

2019年研究生学术论坛专栏

聚丙烯种类对硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料性能的影响

张忠州¹, 王磊², 路敏¹, 蒋成¹, 彭辉¹, 牛明军¹

(1.郑州大学, 郑州 450001; 2.河南省康复辅具技术中心, 郑州 450001)

摘要: **目的** 针对聚丙烯原料的选择对硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料性能的影响, 进行系统的研究分析。**方法** 固定 PP 和 POE(EPDM)的质量比为 70:30, 添加 VTMS, DCP, DBTDL 的质量分数为 1.5%, 0.1%和 0.1%, 制备分别以 PP-B 和 PP-H 为基体材料的硅烷交联共混材料; 研究 2 种共混材料的凝胶含量、结晶行为、流变性能、力学性能、微观结构等的差异, 分析不同基体聚丙烯对硅烷交联聚丙烯共混材料力学性能产生影响的原因。**结果** 虽然 PP-B 的性能优于 PP-H, 但与 POE(EPDM)硅烷交联后, PP-H 在力学性能、热稳定性等方面优于 PP-B, PP-B 的交联程度更高。**结论** 在 PP/POE(EPDM)硅烷交联材料的选择中, 为了达到节省资源, 并获得最佳性能的目的, 应充分考虑聚丙烯原料种类对共混材料性能的影响, 以选择出最优方案。

关键词: 聚丙烯; 硅烷交联; 力学性能; 热稳定性

中图分类号: TB484 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)15-0001-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.15.001

Effect of Polypropylene Types on Properties of Silane Crosslinked PP/POE(EPDM) Blends

ZHANG Zhong-zhou¹, WANG Lei², LU Min¹, JIANG Cheng¹, PENG Hui¹, NIU Ming-jun¹

(1.Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2.Henan Rehabilitation Aids Technology Center, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: The work aims to systematically study and analyze the effects of polypropylene raw material selection on the properties of silane crosslinked PP/POE(EPDM) blends. The mass ratio of fixed PP to POE(EPDM) was 70:30. The mass fractions of added VTMS, DCP and DBTDL were 1.5%, 0.1% and 0.1%, respectively. Silane crosslinked blends with PP-B and PP-H as matrix materials were prepared. The differences of gel content, crystallization behavior, rheological properties, mechanical properties and microstructure between the two blends were studied, and the reasons why different matrix polypropylenes affected the mechanical properties of silane crosslinked polypropylene blends were analyzed. The performance of PP-B was better than PP-H, but PP-H was superior to PP-B in mechanical properties and thermal stability after silane crosslinked with POE(EPDM). PP-B had higher crosslinking degree. In the selection of PP/POE(EPDM) silane crosslinked materials, in order to achieve resource saving and optimal performance, the influence of the type of polypropylene raw materials on the properties of the blended materials should be fully considered to select the optimal solution.

KEY WORDS: polypropylene; silane crosslinked; mechanical properties; thermal stability

收稿日期: 2019-05-03

基金项目: 国家自然科学基金(51373157)

作者简介: 张忠州(1995—), 男, 郑州大学硕士生, 主攻塑料的成型加工性能。

通信作者: 牛明军(1971—), 男, 郑州大学副教授、高级工程师, 主要研究方向为塑料的加工成型。

聚丙烯 (PP) 作为通用合成树脂之一, 虽然具有许多优点, 其耐热性、耐腐蚀性和透明性优于其他合成树脂, 但在低温条件下的低抗冲击性极大地限制了其使用。目前, 关于 PP 增韧的研究一直是热门话题, 已有多篇文献报道了硅烷水解交联 PP 的性能。Wang^[1]等通过热重分析 (TG) 和差示扫描量热 (DSC) 方法研究了硅烷交联 PP 的热稳定性和结晶行为。An^[2]等研究了硅烷含量对硅烷交联 PP 熔体流动指数和熔体强度的影响。Li^[3]等对硅烷交联 PP 的加工条件进行了优化, 以获得最佳的样品性能。然而, 被接枝单体自由基在接枝过程中常会伴随 PP 骨架的降解, 使其在 PP 上接枝硅烷的机会减少, 从而影响了硅烷交联 PP 的性能, 并限制其应用。最近, 塑料/橡胶共混物的硅烷交联已受到高度重视, 特别是硅烷交联 PP/POE(EPDM) 共混物, 其被认为是一种相对有效且可广泛应用的方法^[4]。

彭辉^[5]研究了在 PP 与 POE(EPDM) 不同质量配比下, 硅烷及引发剂添加量等对硅烷交联 PP/POE(EPDM) 共混材料的性能影响, 得到了在研究范围内性能相对最优的硅烷交联 PP/POE(EPDM) 共混材料配方。实验中采用均聚聚丙烯 (PP-H), 其主要应用于打包带、编织袋、绳索等产品, 在较大型的工业用品生产中, 如保险杠、塑料桶、隔膜滤板等, 通常使用嵌段 (耐冲击) 共聚聚丙烯 (PP-B)。鲜有文献针对聚丙烯原料的选择对硅烷交联聚丙烯性能的影响进行系统研究、分析, 因此研究这 2 种聚丙烯原料对硅烷交联 PP/POE(EPDM) 共混材料的性能影响非常有必要。文中拟根据前期实验所得配方, 分别制备以 PP-H 和 PP-B 作为基体的硅烷交联 PP/POE(EPDM) 共混材料。在整个实验过程中, PP 和 POE(EPDM) 的质量比为 70:30, 乙烯基三甲氧基硅烷 (VTMS)、过氧化二异丙苯 (DCP) 和二月桂酸二丁基锡 (DBTDL) 的质量分数分别固定为 1.5%, 0.1% 和 0.1%。对 2 种共混材料的凝胶含量、结晶行为、流变性能、力学性能以及微观结构等方面进行研究。根据两者力学性能的差异, 分析不同基体聚丙烯对硅烷交联聚丙烯共混材料力学性能产生影响的原因, 并根据实验测试结果联系实际生产。在硅烷交联 PP/POE(EPDM) 共混材料制品的实际生产中, 不同的 PP 原料种类对其性能影响的研究对其具有非常重要的指导意义。

