

动态固化聚丙烯/环氧树脂共混物的研究*

江学良 张 勇 张隐西**

(上海交通大学化学与化工学院高分子材料研究所 上海 200240)

摘 要 将动态硫化技术应用于热塑性树脂/热固性树脂体系,制备了动态固化聚丙烯(PP)/环氧树脂共混物.研究了动态固化 PP/环氧树脂共混物中两组分的相容性、力学性能、热性能和动态力学性能.实验结果表明,马来酸酐接枝的聚丙烯(PP-*g*-MAH)作为 PP 和环氧树脂体系的增容剂,使分散相环氧树脂颗粒变细,增加了两组分的界面作用力,改善了共混物的力学性能.与 PP 相比,动态固化 PP/环氧树脂共混物具有较高的强度和模量,含 5% 环氧树脂的共混物拉伸强度和弯曲模量分别提高了 30% 和 50%,冲击强度增加了 15%,但断裂伸长率却明显降低.继续增加环氧树脂的含量,共混物的拉伸强度和弯曲模量增加缓慢,冲击强度无明显变化,断裂伸长率进一步降低.动态力学性能分析(DMTA)表明动态固化 PP/环氧树脂共混物是两相结构,具有较高的储能模量(E').

关键词 聚丙烯, 环氧树脂, 动态固化

1962 年, Gessler^[1] 首先提出用动态硫化法制备橡塑共混型热塑性弹性体, 后经美国 Uniroyal 公司的 Fisher^[2] 系统研究后, 该公司于 1972 年开发出动态部分硫化三元乙丙橡胶/聚丙烯热塑性弹性体. 80 年代初, Coran^[3] 在总结前人的基础上提出动态全硫化技术, 制得动态全硫化三元乙丙橡胶/聚丙烯热塑性弹性体, 并于 1982 年由美国 Monsanto 公司正式以商品名 Santoprene 实现了工业化生产. 动态硫化技术是橡胶和塑料以及其他组分在熔融共混时发生交联反应, 在共混中橡胶被完全交联后, 以分散相分布在塑料中. 动态硫化技术主要应用于橡胶/塑料、橡胶/橡胶、橡胶/沥青共混体系, 而其应用于热固性树脂/热塑性树脂体系, 还鲜见文献报道.

环氧树脂是一种重要的热固性树脂, 具有优异的粘接性、耐腐蚀、绝缘性、高强度等性能, 在胶粘剂、电子仪表、轻工、建筑、机械、航天航空、涂料、粘接以及电子电气绝缘材料、先进复合材料基体等领域得到广泛应用. 环氧树脂与热塑性树脂的共混研究是近年来共混研究的一个热点, 其研究主要包括两方面, 一方面是热塑性树脂增韧环氧树脂, 这类热塑性树脂主要是高性能的热塑性树脂^[4]. 另一方面是用环氧树脂来改性热塑性树脂, 有关此方面的报道不是很多, 主要限于用环氧树脂降低难加工聚合物加工温度(如聚苯醚

(PPE))^[5], 增强某些热塑性树脂(如聚氯乙烯(PVC)等)和热塑性树脂与纤维之间的界面粘接^[6,7], 以及利用环氧基团的活性改善不相容热塑性树脂共混体系的相容性^[8].

聚丙烯是目前用量很大的一种聚烯烃树脂, 具有良好的力学性能, 但其刚性和模量不高, 难以满足工程材料的要求. 为了提高聚丙烯的刚性和模量, 通常在其中加入无机填料和玻璃纤维, 但由于两相界面结合力差, 聚丙烯的韧性有所降低. 本文将动态硫化技术应用到环氧树脂/聚丙烯共混体系中, 提出一种改性聚丙烯的新方法. 由于环氧树脂和聚丙烯是不相容的, 加入马来酸酐接枝聚丙烯可促进环氧树脂与聚丙烯的相容性. 在一定共混温度下, 环氧树脂和聚丙烯熔融共混, 环氧树脂和固化剂发生“就地固化”且在高剪切力的作用下, 分散成微米级颗粒, 均匀地分布在聚丙烯中, 提高了聚丙烯的刚性和模量.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯(PP), 牌号 F401, 熔融指数(MFI)为 1.4 dg/min (230℃, 2.16 kg), 南京扬子石油化工总厂产品; 环氧树脂, 牌号 E06, 环氧当量为 1428 ~ 2500 g/eq, 上海树脂厂有限公司产品; 马来酸酐接枝聚丙烯(PP-*g*-MAH), 接枝率为 1%, 上海日之

