

相容剂对 PP/POE 共混体系脆韧转变行为的影响*

黄险波** 李永华 罗忠富 陈 锐 杨 波

(金发科技股份有限公司 广州 510520)

摘 要 采用熔融挤出法制备了不同相容剂含量的 PP/POE 共混体系,测试了不同体系的脆韧转变温度、热性能和力学性能.结果表明,乙烯-丙烯多嵌段共聚物相容剂的加入降低了 PP/POE 共混物的脆韧转变温度,提高了共混物的韧性. AFM 和 STEM 照片显示相容剂的加入减小了橡胶分散相的临界粒子间距,PP 和 POE 在两相界面结合处相互扩散或渗透,实现了 POE 弹性体在 PP 树脂中合适的尺寸分布以及良好的形态分散.当相容剂含量达到 10% 时,POE 分散相尺寸细小均匀,分散相粒子粒径为 0.54 μm ,粒子间距为 0.1 μm ,PP 结晶链段更多地插入到弹性体内部,弹性体 POE 分散相形成明显的“硬核-软壳”结构. DSC 曲线中结晶峰和熔融峰的变化说明适量的相容剂对于材料结晶度的提高具有一定的促进作用.力学性能测试结果可以看出相容剂的加入在提高材料韧性,降低其脆韧转变温度的同时也保持了材料的刚性性能.

关键词 聚丙烯, POE, 相容剂, 脆韧转变, 冲击强度, 刚韧平衡

聚丙烯材料增韧改性的研究一直是备受关注的重要课题,各种不同的增韧方法^[1-6]相继见诸于报道,其中橡胶弹性体增韧聚丙烯是最常用的方法之一.近 20 年来关于橡胶弹性体增韧聚丙烯的研究工作非常广泛和深入,建立了许多理论模型来探讨和模拟聚丙烯的脆韧转变过程^[7-10].为此人们对脆韧转变的各种影响因素如粒子间距^[11-14]、弹性体含量及其种类^[15-17]、空洞化^[18]、温度^[19]、应变速率^[20,21]、缺口曲率半径^[22]等进行了系统而深入的研究并提出了一些有效的改善材料脆韧转变性能的方法,如 Van der Wal 等^[23]研究发现聚丙烯较低的结晶度和较高的分子量有利于将 PP/EPDM 共混物的脆韧转变温度向低温转移. Bai 等^[24]报道了 α 成核剂的加入可以显著减小 PP 的球晶尺寸和改善其分布的均匀性,PP/POE 共混物即使在较低的 POE 含量下也具有明确的脆韧转变行为. Lee^[25] 等研究了 POE 中的辛烯单体含量对 PP/POE 共混物性能的影响,结果表明辛烯单体含量的提高可以获得较小的橡胶粒尺寸,当辛烯单体含量达到 6.8 mol% 以上时,材料的冲击性能显著增加,不过材料的拉伸屈服强度和模量却随着辛烯单体含量的提高而单调下降.

聚丙烯材料作为结构材料使用时,人们往往

希望其同时具备良好的韧性和刚性,但是弹性体在改善聚合物韧性的同时往往以牺牲材料的刚性为代价.另外聚丙烯树脂和橡胶弹性体本身较大的性能差别往往导致弹性体在树脂中形成大尺寸、不均匀的分散,从而造成材料模量以及冲击性能的大幅度下降.聚合物的微观形态对材料的性能产生至关重要的影响,因此制备高韧性高模量的聚合物需要从材料的微观角度入手.添加相容剂通常是改善共混物各组相界面结合情况以及微观相态分布的有效手段,本文将考察相容剂的加入对 PP/POE 共混体系脆韧转变行为、刚韧性能以及结晶行为的影响并探讨其微观作用机理.

1 实验部分

1.1 原材料

聚丙烯树脂, M2600R, 熔融指数 25 g/10min (2.16 kg/230 $^{\circ}\text{C}$), 中国石油化工股份有限公司茂名分公司; 乙烯-辛烯共聚物, ENGAGE8842, 熔融指数 1.0 g/10min (2.16 kg/190 $^{\circ}\text{C}$), 密度 0.857 g/cm³, 陶氏化学; 相容剂, 乙烯-丙烯多嵌段共聚物, $M_n = 47120$, $M_w/M_n = 13.42$, 密度 0.890 g/cm³, 熔融指数 1.2 g/10min (2.16 kg/230 $^{\circ}\text{C}$), 陶氏化学.