1 实验

1.1 主要原料和仪器

实验使用原料与仪器见表 1—2。

1.2 硅烷交联 PP/POE(EPDM) 共混材料样品的制备

将 PP, POE, EPDM 原料在鼓风干燥机中干燥

表 1 实验所用主要原料
Tab.1 Main materials for the experiment

名称	规格	生产厂家
PP-H	T30S	陕西延长榆林
PP-B	K8003	陕西延长榆林
POE	Engage8200	美国杜邦陶氏
EPDM	3745P	美国杜邦陶氏
VTMS	工业品	广州泰瑞新材料
DCP	化学纯	阿拉丁
DBTDL	化学纯	阿拉丁

表 2 实验所用主要设备及仪器
Tab.2 Main equipment and instruments used in the experiment

名称	牌号	生产厂家
双螺杆挤出机	SHJ	南京杰恩特
注塑机	F80WZ	宁波海天注塑有限公司
万能试验机	CMT6104	深圳新三思试验设备有限公司
冲击试验机	XJU-22	承德市试验机厂
热重分析 (TG)	TGA 209	德国耐驰
差式扫描量热 (DSC)	TA Q2000	美国 TA
红外分光光度计	Nicollet Protege 460	美国 Nicollet
旋转流变仪	Bohlin Gemini	美国马尔文仪器有限公司
真空压膜机	FM450	北京富友马科技
扫描电子显微镜 (SEM)	Pro-X	复纳科学仪器有限公司

12 h, 其中 PP 在 80 °C 下干燥, POE, EPDM 在 50 °C 下干燥。按照比例配置 VTMS, DCP 和 DBTDL 溶液, 加入到经过干燥处理并按比例配置的 PP/POE(EPDM) 共混材料中, 经过充分混合, 密封保存 24 h。随后在双螺杆挤出机中熔融共混, 加料速度为 180 r/min, 螺杆转速为 200 r/min, 双螺杆挤出机各加热温区温度分别为 150, 170, 180, 190, 200, 200, 200, 190, 190, 190 °C, 挤出料经过切粒机切粒, 随后将粒料在鼓风干燥机中进行干燥, 通过注塑机进行样条的成型, 注塑机机头压力设定为 45 MPa, 注塑机各温区温度设为 170, 185, 195, 195 °C。将注射所得的标准样条在 90 °C 下水浴 48 h, 即可得到硅烷交联 PP/POE(EPDM) 标准试样。为了对比方便, POE 和 EPDM 的质量分数均为 30%, PP-H 所用材料牌号为 T30S, PP-B 所用牌号为 K8003, 用 T, K 代替编号。各样品材料的配方见表 3。

表 3 实验所用样品材料配方 (质量分数)
Tab.3 Sample material formula used in the experiment (mass fraction)

样品	PP-H	PP-B	POE	EPDM	DCP	VTMS	DBTDL	%
CT	100	0	0	0	0	0	0	
CK	0	100	0	0	0	0	0	
CTP	70	0	30	0	0	0	0	
CKP	0	70	30	0	0	0	0	
TP	70	0	30	0	0.1	1.5	0.1	
KP	0	70	30	0	0.1	1.5	0.1	
CTE	70	0	0	30	0	0	0	
CKE	0	70	0	30	0	0	0	
TE	70	0	0	30	0.1	1.5	0.1	
KE	0	70	0	30	0.1	1.5	0.1	

1.3 性能表征

1.3.1 FTIR 测试

利用 FTIR 分析仪研究样品的红外光谱。利用平板硫化机将已经接枝的 PP/POE(EPDM)共混材料的干燥粒料压成厚度约为 100 μm 膜, 温度设为 200 $^{\circ}\text{C}$ 。为去除残存的 VTMS 和 DCP, 可将薄膜用过量的丙酮洗涤, 然后真空干燥。光谱记录范围为 600~4000 cm^{-1} 。

1.3.2 凝胶含量测量

凝胶含量可以直接反应样品的交联程度, 样品中发生交联反应的 PP, POE(EPDM)部分无法被二甲苯溶解, 所以将 0.3 g 样品利用 120 目铜网包裹, 再用沸腾的二甲苯连续抽提 24 h, 使用丙酮洗涤后在 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱中烘干至恒重, 剩余的部分即为发生交联的部分。将该部分使用过量的丙酮洗涤后真空干燥。凝胶含量 (G_{el}) 可由方程 (1) 得出:

$$G_{\text{el}} = \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_0 为铜网质量; W_1 为包裹样品后的质量; W_2 为包裹样品后经二甲苯抽提后的质量。

1.3.3 流变性能测试

将干燥后的各样品粒料用直径为 25 mm、厚度为 1 mm 的模具置于温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 的真空压膜机下压成圆片。将试样圆片放于旋转流变仪中进行动态频率扫描, 频率范围为 0.1~100 rad/s, 应变为 0.5%, 温度为 195 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.4 结晶行为测试

取 3~5 mg 样品, 通过 DSC 仪器, 在氮气保护下, 从 30 $^{\circ}\text{C}$ 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 200 $^{\circ}\text{C}$, 并在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温 5 min, 以消除热历史。再采用液氮快速降温至 30 $^{\circ}\text{C}$, 降温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温 5 min 后, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率再次升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ 。硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料中 PP 相

的结晶度 (X_c) 根据式 (2) 计算:

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_c^* \phi} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ΔH_c 为硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料中聚丙烯相的结晶熔融热; ΔH_c^* 为聚丙烯结晶度为 100% 时, 其本身的结晶熔融热, 文中为 209 $\text{J}/\text{g}^{[6]}$; ϕ 为 PP 在样品中的质量分数, 文中为 70%。

1.3.5 力学性能测试

硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料的拉伸性能按照 GB/T 1040.2—2006 测试, 将注塑所得样条置于电子万能试验机上进行测试, 拉伸速度设定为 50 mm/min。

硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料的冲击性能按照 GB/T 1040.1—2008 测试, 将注塑所得样条通过缺口制样机得到缺口深度为 2 mm 的“V”缺口, 随后置于悬臂梁冲击试验机上进行测试。

硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料的弯曲性能按照 GB/T 9341—2006 测试, 将注塑所得标准样条置于电子万能试验机上测试, 跨距为 64 mm, 测试速度设定为 2 mm/min。

1.3.6 SEM 分析

将各样品材料的低温脆断面利用正庚烷在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下刻蚀, 真空干燥后进行喷金处理, 随后置于扫描电子显微镜下观察其形貌结构。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料的制备过程可以分为接枝和交联 2 步。引发剂 DCP 在挤出过程中, 由于高温作用, 从而发生分解, 引发 VTMS 接枝到 PP 和 POE(EPDM)分子链上, 形成 Si—O—C 结构。接枝后的材料在潮湿环境下可进行交联, 形成 Si—O—Si 结构。

一般来说, PP, POE(EPDM)均可与硅烷发生反应。此外, 相互间也可通过硅烷进行交联, 从而连接到一起, 形成 PP—Si—O—Si—POE 或 PP—Si—O—Si—EPDM 结构, 从而提高二者之间的相容性^[7-10]。

PP/POE(EPDM)的共混材料、PP/POE(EPDM)的硅烷接枝物和硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料水解交联并经过二甲苯抽提后的红外曲线见图 1。由 2 个光谱曲线可知, 硅烷接枝物在 1098 cm^{-1} 处出现 1 个新的吸收峰, 这表明 VTMS 成功接枝到了 PP/POE(EPDM)分子链上。此外, 水解交联并经过二甲苯抽提后, 1030 cm^{-1} 处出现了 1 个新的吸收峰, 其证实 Si—OCH₃ 基团发生了水解缩合反应^[11]。

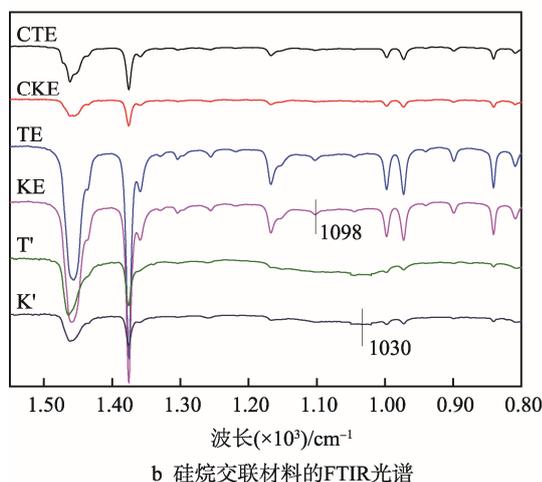
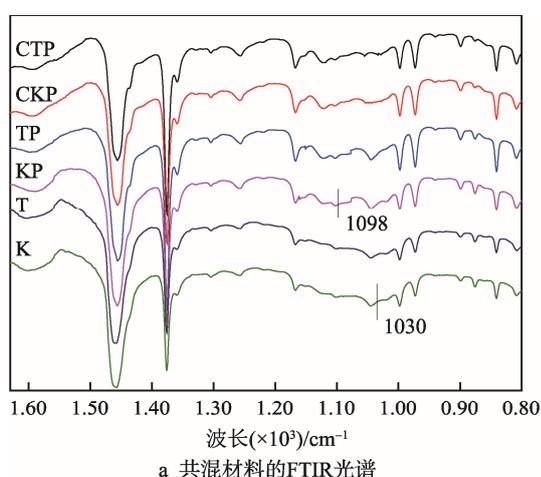


图 1 PP/POE(EPDM)共混材料的 FTIR 光谱
Fig.1 FTIR spectra of PP/POE(EPDM) blends

2.2 凝胶含量分析

凝胶含量可以直接反映材料的交联度, 一般情况下如果接枝率高、交联程度大, 则凝胶含量越高。不同基体硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料的凝胶含量见图 2。从图 2 中可以看出, PP-B 的硅烷交联共混材料的凝胶含量均大于 PP-H。Shieh^[12]等对硅烷交联 PP/LDPE 共混材料进行了研究, 发现纯 PP 几乎无法

交联, 而 LDPE 可以充分交联, 因此, 在对各材料的凝胶含量进行研究时, 只需考虑 POE 和 EPDM 交联产生的凝胶含量。可以发现 PP-H 硅烷交联共混材料的凝胶含量基本与其中 POE 和 EPDM 的含量持平, 而 PP-B 中因有乙烯的存在, 因此其硅烷交联材料产生的凝胶部分不只由 POE 和 EPDM 交联所得, 也包含了乙烯交联形成的凝胶。

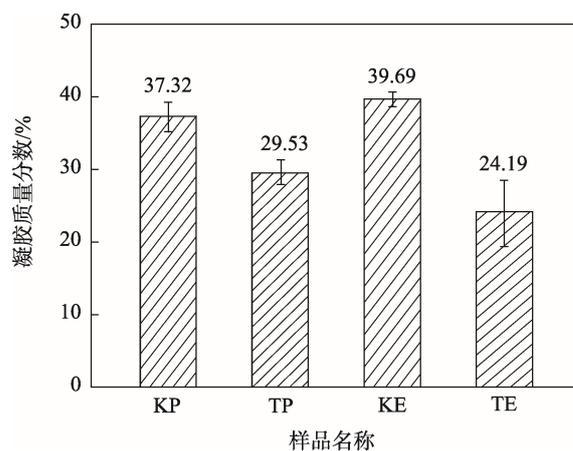


图 2 不同基体硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料的凝胶含量

Fig.2 Gel content of different resin matrix PP/POE(EPDM) silane crosslinked PP/POE(EPDM) blends

