

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.01.005

复配增容剂增容 PPO/PP/GF 研究

洪喜军^{1,2}, 容建华¹, 林志丹¹, 张秀菊¹

(1. 暨南大学理工学院材料科学与工程系, 广州 510632; 2. 东莞市信诺橡塑工业有限公司, 广东东莞 523850)

摘要: 研究复配增容剂 (SEPS/PP-g-MAH) 对玻璃纤维 (GF) 增强聚苯醚 (PPO) / 聚丙烯 (PP) 力学性能、熔体流动性以及耐热性能的影响, 并用扫描电子显微镜观察了不同共混体系的形态结构。结果表明, 复配增容剂改善了 PPO/PP/GF 共混体系的相容性, 提高了共混体系的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度和熔体流动速率, 但同时降低了弯曲弹性模量和热变形温度。

关键词: 聚苯醚; 聚丙烯; 玻璃纤维; 共混体系; 复配增容剂

中图分类号: TQ327

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)01-0020-04

Study on Effect of Compatibilizer Compounds on PPO/PP/GF

Hong Xijun^{1,2}, Rong Jianhua¹, Lin Zhidan¹, Zhang Xiujun¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Sinoplast Industrial Limited, Dongguan 523850, China)

Abstract: The effects of compatibilizer compounds (SEPS/PP-g-MAH) on the mechanical properties, melt flow rate and heat resistance of glass fiber (GF) reinforced polyphenylene oxide (PPO)/polypropylene (PP) blends were studied, and the morphology was observed by scanning electron microscopy. The results showed that the compatibility, tensile strength, flexural strength and melt flowability of PPO/PP blends/GF were improved obviously by the addition of compatibilizer compounds, while the flexural modulus and heat deflection temperature decreased.

Keywords: polyphenylene oxide; polypropylene; glass fiber; blends; compatibilize compound

聚苯醚 (PPO) 是一种性能优异的工程塑料, 具有力学强度高、吸水性小、耐热性好、电气绝缘性非常好等优点, 但其耐溶剂性差, 缺口冲击强度低, 制品易应力开裂, 特别是它熔体黏度大, 加工温度高 (约为 330℃), 使得纯 PPO 树脂不能采用注射方法成型, 这就大大限制了它的应用^[1-2]。聚丙烯 (PP) 表现出优异的耐溶剂性、成型性、低成本以及低密度等优点^[3], 因此可以利用两者的优点制备出密度低、力学性能优良、耐溶剂性好的合金材料。

由于 PPO 为极性非结晶聚合物, 而 PP 为非极性结晶聚合物, PPO/PP 合金属于典型的非结晶与结晶共混物, 加之两者熔体黏度相差较大, 导致其界面粘结性差, 制备的合金存在缺乏形态稳定性、易于相分离且力学性能差等缺点^[4-5], 使得 PPO/PP 合金的商业化发展缓慢。PPO/PP 合金的价格和性能都介于热塑性聚烯烃和工程塑料之间, 且在材料刚性、韧性、耐热性及价格间实现了较佳的平衡^[6], 因此 PPO/PP 合金材料越来越受到人们的重视。

玻璃纤维 (GF) 增强后的 PPO/PP 合金可在力

学性能、耐热性以及耐磨性方面得到提高, 同时也可以降低制品的吸水性、成型收缩率、蠕变性以及成本, 具有十分广泛的前景。笔者在前期的研究中发现苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEPS) 对改善 PPO/PP 合金相容性有着较好的作用, 另外连荣炳^[7]等研究发现马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH) 可以增强 PP 与 GF 的粘结性和促进 GF 的分散。因此笔者研究了 SEPS/PP-g-MAH 复配增容剂对 PPO/PP/GF 力学性能、形态结构以及熔体流动性等方面的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PPO: LXR040, 黏度为 0.40 dL/g, 蓝星化工新材料有限公司芮城分公司;

PP: 045, 茂名石化实华股份有限公司;

SEPS: SEPTON 2104, PS 含量 65%, 美国可乐

联系人: 容建华, 教授, 主要研究方向为聚合物复合材料、阻燃聚合物材料

收稿日期: 2011-10-31

丽公司;

