

相容剂对聚丙烯/聚乙醇酸共混物结构与性能的影响

贾天飞¹ 杨海存^{1*} 马文中¹ 龚方红^{1,2} 陶国良¹ 刘春林¹

(1.常州大学材料科学与工程学院江苏省环境友好高分子材料重点实验室,常州 213164;
2.无锡职业技术学院机械技术学院,无锡 214121)

摘 要 采用熔融共混法制备了聚丙烯/聚乙醇酸共混物(PP/PGA),研究了相容剂聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)用量对共混物力学性能、熔融结晶行为、流变行为和断面形貌的影响。结果表明:PP-g-MAH 的加入能明显改善共混体系的相容性,共混物的力学性能得到提升。PP-g-MAH 对 PGA 结晶具有异相成核作用,且先结晶的 PGA 又可作为 PP 结晶的异相成核剂。随相容剂用量增大,PGA 结晶温度升高,结晶完善程度降低,甚至不结晶,PP 的结晶温度先降低后升高,且复数黏度呈先增大后减小的趋势。

关键词 聚丙烯,聚乙醇酸,相容剂,共混,结构与性能

Influence of compatilizer on the structure and property of PP/PGA

Jia Tianfei¹ Yang Haicun¹ Ma Wenzhong¹ Gong Fanghong^{1,2} Tao Guoliang¹ Liu Chunlin¹

(1.Jiangsu Key Laboratory of Environmentally Friendly Polymeric Materials,School of Materials
Science and Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164;
2.Department of Mechanical Technology,Wuxi Institute of Technology,Wuxi 214121)

Abstract Polypropylene/polyglycolic acid blends (PP/PGA) were prepared by melt blending. The effects of the content of PP-g-MAH compatibilizer on the mechanical properties, melt crystallization behavior, rheological behavior and fracture morphology of blends were investigated in detail. The results showed that the compatibility of the blend system was significantly enhanced with the addition of PP-g-MAH, the mechanical properties were improved. On the other hand, PP-g-MAH had heterogeneous nucleation effect on PGA crystallization, and the previously crystallized PGA can also be used as the heterogeneous nucleating agent for PP crystallization. With the increase of the amount of compatibilizer, the crystallization temperature of PGA was increased, but the degree of crystal perfection was decreased, and even did not crystallize. The crystallization temperature of PP decreased first and then increased, and the complex viscosity was increased first and then decreased.

Key words polypropylene, polyglycolic acid, compatilizer, blend, structure and property

聚丙烯(PP)具有通用热塑性塑料中最高的力学性能和耐热性,且加工性能优良,目前已在日常生活及农业等领域得到广泛应用。然而,PP存在成型收缩率大、脆性高、缺口冲击强度低等缺陷,且随温度降低易发生脆裂,因此,PP改性一直是国内外研究的重点和热点^[1]。相对于化学改性而言,物理改性法具有操作简便、投资较少的优势,是目前应用最为广泛的改性方法^[2-3]。

弹性体和无机材料是PP共混改性中常用的改性材料,两者协同改性PP是近年来研究报道的热点^[4-6]。弹性体共混增韧改性PP的机理可通过银

纹和银纹剪切带理论来解释,弹性颗粒可作为应力集中点,在应力作用下产生更多银纹消耗能量,同时又可作为银纹终止剂,阻止破坏发生,从而提高PP的韧性。然而,弹性体在增韧PP的同时往往会降低体系的强度,因此需加入纳米粒子对PP进行补强。此外,极性聚合物如聚酰胺、聚酯等与PP共混时不仅可达到增韧的目的,同时共混物的刚性、热稳定性也可获得提升^[7-8]。

聚乙醇酸(PGA)是一种简单的线性脂肪族聚酯,具有易降解、生物相容好等特点。然而,PGA结晶度高、难加工、易降解、价格昂贵等特点限制了其

基金项目:江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2016029-05);国家自然科学基金(21406017);江苏省高等学校自然科学研究面上项目(18KJB150004)