2.3 流变性能分析

在旋转流变仪下, PP、PP/POE(EPDM)共混材料和硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料在 $195\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的剪切响应见图 3。图 3a, d 和图 b, e 分别为共混材料及硅烷交联共混材料的储能模量 (G') 和复数粘度 (η^*) 随频率 (ω) 的变化趋势。对比纯 PP 和 PP/POE(EPDM)共混材料, 可以看到 G' 和 η^* 随着频率的增加呈上升的趋势。这是因为与 POE, EPDM 共混后, 材料的韧性增加, 同时二者分子链与 PP 分子链相互缠绕。在频率研究范围内, 与 PP/POE(EPDM)共混材料相比, 硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料更明显地提高了 PP 的 G' 和 η^* 。同时可以发现, 在低频区 G' 的斜率急剧下降, 呈现出明显的“第二平台”, 这意味着出现了相分离, 产生了有序结构, 例如团聚、骨架和网络等^[13-15]。 η^* 随着 ω 的增加逐渐降低, 表现出明显的剪切变稀行为, 而纵向对比 PP-B, PP-H 及其各共混材料的流变行为可以发现, 虽然各曲线变化趋势相似, 但硅烷交联后 PP-B 各曲线的斜率均略高于 PP-H。这是因为 PP-B 含有乙烯, 从而形成了更加密集的硅烷交联网络。与 EPDM 相比, POE 的加入对材料的流变性能影响较小, 这是因为 EPDM 本身的粘度大于 POE。

在不相容共混物和粒子的填充体系中容易发生应力屈服行为, 复数粘度 (η^*) 与储能模量 (G^*) 的

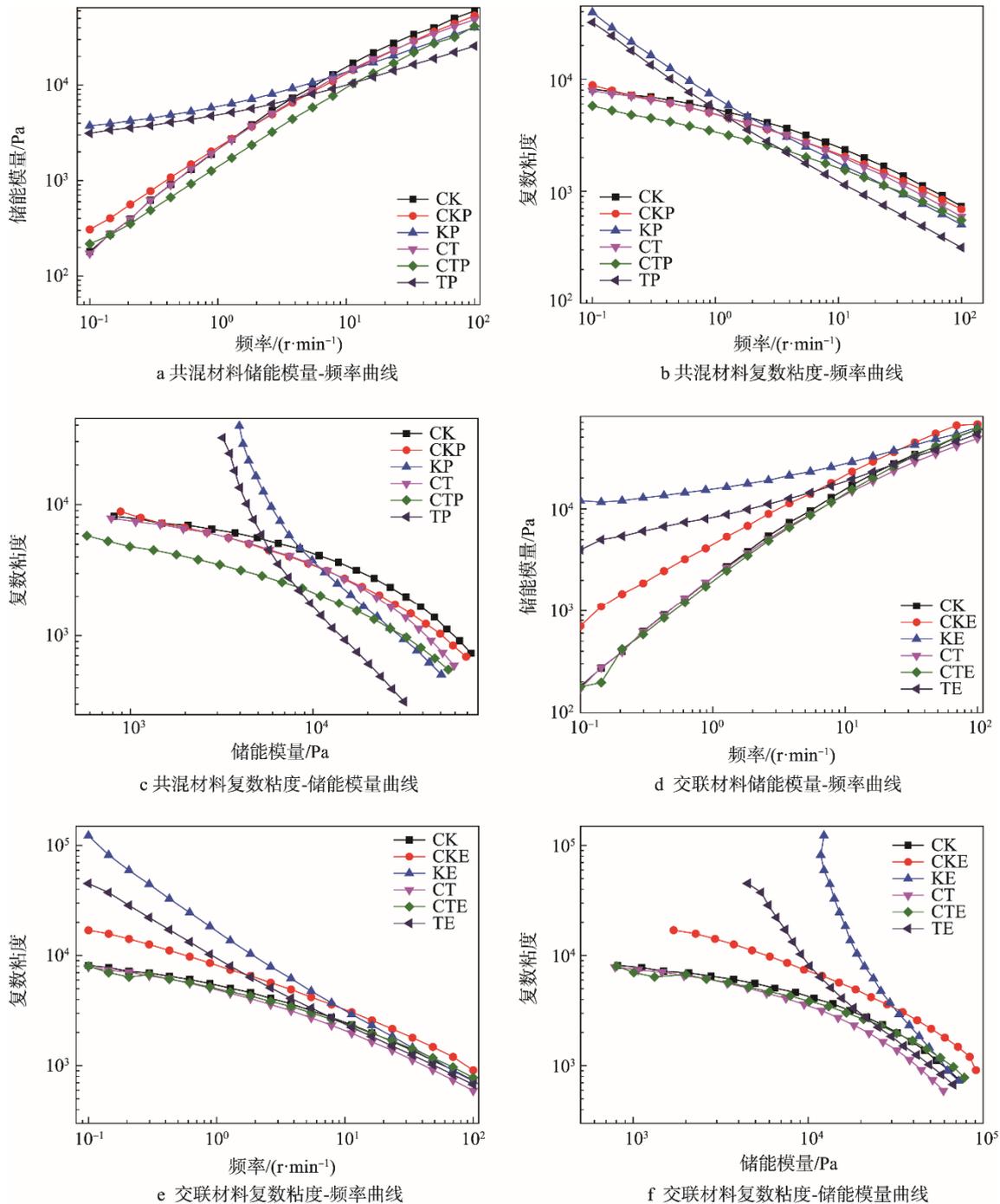


图 3 不同基体 PP, PP/POE(EPDM)共混材料和硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料在 195 °C 下的线性粘弹行为
 Fig.3 Linear viscoelastic behaviors of PP, different resin matrix PP/POE(EPDM) blends and silane crosslinked PP/POE(EPDM) blends at 195 °C

关系曲线可以用来研究材料的屈服应力行为。图 3c, f 为在旋转流变仪下, 不同基体 PP、PP/POE(EPDM) 共混材料和硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料的 η^* 和 G^* 关系曲线。假如在低 G^* 区间, η^* 发生了突然的上翘, 则表明共混体系中出现了应力屈服行为^[15]。在纯 PP 和 PP/POE(EPDM)共混材料的低 G^* 区, η^* 并没有发生翘曲现象, 而硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料的 η^* 明显出现了上翘, 这说明硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料中出现了应力屈服行为。硅烷交联

PP-B 共混材料的翘曲明显大于 PP-H, 这说明其屈服应力较高, 这可能是由于更紧密的交联网络提高了其屈服应力。

2.4 结晶行为分析

差示扫描量热仪 (DSC) 作为一种常见的热分析仪器被广泛使用, 通过程序控制温度变化, 可记录样品多种热行为参数及动力学参数。利用 DSC 法对 PP、不同 PP 基体 PP/POE(EPDM)共混材料和硅烷交联