* 2012-04-09 收稿, 2012-05-18 修稿.

** 通讯联系人, E-mail: huangxiabo@vip.163.com

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机, SHJ-30 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司; 注塑机, B-920 型, 浙江海天注塑机有限公司; 万能试验机, CMT40204 (20KN), 深圳三思公司; 冲击试验机, T92, 美国 Tinius Olsen 公司; DSC 测试仪器为 NETZSCH 204F1; AFM 测试仪器为 Nanoscope IIIa 型原子力显微镜, 美国 Veeco 公司; STEM 测试仪器为 JEM-2000EX, 日本电子公司。

1.3 试样制备

按一定比例称量原料 (POE 的含量均为 20%), 用高混机混合均匀, 然后在 190 ~ 220°C 条件下在双螺杆挤出机挤出造粒, 料粒在 80°C 烘箱中干燥 3 h, 在 210 ~ 220°C 条件下注塑成所需测试样条和样片。

1.4 测试与表征

冲击性能测试是将制备好的悬臂梁缺口冲击样条放到事先设置好温度的高低温箱中 4 h, 待样条达到热平衡后, 逐个将样条取出并迅速在悬臂梁冲击试验机上进行按 ISO 180-2000 标准进行冲击测试。当完成各样条在该温度下的测试后, 再改变温度, 重复上述过程。

拉伸性能测试是将制备好的拉伸样条在室温下放置 24 h 达到热平衡后, 在电子万能试验机上按 ISO 527-1993 标准进行拉伸性能测试, 拉伸速率为 100 mm/min。

弯曲性能测试是将制备好的拉伸样条在室温下放置 24 h 达到热平衡后, 在电子万能试验机上按 ISO 178-2001 标准进行弯曲性能测试, 测试速率为 2 mm/min, 跨距为 64 mm。

DSC 测试是用小刀从注塑样条上削下 4 ~ 6 mg 材料封于铝坩埚内, 用差式扫描量热仪进行测试, 测试条件为由室温升温至 240°C 并恒温 5 min 以消除热历史, 然后以 10 K/min 的降温速率降温至 40°C, 恒温 5 min 后再升温至 240°C, 升温速率为 10 K/min, 氮气氛围。

AFM 测试是用 AJ-III a 型原子力显微镜在室温大气条件, 对样品表面进行扫描测试。扫描时采用 AFM 接触模式, 最大扫描范围为 20 μm \times 20 μm , 扫描频率为 1.0 ~ 1.5 Hz, 压电设定值为 600 ~ 800 mV。

STEM 测试是将试样进行冷冻超薄切片, 然后用四氧化钨溶液染色, 随后在 JEM-2000EX 型透射电子显微镜上观察样品的形态结构, 加速电

压为 110 kV。

2 结果讨论

2.1 脆韧转变行为

图 1 是不同相容剂含量的 PP/POE 共混物悬臂梁缺口冲击强度与温度的关系曲线。从图中可以看出, 各共混物随着温度的升高都会发生明显的脆韧转变行为从而实现从脆性材料转变为韧性材料, 脆韧转变点所对应的温度即为临界温度 T_c 。当温度达到此临界值时, 悬臂梁缺口冲击强度随着温度的增加而迅速增大。随着相容剂含量的增加, 样条在较高温度下 (0°C 以上) 的缺口冲击强度逐渐提高, 并且 T_c 逐渐向低温方向移动, 当相容剂含量从 0% 增加到 10% 时, T_c 由 3°C 降低至 -23°C, 降幅达到了 26°C, 即材料在更低的温度条件下表现出韧性, 由此可见相容剂的加入明显提高了材料的低温冲击性能, 扩大了材料作为韧性材料的使用温度范围。

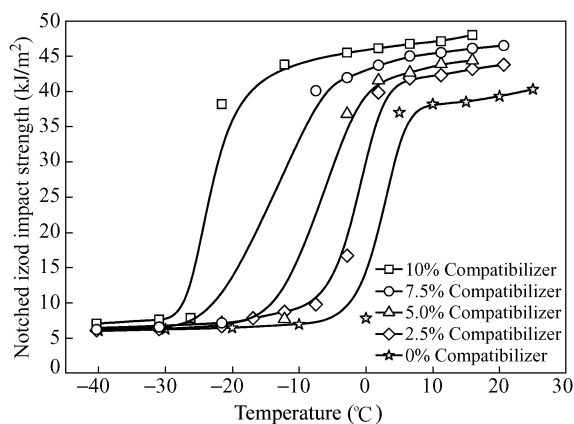


Fig. 1 Notched Izod impact strength versus temperature for materials with different contents of compatibilizer