作者简介:贾天飞(1993-),男,硕士研究生,主要从事高分子材料结构与性能的研究。

联系人:杨海存。

应用范围,目前主要用于生物医学方面,关于 PGA 共混改性其他高分子材料的研究报道非常少^[9-10]。煤基 PGA 的发展大大降低了材料成本,且 PGA 与 PP 具有相近的熔体流动速率,两者进行共混在提高 PP 力学性能的同时,使材料具有一定的降解性能,有望制备出能具有实际应用价值的共混物^[11-12]。本工作通过熔融共混法制备 PP/PGA 共混物,并详细研究了相容剂含量对共混物力学性能、结晶熔融及流变行为的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚丙烯(PP,牌号 F800E),中国石化上海石油化工有限公司;聚乙醇酸(PGA,牌号 PGA-08),深圳市博立生物材料有限公司;聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH),自制;抗氧剂 1010(工业级),南京曙光化工厂;抗水解剂聚碳化二亚胺(UN-03,工业级),上海尤恩化工有限公司。

双螺杆挤出机(SHJ-30 型),南京广达橡塑机械厂;注塑机(HYF800 型),宁波海鹰机械有限公司;平板硫化机(XLB-D350×350×2 型),常州第一橡塑设备有限公司;差示扫描量热仪(DSC,DCS214 型),德国 Netzsch 公司;万能材料试验机(WDT-30 型),深圳凯强利机械有限公司;旋转式流变仪(MCR301 型),奥地利 Anton Paar 公司;场发射扫描电镜(FESEM,SUPRA55 型),德国 Zeiss 公司;偏光显微镜(THMS600 型),日本 NIKON 公司。

1.2 样品制备

将 PP 和 PGA 分别在 70℃ 和 120℃ 下真空干燥 4h,然后固定 PP 与 PGA 的质量比为 90:10,PP-g-MAH 用量为 1%、2%、4% 和 8%,分别与抗氧剂和抗水解剂在高速混合机中进行初混,再通过双螺杆挤出机进行熔融共混,挤出机 1—6 区温度分别为 160℃、220℃、235℃、235℃、235℃ 和 230℃,螺杆转速为 55r/min。将挤出造粒后的共混物进行干燥,最后在注塑机上注塑成力学性能样条,注塑机 1—4 区温度分别为 235℃、235℃、225℃ 和 225℃,并通过平板硫化机制备流变测试样品,压片温度 220℃。样品分别记为 PP/PGA1、PP/PGA2、PP/PGA4 和 PP/PGA8。

1.3 测试与表征

力学性能测试是采用万能材料试验机按照 GB/T1040 进行拉伸实验,按 GB/T1843 进行冲击实验。通过 DSC 对共混物的熔融和结晶行为进行

分析,样品 3~5mg,氮气气氛,快速升温至 240℃,恒温 2min 消除热历史,再以 10℃/min 的降温速率降至室温,接着再次以 10℃/min 的升温速率升温至 240℃,得到结晶和熔融曲线;旋转流变测试是选用 25mm 的平行板夹具,样品厚度为 1mm,动态频率扫描测试条件为氮气气氛,剪切频率范围为 0.1~100rad/s,固定应变为 1%,测试温度为 230℃。将所得共混物熔融,压制成薄片于 110℃ 下恒温结晶 20min 后,通过偏光显微镜观察并拍摄实时影像图片;共混物的断面形貌是采用 FESEM 观察,样品用液氮淬断,断面喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

表 1 列出了相容剂 PP-g-AMH 用量对共混物力学性能的影响。由表 1 可知,随相容剂用量增大,共混物拉伸强度呈先增大后减小的趋势。PP-g-MAH 的加入在体系中引入了酸酐极性基团,可以显著改善 PP 与 PGA 的界面相容性,并可与 PGA 分子链端羟基反应,原位形成 PP-g-MAH-PGA,进一步增强两者之间的界面作用,阻断应力作用下共混物内裂纹的发展。此外,由于两者的结晶温度差异较大,先结晶的 PGA 晶体可作为增强相和体系交联点,随相容剂含量增大,PGA 能更好地分散在 PP 基体中,使得结晶逐渐细化,交联点密度增大,使共混物的冲击性能也得到提升。然而,在相容剂含量较低的情况下,与纯 PP 相比,共混物的断裂伸长率明显下降,原因是材料达到屈服点之后形成细颈的过程中首先是晶区间的非晶区发生拉伸取向,应力所做的功不足以克服 PGA 相的晶格能,PGA 晶体作为应力集中点使得材料断裂伸长率下降。而当相容剂含量继续增大时,断裂伸长率有所增大,这与共混的结晶有关。同时,过多的 PP-g-MAH-PGA 严重破坏了共混体系的结晶,导致共混物力学性能有所下降。

