

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.08.007

一种各向同性低收缩率改性聚丙烯材料的研制

张金柱^{1,2},狄烁^{1,2},程银银¹,吴木德²,何慧³

(1. 广东省天保再生塑料循环利用工程技术研究中心,广东江门 529727; 2. 广东天保新材料有限公司,广东江门 529727;

3. 华南理工大学材料科学与工程学院,广州 510641)

摘要:通过选定特定熔体流动速率共聚聚丙烯(PP)与纳米CaCO₃、滑石粉、短切玻璃纤维(GF)和收缩率调节剂茂金属线性低密度聚乙烯(mPE-LLD)接枝物制备了改性PP材料,研究了各组分对改性PP水平流动方向和垂直流动方向收缩率及力学性能的影响。结果表明,纳米CaCO₃及滑石粉的复合加入可减少PP水平和垂直方向收缩率差异,而mPE-LLD接枝物的加入可显著降低PP水平和垂直方向收缩率的差异。当纳米CaCO₃、滑石粉、玻璃纤维和mPE-LLD接枝物质量分数分别为5%,20%,8%,5%时,所制得的改性PP水平和垂直方向收缩率分别为0.63%和0.65%,接近各向同性收缩。且所制的改性PP材料的力学性能和收缩接近于高抗冲聚苯乙烯(HIPS)水平,可替代HIPS在家电等产品上应用。

关键词:聚丙烯;各向同性收缩率;各向异性收缩率;收缩率调节剂;聚苯乙烯

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)08-0030-05

Development of Low Shrinkage Rate of Anisotropic Modified Polypropylene Material

Zhang Jinzhu^{1,2}, Di Shuo^{1,2}, Cheng Yinyin¹, Wu Mude², He Hui³

(1. Guangdong Province Tianbao Recycled Plastics Recycling Engineering Technology R & D Center, Jiangmen 529727, China;

2. Guangdong Tianbao New Material Co. Ltd., Jiangmen 529727, China;

3. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: By using the selected melt index co-polypropylene, nano-CaCO₃, talcum powder, chopped glass fiber and metallocene polyethylene graft copolymer which acted as conditioning agent concentration percentage, the modified polypropylene materials were prepared. The effects of above groups on the shrink rate and mechanical properties of modified polypropylene in the horizontal and vertical flowing direction were studied. The results show that the combined addition of nano-CaCO₃ and talcum powder can partly reduce the difference in the shrink rate of polypropylene between the horizontal and vertical directions, while metallocene polyethylene graft copolymer can significantly reduce. When the mass fraction of nano-CaCO₃, talcum powder, glass fiber and metallocene polyethylene graft copolymer is 5%, 20%, 8%, 5%, the shrink rate of gained modified polypropylene materials in horizontal and vertical directions is 0.63% and 0.65%, close to the isotropic shrink rate, and the mechanical properties and concentration of gained modified polypropylene materials are close to those of HIPS, and the materials can replace HIPS to be used for household appliances and other products.

Keywords: polypropylene; isotropic shrinkage; anisotropic shrinkage; shrinkage rate regulator; polystyrene

聚丙烯(PP)材料是一种结构规整、结晶度高的高分子材料,具有密度小、力学性能和耐热性能优良等特点,同时具有稳定的化学性能和良好的加工成型性能。因此在汽车、家电、建筑及日用等领域得到广泛应用。但由于PP是结晶性材料,成型收缩率较大(1.5%~2.5%),在一些要求材料收缩率低,且成型外观无缺陷场合其应用就受到限制。通过玻璃纤维(GF)增强或矿物材料填充等改性手段,虽然可降低其收缩率^[1-4],但大多是只在水平流动方向的收缩率(δ_1)减小较多,而在垂直流动方向的收缩率(δ_2)

减小并不显著,造成 δ_1 与 δ_2 相差较大,不能同时进行相同的收缩而产生翘曲和变形,这就限制其进一步的应用。

影响塑料成型收缩率的因素很多^[5-21],主要有塑料特性、注塑工艺条件和模具结构三个方面。笔者在固定注塑条件和模具结构前提下,通过采取多种填料复配、二维收缩率调节剂使用及材料刚性、韧性平衡修复等多种改性手段,制备了一种水平流动