* 2003-06-17 收稿, 2003-08-29 修稿; ** 通讯联系人

升塑料有限公司产品;固化剂,2-乙基-4-甲基咪唑(EMI-2,4),分析纯,上海化学试剂厂产品。

1.2 试样制备

共混前 PP、环氧树脂和 PP-*g*-MAH 于 80℃ 真空干燥约 8 h。动态固化环氧树脂/聚丙烯共混物在 Haake RC90 转矩流变仪上制得,共混温度为 190℃,转速为 50 r/min,共混时间为 10 min。在 Haake 转矩流变仪的密炼室中,加入一定比例的 PP 和 PP-*g*-MAH 混炼 2 min,然后加入环氧树脂混炼 2 min,最后加入固化剂(EMI-2,4)继续混炼 6 min。

将所制的动态固化 PP/环氧树脂共混物置于模具中,在 190℃ 预热 10 min 后,热压 10 min,压力为 10 MPa,冷压 5 min 后成型。按标准裁制样条,进行性能测试。

1.3 结构和性能测试

1.3.1 扫描电镜观察 将低温冲击试样的断面,经喷金处理后,在 HITACHI-S-2150 型扫描电子显微镜上观察其断面形态结构。

1.3.2 示差扫描量热法(DSC)测试 称取约 5 mg 试样,利用示差扫描量热仪(Perkin Elmer DSC-7 型)测定试样中环氧树脂固化反应的焓变。测试条件,试样从室温升至 200℃,升温速率为 10 K/min, N₂ 气氛,流速为 20 mL/min。

1.3.3 力学性能 拉伸性能和弯曲性能分别按 ASTM D638 和 ASTM D790 标准,在 Instron 4465 试验机上测试。冲击性能按 ASTM D256 标准,在 RAY-RAN 万能冲击试验机上测试。

1.3.4 动态力学性能(DMTA) 采用拉伸模式,在美国 Rheometric science 公司 DMTA IV 型动态力学试验仪上进行动态力学性能测试。试样尺寸为 6 mm × 4 mm × 0.8 mm,控制应变为 0.01%,频率为 1 Hz,温度范围为 -60 ~ 120℃,升温速度为 3 K/min。

2 结果与讨论

2.1 相容性

图 1(a) 是 PP/环氧树脂共混物的低温冲击断面形态,从图中可看出,环氧树脂呈颗粒状分散在 PP 中,颗粒粒径约为 3 ~ 4 μm,环氧树脂颗粒与 PP 基体之间的界面较为清晰,这表明环氧树脂与 PP 是不相容的,可能是二者分子极性的不同造成的。图 1(b) 是 PP/PP-*g*-MAH/环氧树脂共混物的低温冲击断面形态,从图中可看出环氧树脂颗粒

粒径明显变小,约为 1 μm,环氧树脂颗粒与 PP 基体之间的界面较为模糊。这说明加入 PP-*g*-MAH,可明显提高环氧树脂和 PP 的相容性。由于 PP-*g*-MAH 含有活性高的酸酐基团,可与环氧树脂分子中的羟基和环氧基团发生反应,生成的接枝共聚物增强了环氧树脂和 PP 的界面作用力,改善了二者的相容性。Shieh^[9] 等研究了 PP-*g*-MAH 与环氧树脂协同增容 PP/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)体系,含少量 MAH 的 PP-*g*-MAH 与 PP 完全相容,使 PP 相具有部分官能化,环氧树脂可以与 PBT 和 PP-*g*-MAH 发生反应,在界面形成 PP-*g*-MAH-co-epoxy-co-PBT 共聚物,这种共聚物可作为 PP/PBT 共混物的有效增容剂。