PP-g-MAH:MP-101,广州鹿山新材料股份有限公司;

GF:Advantex910,欧文斯科宁玻纤有限公司;

抗氧剂:Irganox[®]1010、Irganox[®]168,瑞士汽巴精细化工有限公司。

1.2 设备、仪器

高速混合机:GH-10 型,北京塑料机械厂;

双螺杆挤出机:SHJ-20 型,南京杰亚挤出装备有限公司;

万能材料试验机:Z005 型,德国 Zwick/Roell 公司;

冲击试验机:ZBC50 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

热变形试验机:HV-2000-3 型,台湾高铁检测仪器公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪:ZRZ1452 型,深圳新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):XL-30E 型,荷兰飞利浦公司。

1.3 试样制备

将 PPO 在 120℃ 下干燥 4 h, PP 和复配增容剂 (SEPS/PP-g-MAH = 1/1) 在 80℃ 下干燥 4 h,按比例将 PPO、PP、GF、复配增容剂以及抗氧剂 1010 和 168 放入高速混合机中混合均匀,通过双螺杆挤出机在挤出温度 270~280℃、螺杆转速 150 r/min 下挤出、造粒。将挤出粒料在 120℃ 真空干燥 3 h,用注塑机在注塑温度 270~280℃、注塑压力 80~90 MPa、模具温度 80~100℃ 条件下注塑成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 ASTM D638-2003 测试,拉伸速率为 50 mm/min;

弯曲强度按 ASTM D790-2003 测试,测试速率 2 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按 ASTM D256-2003 测试,试样尺寸为 64 mm × 12.7 mm × 3.2 mm;

热变形温度按 ASTM 648-2001 测试,测试条件:23℃,载荷 1.82 MPa,加热速率 120℃/h;

MFR 按 ASTM 1238-2001 测试,测试条件:(285 ± 0.2)℃,砝码质量 5.0 kg;

表面形貌分析:将注塑试样液氮冷冻脆断,断面经真空喷金,用 SEM 观察断面的形态,加速电压

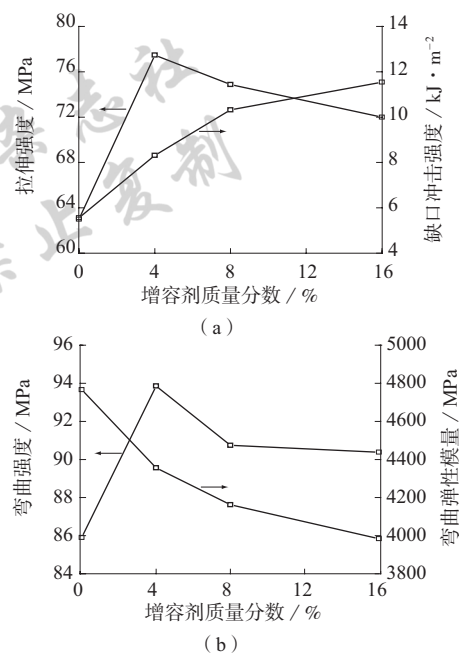
20 kV。

2 结果与讨论

PPO、PP 的配比及 GF 含量对共混体系的性能有较大的影响,在大量前期研究的基础上,笔者以 PPO 与 PP 质量比为 60/40、GF 质量分数为 30% 的共混体系为研究对象。在 PPO/PP 中加入 GF 可以大幅度提高共混体系的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和热变形温度,但缺口冲击强度和熔体流动性下降明显。