2.2 流变行为

相容剂的加入对于 PP/POE 共混物韧性的改善与其黏度变化有关, POE 在 PP 树脂中的分散好坏对于共混物的力学性能会产生很大的影响。在熔融共混的过程中, 由于 POE 与 PP 本身黏度差别较大, 因此很难实现 POE 在 PP 树脂中的良好分散, 另外 POE 的分散形态也较难控制。相容剂的加入有利于提高弹性体在 PP 树脂中的分散性能, 如图 2 所示, 乙烯-丙烯嵌段共聚物相容剂具有较宽的分子量分布 ($M_w/M_z = 13.42$), 其黏度介于高熔指 PP 和低熔指 POE 之间, 相容剂与 PP 树脂的互配 (15/85) 对于 PP 树脂的流动性影响不大, 有利于保持树脂的高流动性, 而相容剂、

POE 与 PP 的互配 (5/15/80) 则能较为明显地降低共混体系的黏度,这可能是由于相容剂“渗入”到了弹性体内部,起到了“润滑剂”的作用,提高了弹性体分子链的活动能力,这有利于弹性体在熔融体系中的剪切分散并且实现对弹性体分散形态的控制。

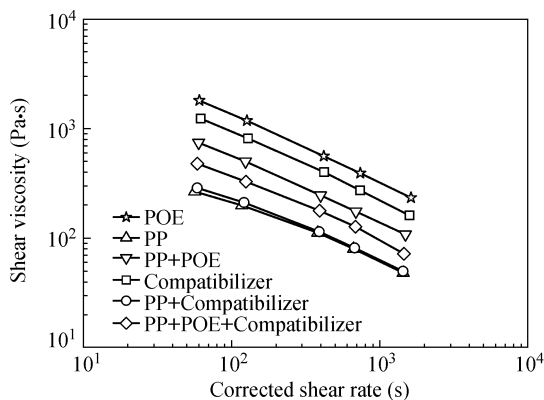


Fig. 2 Shear viscosity versus corrected shear rate for different materials

2.3 微观结构分析

图 3 和图 4 为加入相容剂前后试样的 AFM 对比照片,从图中可以看出,加入相容剂后,橡胶弹性体的粒径更加细小且分布更为均一,分散粒子间距小,单位体积内橡胶弹性体的分布密度更大,共混物各组分微观组成上的均匀性明显改善,这表明相容剂的加入实现了 POE 在 PP 树脂中的良好分散.另外,加入相容剂后 PP 和 POE 两相的结合界面变得不光滑和不规则,这可能是由于共混物在冷却结晶的过程中由于相容剂的亲和作用,PP 和 POE 两相的相分离速度降低,更多的 PP 无定形链被包裹在橡胶弹性体的相域中,而聚丙烯分子链结晶所形成的片层结构也插入到弹性体相内部,体系中 PP 和 POE 两相界面结合处的橡胶分散相颗粒也向 PP 树脂相域进行扩散和渗透,或与 PP 树脂基体形成共结晶.因此 PP/POE 两相的界面结合强度更好,共混体系的相容性明显提高。

不同相容剂含量的各试样的 STEM 照片如图 5 所示,从图中可以看出,随着相容剂含量的逐渐增加,橡胶分散相尺寸呈现出逐渐减小的趋势.当相容剂含量达到 10% 时,橡胶分散相已经明显变得细小和均一了,放大 2×10^4 倍的 STEM 照片见图 6,相比于没有添加相容剂的试样,10 份相容剂含量的试样其橡胶和树脂相的界面变得模糊,单