表 1 相容剂用量对共混物力学性能的影响

样品名称	PP	PP/PGA1	PP/PGA2	PP/PGA4	PP/PGA8
拉伸强度/MPa	26.6	29.8	32.4	31.5	27.1
断裂伸长率/%	319.7	140.2	180.4	204.6	255.3
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	6.7	5.8	7.5	8.2	7.1

2.2 共混材料的结晶和熔融行为

纯 PP、PP/PGA 共混物和纯 PGA 的熔融和结晶曲线见图 1。由图可知,纯 PGA 在 198℃ 左右出现了微弱的熔融峰,归为微晶熔化及晶体表面缺陷的熔化;同时在 215℃ 左右出现了主熔融峰,这表明

PGA 晶体晶型一致性较好,且结晶较为完善。当相容剂加入量较少时,受相容剂影响,PGA 的结晶温度上升,PP-g-MAH 作为 PGA 结晶异相成核剂,此时 PGA 可能形成了不同的晶型或微晶,导致 PGA 在高温处出现了明显的熔融双峰,表明 PGA 微晶和晶体缺陷增多,结晶完善程度降低。同时由于此时 PGA 与 PP 相容性并不理想,先结晶的 PGA 晶体又可作为 PP 结晶的成核剂,即 PP 的结晶过程是异相成核和均相成核同时进行,然而与常见的异相成核现象不同,PP 的结晶温度与纯 PP 相比有所下降,这可能是分级结晶的原因。PGA 结晶结束后作为体系的分散相,当尺寸小到一定程度时,分散相晶核数目高于普通的异相成核数目时,异相成核作用被推迟,以至于与均相成核同步进行,结晶性的 PGA 分散相组分在不同的过冷度下诱导 PP 分步结晶,且随相容剂含量增大,PGA 晶体分散相尺寸越小,这种现象越明显,这是结晶组分分散精细的结果^[13]。受异相成核作用的影响,共混物熔融曲线中 PP 也形成了温度不同的双熔融峰。

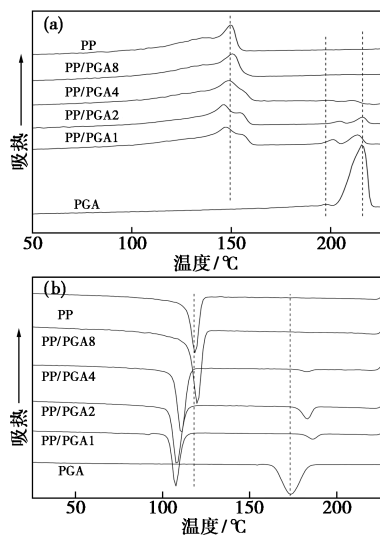


图 1 PP/PGA 共混物的熔融(a)和结晶(b)曲线图

随着相容剂含量进一步增大,PGA 的熔融峰逐渐消失,原因是相容剂含量增大进一步提高了体系的相容性,形成的 PP-g-MAH-PGA 严重影响了 PGA 的结晶,甚至不发生结晶,导致结晶曲线中 PGA 的结晶峰消失。此时,上述异相成核作用消失,PP 由双熔融峰转变为单熔融峰。受相容剂的影响,PP 大分子链的运动能力下降,结晶曲线中 PP 的结晶温度逐渐增大,略高于纯 PP,以上分析与力学性能结果相符。总的来说,共混物中 PP 和 PGA 两组分的结晶行为会相互影响,同时也受相容剂含

量的影响。

2.3 共混物的流变行为

不同相容剂含量下共混体系复数黏度随角频率的变化关系曲线见图 2。由图可知,共混体系均表现为剪切变稀现象,随相容剂用量增大,共混物熔体的复数黏度呈先增大后减小的趋势。Edward 等^[14]认为,在低频区内,熔体的流变行为主要受支化聚合物的松弛行为限制,即具有支链的聚合物易与周围的大分子链发生物理缠结,进而形成交联结构,从而阻止大分子链的运动,在高频区内,上述物理缠结被打破,出现剪切变稀现象。因此加入相容剂后,PGA 与 PP-g-MAH 反应后形成了较多支化结构,且支链较长,导致共混物的复数黏度在低频区明显上升;随相容剂用量继续增大,过多 PP-g-MAH-PGA 的形成反而起到增塑作用,导致熔体复数黏度下降,且这种增塑作用在高频区更为明显。