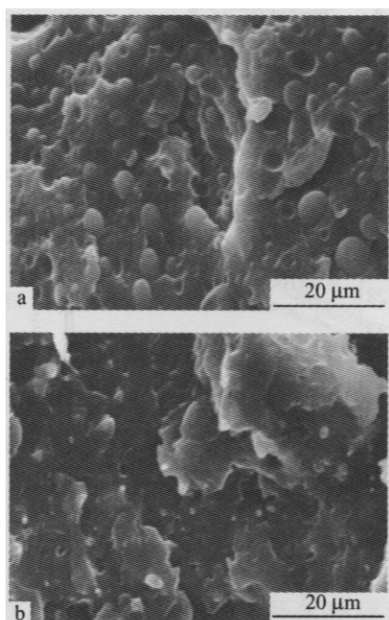


Fig. 1 SEM photographs of the PP/epoxy and PP/PP-*g*-MAH/epoxy blends

a) PP/epoxy = 70/30; b) PP/PP-*g*-MAH/epoxy = 60/10/30

2.2 动态固化

利用聚合物熔融共混时粘度的变化,可定性地了解聚合物之间所发生的化学反应^[10]。从图 2 中可看出,当共混时间为 4 min 时,加入固化剂(EMI-2,4)后,体系的扭矩很快升高,然后得以平衡。随环氧树脂含量的增加,共混物平衡时的扭矩逐渐升高。这说明 EMI-2,4 是一种活性较高的固化剂,可使环氧树脂在很短时间内发生交联反应,导致环氧树脂分子量的增加,体系的粘度增大,扭矩升高。同时,也说明了环氧树脂与 PP 熔融共混时确实发生了动态固化,我们把所制得的共混物称为动态固化 PP/环氧树脂共混物。图 3 是环氧树

脂和动态固化 PP/环氧树脂共混物的 DSC 曲线图,从图中可知,环氧树脂有一个明显的固化反应放热峰,固化温度范围为 100~150℃.而动态固化 PP/环氧树脂共混物却没有固化反应放热峰,只有一个聚丙烯熔融吸热峰.这表明在动态固化 PP/环氧树脂共混物中环氧树脂在和聚丙烯熔融共混时完全固化.

环氧树脂共混物都含有一定量的 PP-*g*-MAH. 以上实验结果表明,PP-*g*-MAH 作为 PP/环氧树脂共混物的有效增容剂,可明显提高 PP/环氧树脂共混物的拉伸强度和冲击强度,动态固化环氧树脂,可使得共混物的弯曲模量明显提高,刚性增强.原因是固化后的环氧树脂颗粒作为有机刚性粒子,具有更高的刚性和模量,从而使共混物的刚性和模量进一步提高.

Table 1 Mechanical properties of PP and the PP/epoxy blends with different systems

Composition	Impact strength (J/m)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Flexural modulus (MPa)
PP	30 ± 1	30.5 ± 0.7	300 ± 19	1250 ± 24
PP/epoxy (70/30)	15 ± 2	26.0 ± 0.5	8 ± 2	1750 ± 18
PP/PP- <i>g</i> -MAH/epoxy (60/10/30)	36 ± 2	42.8 ± 1.0	20 ± 4	1896 ± 27
PP/epoxy/EMI-2,4 (70/30/1.2)	23 ± 2	36.1 ± 0.8	23 ± 3	2020 ± 30
PP/PP- <i>g</i> -MAH/epoxy/EMI-2,4(60/10/30/1.2)	37 ± 3	44.5 ± 1.1	18 ± 2	2230 ± 26

图 4 是环氧树脂的含量对动态固化 PP/环氧树脂共混物力学性能的影响,从图中可看出,加入 5% 环氧树脂后,共混物的拉伸强度和弯曲模量分别提高了 30% 和 50%,冲击强度增加了 15%,但断裂伸长率却明显降低.继续增加环氧树脂的含量,动态固化 PP/环氧树脂共混物的拉伸强度和弯曲模量增加缓慢,冲击强度无明显变化,断裂伸