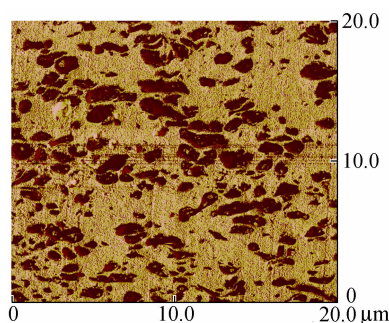


Fig. 3 AFM image of a sample without compatibilizer

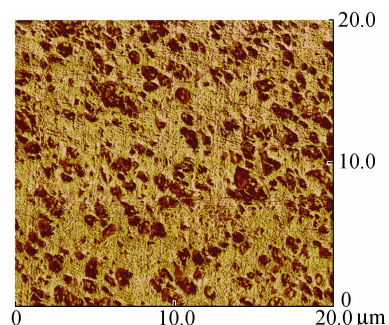


Fig. 4 AFM image of a sample with 10% compatibilizer

个橡胶相粒子形成明显的“核-壳”结构,壳层为韧性的橡胶相,核层则为较大面积的刚性结晶区域,这可能是由于聚丙烯结晶链段插入到了橡胶弹性体的内部.这种“硬核-软壳”的微观结构在材料受到冲击时容易传递和吸收能量,避免出现破坏性的裂纹,因此有利于改善材料的冲击性能和降低材料的脆韧转变温度。

根据 Wu 氏临界基层厚度理论,粒子间距(相邻分散相粒子间距离, ID)是表征材料脆韧特性的一个重要参数.粒子间距的计算公式如下:

$$ID = d[(\pi/6\varphi)^{1/3} - 1] \quad (1)$$

式中, d 为分散相粒子的平均直径, φ 是分散相粒子的体积分数,由以下公式求得:

$$\varphi = \rho_m W_p / [(1 - W_p)\rho_p + W_p\rho_m] \quad (2)$$

式中, ρ_m 为共混物密度, ρ_p 为 POE 密度, W_p 为 POE 重量分数,对于本实验体系, ρ_p 为 0.85 g/cm^3 . 通过 STEM 照片,可以计算出橡胶相粒子的平均粒径和粒子间距 ID. 计算结果如表 1 所示,随着相容剂含量的逐渐提高,橡胶相粒子的平均粒径和粒子间距都逐渐减小,尤其是添加了 10% 相容剂的试样,平均粒径和粒子间距明显很小,分别为 0.54 和 $0.10 \mu\text{m}$,这表明相容剂的加入有利于实现弹性体在树脂中细小而均一的分散。

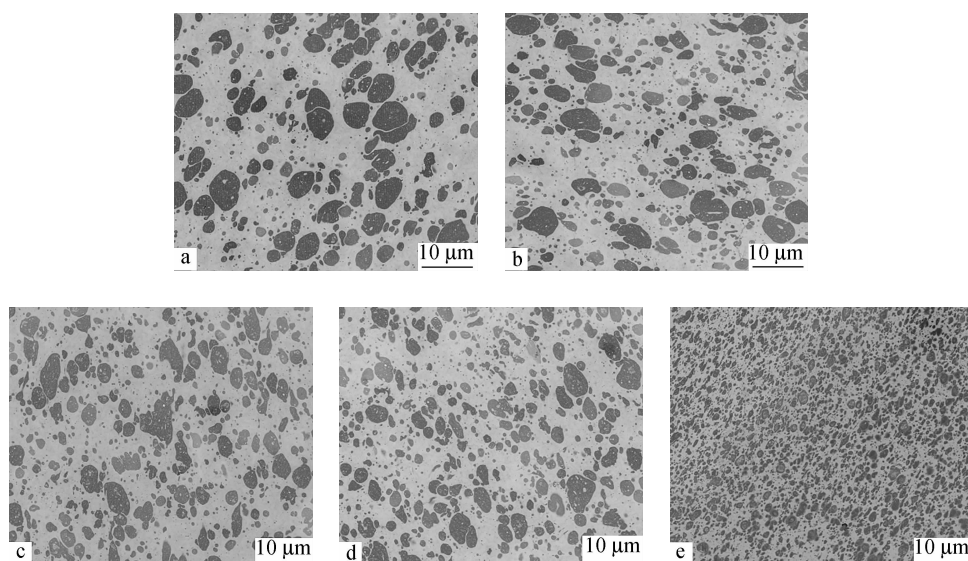


Fig. 5 STEM images of samples with different contents of compatibilizer: (a) 0% compatibilizer, (b) 2.5% compatibilizer, (c) 5% compatibilizer, (d) 7.5% compatibilizer and (e) 10% compatibilizer

