

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.08.009

聚丙烯 / 溴化丁基橡胶合金的力学性能研究

臧亚南¹, 徐冬梅¹, 韩效灼¹, 宋文君¹, 张雷²

(1. 徐州工业职业技术学院材料工程系, 江苏徐州 221140; 2. 徐州徐轮橡胶有限公司, 江苏徐州 221011)

摘要: 采用动态硫化工艺, 制备聚丙烯(PP)/溴化丁基橡胶(BIIR)合金, 研究了PP与BIIR的质量比、填充补强剂凹凸棒土(AT)和马来酸酐接枝聚丙烯相容剂(PP-g-MAH)的用量对合金力学性能的影响。结果表明, 不加AT时, 随着BIIR用量的增加, PP/BHIR的硬度减小, 拉伸强度不断降低, 断裂伸长率和冲击强度显著增大; 当PP与BIIR的质量比为90:10且AT的用量为5份时, PP/BHIR合金的性能最佳; PP-g-MAH的加入可以改善合金的力学性能。

关键词: 聚丙烯; 溴化丁基橡胶; 动态硫化; 合金

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)08-0040-03

Mechanical Properties of PP / BIIR Alloys

Zang Yanan¹, Xu Dongmei¹, Han Xiaozhuo¹, Song Wenjun¹, Zhang Lei²

(1. Department of Material and Engineering, Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China;

2. Xuzhou Xulun Rubber Co. Ltd., Xuzhou 221011, China)

Abstract: PP / BIIR alloys were prepared by dynamic vulcanization process. The effects of mass ratio of PP to BIIR, the content of attapulgite (AT) and PP-g-MAH on the mechanical properties of PP / BIIR alloys were investigated. The results showed that when the content of AT was zero, with the increase of BIIR content, the Shore D hardness and tensile strength of PP / BIIR alloys decreased, impact strength and elongation at break increased significantly. When the mass ratio of PP to BIIR was 90:10 and the content of AT was 5 phr, the alloys had best mechanical properties. The compatibilizer PP-g-MAH could improve the mechanical properties of PP / BIIR alloys.

Keywords: polypropylene; brominated butyl rubber; dynamic vulcanization; alloy

聚丙烯(PP)因具有较好的刚性、耐酸碱性、化学稳定性、成型加工性和相对低的价格而得到广泛应用^[1]。但PP同时还存在成型收缩率大^[2]、韧性较差等缺点,因此需对其进行增韧改性,以扩大其应用领域。PP的改性方法很多,橡胶增韧是常用的方法之一,可用于改性PP的橡胶包括乙丙橡胶^[3]、乙烯-辛烯共聚物^[4]、粉末丁苯橡胶^[5]等,而用丁基橡胶改性PP的研究较少。Liao Fu-sen等^[6]研究了PP与丁基橡胶动态硫化共混物的动态力学性能和阻尼性能,结果表明,PP和丁基橡胶可制备性能较好的阻尼材料。溴化丁基橡胶(BIIR)是一种经过溴化改性的丁基橡胶,除了保持丁基橡胶的低透气性、高衰减性、耐老化性、耐气候性、耐臭氧性及耐化学药品性外,同时还具有丁基橡胶没有的性能,如硫化速度快、硫化方式多样化、有较好耐热性能等,因此BIIR的应用范围正逐步扩大^[7-8]。相比于乙丙橡胶、乙烯-辛烯共聚物、粉末丁苯橡胶等而言,BIIR具

有更好的阻尼减震性能,改性PP后可使材料具有良好的阻尼减震效果。

笔者采用动态硫化工艺路线,采用BIIR改性PP,研究PP与BIIR的用量比、纳米凹凸棒土(AT)及马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)的用量对合金性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:T30s,中石化青岛炼化有限责任公司;

BIIR:2222,美国埃克森美孚公司;

AT:JC-J502,江苏玖川科技有限公司;

溴化辛基酚醛树脂(201树脂):山西元太生物化工有限公司;

硅烷偶联剂(Si-69):AR,江苏晨光偶联剂有

联系人:臧亚南,硕士,主要从事高分子专业的教学和塑料、橡胶的研究

收稿日期:2012-05-17

限公司;

PP-g-MAH:自制;

硫化剂、防老剂等:市售。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出造粒机组:CTE35型,长径比为44,科倍隆(科亚)橡塑机械有限公司;

注塑机:CS-130/90型,常州华丰机械有限公司;

真空干燥箱:DZF-6210型,上海贺德实验设备有限公司;