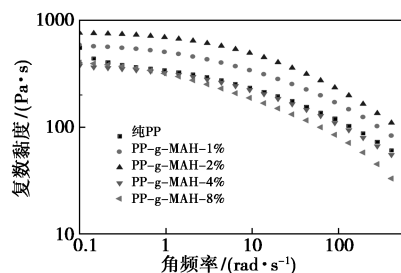


图 2 PP/PGA 共混体系复数黏度随角频率的变化关系曲线图

2.4 FESEM 分析

图 3 为共混物在液氮中淬断的断面 FESEM 图像。由图可知,相容剂含量为 1% 时,PGA 颗粒拔出后留下了大量圆形或椭圆形的孔洞,说明 PP 基体和 PGA 的相容性不够好,界面作用较弱。当相

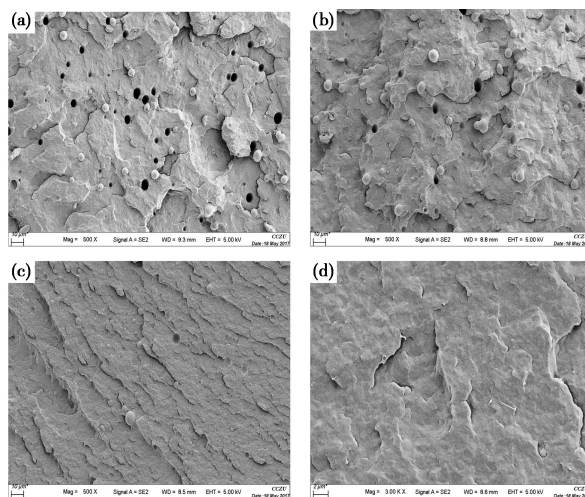


图 3 PP/PGA 共混物的 FESEM 形貌图

[(a)PP/PGA1;(b)PP/PGA2;(c)PP/PGA4;(d)PP/PGA8]

溶剂用量增至 2% 时,孔洞数量有所减少,且孔径尺寸下降,说明两者相容性有所改善。其后,相容剂用量继续增大至 4% 时,PGA 粒径分布范围和数量都明显减小,断面上几乎看不到 PGA 颗粒拔出后留下的孔洞,相区尺寸减小。而当相容剂用量达到 8% 时,在较高的放大倍数下仍观察不到 PGA 颗粒,说明 PGA 几乎没有结晶,这与 DSC 结果一致,相容性得到明显改善。

2.5 偏光显微镜分析

图 4 为相容剂用量不同的 PP/PGA 共混物熔融之后逐渐降温至 110℃,并且等温结晶 20min 后通过 500 倍显微镜观察的实时影像图片。由图可见,相容剂用量为 1% 时,共混物中能看到 PP 球晶的黑十字消光图,同时 PGA 晶粒分散在 PP 球晶之间,且尺寸较大。随相容剂用量增至 2% 时,PGA 球晶增多,且尺寸分布增大,出现部分微晶。随相容剂用量继续增大,PGA 晶粒尺寸明显减小,且根本看不出 PP 球晶的黑十字消光图,尤其是相容剂用量为 8% 时,几乎观察不到 PGA 晶粒,受相容剂和 PGA 的协同影响,PP 主要呈现为分散均匀的细微晶粒,这也与 DSC 分析结果吻合。聚合物共混理论认为,两组分部分相容的同时又能各自成相是较理想的共混体系,此时,两相之间存在一定的界面层,界面层中形成两者明显的浓度梯度。相容剂加入增大了界面层厚度,对 PP 和 PGA 的结晶影响较大,导致 PP 和 PGA 结晶完善程度同时下降。对于本工作中的 PP/PGA 共混体系,较理想的结构为优先结晶的 PGA 晶粒尺寸足够小且分布均匀,利用相容剂增大 PGA 晶粒与 PP 基体树脂间界面作用,随着 PGA 晶粒尺寸降低,可起到类似于无机纳米粒