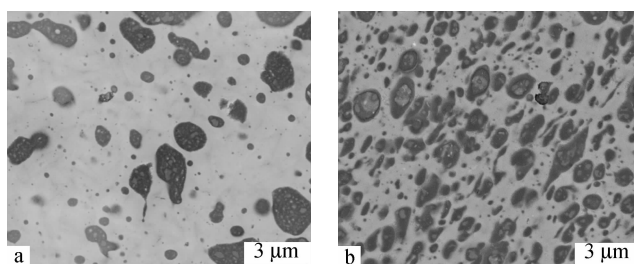


Fig. 6 STEM images of samples with (a) 0% compatibilizer and (b) 10% compatibilizer

Table 1 Average POE particle diameter and ID value of PP/POE blends

Sample	Average POE particle diameter (μm)	ID value (μm)
PP/POE with 0% compatibilizer	1.89	0.68
PP/POE with 2.5% compatibilizer	1.69	0.52
PP/POE with 5.0% compatibilizer	1.48	0.39
PP/POE with 7.5% compatibilizer	1.37	0.31
PP/POE with 10% compatibilizer	0.54	0.10

2.4 DSC 分析

相容剂的加入对于 PP/POE 结晶熔融行为的影响如表 2 和图 7 所示. 从实验结果可以看出,相

容剂对于 PP/POE 共混物的结晶和熔融行为没有产生较大的影响,不同相容剂含量的样品在降温曲线中出现的结晶峰值温度和升温曲线中出现的熔融峰值温度均相差不多,这表明相容剂的添加并没有明显改变 PP/POE 共混物的结晶过程. 而结晶峰面积和熔融峰面积则是先增大,后减小,相容剂含量在 5% 时达到一个最大值. 这说明适量的相容剂对于材料结晶度的提高具有一定的促进作用,而 PP/POE 共混物韧性的提高和脆转变温度的下降与其结晶行为的变化没有直接的相关性.

Table 2 Thermal properties of PP/POE blends with different contents of compatibilizer

Sample	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	H_c (J/g)	H_m (J/g)
PP/POE with 0% compatibilizer	127.2	166.6	74.4	80.2
PP/POE with 2.5% compatibilizer	126.8	167.1	77.4	86.1
PP/POE with 5.0% compatibilizer	127.6	166.3	78.8	87.0
PP/POE with 7.5% compatibilizer	127.2	166.3	73.3	81.5
PP/POE with 10% compatibilizer	127.1	166.7	72.8	79.3