电子冲击试验机:GT-7045-MDL型,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

拉力试验机:AI-7000LA型,高铁检测仪器(东莞)有限公司。

1.3 试样制备

(1) AT 的表面处理

AT是具有极性的硅酸盐,它与非极性PP和弱极性BIIR的亲合性差。为了提高它们的相容性,必须进行有效的表面处理,具体方法:将一定量的硅烷偶联剂(Si-69)(其用量为AT用量的2%,质量分数)溶在无水乙醇中制成一定浓度的溶液,加入适量的AT,搅拌并加热,当蒸气温度升至乙醇沸点时,恒温4h后停止加热。冷却至室温,高速离心,用无水乙醇洗涤,如此反复3次。再将洗涤所得产物在80℃下烘干,粉碎后即得表面处理后的AT^[9]。

(2) PP/BIIR 合金的制备

基本配方(质量份):PP+BIIR为100份,ZnO为3份,硬脂酸为1份,防老剂为1份,201树脂为3份,AT为变量,PP-g-MAH为变量。

采用两步法共混工艺。将表面处理后的AT置于100℃真空干燥箱中干燥12h后,与BIIR及各种配合剂在双辊开炼机中混炼均匀制成母胶。再将混炼后的母胶在双螺杆挤出机中与PP共混制得合金。挤出时挤出机料斗到机头的各段温度依次设为170,175,180,185,190,195,200,200℃,螺杆转速为80 r/min。

(3) 试样制备

将挤出机挤出的共混物粒料在80℃真空干燥箱中干燥4h,用注射机注塑成标准试样。注塑时从料筒一段到喷嘴的温度设定为180,190,200,195℃。

1.4 性能测试

硬度(邵氏D)按GB/T 2411-2008测试;

拉伸强度及最大伸长率按GB/T 1040-2006测试;

简支梁冲击强度按GB/T 1043-2008测试。

2 结果与讨论

2.1 PP, BIIR 用量对合金性能的影响

不添加AT,研究PP, BIIR用量对合金性能的影响,其结果如表1所示。

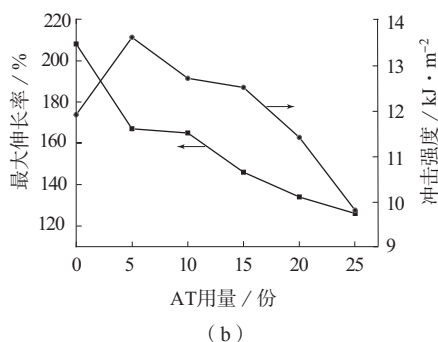
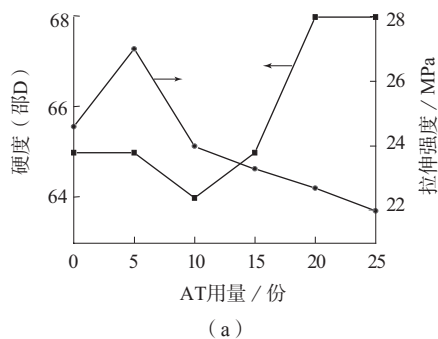
表1 PP, BIIR 用量对合金性能的影响

项目	PP与BIIR的质量比			
	100:0	90:10	80:20	70:30
硬度(邵D)	67	65	64	60
拉伸强度/MPa	32.2	24.6	20.0	16.6
最大伸长率/%	154	208	297	421
冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	9.1	11.9	21.4	46.3

从表1可以看出,随着BIIR的用量的增加,PP/BIIR合金的硬度和拉伸强度逐渐降低,最大伸长率和冲击强度显著增大,符合弹性体增韧树脂的一般规律。当加入10份BIIR时,PP/BIIR合金的冲击强度变化不大,表现为脆性;当加入20份BIIR时,PP/BIIR合金的冲击强度大幅度增加,出现脆韧转变。

2.2 AT 用量对合金性能的影响

当PP与BIIR的质量比为90:10时,研究AT用量对合金性能的影响,其结果如图1所示。



a—硬度和拉伸强度; b—最大伸长率和冲击强度

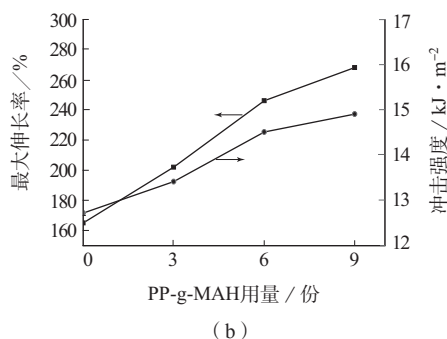
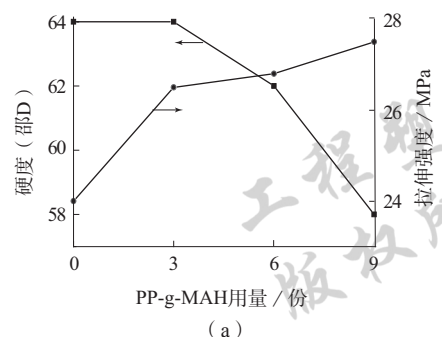
图1 AT 用量对 PP/BIIR 合金性能的影响