联系人:张金柱,博士,主要从事高分子材料的改性及应用

收稿日期:2015-06-02

方向及垂直流动方向收缩率均小于 0.7% [几乎等于高抗冲聚苯乙烯 (HIPS) 的二维收缩率], 且拉伸强度大于 25 MPa, 弯曲弹性模量大于 1800 MPa, 缺口冲击强度大于 130 J/m, 不翘曲变形的改性 PP 材料, 可大规模替代 HIPS 应用于家电、办公等领域, 具有显著的经济和社会效益。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: 548RQ, 燕山石化公司;

GF: 短切 538A, 泰山玻璃纤维有限公司;

滑石粉: HS-738, 辽宁海城新广源公司;

CaCO₃: ZFN-1 纳米级, 浙江建德正发碳酸钙公司;

茂金属线性低密度聚乙烯 (mPE-LLD) 接枝物: KTS-17, 沈阳科通公司;

抗氧剂 1010, 168: Ciba 公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: Brabender KETSE0 型, 德国布拉本德公司;

高速搅拌机: 10 L, 阜新塑料机械厂;

注塑机: EAST-1000 型, 宁波东方塑机厂;

万能材料试验机: CT-TCS-2000 型, 台湾高铁科技股份有限公司;

悬臂梁冲击试验机: 承德精密试验机有限公司。

1.3 试样制备

按配方准确称量原料, 加入高速搅拌器中均匀混合, 混合时间为 10 min, 然后在双螺杆上挤出造粒, 挤出机各段温度分别设定为 170, 190, 200, 205, 210, 220, 210, 200, 190 °C, 螺杆转速为 350 r/min, 制得改性 PP, 将改性 PP 通过注塑机制成所需标准样条, 注塑机机筒温度为 220 °C, 保压时间为 40 s, 注塑压力为 80 MPa。

1.4 测试标准

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

收缩率按 GB/T 17037.4-2003 测定;

熔体流动速率 (MFR) 按 GB/T 3682-2008 测试;

翘曲性测试: 用材料制成空调外壳, 放在平板玻璃上 1 d 后看同玻璃面的密缝程度。

2 结果与讨论

2.1 单一无机填料及 GF 对 PP 二维收缩率的影响

图 1 ~ 图 3 分别为纳米 CaCO₃、滑石粉、GF 等单一填料对 PP 二维收缩率的影响。从图 1 可看出, 随着纳米 CaCO₃ 含量增加, PP 水平流动方向收缩率降低明显, 当 CaCO₃ 质量分数为 25% 时, δ_1 从 1.88% 下降至 1.26%; 而 δ_2 仅从 1.82% 下降至 1.73%, δ_1 与 δ_2 两者差距较大, 达 0.47%。图 2 显示, 当滑石粉质量分数增加至 25% 时, PP 的 δ_1 从 1.88% 下降至 1.20%; 而 δ_2 仅从 1.82% 降到 1.75%, δ_1 与 δ_2 的差距值为 0.55%。图 3 显示, 当 GF 质量分数增加至 25% 时, PP 的 δ_1 从 1.88% 下降至 0.89%; 而 δ_2 从 1.82% 仅降到 1.72%, δ_1 与 δ_2 的差距值为 0.83%。

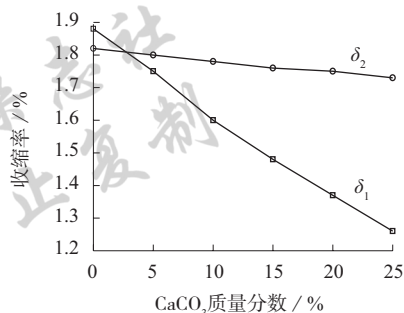


图 1 CaCO₃ 对 PP 二维收缩率的影响

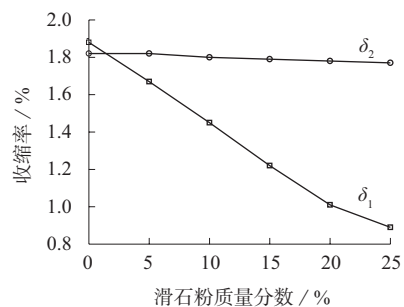


图 2 滑石粉对 PP 二维收缩率的影响

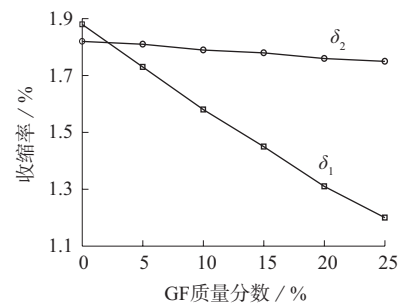


图 3 GF 对 PP 二维收缩率的影响

纳米 CaCO₃ 本身形态是球形微粒, 滑石粉是片状结构, GF 是纤维状结构, 一方面它们本身收缩率小, 另一方面加入到 PP 中, 对 PP 起到成核作用, 阻

