

PP-EPR 二嵌段共聚物作 PP/EPT 共混增容剂的探讨*

冯之榴 董丽松 张伯兰 方正 杨永宽

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

对以实验室合成的 PP-EPR 二嵌段共聚物作为 PP/EPT 二元共混物的增容剂进行了探讨。共混物在增容前后的物理力学性能的变化说明 PP-EPR 对 PP/EPT 共混物具有优良的增容效果; 同时又有克服通常因橡胶增韧塑料而强度下降的优点。形态结构的表征结果说明共混物为两相结构, 阐明了 PP-EPR 的作用以及低温冲击强度大幅度提高和在增容后抗张强度损失减少的原因。

关键词 二嵌段共聚物、共混物、增容剂、增容作用、相容性、聚丙烯、增韧塑料

用橡胶和塑料共混以提高塑料的韧性是最早采用的一种方法^[1], 至今仍为重要途径之一^[2-4]。改进聚丙烯 (PP) 的脆性以扩大其应用范围, 一直受到人们的重视^[4-6], 不少文献^[7-14]报道以橡胶或热塑性弹性体与 PP 共混增韧效果显著。为达到共混改性的目的, 要求相混的两组分既分相而又具有较好的相容性, 即相区之间要有良好的边界结合^[15-17]。据此, 设想在 PP 和三元乙丙橡胶 (EPT) 二元共混物 (PP/EPT) 中加入由 PP 段和二元乙丙橡胶 (EPR) 段组成的二嵌段共聚物 (PP-EPR), 通过 PP 段和 EPR 段间的主价键, 使 PP 与 EPT 两相间产生“强迫相容性”, 进一步提高 PP/EPT 的韧性, 又能提高 EPT 分散相的稳定性。这种含有二嵌段共聚物增容剂的二元共混物的形态结构示意图见图 1。本工作以实验室合成的 PP-EPR 作为 PP/EPT 的增容剂, 并以所得共混物的物理力学性能和形态结构在增容前后的变化来探讨 PP-EPR 在 PP/EPT 中的增容效果。

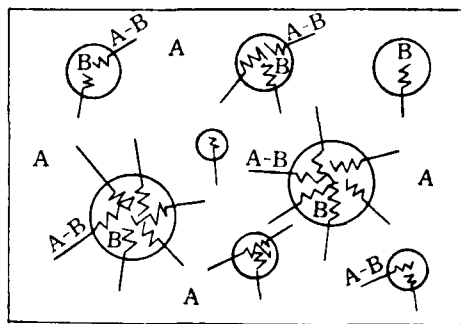


图1 二嵌段共聚物作为塑料/橡胶二元共混物增容剂的示意图

* 1984年10月23日收到, 曾在“中日高分子合成及材料科学双边讨论会”上发表 (1984年, 北京)。

实 验 部 分

原料

PP 为北京向阳化工厂生产的全同立构 PP 粉料, $MI: 0.5 \sim 2.0$ 。EPT 为日本三井公司的产品 EPT 4045。本所分析结果, C_3 含量为 35.9%, 第三单体为乙叉降冰片烯 (ENB)。PP-EPR 由本所合成。经表征表明, 聚合产物主要为 PP-EPR 二嵌段共聚物^[10]。

共混方法

本工作采用两种机械共混方法: 1. 冷热辊两步共混法: 先在不加热的双辊小开炼机上混合均匀, 得预混料。将预混料在 $170 \pm 5^\circ\text{C}$ 的热辊上混炼 8—10 分钟。将所得混料片切成小粒备用。2. 冷辊/挤出两步共混法: 如前, 先制得预混料, 然后将其用带混料头螺杆的 Brabender 挤出机挤出, 切粒备用。

物理力学性能和形态结构的表征

对 PP/EPT 在增容前后的各种样品所进行的物理力学性能的测定包括冲击强度、抗张性能、动态力学性能、结晶性能、脆化温度和密度等。所用试样均为模压成型, 模压温度为 $190 \pm 2^\circ\text{C}$, 预热和热压时间随试样厚度的不同而不同。