PP/POE(EPDM)共混材料进行测试,从而得到 DSC 曲线,见图 4。各样品材料的熔融结晶参数见表 4。

结合图 4a, c 和表 4 可以看出, PP-H 和 PP-B 在与 POE(EPDM)共混以及硅烷交联后,材料的结晶度(X_c)逐渐降低,说明 POE 和 EPDM 的加入对 PP 的结晶有负面影响。这是由于 POE 和 EPDM 与 PP 的分子链相互缠绕,限制了 PP 分子链在结晶过程中的重排运动。在共混材料硅烷交联之后,结晶度进一步下降,说明硅烷交联结构对 PP 的结晶过程产生了阻碍作用,这是因为分子链的互相缠结限制了 PP 分子链在结晶过程中的重排运动。同时,交联后样品的结晶峰温度(t_c)和起始结晶温度(t_i)向高温移动,这表明 PP 的成核密度由于交联形成了凝胶颗粒而产生了提高,并且加速了其结晶^[2]。在硅烷交联共混材料中,虽然支化或交联的凝胶颗粒可以起到异相成核的作用,加快 PP 的结晶过程,但过量的 EPDM 阻碍了 PP 链向晶格中的扩散和堆积,限制了分子链的运动,使结晶变得困难。

PP 种类选择对 POE(EPDM)共混材料和硅烷交联 POE(EPDM)共混材料熔融过程的影响见图 4b, d, 可以看出, PP-B 的熔融温度(t_m)高于 PP-H、PP-B 共

混及硅烷交联后各材料的 t_m , 也均高于以 PP-H 为基体的各材料。这是因为 PP-B 含有质量分数为 7%~15% 的乙烯, 乙烯会发生硅烷交联反应, 硅烷交联结构抑制了 PP/POE(EPDM)共混材料分子链的运动, 同时, PP-B 中更多的硅烷交联结构也对熔融温度的提高有所贡献^[12]。

2.5 力学性能分析

基体分别为 PP-B 和 PP-H 对 PP/POE(EPDM)共混材料和硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料力学性能的影响见图 5。由图 5a 可以看出, 以 PP-B 为基体的各样品拉伸强度明显小于以 PP-H 为基体的各样品; 与较纯料相比, 共聚 PP/POE(EPDM)共混材料和均聚 PP/POE(EPDM)共混材料的拉伸强度均有不同程度的下降, 这是由 POE 和 EPDM 较低的拉伸强度所致。在硅烷交联水解后, 与未交联的 PP/POE(EPDM)共混材料相比, 共聚和均聚硅烷交联 PP/POE(EPDM)的拉伸强度整体波动幅度较小, 这是因为硅烷交联结构的产生虽然可以在一定程度上提高共混物的拉伸强度, 但 POE 和 EPDM 拥有较低的拉伸强度, 会对共混材料的拉伸强度产生负面影响。

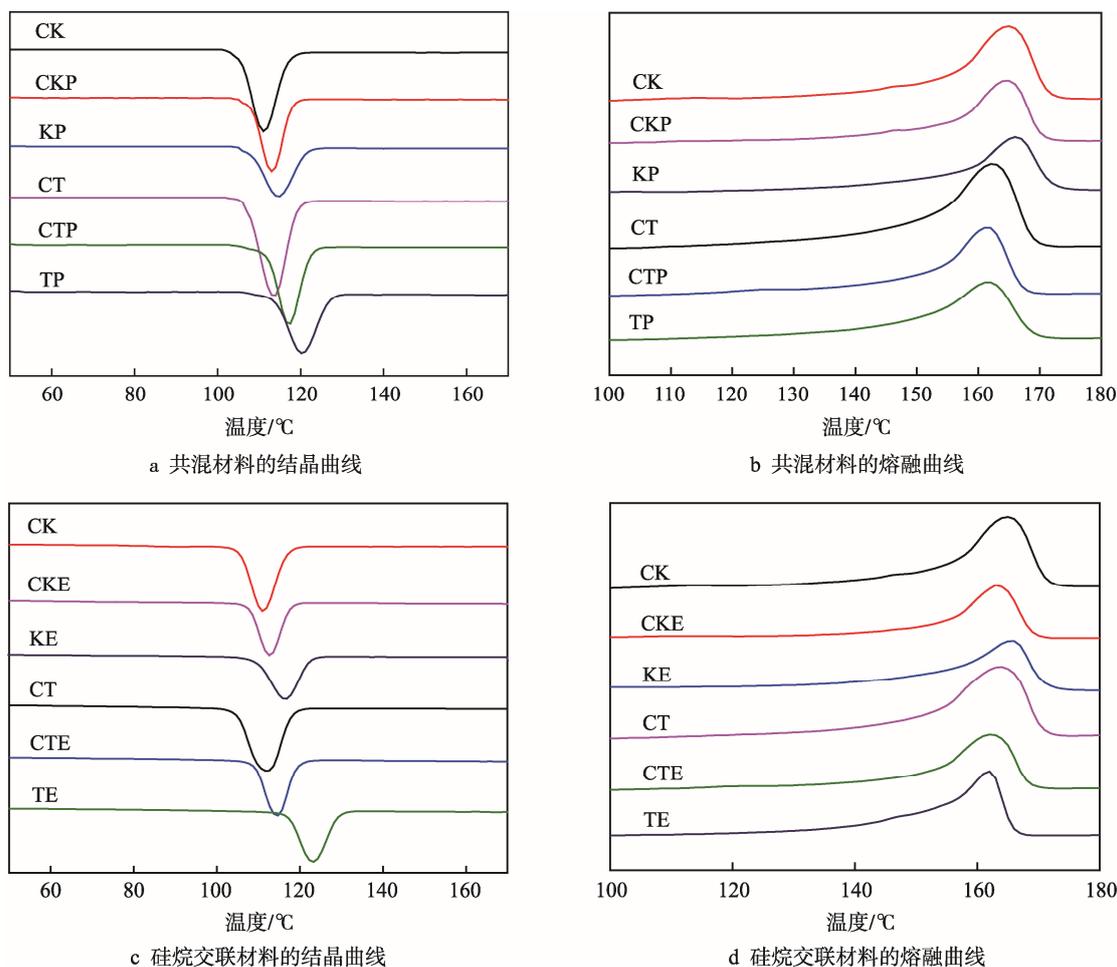


图 4 PP、不同 PP 基体 PP/POE(EPDM)共混材料和硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料的 DSC 曲线
Fig.4 DSC curves of PP, different resin matrix PP/POE(EPDM) blends and silane crosslinked PP/POE(EPDM) blends