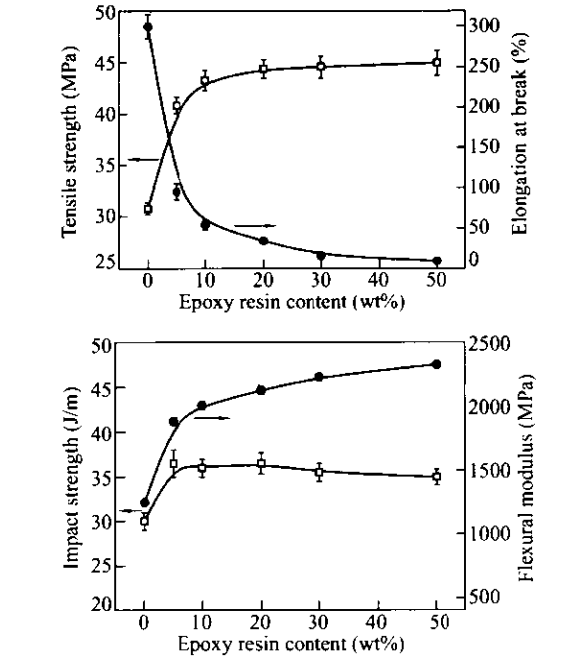


Fig. 4 Effect of epoxy resin content on mechanical properties of dynamically cured PP/epoxy blends

Fig. 2 Plot of torque versus time for the PP/epoxy blends at 190℃

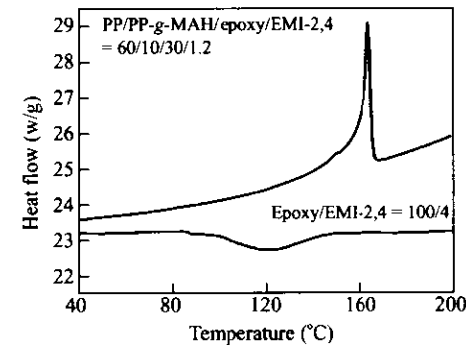


Fig. 3 DSC curves of the epoxy/EMI-2, 4 and dynamically cured PP/epoxy blend

2.3 力学性能

表 1 是 PP 和不同体系的 PP/环氧树脂共混物力学性能的比较,从表中发现,在 PP 中加入环氧树脂后,PP 基体的弯曲模量明显增加,但拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度明显降低.由于 PP 和环氧树脂的相容性较差,导致简单共混的 PP/环氧树脂共混物力学性能变差.当加入 10% 的 PP-*g*-MAH 后,共混物的弯曲模量进一步提高,拉伸强度和冲击强度与 PP 相比,分别提高了 40% 和 20%,但断裂伸长率明显降低.不含 PP-*g*-MAH 的动态固化 PP/环氧树脂共混物力学性能虽好于简单共混的 PP/环氧树脂共混物力学性能,但明显差于含 PP-*g*-MAH 的动态固化 PP/环氧树脂共混物力学性能.除特殊说明外,本文中动态固化 PP/

长率进一步降低.这说明当环氧树脂的含量为5%~10%时,动态固化 PP/环氧树脂共混物的综合性能明显好于 PP,特别是具有较高的强度和模量,有望替代部分工程塑料.

2.4 DMTA 分析

在固定频率下测定聚合物的动态模量(储能模量和损耗模量)和损耗角正切($\tan\delta$)随温度的变化,既可了解聚合物的松弛转变和分子运动,又可以为聚合物的实际应用提供重要的信息. PP 和不同体系的 PP/环氧树脂共混物的动态力学性能见图 5,图 6 是环氧树脂的含量对动态固化 PP/环氧树脂共混物动态力学性能的影响.由图 5(a)可见,简单共混的 PP/环氧树脂共混物有两个 $\tan\delta$ 峰在 -2.2°C 和 76.8°C ,分别对应着 PP 和环氧树脂的玻璃化转变温度(T_g).加入 PP-*g*-MAH 后,环

氧树脂的 T_g 明显向低温方向移动,PP 的 T_g 没有发生变化,原因可能是 PP-*g*-MAH 与环氧树脂反应后,刚性的环氧树脂分子上连接着一定量的 PP-*g*-MAH,由于 PP-*g*-MAH 分子运动较快,导致环氧树脂的 T_g 降低.虽 PP-*g*-MAH 与环氧树脂发生作用,但 PP 基体并未和环氧树脂直接作用,所以 PP 的 T_g 没有发生变化,实验结果表明,加入 PP-*g*-MAH 可明显改善 PP 和环氧树脂之间的相容性.由图 5(b)可见,简单共混的 PP/环氧树脂共混物的储能模量(E')明显高于 PP 的 E' ,加入 PP-*g*-MAH 后,体系的 E' 进一步提高,这是因为 PP-*g*-MAH 的加入一方面可提高 PP 和环氧树脂之间界面作用力,另一方面加入使体系中环氧树脂分散相的尺寸减小,对 PP 的补强作用增加,导致体系的 E' 的增加.