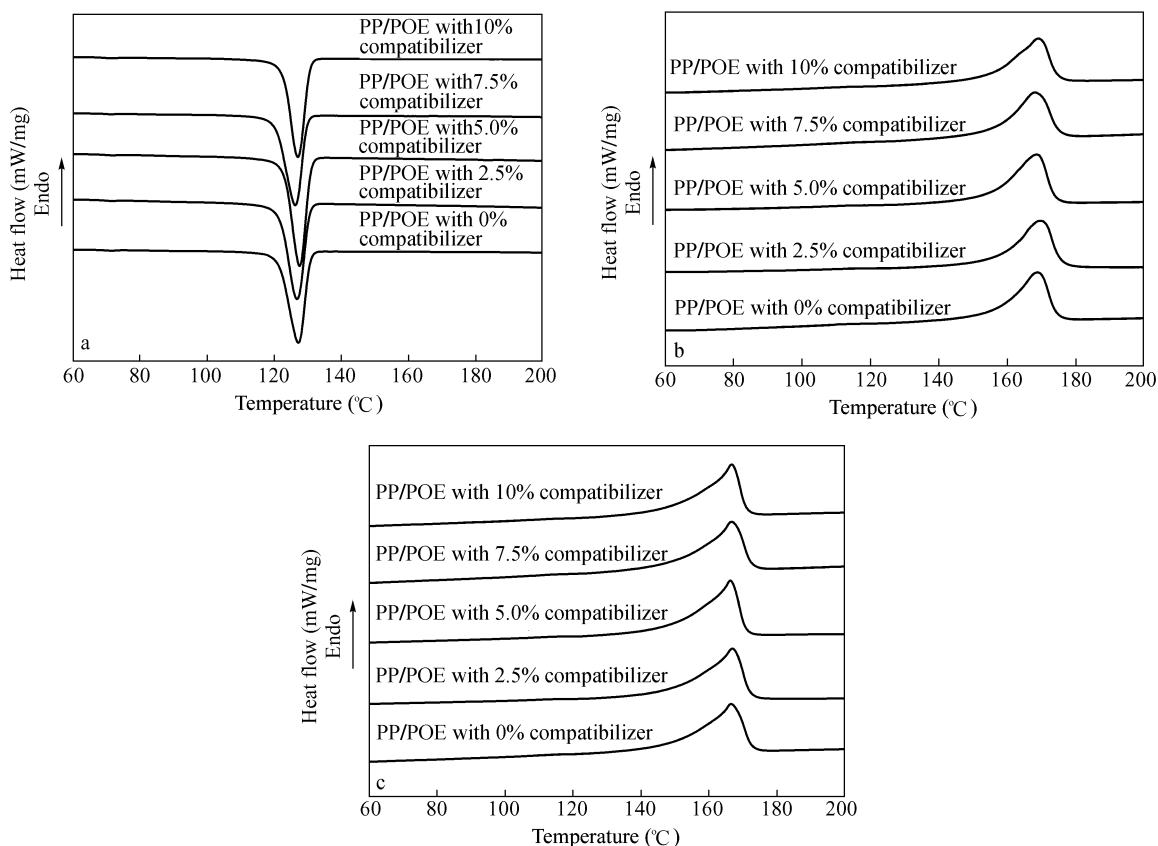


Fig. 7 DSC curves of PP/POE blends with different content of compatibilizer during, (a) the cooling, (b) the first heating and (c) the second heating

2.5 力学性能分析

从表3可以看出,随着PP树脂含量的逐渐减少,相容剂含量的逐渐提高,PP/POE共混物的刚性力学指标并没有出现明显的下降.当相容剂含量从0%增加到10%,材料的拉伸强度略有降低,材料的弯曲模量和弯曲强度却反而略有提高,说明相容剂的加入改善了共混体系的微观分散状

态,相容剂本身刚性较差对于PP/POE共混物刚性性能的影响.相容剂能增加材料各组分间的相互作用力,在拉伸形变的过程中材料容易出现屈服产生细颈而不发生断裂,因此材料的断裂伸长率逐步提高,这进一步说明相容剂对于材料韧性的改善作用.

Table 3 The relationship between the content of compatibilizer and mechanical properties of PP/POE blends

Content of compatibilizer (%)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (MPa)
0	18.1	385	21.2	903
2.5	17.8	412	21.6	916
5	17.6	434	21.9	927
7.5	17.4	445	22.1	931
10	17.0	497	22.8	945

3 结论

(1)相容剂的加入减小了橡胶分散相的粒子间距,使PP/POE共混物的脆韧转变温度向低温方向移动,扩大了材料作为韧性材料使用的温度

范围.

(2)微观形态分析结果表明,相容剂的引入使POE弹性体在PP树脂中的分散更加细小和均匀,PP和POE两相在界面相互扩散和渗透,界面结合作用增强.当相容剂含量达到10%时,PP/

POE 共混物出现明显的“硬核-软壳”结构,这有利于改善材料的冲击性能和降低材料的脆韧转变温度.

(3) 相容剂的加入在提高材料韧性的同时也保持了材料的刚性,材料的刚韧平衡得到改善.