表 4 PP、不同 PP 基体 PP/POE(EPDM)共混材料和硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料的熔融结晶参数

Tab.4 Melting and crystallization parameters for PP, different resin matrix PP/POE(EPDM) blends and silane crosslinked PP/POE(EPDM) blends

样品	$t_c/^\circ\text{C}$	$t_i/^\circ\text{C}$	$t_m/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
CK	111.2	116.8	164.8	48.9
CT	112.9	122	161.1	47.8
CKP	113.2	117.8	164.6	39.4
KP	114.6	121.3	166.2	35.6
CTP	118.7	125.1	161.3	43.9
TP	122.4	130.7	162.0	42.4
CKE	114.0	118.9	163.3	37.7
KE	117.5	123.4	165.7	36.4
CTE	112.7	117.4	162.5	42.9
TE	119.9	125.8	161.9	40.1

PP 种类对 PP/POE(EPDM)共混材料和硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料断裂伸长率的影响见图 5b。PP-B 的断裂伸长率略大于 PP-H，在与 POE 共混后，断裂伸长率分别提高了 15.0 倍和 24.6 倍；与 EPDM 共混后，分别提高了 6.3 倍和 11.0 倍，可以看出弹性体的加入明显提高了材料的断裂伸长率。各材料硅烷

交联水解后，材料的断裂伸长率也均有不同程度的提高。这是因为 PP/POE(EPDM)经水解交联后形成了 PP-VTMS-POE(EPDM)结构，进而提高了共混材料的相容性。

PP 种类对 PP/POE(EPDM)共混材料和硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料缺口冲击强度的影响见图 5c，可知，PP-B 的冲击强度明显高于 PP-H；在与弹性体共混后，PP-B 共混材料的冲击强度均有不同程度降低，PP-H 共混材料的冲击强度却显著提高。在硅烷交联水解后，这一趋势继续保持。这是因为实验中所采用的 PP-B 含有质量分数约为 7%~15%的乙烯，乙烯会发生硅烷交联反应，因此硅烷交联改性对 PP-B 的力学性能影响大于对 PP-H 的影响。虽然硅烷交联产生的稳定网状结构会提高共混材料的力学性能，但 DCP 的加入对共混材料的力学性能，特别是拉伸强度和冲击强度有负面影响，这是由于 PP-B 本身具有的高抗冲性，POE(EPDM)的加入反而破坏了原本 PP-B 内的稳定结构，进而使得 PP-B 的冲击强度有所降低。PP-B 内的乙烯发生交联，其交联结构使冲击能量分散，进而使得冲击强度得到提高。PP-H 因为本身没有稳定的抗冲结构，硅烷交联后产生的稳定结构大大提高了其抗冲性能。

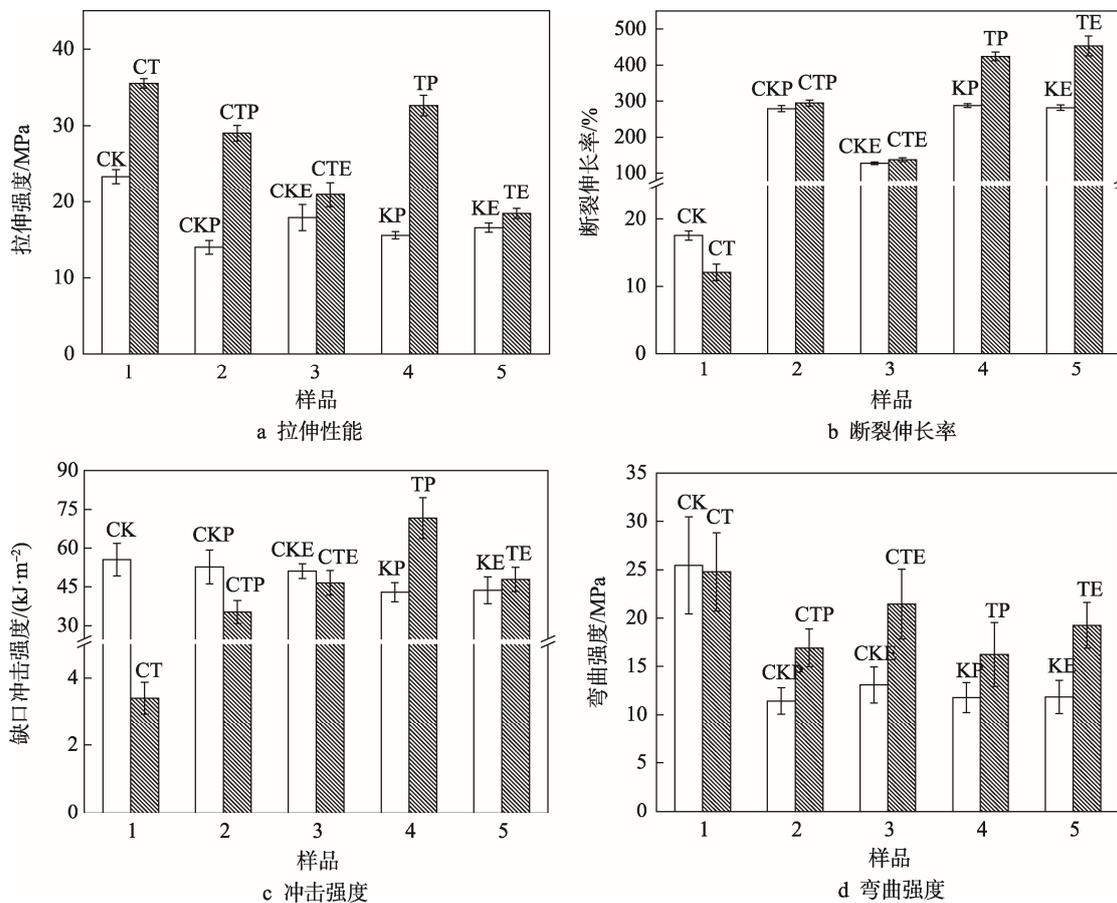


图 5 PP、不同 PP 基体 PP/POE(EPDM)共混材料和硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料的力学性能