止 PP 的大球晶生成,从而降低 PP 收缩率。片状结构滑石粉比球状结构 CaCO_3 有更好的成核效果,因而相同含量时,对 PP 的水平收缩率影响更大。而纤维状 GF 的加入一方面破坏了 PP 的结晶度,更重要的是限制了 PP 的结晶收缩,因此对 PP 水平方向的收缩率影响更为明显。

无论是单一的球状 CaCO_3 、片状滑石粉,还是纤维状 GF,在 PP 中的粒子分布都是无序的,会随流动方向产生取向,因而随含量增加,对 PP 的流动水平收缩率产生相应影响,在垂直流动方向不产生取向,因而对垂直流动方向收缩率影响甚微。

2.2 复合使用无机填料及其对比对 PP 二维收缩率的影响

图 4 是固定 GF 质量分数 8%, CaCO_3 / 滑石粉质量比为 1 : 2,随无机填料总含量增加对 PP 二维收缩率影响的结果。

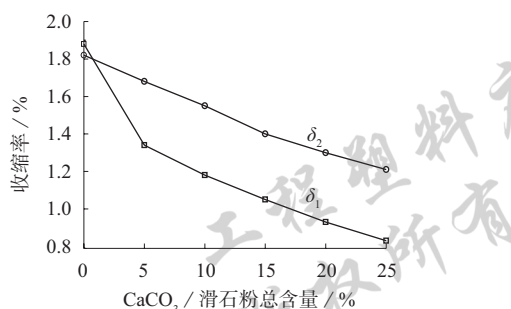


图4 CaCO_3 / 滑石粉总含量对 PP 二维收缩率的影响

从图 4 可看出,当复合使用 GF 及无机填料后,不仅 PP 的水平方向收缩率可以从 1.78% 降到 0.83%;垂直方向的收缩率亦从 1.82% 下降至 1.21%, δ_1 与 δ_2 差值为 0.38%,相对单一组分变小。

图 5 是固定 GF 质量分数 8%, CaCO_3 / 滑石粉总量固定在 25% 时, CaCO_3 / 滑石粉质量比对 PP 二维收缩率影响的结果。

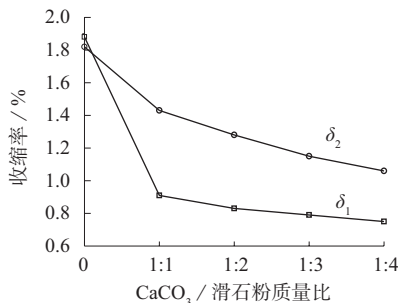


图5 不同 CaCO_3 / 滑石粉配比对 PP 二维收缩率的影响

从图 5 可看出, CaCO_3 与滑石粉间不同的配比亦会使 PP 的二维收缩率不同,当 CaCO_3 / 滑石粉

质量比为 1 : 4 时, PP 水平方向收缩率降低 0.75%, 垂直流动方向收缩率降为 1.06%, 两者间差值降为 0.31%, 其相对单一组分进一步变小。

将不同粒径的 CaCO_3 与滑石粉复配后,一方面粒子的粗细程度影响 PP 的收缩率,添加粗粒子的体积收缩率要小于细粒子的收缩率,原因是树脂与 CaCO_3 / 滑石粉在界面上的密实程度相关,界面密实程度越小,收缩率越低。采用单一的粗粒子或细粒子时,粒子间堆砌出现较大的缝隙,堆砌密度小。而两者复配时,粗粒子间的缝隙由细粒子填补,填料的密实程度增大,与树脂界面密实程度变小,收缩率得以降低。另一方面,粗、细粒之间互相咬合、贴附、夹带,在空间产生全方位流动,使在垂直流动方向亦产生了取向,因而在垂直流动方向亦表现了对 PP 收缩率下降作用。

2.3 收缩率调节剂对 PP 二维收缩率的影响

图 6 是在上述实验过程中较优组份 (即 GF 质量分数 8%, CaCO_3 / 滑石粉质量比为 1 : 4, 且总含量为 25%) 情形下加入 mPE-LLD 接枝物,其含量对 PP 二维收缩率影响的结果。