REFERENCES

- 1 Wang Y, Fu Q, Li Q J, Zhang G, Shen K Z, Wang Y Z. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2002, 40: 2086 ~ 2097
- 2 Rong M Z, Zhang M Q, Zheng Y X, Zeng H M, Fridrich K. *Polymer*, 2001, 42(1): 167 ~ 183
- 3 Yuan Q, Jiang W, An L J. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2003, 89(8): 2102 ~ 2107
- 4 Lin Y, Chen H B, Chan C M, Wu J S. *Eur Polym J*, 2011, 47: 294 ~ 304
- 5 Wei G X, Sue H J. *J Mater Sci*, 2000, 35(2): 555 ~ 566
- 6 Wang K, Wu J S, Ye L, Zeng H M. *Composites: Part A*, 2003, 34: 1199 ~ 1205
- 7 Liu Zhehui(刘浙辉), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Zhang Xuedong(张学东), Qi Zongneng(漆宗能). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (1): 1 ~ 7
- 8 Liu Zhehui(刘浙辉), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Zhang Xuedong(张学东), Qi Zongneng(漆宗能), Choy C L(蔡忠龙), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (1): 32 ~ 38
- 9 Liu Zhehui(刘浙辉), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Zhang Xuedong(张学东), Qi Zongneng(漆宗能), Choy C L(蔡忠龙), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, (5): 565 ~ 572
- 10 Liu Zhehui(刘浙辉), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Zhang Xuedong(张学东), Qi Zongneng(漆宗能), Choy C L(蔡忠龙), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1996, (4): 426 ~ 473
- 11 Borggreve R J M, Gaymans R J, Schuijjer J, Housz J F. *Polymer*, 1987, 28: 1489 ~ 1495
- 12 Jiang W, Liang H J, Jiang B Z. *Polymer*, 1998, 39: 4437 ~ 4442
- 13 Bartczak Z, Argon A S, Cohen R E, Weinberg M. *Polymer*, 1999, 40: 2331 ~ 2346
- 14 Jiang W, Tjong S C, Li R K Y. *Polymer*, 2000, 41: 3479 ~ 3482
- 15 Van der Wal A, Verheul A J J, Gaymans R J. *Polymer*, 1999, 40: 6057 ~ 6065
- 16 Jiang W, An L J, Jiang B Z. *Polymer*, 2001, 42: 4777 ~ 4780
- 17 Jiang W, Wang Z G, Liu C H, Liang H J, Jiang B Z, Wang X H, Zhang H X. *Polymer*, 1997, 38: 4275 ~ 4277
- 18 Jiang W, Yuan Q, An L J, Jiang B Z. *Polymer*, 2002, 43: 1555 ~ 1558
- 19 Van der Wal A, Nijhof R, Gaymans R J. *Polymer*, 1999, 40: 6031 ~ 6044
- 20 Gensler R, Plummer C J G, Grein C, Kausch H H. *Polymer*, 2000, 41: 3809 ~ 3819
- 21 Yang J H, Zhang Y, Zhang Y X. *Polymer*, 2003, 44: 5047 ~ 5052
- 22 Huang L, Pei Q W, Yuan Q, Li H D, Cheng F M, Ma J C, Jiang S X, An L J, Jiang W. *Polymer*, 2003, 44(10): 3125 ~ 3131
- 23 Van der Wal A, Mulder J J, Gaymans R J. *Polymer*, 1998, 39: 6781 ~ 6787
- 24 Bai H W, Wang Y, Song B, Li Y L, Liu L. *J Polym Sci Polym Phys*, 2008, 46: 577 ~ 588
- 25 Lee H Y, Kim D H, Son Y G. *J Appl Polym Sci*, 2007, 103: 1133 ~ 1139

EFFECT OF COMPATIBILIZER ON THE BRITTLE-DUCTILE TRANSITION BEHAVIOR OF PP/POE BLENDS

Xian-bo Huang, Yong-hua Li, Zhong-fu Luo, Rui Chen, Bo Yang

(Kingfa Sci&Tech. Co., Ltd, Guangzhou 510520)

Abstract The PP/POE blends with different contents of compatibilizer were prepared by melt mixing process, and the brittle-ductile transition behavior, thermal property and mechanical performance of the PP/POE blends were examined. The results showed that the addition of ethylene-propylene block copolymer based compatibilizer decreased the brittle-ductile transition temperature of PP/POE blends accordingly. AFM results suggested that proper contents of compatibilizer induced the well dispersion and phase morphologies of POE particles in PP matrix. STEM results showed that the compatibilizer decreased the critical interparticle distance (IDc) of POE domains, leading to their homogeneous distribution. The dispersed POE particles and PP matrix diffused and interpenetrated into each other near the edge of their interfaces, indicating the improvement of the blend systems' compatibility. When the content of compatibilizer reached 10%, the small and well homogeneous POE domains were obtained and the obvious hard core - tough shell structures of POE domains were formed. The average diameter of POE domains was 0.54 μm and the interparticle distance was 0.1 μm . The DSC curves during the cooling and the second heating runs demonstrated that the incorporation of proper content of compatibilizer could enhance the crystallization degree of PP/POE blends. Mechanical testing data illustrated that the addition of compatibilizer not only enhanced the toughness of PP/POE blends and decreased their brittle-ductile transition temperature, but also maintained the materials' stiffness, so the stiffness-toughness balance of the PP/POE blends was well kept.

Keywords Polypropylene, Poly(ethylene-co-1-octene), Compatibilizer, Brittle-ductile transition, Impact strength, Stiffness-toughness balance