Fig.5 Mechanical properties of PP, different resin matrix PP/POE(EPDM) blends and silane crosslinked PP/POE(EPDM) blends

PP 种类对 PP/POE(EPDM)共混材料和硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料弯曲强度的影响见图 5d, 可知 PP-B 与 PP-H 的弯曲强度相差较小。在与弹性体共混后, 弯曲强度均有所下降, PP-B 与弹性体共混材料的弯曲强度降幅高于 PP-H。硅烷交联水解后也均有不同程度的下降, 这是因为 POE(EPDM)本身弯

曲强度低, 且 POE(EPDM)的加入使得 PP 的结晶性能变差。

2.6 SEM 分析

各样品材料的低温脆断面经正庚烷刻蚀后的 SEM 照片见图 6。图 6a—d 依次是以 PP-B 和 PP-H

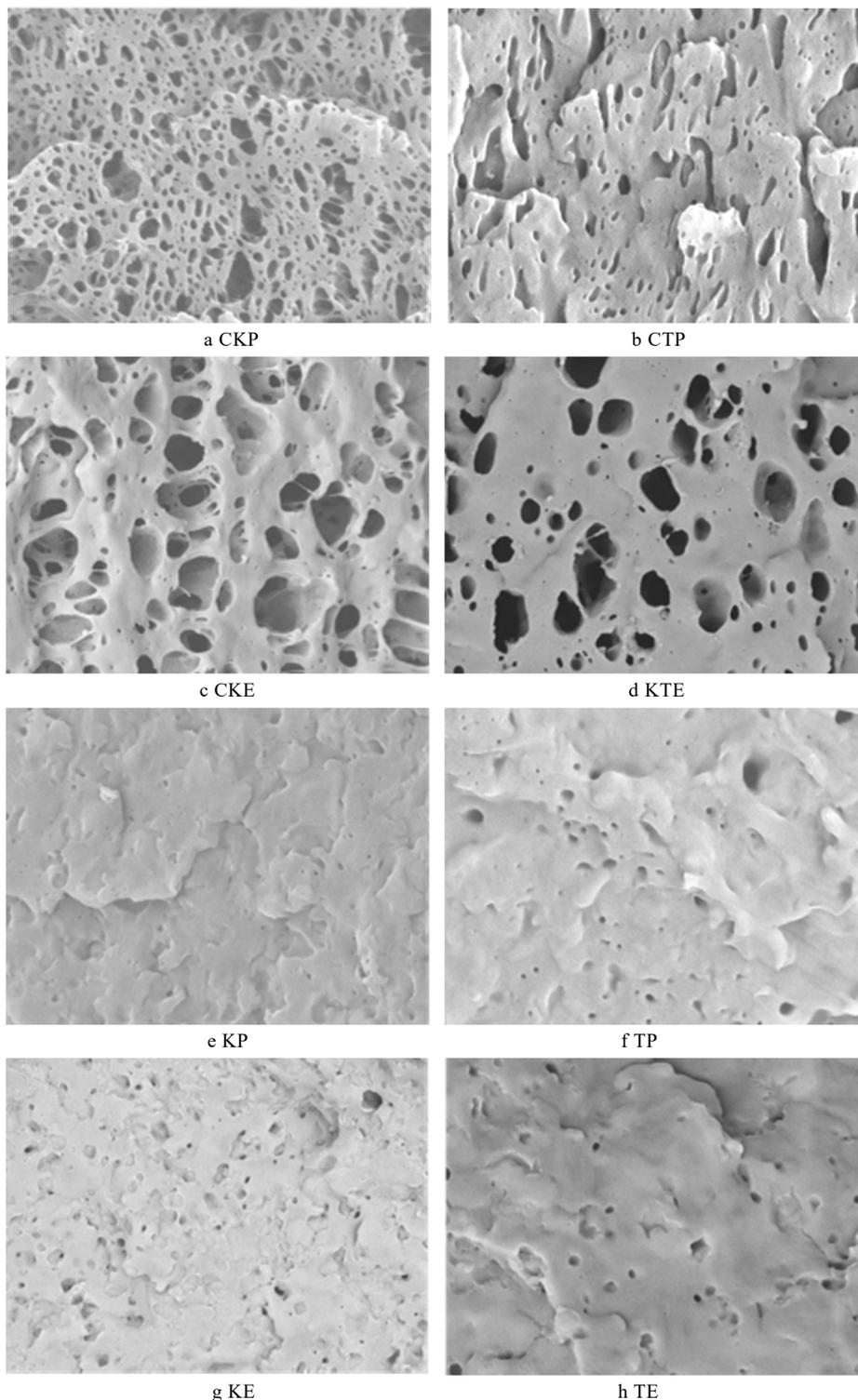


图 6 不同基体 PP/POE(EPDM)共混材料、硅烷交联 PP/POE(EPDM)共混材料脆断面经正庚烷刻蚀后 SEM 照片
Fig.6 SEM images for different resin matrix PP/POE(EPDM) blends and silane crosslinked PP/POE(EPDM) blends after etching cryogenically fractured surface by heptane

为基体的 CKP, CTP, CKE, CTE 的 SEM 图。正庚烷可以溶解未交联的 POE 和 EPDM, 因此 SEM 照片可以反映未交联 POE 和 EPDM 的分布情况。