PP 及其共混物形态结构的表征采用扫描电子显微镜 (SEM)、偏光显微镜 (PM)、相差显微镜 (PCM) 和小角激光光散射 (SALS) 等。

SEM 试样为模压成型试样在液氮温度下的脆断面, 经二甲苯蚀刻及喷金。光学显微镜和 SALS 用试样均为模压成型, 前者为切片, 并在 190°C 瞬时处理。

结 果 和 讨 论

根据前一工作的结果^[11], 本工作选择以 PP/EPT 为 85/15 和 90/10 两种共混比为基础。A 组样品为将 PP 组成固定为 85%, 变化 EPT 和 PP-EPR 用量, 但两者之和固定为 15%; B 组样品 PP/EPT 组成比固定为 90/10, 另加入不同量的 PP-EPR。

图 2A 为 A 组样品在不同温度下用悬臂梁冲击试验仪 Dynstat 测得的无缺口小试样 ($7 \times 2.3 \times 16$) 的冲击强度随共混物的组成比的变化。从图中曲线可见, 在本工作所研究的组成比范围内, 将 15% 的 EPT 以 PP-EPR 部份置换后, 无论在室温或低温 (-20°C 和 -40°C), 试样的冲击强度都有所提高。而且当 PP-EPR 用量很少时效果就十分明显。如 PP/EPT/PP-EPR 为 85/13/2 时, 试样在 -20°C 的冲击强度为 PP 的 9.5 倍, 为相应二元共混物 PP/EPT (85/15) 的 1.6 倍。在室温和 -40°C 下的冲击强度均略有提高。必须指出, 在室温下所有共混物试样均未被冲断, 所得数据是冲击屈服强度, 而不是冲断强度。这说明增韧增容后试样的韧性很好。此外, 当增加 PP-EPR, EPT 逐渐减少时, 共混物中总的乙丙橡胶含量相对减少, 但其冲击强度仍明显高于未加 PP-EPR 的试样。这有力地说明了 PP-EPR 在 PP 和 EPT 之间起了“强迫相容”的作用。

B 组试样的冲击强度是按国家标准小试样简支梁测得, 结果类似于 A 组试样。这组试样中总的乙丙橡胶含量是随 PP-EPR 加入量的增加而增加, 故低温 (-20°C 和 -40°C) 下的冲击强度的增高较为明显 (见图 2B)。

图 3 为 PP 及 A 组共混物样品的抗张性能。由图可见, 共混物的抗张屈服强度和断

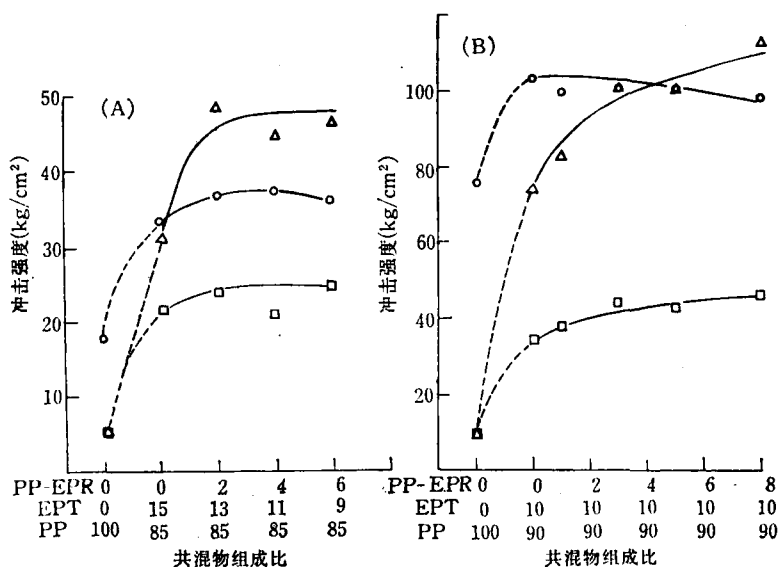


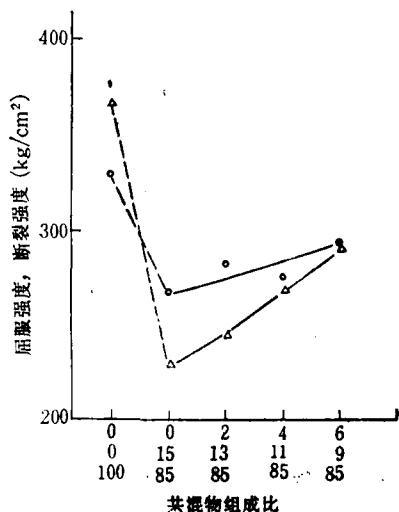
图 2 PP 及其共混物的冲击强度

裂强度都低于 PP。这符合橡胶增韧塑料强度变化的一般规律。但它们又随 PP-EPR 取代 EPT 量的增加而提高。这很可能是共混物中加入 PP-EPR 后, EPT 和橡胶总量 (EPT 和 EPR 段) 都相应减少, PP 含量相对增加, 同时, 在 PP 相与 EPT 相之间增加了由 PP-EPR 导入的主价键的结合 (见图 1)。