由图1可看出,随着AT用量的增加,合金的硬度先减小后增大,最大伸长率逐渐下降,拉伸强度和

冲击强度均先增大后减小。综合比较其性能可知,当 AT 的用量为 5 份时,PP/BIIR 合金的性能最佳。分析其原因,对于拉伸性能,随着 AT 用量的增加,可聚集构成网络结构,使拉伸强度增大。随着 AT 用量的进一步增加,由于 AT 易团聚,使拉伸强度下降。对于冲击性能,少量 AT 的加入所引起的增韧效果,主要是由于 AT 引发周围基体屈服或损伤和阻滞裂纹扩展而消耗更多的应变能,从而提高了合金的冲击性能;随着 AT 用量的进一步增加,由于 AT 易团聚,材料受冲击时塑性变形大且易产生微裂纹,并几乎发展成应力开裂,使得冲击性能下降^[10]。

2.3 PP-g-MAH 用量对合金性能的影响

由于 AT 与 PP, BIIR 存在较大的极性差异,在 PP/BIIR/AT (质量比为 90:10:10) 体系中加入 PP-g-MAH,对其进一步增容,PP-g-MAH 用量对合金性能的影响如图 2 所示。



a—硬度和拉伸强度; b—最大伸长率和冲击强度

图2 PP-g-MAH 用量对 PP/BIIR 合金性能的影响

由图 2 可以发现,当 PP, BIIR, AT 的质量比为 90:10:10 时,PP-g-MAH 的加入使得 BIIR/PP 合金的硬度逐渐减小,拉伸强度、最大伸长率和冲击强度均有不同程度的增大。在所研究的范围内,PP-g-

MAH 的用量越大,合金的力学性能越好。究其原因,PP-g-MAH 的加入改善了极性 AT 和非极性 PP 以及弱极性 BIIR 间的相容性,起到架桥作用,从而改善了合金的力学性能。

3 结论

(1) 不加 AT 时,随着 BIIR 用量的增加,PP/BIIR 合金的硬度和拉伸强度逐渐降低,最大伸长率和冲击强度显著增大,当加入 20 份 BIIR 时,PP/BIIR 合金出现脆韧转变。

(2) 当 PP 与 BIIR 的质量比为 90:10 时,随着 AT 用量的增加,PP/BIIR 合金的硬度先减小后增大,最大伸长率逐渐下降,拉伸强度和冲击强度均先增大后减小。综合比较其性能,当 AT 的用量为 5 份时,PP/BIIR 合金的性能最佳。

(3) PP-g-MAH 对 PP/BIIR 合金具有良好的增容作用,可以改善合金的力学性能。

参考文献

- [1] 马朋高,赵志超,王洪山,等. 动态硫化制备粉末丁苯橡胶/聚丙烯合金的研究[J]. 弹性体,2010,20(3):13-16.
- [2] 郭熙桃,宁凯军. 物理改性对 PP 成型收缩性的影响[J]. 工程塑料应用,2010,38(1):28-29.
- [3] 李铁,田明,隋军,等. PP/EPDM 共混合金的结构与性能研究[J]. 中国塑料,2005,19(1):39-43.
- [4] Jain A K, Gupta N K, Nagpal A K. Effect of dynamic cross-linking on melt rheological properties of polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber blends[J]. Journal of Applied Polymer Science,2000,77(7):1488-1505.
- [5] 胡娅婷,段金雷,冯莺,等. PSBR/PP 高聚合物合金的性能研究[J]. 塑料科技,2007,35(6):50-54.
- [6] Liao Fu-Sen, Su An-Chung, Hsu Tzu-Chien. Damping behaviour of dynamically cured butyl rubber/polypropylene blends[J]. Polymer,1994,35(12):2579-2586.
- [7] 钱寒冬. 溴化丁基橡胶性能研究[J]. 世界橡胶工业,2004,12(13):6-7.
- [8] 伍一波,李树新,郭文莉. 溴化丁基橡胶的制备与结构表征[J]. 合成橡胶工业,2006,29(4):267-270.
- [9] 彭书传,陈冬,张晓辉,等. 有机改性凹凸棒石的性能表征及应用研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版),2010,33(11):1690-1693.
- [10] 张良,姚超,丁永红,等. PP/白云石凹凸棒土复合材料的制备与性能研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2007,65(6):34-36.

2017 年亚太地区风电复合材料市场将达 45.36 万 t

根据 Composite Insights 的报告,亚太地区风电行业的复合材料用量在 2017 年将达到 45.36 万 t。未来几年,亚太

地区仍是世界上最大的市场,2012~2017 年风电新增装机容量约 135 GW,主导风力发电机组为 0.75~2 MW,风电叶片长度为 30~50 m,复合材料以玻纤增强为主。(工程塑料网)