由图 6 可知, 各材料在刻蚀后均出现大小不一的圆形或椭圆形孔洞, 孔洞的分布较为均匀, 说明 PP 和 POE(EPDM)共混均匀, 同时其相形态呈现出明显的“海岛”结构。对比图 6a—d 与图 6e—h, 可以明显看出 PP/POE(EPDM)共混材料在硅烷交联后, 单位面积的孔洞数量与孔洞直径大幅度减小, 这说明共混材料体系中几乎所有的 POE 和 EPDM 都与 PP 发生了硅烷交联反应。此外, 硅烷交联后样品的断面和孔洞边缘均更加粗糙, 这说明硅烷交联结构的产生使 PP 相和 POE(EPDM)相的界面粘性得到增强, 同时提高了二者的相容性。

对比 PP-B 和 PP-H 可以看出, 在硅烷交联前, PP-B 与 POE、EPDM 共混材料断面的孔洞密度稍大, 其余方面差别不大。在硅烷交联后, PP-B 共混材料样品的界面更粗糙, 表面孔洞直径更小, 这说明 PP-B 在同等条件下, 与 POE、EPDM 的交联程度高于 PP-H, 这与之前凝胶含量的结果相吻合。

3 结语

文中固定 PP 和 POE(EPDM)的质量比为 70 : 30, VTMS, DCP, DBTDL 的质量分数为 1.5%, 0.1%和 0.1%。制备了分别以 PP-B 和 PP-H 为基体材料的硅烷交联共混材料, 研究 2 种材料与 POE、EPDM 硅烷交联后的性能差异, 以便应用到实际生产。

1) 嵌段共聚聚丙烯(PP-B)与均聚聚丙烯(PP-H)相比, 力学性能虽较佳, 但由于 PP-B 中乙烯的存在, 导致其与 POE 和 EPDM 硅烷交联后, 其综合力学性能不升反降。这是因为过多的硅烷交联结构会降低材料的力学性能。凝胶含量的测试和 SEM 表征结果也证明了这点。

2) 随着 PP 与 POE、EPDM 的共混以及硅烷交联, 材料的结晶度逐渐降低, 热稳定性逐渐提高。起始结晶温度向高温移动, 增大了材料的使用温度范围。交联结构的形成在一定程度上提高了共混材料的热稳定性, 以 PP-B 为基体的硅烷交联材料的热稳定性略低于 PP-H。

3) SEM 照片显示, 相较于硅烷交联 PP-H/POE(EPDM), 硅烷交联 PP-B/POE(EPDM)的孔洞更小, 界面更粗糙, 这与凝胶含量的测试结果相吻合。

4) 虽然 PP-B 的性能优于 PP-H, 但与 POE、EPDM 硅烷交联后, PP-H 在力学性能、热稳定性等方面优于 PP-B。

参考文献:

- [1] WANG Z Z, WU X, GUI Z, et al. Thermal and Crystallization Behavior of Silane-crosslinked Polypropylene[J]. *Polymer International*, 2010, 54(2): 442—447.
- [2] AN Y J, ZHANG Z J, BI W G, et al. Characterization of High Melt Strength Polypropylene Synthesized via Silane Grafting Initiated by in Situ Heat Induction Reaction[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110(6): 3727—3732.
- [3] LI H Z, HU H G, JEAN P C, et al. A Reactive Extrusion Process for the Free Radical Grafting of Silanes onto Polypropylene: Effects of Processing Conditions and Properties of Water Cross-linked Silane-grafted Polypropylene[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2013, 53(7): 1571—1581.
- [4] 宋小辉, 毕婷婷, 王仁杰, 等. 硅烷交联 POE/PE-LLD 软管材料的制备[J]. *工程塑料应用*, 2014, 42(10): 28—32.
SONG Xiao-hui, BI Ting-ting, WANG Ren-jie, et al. Preparation of Silane Crosslinked POE/PE-LLD Hose Materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(10): 28—32.
- [5] 彭辉. 硅烷交联 PP/EPDM(POE)共混材料的制备与性能[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
PENG Hui. Preparation and Properties of Silane Crosslinked PP/EPDM(POE) Blends[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018.
- [6] BAILLY M, KONTOPOULOU M. Preparation and Characterization of Thermoplastic Olefin/Nanosilica Composites Using a Silane-grafted Polypropylene Matrix[J]. *Polymer*, 2009, 50(11): 2472—2480.
- [7] MALI M, KADAM P, MHASKE S. Preparation and Characterization of Vinyltrimethoxysilane and Dicumyl Peroxide-cured (Ethylene Propylene Diene Monomer)/Polypropylene Thermoplastic Vulcanizates [J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2017, 23(4): 312—320.
- [8] MIR S, YASIN T, HALLEY P J, et al. Thermal, Rheological, Mechanical and Morphological Behavior of HDPE/Chitosan Blend[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(2): 414—421.
- [9] NORDIN R, ISMAIL H, AHMAD Z, et al. Performance Improvement of (Linear Low-density Polyethylene)/Poly (Vinyl Alcohol) Blends by in Situ Silane Crosslinking[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2012, 18(2): 120—128.
- [10] KALYANEE S, WALAILUCK K. Rheological Analysis as a Means for Determining the Silane Crosslink Network Structure and Content in Crosslinked Polymer

- Composites[J]. *Polymer Testing*, 2009, 28(6): 636—641.
- [11] GARNIER L, SOPHIE D, MATHILDE C, et al. Melt Spinning of Silane-water Cross-linked Polyethylene-octene through a Reactive Extrusion Process[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2010, 70(10): 775—783.
- [12] SHIEH Y T, CHUANG H C, LIU C M. Water Cross-linking Reactions of Silane-grafted Polyolefin Blends [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 81(7): 1799—1807.
- [13] WANG W J, LI C H, CAO Y X, et al. Rheological Characteristics and Morphologies of Styrene-butadiene-maleic Anhydride Block Copolymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(6): 3234—3241.
- [14] WANG WJ, CAO YX, WANG JW, ZHENG Q et al. Rheological Characterization and Morphology of Nylon 1212/functional Elastomer Blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112(2): 953—962.
- [15] YOSHIKAWA K, MOLNAR A, EISENBERG A. Rheological Properties of Blends of Lithium-or Sodium-sulfonated Polystyrene Ionomers with Polyamide 6[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1994, 34(13): 1056—1064.