2.1 复配增容剂含量对 PPO/PP/GF 共混体系力学性能影响

图 1 示出复配增容剂含量对 PPO/PP/GF 共混体系力学性能影响。



a—拉伸和冲击性能; b—弯曲性能

图 1 复配增容剂含量对 PPO/PP/GF 共混体系性能的影响

从图 1a 可以看出,未添加增容剂时共混体系的拉伸强度为 63 MPa,加入增容剂后拉伸强度先增加,当复配增容剂质量分数为 4% 时,拉伸强度达到最大值 77.47 MPa,增加了约 30%,随后拉伸强度有小幅度的下降。当复配增容剂质量分数为 16% 时,拉伸强度下降到 72 MPa,但仍较未增容体系高出 14.3%。缺口冲击强度随着复配增容剂含量的增加而逐渐增大,从未增容的 5.56 kJ/m² 提高到增容剂质量分数为 16% 时的 11.54 kJ/m²。由图 1b 可看出,弯曲强度在增容剂质量分数为 4% 时达到最大值 93.86 MPa,较未增容时的 85.9 MPa 增加了 9.3%,随后略有降低;而共混体系的弯曲弹性模量

则随复配增容剂含量的增加而下降较明显。

上述力学性能的改变一方面源于 PPO 和 PP 界面性能的变化,复配增容剂中的 SEPS 使 PPO/PP 两相界面张力降低,此外 A. P. Gupta 等^[5]发现,PP-g-MAH 可以降低 PPO 与 PP 的界面张力和起到桥接作用,从而使得两相更均匀分散,保持较稳定的亚微观形态,改善 PPO 与 PP 的相容性;另一方面,对于纤维增强的材料,只有当树脂与纤维粘结力足够大时才能使纤维的增强效果完全显示出来,否则,随着外力的增大,树脂基体与纤维的界面处很容易遭到破坏,增强效果不明显。PP-g-MAH 加入后其一端与 PPO/PP 基体相容,主要是与 PP 相容,另一端上的酸酐与 GF 表面上的羟基作用,发生化学反应,使得 GF 被 PP-g-MAH 包裹起来,在两相界面处起到物理交联点的作用,使得纤维与合金基体紧密结合^[7];复配增容剂的加入提高了 PPO/PP/GF 共混体系的力学性能,但由于复配增容剂本身为柔性,强度低,因此添加量过大反而会使共混体系刚性降低,强度下降,所以增容剂存在最佳添加量。此外复配增容剂在改善共混体系相容性同时,也起到较好的增韧作用,所以缺口冲击强度改善。对于弯曲弹性模量,由于增容剂中 SEPS 树脂的模量低,极大地削弱了增容剂增容所引起的模量增加,从而使得弯曲弹性模量随增容剂用量增加下降明显。

2.2 复配增容剂含量对 PPO/PP/GF 共混体系流动性及耐热性的影响

图 2 示出复配增容剂含量对 PPO/PP/GF 共混体系流动性的影响。由图 2 可看出,增容剂的加入明显改善了 PPO/PP/GF 共混体系的流动性。随着增容剂含量的增加, MFR 逐渐提高,从未增容时的 4.6 g/10 min 增加到增容剂质量分数为 16% 时的 13.26 g/10 min,提高了约 1.88 倍。这主要是复配增容剂中 SEPS 的 PS 与 PPO 相容性好,降低了 PPO 的熔体黏度,使得共混体系的 MFR 升高,从而改善了 PPO 的流动性。

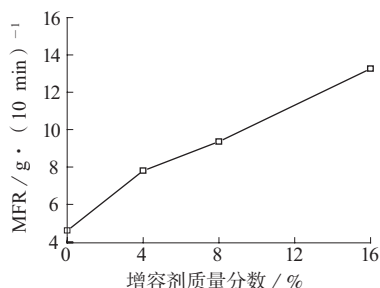


图 2 复配增容剂含量对 PPO/PP/GF 共混体系流动性的影响

图 3 示出复配增容剂含量对 PPO/PP/GF 共混体系热变形温度的影响。从图 3 可以看出,热变形温度随着增容剂含量的增加而降低,从未增容的 156.4℃ 下降到增容剂质量分数为 16% 时的 132.8℃,这主要是增容剂本身相对 PPO 的热变形温度较低,另外 SEPS 与 PPO 相容性好,也可能降低 PPO 的玻璃化转变温度,从而使得合金热变形温度降低。