B 组共混物样品加入 PP-EPR 对抗张性能影响不大。这可能是由于 B 组共混物中 EPT 含量原已较少, 而且在加入 PP-EPR 时没有减少 EPT。故随 PP-EPR 加入量的增加, 共混物中橡胶总量相对增加, 这可能抵销了部份两相间由 PP-EPR 导入的主价键的作用。

以上结果表明, 在 PP/EPT 中加入适量的 PP-EPR, 不但能提高共混物的冲击强度, 而且能减少由于橡胶增韧而导致的抗张强度下降。这样, 可调节 PP-EPR 的用量来获得对力学性能要求不同的用途不同的材料。

图 4 是 A 组共混物及其组分的 DSC 曲线。十分明显, 三种组分有完全不同的热性能。PP 是典型的结晶高聚物, 在升温 and 降温过程中分别显示了单一而明显的吸热和放热峰 (曲线 1)。EPT 显示了典型的非晶聚合物性能 (曲线 2)。PP-EPR 在升温 and 降温过程中都出现了两个峰 (曲线 3), 分别为 PP 段的结晶峰和 EPR 段中的长序列 PE 的结晶

图 3 PP 及 A 组共混物的抗张性能
—○—屈服强度; —Δ—断裂强度。

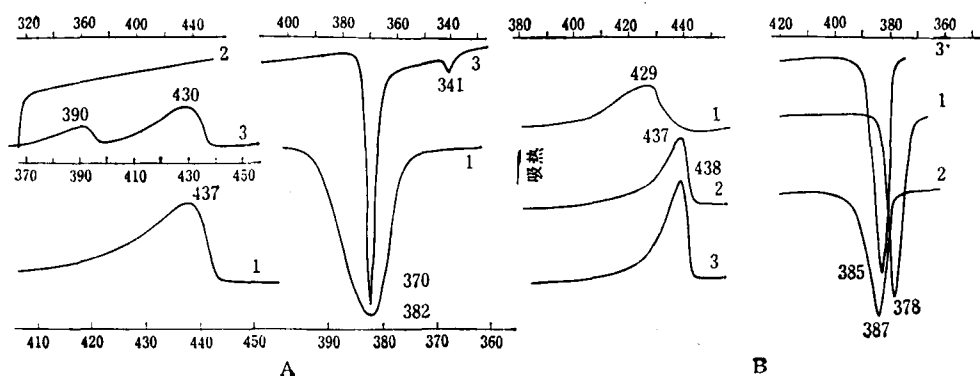
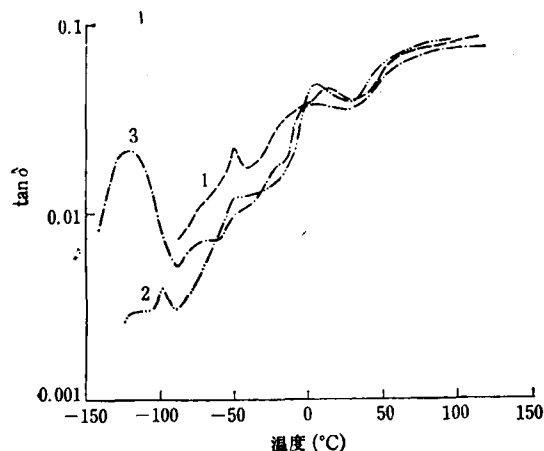