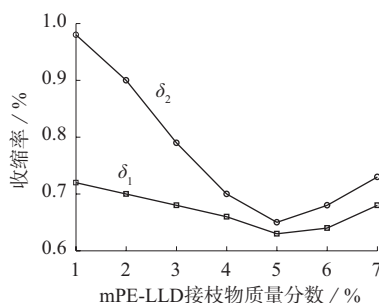


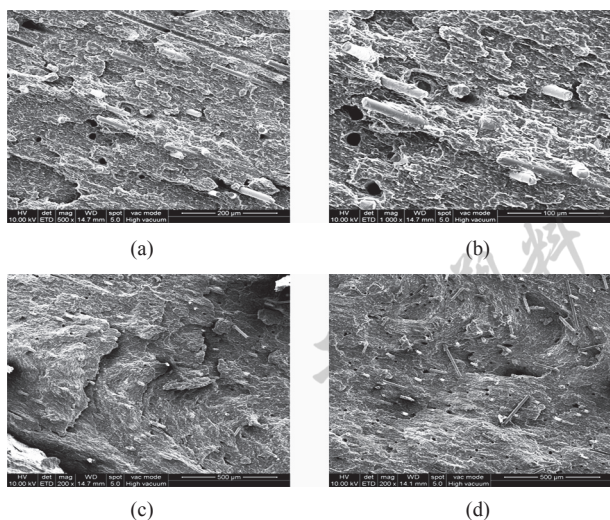
图6 mPE-LLD 接枝物含量对 PP 二维收缩率的影响

由图 6 可见, mPE-LLD 接枝物的加入,可明显影响 PP 在流动水平和垂直方向的收缩率差距。当 mPE-LLD 接枝物质量分数在 5% 时,可得到水平流动方向收缩率为 0.63%,垂直流动方向收缩率为 0.65% 的改性 PP,此时 δ_1 、 δ_2 趋于相近。因此在上述体系中, mPE-LLD 接枝物起到 PP 的二维收缩率调节剂的作用。这种作用的形成可能是 mPE-LLD 既起到 GF、滑石粉、 CaCO_3 与 PP 体系相容剂作用,更能使上述微粒形成较均一形态,沿流动水平及垂直方向二维流动及取向,从而产生相近的收缩。同时 mPE-LLD 长链结构影响到 PP 结晶形态,使 PP 的二维收缩率进一步减小。

2.4 SEM 分析

图 7 示出单一填充、复合填充及加入收缩率调

剂后改性 PP 体系的 SEM 照片。由图 7a,图 7b 可以看出,单一填充的滑石粉、 CaCO_3 微粒在 PP 基体中水平流动方向排列和分布较有序,而在垂直流动方向看不到排列分布。由图 7c 可看出,复合填充的滑石粉和纳米 CaCO_3 及 GF 在 PP 基体中基本上就是沿水平流动方向排列和分布,在垂直流动方向有一部分呈现的是有序排列和分布。由图 7d 可看出,加入二维收缩率调节剂 mPE-LLD 接枝物后,无机填料和 GF 在水平流动方向和垂直流动方向都存在明显的排列和分布。对比图 7c 和图 7d 可以看出,二维收缩率调节剂对复合填充和增强 PP 体系的水平和垂直方向微粒分布和流动存在着明显的改善和调节作用。



a— CaCO_3 改性体系; b—滑石粉改性体系; c— CaCO_3 / 滑石粉 / GF 改性体系; d— CaCO_3 / 滑石粉 / GF / mPE-LLD 改性体系

图 7 改性后 PP 的 SEM 照片

2.5 改性 PP 与 HIPS 的性能对比

表 1 是通过采用无机填料复配及二维收缩率调节改性并采用刚性、韧性平衡修复多重改性技术,最终制备的改性 PP 与 HIPS(牌号台化 8250) 及一般改性 PP 性能比较的结果。

表 1 改性 PP 与 HIPS 及一般改性 PP 的性能对比

项目	改性 PP	HIPS	一般改性 PP
$\delta_1 / \%$	0.63	0.61	0.90
$\delta_2 / \%$	0.65	0.64	1.50
拉伸强度 / MPa	25.2	26.6	23.4
断裂伸长率 / %	33	30	20
弯曲弹性模量 / MPa	1980	2100	1800
悬臂梁缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	13.5	11.8	7.8
MFR / [$\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$]	10	9	8
翘曲性能	不翘曲	不翘曲	翘曲、变形
浮纤	无浮纤	无浮纤	有浮纤