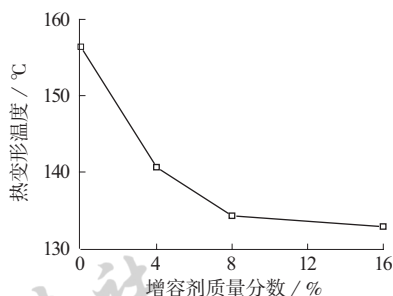


图 3 复配增容剂含量对 PPO/PP/GF 共混体系热变形温度的影响

2.3 复配增容剂含量对 PPO/PP/GF 共混体系试样断面形貌的影响

图 4 为不同复配增容剂含量 PPO/PP/GF 共混物试样冲击断面的 SEM 照片。

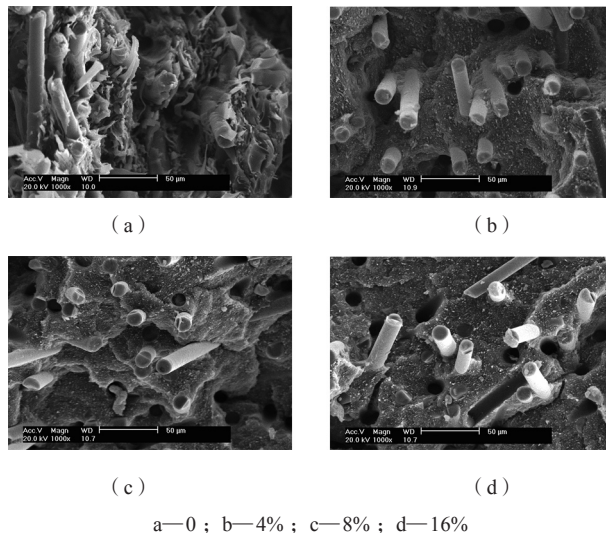


图 4 不同复配增容剂含量时共混体系冲击断面的 SEM 照片

从图 4 可以看出,未增容的 PPO/PP/GF 共混体系断面粗糙, PPO/PP 基体由于 PPO 和 PP 的不相容性而存在明显的片状和粒状分布的相分离结构,而添加了复配增容剂的试样,树脂基体相容性明显改善,看不出宏观的相分离结构。另外,在未增容的样品(图 4a)中 GF 分布不均匀,断裂面的 GF 有少量聚合物覆盖,这可能是由于 PPO 的弱极性使得宏观相分离的 PPO 与 GF 的粘结较好,但由于基体

本身的相分离明显使材料很容易在基体相分离界面处被破坏,因而力学性能差。当添加复配增容剂(图 4b,4c,4d)后,GF 在基体中分布均匀,断裂面处从基体拔出的 GF 表面布满基体树脂,表明 GF 与基体界面的粘结性增强,因而力学性能也明显增强。对比图 4b,4c 和 4d 可以看出,当复配增容剂质量分数为 4% 时,GF 和基体的粘结性最好,这可能也是其拉伸强度和弯曲强度此时最高的原因。

3 结论

(1) 在 PPO/PP/GF 共混体系中加入复配增容剂 SEPS/PP-g-MAH 可以改善共混体系的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度和 MFR,其中拉伸强度和弯曲强度在增容剂质量分数为 4% 时达到最大值,随后略有下降;材料的弯曲弹性模量和热变形温度随着增容剂含量的增加而逐渐下降。

(2) 复配增容剂 SEPS/PP-g-MAH 的加入改善了 PPO/PP/GF 基体树脂相容性,促进了 GF 的分

散。

参考文献

- [1] 王勇. 改性聚苯醚国内外进展[J]. 化工新型材料, 2002, 30(12): 1-5.
- [2] 何伟. 聚苯醚合成与改性应用前景广阔[J]. 中国石油和化工, 2003, 10(7): 67-69.
- [3] Tripathi D. Practical guide to polypropylene [M]. Shawbury: Rapra Technology Ltd., 2002.
- [4] Akkapeddi M K, VanBuskirk B. Compatibilization and toughening of PPE-PP blends with hydrogenated, styrene-diene block copolymers [J]. Advances in Polymer Technology, 1992, 11: 263-275.
- [5] Gupta A P, Bhardwaj V R. The study of reactively compatibilized mPPO/PP blend systems [J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2007, 46(3): 273-279.
- [6] 欧育湘. PPO/PP 及 PPO/PA 合金[J]. 塑料科技, 2003, 31(2): 24-27.
- [7] 连荣炳, 徐名智, 李强, 等. 玻纤增强聚丙烯复合材料性能研究[J]. 塑料科技, 2008, 36(8): 40-44.