图4 A组共混物及其组分的DSC曲线

峰^[18]。共混物的曲线形状与PP相似,未出现PE结晶峰。我们认为,这是因为PP-EPR

中的EPR段是分散在EPT中,共同形成橡胶区,就不可能集合而形成PE结晶。此外,加有PP-EPR的共混物的重结晶峰都超前于PP的重结晶峰,即重结晶温度都较PP的为高。这很可能是PP-EPR在PP/EPT中起了成核剂的作用,本工作形态结构的表征支持了这一可能。另外,不论用吸热峰面积或放热峰面积求得的结晶度表明,在PP/EPT中加入PP-EPR后,结晶度均略提高约5—10%,与密度数据相一致。

图5 PP共混物的 $\tan \delta$ -温度谱

1. PP/EPT 2. PP/EPT/PP-EPR 3. PP/PP-EPR

三种典型样品的 $\tan \delta$ -温度谱图。从图中曲线可见,在-150℃至150℃的温度范围内,有五个转变出现。除PP在-150℃以下的转变未测得外,PP的其他三个转变峰都出现了。特别是PP的玻璃化转变(0℃附近)^[19]十分清楚。在-50℃附近的转变为EPT的玻璃化转变。曲线1(PP/EPT)在-50℃的转变十分明显,说明共混物中有EPT相区存在。加入PP-EPR后,在-50℃的转变由峰变成了“肩”(曲线2),我们认为这是由于PP-EPR的存在,使EPT区与PP连续相有主价键的连接,从而使EPT分子链段的运动受到牵制。PP/PP-EPR在-50℃的转变更为微弱(曲线3),说明当PP相与EPR相间主要为主价键相连时这种阻碍作用更强。这些数据分别说明了PP/EPT/PP-EPR是由两相组成,而且PP-EPR起到了增容作用。

动态力学性能温度谱常被用来表征共混物两组份的相容程度。图5是

共混物试样脆断面的SEM观察表明,在PP/EPT中加入PP-EPR,除使PP球晶进一步破坏外,尚使EPT的颗粒分散得更为细小,更均匀地分布在PP连续相中(见图6)。这



图 6 PP 及其共混物的 SEM 照片

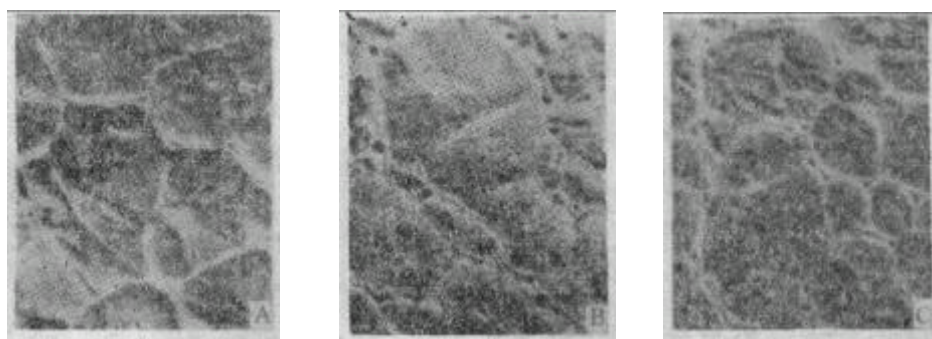


图 7 PP 及其共混物的 PCM 照片

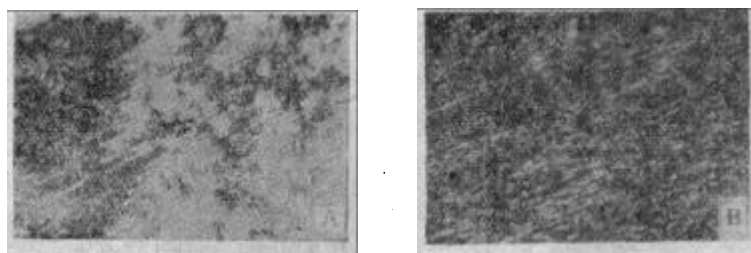


图 8 PP/EPT 和 PP/EPT/PP-EPR 抗张试样的“颈部”的 SEM 照片

与 PCM 和 SALS 观察的结果相一致(见图 7)。

从以上对 PP/EPT 增容前后的形态结构观察都表明 PP-EPR 在 PP/EPT 中起到了增容剂作用,同时还起到了成核剂作用和“乳化剂”作用。这是使加有 PP-EPR 共混物冲击强度和抗张性能进一步提高的结构因素。