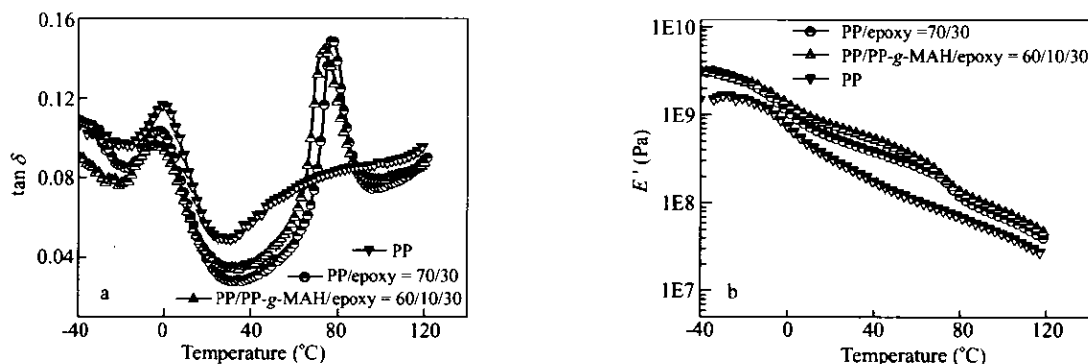


Fig. 5 Curves of dynamical properties versus temperature for the PP, PP/epoxy (70/30) and PP/PP-*g*-MAH/epoxy (60/10/30) blends (a) $\tan\delta$ -temperature; (b) E' -temperature

由图 6(a)可知,所有的动态固化 PP/环氧树脂共混物都有两个 $\tan\delta$ 峰,对应 PP 和环氧树脂的玻璃化转变温度(T_g),这说明动态固化 PP/环氧树脂共混物是两相结构,环氧树脂的含量对共混物中 PP 和环氧树脂的 T_g 影响不大.由表 2 可看出,动态固化 PP/环氧树脂共混物中 PP 与环

氧树脂的 T_g 与简单共混的 PP/环氧树脂和 PP/PP-*g*-MAH/环氧树脂共混物中两组分的 T_g 相比,略有增加.我们认为固化后的环氧树脂分子量增大并发生交联,分子运动相对困难,使得动态固化 PP/环氧树脂共混物中环氧树脂的 T_g 略有升高.随环氧树脂的含量增加,共混物的 E' 明显增大.

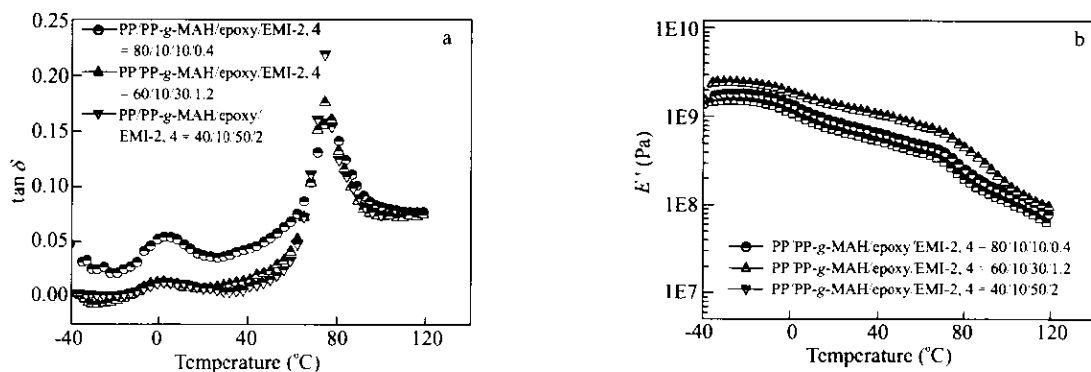


Fig. 6 Curves of dynamical mechanical properties versus temperature for the dynamically cured PP/epoxy blends with various epoxy resin content (a) $\tan\delta$ -temperature; (b) E' -temperature

