

POE 对 PP 增韧机理、增韧效果影响因素的研究

田野

(黑龙江鑫达企业集团有限公司, 黑龙江 哈尔滨 150000)

摘要:为了提高 PP 的冲击强度,通常用 EPR、EPDM、SBS 等一些橡胶或其它热塑性弹性体与 PP 共混。这些弹性体可以改善聚丙烯的冲击性能,但在耐候性、热稳定性、加工性等方面仍存在不少缺陷。相比之下,POE 更具有优势,POE 是用茂金属催化剂通过乙烯和辛烯原位聚合技术生产的一种饱和乙烯-辛烯共聚物。它的特点是:①共聚物序列分布均匀,分子量分布很窄($M_w/M_n=2$)和结晶度较低,与聚烯烃相容性好;②玻璃化温度非常低,最低者接近-40℃,断裂伸长率很大;③没有不饱和双键,具有更高的热稳定性、耐候性;④辛烯的柔软链卷曲结构和结晶的乙烯链作为物理交联点,使它具有优异的韧性和良好的加工性;⑤良好的流动性可改善填料的分散效果并提高制品的熔接痕强度;⑥较强的剪切敏感性和熔体强度,可实现高挤出,提高产量;⑦透明颗粒状,采用挤出工艺和 PP 共混或直接在注射机中共混注射都非常方便^[1]。

关键词:PP;POE;增韧机理;影响因素

1 POE 对 PP 的增韧机理

研究结果表明,POE 增韧 PP 比 EPDM 容易得到更小的分散相粒径和更窄的粒径分布^[1]。分散的 POE 颗粒作为大量的应力集中点,当受到强大的外力冲击时它可在 PP 中引发银纹和剪切带,随着银纹在其周围变化,进而吸收大量的冲击能;同时在大量的银纹之间应力场合互相干扰,降低了银纹端的应力,阻碍了银纹的进一步扩展,因而使材料的韧性大幅度提高,增韧效果大于 EPDM。而 PP/EPDM 体系中 EPDM 对 PP 的增韧使由于 EPDM 对 PP 有成核作用,晶体的生长速率降低,晶体尺寸变小,形成较小的球晶,从而提高体系的冲击强度。POE 与 EPDM 增韧 PP 的机理截然不同,POE 在 PP/POE 体系中以片状或条状等不规则的形状分布于 PP 中,这有利于在剪切屈服时吸收更多的能量,使 PP 的韧性得到大幅度提高^[1]。

2 POE 与其它增韧剂的性能比较

与乙丙橡胶相比,POE 的内聚能较小,剪切敏感性较高,加工时与聚烯烃的相容性好,其表观切变粘度对温度的依赖性与 PP 较接近,用它增韧 PP 容易得到更小的分散粒径和更窄的粒径分布。POE 的热稳定性、光学性能及抗开裂性优于 EVA,气候老化性优于 SBS,POE 的橡胶特性比 EPDM、EPR 更优。而且,无论是均聚 PP、共聚 PP、还是高流动性 PP,POE 的增韧效果都优于 EPDM 或 EPR。对比 POE、SBS、EVA 和 EPDM 对 PP 的增韧情况,发现 POE 的增韧效果最好。

3 POE 对聚丙烯增韧效果的影响因素

3.1 PP 基体性质对体系增韧性能的影响

用共聚 P340 和 EP30R 与 T30 和 F401 与 POE 共混实验中得出:

(1) 随着弹性体 POE 用量的增加,PP/POE 共混体系的拉伸强度、流动性均呈下降趋势,其中 F401/POE 体系拉伸强度的下降幅度比较大,两种共混体系的 MFR 相差不大,其加工性能都较好;

(2) 随着 POE 用量的增加,PP/POE 共混物的断裂伸长率均呈上升趋势,T30S/POE 的断裂伸长率提高明显高于 F401/PP,但到 20% 时接近;冲击韧性均有较大幅度提高,其中 F401 冲击强度的提高显著;

(3) 随着共聚 PP 用量的增加,PP/共聚 PP/POE 共混体系的拉伸强度、MFR 下降,而断裂伸长率和冲击强度上升,说明共聚 PP 在共混体系中是一种良好的增容剂和增塑剂^[1]。

3.2 PP 基体熔融指数对体系增韧性能的影响

PP 的脆性转变受材料的性质影响,如相对分子质量和结晶度。随着相对分子质量的增加和结晶度的减少,PP 的脆性转变温度降低。结晶度增加,屈服力增大,但降低了断裂应变^[2]。相对分子质量的降低不影响屈服应力但降低了断裂应力和断裂应变。当 MFR 大于 7.0g/10min 时,共混物的冲击强度明显下降,共混物由韧性断裂

变为脆性断裂。这一方面说明 PP 降解严重,另一方面说明共混物中基体的相对分子质量对于共混物的力学性能有很重要的影响。当 MFR 达到 17.2g/10min 时,共混物中橡胶相得形状已经变得不规则。共混物冲击强度的下降时由于基体相对分子质量的降低引起的。

3.3 POE 牌号和用量对共混体系力学性能的影响

不同牌号的 POE 具有不同的性能,在 POE 分子量一定时,随着辛烯含量的增加,密度、硬度、熔融温度都降低,材料呈现橡胶的特性,即拉伸强度及模量变小,伸长率变大。POE 结构、含量和分散程度等因素直接影响着 PP/POE 共混体系的微观结构和宏观性能。

3.4 POE 用量对体系增韧性能的影响

研究表明,增韧效果主要取决于体系中弹性体的含量,随弹性体含量的增加,冲击强度呈上升趋势,但含量过高会引起共混物模量和强度的下降。弹性体对 PP 的增韧存在一个临界含量,只有超过这个含量表现出明显的增韧效果,对于基体树脂 PP,POE 的脆韧转化点在 10%,而 EPDM 在 15%,SEBS 高达 55%,换言之要达到相同的增韧效果所需 POE 的用量要小于 EPDM、SEBS 等^[1],如此可以避免弹性体加入量过高而引起的刚性和强度的过分降低。当 POE 质量分数为 15% 时,POE 体系的冲击强度明显高于 EPDM 体系。POE 的增韧效果优于 EPDM 的原因可能是 POE 侧乙基长于 EPDM 的侧甲基,在分子间起到联结、缓冲,减少银纹因受力发展成裂纹的作用。

参考文献

- [1]崔丽梅,刘新民.我国 PP/POE 汽车保险杠的研究进展[J].塑料,2003,32(5):45-49.
- [2]杨明山.聚丙烯改性及配方[M].北京:化学工业出版社,2008:254-258HxD-YJS-GX-029.
- [3]杨明山,李林楷.塑料改性工艺、配方与应用[M].北京:化学工业出版社,2007:62-67HxD-YJS-GX-018.
- [4]冯予星,刘力,张立群,等.PP/POE 共混合金的研究[J].工程塑料应用,1997,27(12):6-9.
- [5]刘西文,纪立军等.PP/共聚 PP/POE 共混体系的研究[J].塑料工业,2008,36(1):29-38.
- [6]周琦,王勇,等.POE 与 EPDM 对聚丙烯增韧改性研究[J].加工·应用弹性体,2007,17(4):44-47.