我们又用 SEM 观察了在抗张性能测试时试样在被拉伸中生成的“颈部”经 100℃ 紧张热定形后的形态结构。发现在 PP/EPT 试样的颈部出现了由于橡胶颗粒脱出而产生的许多裂痕和孔洞。但是,在 PP/EPT/PP-EPR 试样中没有这种破裂(如图 8 所示)。这一观察结果,再一次直接证明了 PP-EPR 的确具有对 PP/EPT 的增容作用。同时也进一步说明了 PP/EPT 在用 PP-EPR 增容后抗张屈服强度和断裂强度提高的原因。

致谢 本工作所用的 PP-EPR 二嵌段共聚物由本所十四室二组提供, DSC 和动态力学性能实验由六室四组和五组协助完成,密度由王金文同志测得,原测试中心提供了电子显微镜的实验条件,谨此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Mathews, E. F., *Brit. Pat.*, 1912, 16, 278.
- [2] Manson, J. A. and Sperling, L. H., "Polymer Blends and Composites", Plenum Press, New York, 1976.
- [3] Bucknall, C. B., *Toughened Plastics*, Applied Science Publishers Ltd.: London, 1977.
- [4] Paul, D. R. and Barlow, J. W., *MMI Press Symp. Ser.*, 1982, 2(Polym. Compt. and Incompt), 1—23.
- [5] *Plastic World*, 1978, 36(6), 44; *Mod. Plast.*, 1978, 55, 14.
- [6] Bucknall, C. B., *Plast. Rubber Intern.*, 1978, 3, 211.
- [7] Danesi, S. and Porter, R. S., *Polymer*, 1978, 19, 448.
- [8] 天津大学, *塑料工业*, 1978, (3), 60.
- [9] U. S. Pat. 4, 113, 806 1978; Fr. Demande 2405967 1979.
- [10] 陈耀庭等, *塑料工业*, 1980, (6), 8.
- [11] Salovey, R. and Ho, W. -J., *5th Annu. Pac. Tech. Conf. Tech. Disp., Tech. Pap.*, SPE, 1980, 160.
- [12] Bull, A. L., *Plast. Rubber Intern.*, 1981, 6, 240.
- [13] Karger-Kocsis, J. and Kuleznev, V. N., *Polymer*, 1982, 23(5), 699.
- [14] Yang Decai, Zhang Bailan, Yang Yongkuan, Fong Zheng, Sun Guifen and Feng Zhiliu, *Polym. Eng. Sci.*, 1984, 24(8), 612.
- [15] Bever, M. B. and Shen, M., *Mater. Sci. Eng.*, 1974, 15(2/3), 145.
- [16] Aggarwal, S. L., *Polymer*, 1976, 17(11), 938.
- [17] Karger-Kocsis, J., Kalla, A. and Kuleznev, V. N., *Polymer*, 1984, 25(2), 279.
- [18] 王立筱, 中国科学院长春应用化学研究所硕士论文, 1981.
- [19] Brydson, A. J. In *Polymer Science - A Materials Science Handbook*, Jenkins, A. D., Ed., North-Holland and Publishing Co.: London, 1972, pp. 238, 239.

INVESTIGATION OF PP-EPR DIBLOCK COPOLYMER AS COMPATIBILIZER FOR PP/EPT BLEND

FENG Zhiliu (E. T. L. Voong and Voong Tse Lieu), DONG Lisong,
ZHANG Bailan, FANG Zheng and YANG Yongkuan
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

Much attention has been paid in recent years to the toughening of isotactic polypropylene (PP), and blending PP with ethylene-propylene terpolymer (EPT) is one of the most effective ways. In order to further improve the toughness of PP/EPT blend and to enhance the stability of the dispersed rubber phase, a diblock copolymer composed of PP and ethylene-propylene rubber blocks (PP-EPR) was added into the blend, as it is considered that "forced compatibility" of the two components will be effected through the two chemically bonded blocks, while two-phase structure still remains. Experimental results indicate that PP-EPR is an effective compatibilizer for PP/EPT blend. It not only increased the toughness of the blend, but also decreased the loss of tensile strengths usually accompanying the toughening of plastics with an elastomer, which is very well explained by the changes in morphological structure when an appropriate amount of PP-EPR was added into the blend.

Key words Diblock copolymer, Blend, Compatibilizer, Compatibilization, Compatibility, Polypropylene. Toughened plastics