Table 2 DMTA analysis results of the PP and PP/epoxy blends

Composition	T_g of PP(℃)	T_g of epoxy resin(℃)	E' at 25℃(Pa)
PP	- 1.9	-	3.83×10^8
PP/epoxy = 70/30	- 2.2	76.8	5.05×10^8
PP/PP- <i>g</i> -MAH/epoxy = 60/10/30	- 2.1	72.4	6.89×10^8
PP/PP- <i>g</i> -MAH/epoxy/EMI-2,4 = 80/10/10/0.4	3.4	78.1	6.54×10^8
PP/PP- <i>g</i> -MAH/ epoxy/EMI-2,4 = 60/10/30/1.2	3.1	78.4	8.24×10^8
PP/PP- <i>g</i> -MAH/ epoxy/EMI-2,4 = 40/10/50/2	3.2	79.4	1.23×10^9

综上所述,本文利用动态硫化技术成功地制备了动态固化 PP/环氧树脂共混物,PP-*g*-MAH 作为 PP 和环氧树脂体系的增容剂,使环氧树脂颗粒变小,增加了两组分的界面作用力.与 PP 相比,动态固化 PP/环氧树脂共混物具有较高的强度和模

量,但断裂伸长率却明显降低.随环氧树脂含量的继续增大,共混物的拉伸强度和弯曲模量增加缓慢,冲击强度无明显变化,断裂伸长率进一步降低.DMTA 分析显示动态固化 PP/环氧树脂共混物具有较好的热稳定性,较高的储能模量(E').

REFERENCES

1 Gessler M. US Patent, C08L,3,037,954. 1962-06-14
2 Fisher K. US Patent, C08L,3,758,643. 1973-09-20
3 Coran A Y, Patel R P. Rubber Chem Technol, 1980, 53: 141 ~ 150
4 Cho J B, Huang J W, Cho K, An J H. Polymer, 1993, 34: 4832 ~ 4839
5 Venderbosch R W, Mejer H E H, Lemstra P J. Polymer, 1994, 33: 4349 ~ 4357
6 Japon S, Boogh L, Leterrier Y, Manson J A E. Polymer, 2000, 41: 5809 ~ 5818
7 Pittman Jr C U, Xu X M, Wang L, Toghiani H. Polym Eng Sci, 2000, 40: 1405 ~ 1413
8 Sadhan C J, Nisha P. Polymer, 2001, 42: 8681 ~ 8693
9 Shieh Y E, Liao T N, Chang F C. J Appl Polym Sci. 2001, 79: 2272 ~ 2283
10 Yeong T S, Tzong N L, Feng C C. J Appl Polym Sci 2000, 78: 1348 ~ 1357

STUDIES OF DYNAMICALLY CURED PP/EPOXY BLENDS

JIANG Xueliang, ZHANG Yong, ZHANG Yinxi

(Research Institute of Polymer Materials, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract Dynamical vulcanization process was successfully applied to the PP/epoxy blends. The compatibility of two components, dynamical cure of the epoxy resin and mechanical properties of the blends were studied. Since the epoxy resin and PP are immiscible, maleic anhydride-grafted polypropylene (PP-*g*-MAH) was used as a compatibilizer. The dynamically cured PP/epoxy blends with the structure of epoxy resin particles finely dispersed in the PP matrix were obtained. The tensile strength and flexural modulus of the dynamically cured PP/epoxy blend containing 5% epoxy resin increase by 30% and 50%, the impact strength increases by 15% compared to PP, but the elongation at break decreases dramatically. With further increasing the epoxy resin content, the flexural modulus and tensile strength increase slowly and the impact strength varies slightly, while the elongation at break decreases rapidly. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) shows that the dynamically cured PP/epoxy blends have higher storage modulus (E') compared to PP.

Key words Polypropylene, Epoxy resin, Dynamical cure