法国全面实施塑料包装分类回收

据报道,法国从 2012 年 1 月 1 日起对塑料包装实施分类回收,之前法国只对塑料瓶进行回收,约占家庭塑料垃圾的 40%。全法国 320 家塑料包装生产企业已经对此做好了准备,据估计,如果对塑料包装的回收达到 50%,法国市场上塑料包装的循环使用率将提高至 24%。此前,法国政府在六个城镇就塑料包装分类回收进行了为期 2 年的试运行,并提供 3000 万欧元资金支持。法国政府计划从 2014 年开始对全部塑料制品实行分类回收,并将塑料回收利用率提高到 35%。(塑橡网)

贝瑞建设·卓创资讯合作新闻发布会暨齐鲁国际塑化交易网启动仪式成功召开

2011 年 12 月 19 日,贝瑞建设·卓创资讯合作新闻发布会暨齐鲁国际塑化交易网启动仪式在淄博·万豪大酒店隆重举行,临淄区副区长徐刚主持发布会,山东省经济和信息化委员会杨国良处长、淄博市市长周清利、临淄区区委书记出席发布会并作重要讲话。

贝瑞建设及卓创资讯在各自领域深耕多年,此次发布会得到社会各界的大力支持:中国石油和化学工业联合会关世太处长、山东省炼油化工协会会长刘爱英会长、全国工商业联合会石油业商会副会长、山东省工商联石油与清洁能源业商会会长张成如、淄博化学行业办公室乔昌明主任等行业协会领导出席会议,对齐鲁国际塑化交易网的建设、运营提出宝贵意见。

齐鲁国际塑化交易网的启动,对塑化乃至大宗商品行业意义重大,新华社、中央电视台、中央人民广播电台、中国网络电视台、新浪财经、搜狐财经、网易财经、腾讯财经、和讯

网、第一财经日报、每日经济新闻、金融界、大众日报、华夏时报等国内媒体纷纷派出报道团队,亲赴会议现场。

临淄是中国著名的石化名城,齐鲁石化驻地,下游企业集中、产业链条完善,塑化产业发达,行业资源丰富,位于鲁中腹地,地理位置优越,交通十分便捷。“全国行情看山东、山东行情看齐鲁”,这句在塑化行业广为流传的话充分反映了临淄在整个塑化产业中的重要地位。为了更好地做大做强这一产业优势,结合新的行业发展需要,在山东省、市、区各级领导的支持下,2011 年 5 月 26 日新的齐鲁国际塑化城开工奠基。该项目得到了姜大明省长、刘慧晏书记等省市主要领导的高度重视,并作出重要批示。作为淄博市重点项目,市委书记、市人大常委会主任刘慧晏前来视察,对塑化城的建设寄予厚望,要求力争将齐鲁国际塑化城建设、运营成为国内一流,江北第一的专业塑化交易中心,引领淄博再创塑化行业辉煌。

齐鲁国际塑化网在齐鲁国际塑化城实体商城基础上,为用户提供信息发布、在线洽谈、免佣金的在线交易撮合、第三方支付及资金监管等服务,综合网站分区、手机终端、电脑终端、局域网等各种服务模式,将网上交易与线下商机有机融合。齐鲁国际塑化城结合齐鲁国际塑化网,将打通市场、仓储、物流、融资担保等大宗商品市场交易的各个环节,成为国内第一个集合传统贸易撮合、网上现货交易、行业资讯护航、融资物流配套为一体的现代化塑化城。

同时,卓创资讯也将通过建设、运营齐鲁国际塑化网,完善自身价格形成体系,实现价格采集向价格发现的转变,更准确反映市场情况,结合齐鲁国际塑化城对行业的影响力,继续为中国争夺大宗商品定价话语权而工作! (张)