由表 1 可看出,本项目制备的改性 PP 无论是二维方向收缩率,还是力学性能、加工性能都接近于 HIPS 的水平,可替代 HIPS 应用于家电、办公、通讯等领域中。

3 结论

(1) 单一组分的 CaCO_3 、滑石粉、GF 对 PP 的水平流动方向收缩率影响较大,而对 PP 垂直流动方向收缩率影响甚微。

(2) 通过将不同粒径的滑石粉、 CaCO_3 的复配,可使 PP 在垂直流动方向的收缩率与水平流动方向的收缩率差值减小。

(3) 不同滑石粉、 CaCO_3 含量的配比,亦影响 PP 的 δ_1 与 δ_2 间的差距。

(4) mPE-LLD 接枝物含量对滑石粉、 CaCO_3 及 GF 改性的 PP 的 δ_1 与 δ_2 间差值减小影响甚大,可起到 PP 的二维收缩率调节剂作用。

(5) 通过上述方法制备的改性 PP 的二维收缩率等性能均几乎等同于 HIPS 的性能,可替代 HIPS 应用于家电、办公、通讯等领域中。

参考文献

- [1] 罗忠富,黄英辉,黄达. 改性聚丙烯材料收缩率的研究 [J]. 塑料工业,2009,31(6):42-44.
Luo Zhongfu, Huang Yinghui, Huang Da. Study on the shrinkage of modified PP[J]. China Plastics Industry, 2009, 31(6):42-44.
- [2] 刘朝福,李静. 滑石粉对聚丙烯 / 滑石粉复合材料收缩率的影响 [J]. 塑料科技,2014,42(8):80-82.
Liu Zhaofu, Li Jing. Effects of talc on the shrinkage of polypropylene / talc composites[J]. Plastic Technology, 2014, 42(8):80-82.
- [3] 马旭辉,邱能兴,韩静. 矿物填充聚丙烯复合材料收缩率影响因素的研究 [J]. 塑料工业,2003,41(12):69-71.
Ma Xuhui, Qiu Nengxing, Han Jing. Study on factors of shrinkage ratio of mineral filler-filled polypropylene composite[J]. China Plastics Industry, 2003, 41(12):69-71.
- [4] 王浩江,杨育农,王春江. 低模塑收缩率聚丙烯的研究 [J]. 塑料工业,2007,35(3):20-22.
Wang Haojiang, Yang Yunong, Wang Chunjiang. Research of polypropylene with low mould shrinkage ratio[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(3):20-22.
- [5] 侯斌,刘文华,樊详琳,等. 聚丙烯结晶度测试方法的对比分析 [J]. 理化检验 - 物理分册,2007,43(9):452-454,457.
Hou Bing, Liu Wenhua, Fan Xianglin, et al. Analysis on the measurement methods for crystallinity of PP filled with different size and size distribution CaCO_3 [J]. Physical and Chemical Examination of Physical Sciences, 2007, 43(9):452-454, 457.

