加,一定程度上提高了PPB与POE之间的相容性,第一个熔融峰右移。其中4%添加量时,共混体系融合状态最佳。

2.3 共混改性力学性能

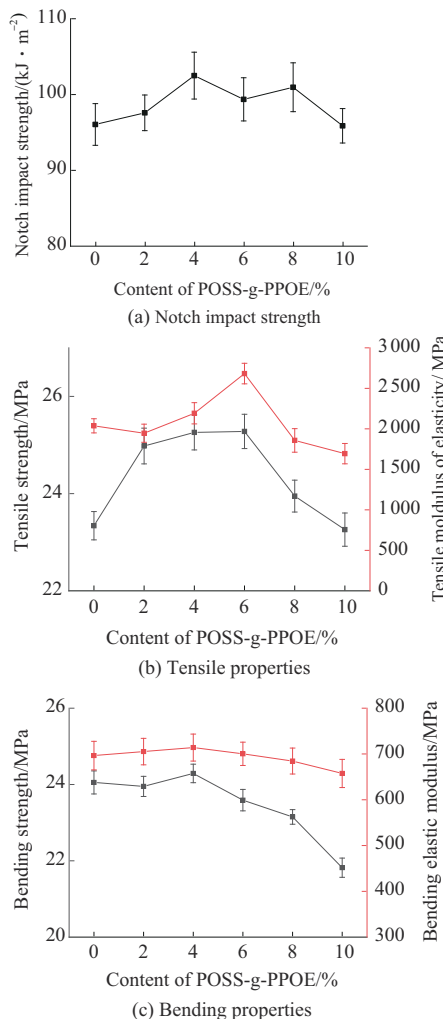


图5 不同POSS-g-PPOE含量的PPB/POE力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of PPB/POE with different POSS-g-PPOE content

不同POSS-g-PPOE含量时PPB/POE的力学性能见图5。从图5可以看出,适当添加POSS-g-PPOE后,力学性能主要呈现先升高后下降的趋势。其中,添加4%时,综合性能最佳,缺口冲击强度可达到103 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,拉伸强度可保持在25 MPa以上,相应的拉伸弹性模量接近于2 000 MPa,弯曲性能也略有上升。但当添加比例超过6%时,除了弯曲弹性模量以外,其他力学性能整体下降,认为过多的POSS-g-PPOE不利于在PPB/POE体系中均匀分散,会成为应力薄弱点存在于体系中。

2.4 共混改性断面分析

图6为PPB及PPB/POE复合材料(质量比为90/10)的SEM断面图。从SEM图可以看出,PPB在受到低温冲击破坏时,其断面可以清晰看到乙丙橡胶颗粒结构。通过添加POE后,PPB破坏界面发生了脆韧转变。说明一定量POE的添加提高了PPB的冲击性能。但由于POE本身材料强度较低,其他力学性能下降。添加一定比例POSS-g-PPOE后,三相共混材料彼此缠结,提高了整体力学性能。添加POSS-g-PPOE加入到PPB/POE共混体系后,其缺口(低温)破坏出现核壳相被拉伸的现象。

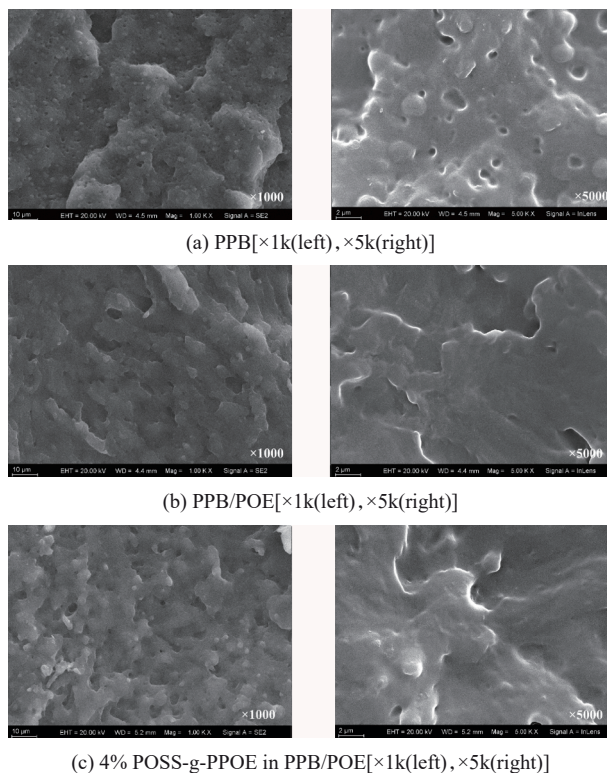


图6 PPB及其复合材料SEM断面图

Fig. 6 SEM images of PPB and its composites

3 结论

(1)采用反应挤出制备了PPB/POE界面改性材料POSS-g-PPOE,并提纯后通过红外分析证实了接枝反应的进行。从DSC图可以看出,POSS/POE共混材料有明显的相分离,而该反应产物POSS-g-PPOE在148.7 $^{\circ}\text{C}$ 的熔融峰消失,说明通过反应挤出PPB/POE已相融合。