子的增强增韧作用。

3 结语

(1)随着相容剂用量增大,共混物的拉伸强度和缺口冲击强度先增大后下降,断裂伸长率逐渐增大;(2)相容剂的加入导致 PGA 结晶温度明显升高,但结晶完善程度逐渐下降,甚至不结晶,先结晶的 PGA 晶粒对 PP 结晶具有异相成核作用,同时 PP 的结晶温度呈先下降后上升的趋势,且晶粒尺寸明显减小;(3)共混物熔体的复数黏度先增大后减小。

参考文献

- [1] 张永霞,谢昕,王庆涛,等.聚丙烯共混增韧改性研究进展[J].合成材料老化与应用,2018,47(1):85-90.
- [2] 王鉴,王绪文,李安莲,等.聚丙烯化学改性方法[J].现代塑料加工应用,2010,22(6):55-59.
- [3] 张英杰,梁基照.聚丙烯的物理改性[J].上海塑料,2007(3):9-12.
- [4] Peyda S, Morshedien J, Karbalaie-Bagher M, et al. A novel technique in the foaming process of EPDM/PP via microwave radiation; the effect of blend compatibilization and additive encapsulation[J]. RSC Advances, 2016, 6(84): 81400-81407.
- [5] 黄安荣,韦良强,孙静,等.多壁碳纳米管含量对聚丙烯/多壁碳纳米管介电复合材料性能的影响研究[J].化工新型材料,2018,46(3):58-61.
- [6] Jolfaei A F, Gavgani J N, Jalali A, et al. Effect of organoclay and compatibilizers on microstructure, rheological and mechanical properties of dynamically vulcanized EPDM/PP elastomers[J]. Polymer Bulletin, 2015, 72(5): 1127-1144.
- [7] Pinheiro L A, Bittencourt C S, Canevarolo S V. Real time assessment of the compatibilization of polypropylene/polyamide 6 blends during extrusion[J]. Polymer Engineering and Science, 2010, 50(4): 826-834.
- [8] Razak N C A, Inuwa I M, Hassan A, et al. Effects of compatibilizers on mechanical properties of PET/PP blend[J]. Composite Interfaces, 2013, 20(7): 507-515.
- [9] Velde K Van de, Kiedens P. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications[J]. Polymer Testing, 2002, 21(4): 433-442.
- [10] 王朝阳,赵耀明.聚乙醇酸类生物降解高分子[J].广州化学,2004,29(1):50-57.
- [11] 陈群,许平,崔爱军.煤基聚乙醇酸技术进展[J].化工进展,2011,30(1):172-180.
- [12] 何敏,罗兵,张雅琴,等.聚乙醇酸与聚丙烯共混研究[J].合成树脂及塑料,2007,24(4):83-84.
- [13] 陈广新,刘景江.尼龙 1010 分别与未接枝和接枝马来酸酐的高抗冲聚苯乙烯的共混体系研究[J].高分子学报,1999(5):557-563.
- [14] Edward K, Wang W J, Zhu S P, et al. Rheological and thermomechanical properties of long-chain-branched polyethylene prepared by slurry polymerization with metallocene catalysts[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(1): 307-316.

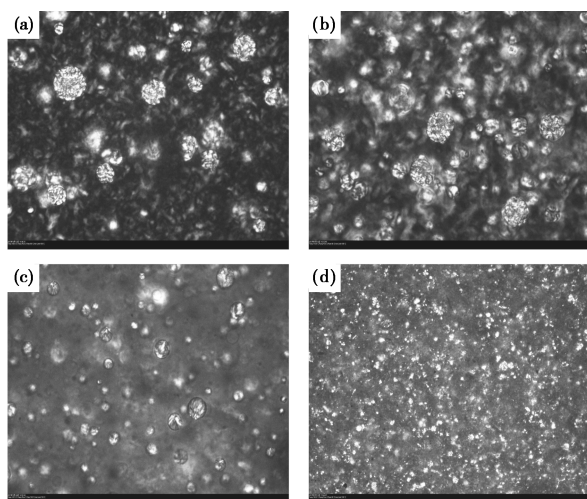


图 4 PP/PGA 共混物的偏光显微镜图

[(a) PP/PGA1; (b) PP/PGA2; (c) PP/PGA4; (d) PP/PGA8]

收稿日期:2018-04-26

修稿日期:2019-04-24