- [6] 章峻,成江,胡柏星,等. CaCO_3 级配填充 PP 结晶度的测定 [C]//2003 年江苏省复合材料科学技术与工程学术研讨会论文集. 南京,2003:93-96.
- Zhang Jun, Cheng Jiang, Hu Baixing et al. The measurement of crystallinity of PP filled with different size and size distribution CaCO_3 [C]//Jiangsu Province Composite Materials Science and Technology and Engineering Symposium Proceedings. Nanjing, 2003:93-96.
- [7] 马良兴,袁秀芳,于建明. PP 熔体流动速率对结晶度及性能的影响 [J]. 石化技术,2007,14(2):20-22.
- Ma Liangxing, Yuan Xiufang, Yu Jianming. Effects of MFR of polypropylene on properties and crystallinity [J]. Petrochemical Industry Technology, 2007, 14(2):20-22.
- [8] 王利霞,李燕,庄卫国. 注塑工艺和玻纤含量对玻纤增强 PP 注塑制品收缩的影响 [J]. 高分子材料科学与工程,2009,25(9):135-140.
- Wang Lixia, Li Yan, Zhuang Weiguo. Influence of processing parameters and fiber content on shrinkage of fiber-reinforced PP injection-molded part [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(9):135-140.
- [9] Chen R F, Shangguan Y G, Zhang C H, et al. Influence of molten-state annealing on the phase structure and crystallization [J]. Polymer, 2011(2):2 956-2 963.
- [10] Qi G Q, Xu Y J, Yang W, et al. Injection molding shrinkage and mechanical properties of polypropylene blends [J]. J Macromol Sci Phys B, 2011, 50(9):1 747-1 760.
- [11] 宁凯军,阳范文,肖鹏,等. 聚丙烯/弹性体/滑石粉三元共混体系的尺寸收缩与性能研究 [J]. 工程塑料应用,2011,39(7):8-11.
- Ning Kaijun, Yang Fanwen, Xiao Peng, et al. Research on shrinkage and properties of PP/TPO/TALC blend [J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(7):8-11.
- [12] 娄小安,苏吉英,孟成铭,等. 改性聚丙烯收缩率的研究 [J]. 中国塑料,2011,25(12):59-62.
- Lou Xiaolan, Su Jiying, Meng Chengming, et al. Research on shrinkage of modified polypropylene modified polypropylene [J]. China Plastics, 2011, 25(12):59-62.
- [13] Tao R, Liu Z G, Yang W, et al. Effect of dispersion condition of calcium carbonate on the crystallization and melting behavior of polypropylene / CaCO_3 nano composites [J]. Polym-Plast Technol, 2008, 47:490-495.
- [14] Xu Y J, Yang W, Xie B G, et al. Effect of injection parameters and addition of nano scale materials on the shrinkage of polypropylene copolymer [J]. J Macromol Sci Phys B, 2009, 48:573-586.
- [15] Yousef J, Morteza E. The effects of epoxy resin nano particles on shrinkage behavior and thermal stabilities of talc-filled polypropylene [J]. Polym Bull, 2009, 63:743-754.
- [16] Yousef J. Dynamic rheology, mechanical performance, shrinkage, and morphology of chemical coupled talc-filled polypropylene [J]. J Vinyl Addit Technol, 2010, 16(1):70-77.
- [17] Azaman M D, Sapuan S M, Sulaiman S, et al. Shrinkage and warpage in the processability of wood-filled polypropylene composite thin-walled parts formed by injection molding [J]. Materials and Designs, 2013, 52:1 018-1 026.
- [18] Tan H S, Yu Y Z, Xing L X. Impact polypropylene copolymer/coir composites [J]. Polym-Plast Technol, 2013, 52:257-260.
- [19] Othman M H, Hasan S, Muhammad W N A W, et al. Optimising injection moulding parameter setting in processing polypropylene-clay composites through taguchi method [J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 271-272:272-276.
- [20] Santis F D, Pantani R, Speranza V, et al. Analysis of shrinkage development of a semicrystalline polymer during injection molding [J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49:2 469-2 470.

“2015 年中国工程塑料复合材料技术研讨会”成功召开

7月28日-30日,由中国兵器工业集团第五三研究所、中国合成树脂供销协会加工与应用分会共同主办,茂康材料科技(常熟)有限公司协办、《工程塑料应用》杂志社承办的“2015 中国工程塑料复合材料技术研讨会”在苏州工业园区顺利召开。

北方材料科学与工程研究院孙敏总经理出席了会议并致开幕词。大会还邀请了中国合成树脂供销协会何翔秘书长、北京化工大学苑会林教授、中北大学李迎春教授、金发科技股份有限公司叶南飏技术总监、先进成型技术学会徐昌煜先生、郑州大学陈金周教授、华东理工大学周晓东教授、茂康材料科技(常熟)有限公司魏贵生副总经理、山东省塑料研究所刘俊卿研究员等 140 多位专家、学者、企业家代表参加会议。针对当前技术热点,会上各位专家做了精彩演讲,讲述

了当今塑料行业的新技术与新机遇,并与各位参会代表进行了深入的交流。各位嘉宾代表还就如何提高企业在国际市场的影响力,提高企业的盈利能力、降低企业成本、获得全方位的市场发展信息、工程塑料复合材料的前沿研发状况等问题分别阐述了自己的看法。在此之前,工程塑料复合材料技术研讨会已成功举办 15 届,积极地带动了行业的创新与发展。

通过大会交流与各种形式的洽谈与咨询,参会代表表示均获得各自感兴趣的最新信息,受益匪浅。一致认为,本次研讨会密切联系当今经济形势,定位准、报告水平高、组织形式好,对确定企业今后的发展侧重方向有指导性作用。同时,代表们纷纷对明年的研讨会提出了建设性意见,并提前报名参加。

(刘丽红)