(2) POSS-g-PPOE作为增容剂应用于PPB/POE共混体系,可以一定程度上改善两者相容性。从力学性能看,添加4%POSS-g-PPOE力学性能最佳。冲击性能进一步提高的同时,其他力学性能也有所

提升。从SEM图可看出,添加一定量增容剂后,可提高分子链缠结,最终复合材料的力学性能提高。

参考文献

- [1] LI X Z, LIU X T, XIE X, et al. Rheological properties study of PBE, a random high impact polypropylene based copolymer[J]. Journal of Polymer Research, 2021, 28(9):1–12.
- [2] VESTBERG T, DENIFL P, WILÉN C E. Increased rubber content in high impact polypropylene via a sirius Ziegler-Natta catalyst containing nanoparticles[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013, 51(9):2 040–2 048.
- [3] CHEN F, QIU B, SHANGGUAN Y, et al. Correlation between impact properties and phase structure in impact polypropylene copolymer[J]. Materials & Design, 2015, 69:56–63.
- [4] 李翠云,李辅安.聚丙烯共混增韧改性研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2006,4(2):19–22.
LI Cuiyun, LI Fuan. Research progress in toughening modification of polypropylene[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2006, 4(2):19–22.
- [5] LI F S, ZHANG N, GAO Y B, et al. In situ formation of core-shell rubber particles in polypropylene matrix by melt blending and its effects on the toughness and stiffness of the composites[J]. Polymer Engineering and Science, 2022, 62(12):4 090–4 099.
- [6] SUN D X, YANG C J, QI X D, et al. Largely enhanced fracture toughness of the PP/EPDM blends induced by adding carbon nanofibers[J]. Composites Science and Technology, 2018, 164:146–152.
- [7] SUN J W, LI Q, JIANG Y F, et al. Lightweight and high impact toughness PP/PET/POE composite foams fabricated by in situ nanofibrillation and microcellular injection molding[J]. Polymers, 2023, 15 (1). DOI.10.3390/polym15010227.
- [8] 李伟,陈嘉杰,胡佳旭,等. POE黏度和含量对PP及其填充体系性能的影响[J].工程塑料应用,2020,48(10):140–146.
LI Wei, CHEN Jiajie, HU Jiaxu. Effects of POE viscosity and content on properties of polypropylene and its filled system[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10):140–146.
- [9] 苏羽航,林渊智,林爱琴,等. POE与HDPE对PP的协同增韧改性[J].塑料包装,2021,31(1):42–47.
SU Yuhang, LIN Yuanzhi, LIN Aiqin, et al. Toughening modification of PP by POE/HDPE[J]. Plastics Packaging, 2021, 31(1): 42–47.
- [10] 杨淑静,宋国君,杨超.硅烷接枝交联法制备发泡用高熔体粘度聚丙烯[J].塑料工业,2016,34(S1):95–97.
YANG Shujing, SONG Guojun, YANG Chao. High-melt-viscosity foamable PP prepared by silane grafting and crosslinking [J]. China Plastics Industry, 2016, 34(S1): 95–97.
- [11] 谢诗琪,牛慧.基于Diels-Alder反应的聚丙烯可逆交联改性[J].石油化工,2021,50(6):547–553.
XIE Shiqi, NIU Hui. Reversible cross-linking modification of polypropylene based on Diels-Alder reaction[J]. Petrochemical Technology, 2021, 50(6):547–553.
- [12] 张忠州,王磊,路敏,等.聚丙烯种类对硅烷交联PP/POE (EPDM)共混材料性能的影响[J].包装工程,2019,40(15):1–8.
ZHANG Zhongzhou, WANG Lei, LU Min, et al. Effect of polypropylene types on properties of silane crosslinked PP/POE (EPDM) blends[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(15): 1–8.
- [13] ZHOU H, CHUA M H, XU J. Functionalized POSS-based hybrid composites[J]. Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles, 2019, 5(13):179–210.
- [14] ZHANG W, MULLER A. Architecture, self-assembly and properties of well-defined hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) [J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(8):1 121–1 162.
- [15] MA Y L, HE L, ZHAO L R, et al. POSS-based glycidyl methacrylate copolymer for transparent and permeable coatings[J]. Soft Materials, 2016, 14(4):253–263.
- [16] ALBERTO F, DANIELA T, ALBERTO F et al. Polypropylene – polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanocomposites[J]. Polymer, 2005, 46(19):7 855–7 866.
- [17] CHEN J H, CHIOU Y D. Crystallization behavior and morphological development of isotactic polypropylene blended with nanostructured polyhedral oligomeric silsesquioxane molecules[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 2006, 44 (15):2 122–2 134.
- [18] ALBERTO F, Hendrikus C, DANIELA T. Metal functionalized POSS as fire retardants in polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(10):2 275–2 281.
- [19] ZHOU Z Y, CUI L M, ZHANG Y. Preparation and properties of POSS grafted polypropylene by reactive blending[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(10):3 057–3 066.