

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

宁凯军 阳范文 肖 鹏 陶四平 陆湛泉

(金发科技股份有限公司产品研发中心,塑料改性与加工国家工程实验室,广州 510520)

摘要 系统研究了乙烯-辛烯共聚物(POE)和 Vistamaxx 两种弹性体对滑石粉改性聚丙烯(PP)共混体系的尺寸收缩率、力学性能和结晶行为的影响。结果表明,随着弹性体用量的增加,材料的收缩率、拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量下降,断裂伸长率和冲击强度上升;POE 对 PP 的结晶影响不大,Vistamaxx 质量分数为 20% 时对 PP 的结晶影响大;POE 对收缩率的降低效果优于 Vistamaxx,添加 20% 的 POE 可将收缩率降低到 0.65%~0.77%,共混体系中的分散相形态越复杂、尺寸分布越宽,对于降低收缩率越有效。

关键词 聚丙烯 弹性体 共混 收缩

聚丙烯(PP)具有密度小、强度高、耐热、绝缘和耐化学药品等优点,在家电、汽车和日常用品方面得以广泛应用。PP 是一种结晶性聚合物,在加工、储存及使用过程中存在由于结晶引起冲击性能下降、尺寸收缩、翘曲和内应力等问题,使其在加工和应用上受到了一些限制^[1-2]。

随着塑料改性技术的进步和发展,通用塑料的高性能化已成为当前塑料工业优先发展的重点领域之一。通过增韧、增强、填充、合金化等技术可降低 PP 的收缩率,改善其综合性能,如用乙烯-辛烯共聚物(POE)与 PP 共混可提高韧性、降低尺寸收缩率^[3-5]。与 POE 相比,Vistamaxx 是以丙烯为主体的弹性体,与 PP 的相容性更好^[6],将其与 PP/滑石粉共混改性降低收缩率的研究还未见诸报道。随着我国家电、汽车行业的迅猛发展,对综合性能优异、成型收缩率较低的改性 PP 需求日益增长。研究一种低收缩率、尺寸稳定的改性 PP,有望在家电、汽车等领域替代丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)等材料,对于降低成本、提高我国家电和汽车行业的国际竞争能力具有积极的促进作用。

笔者系统研究了 POE 和 Vistamaxx 两种弹性体对滑石粉改性 PP 共混体系收缩率和力学性能的影响,分析弹性体对 PP 结晶和熔融行为的影响,探讨弹性体降低 PP 收缩率的机理,为制备一种低收缩、综合性能优良的 PP 改性材料提供理论指导。

1 实验部分

1.1 原材料

PP:7726,中国石油化工股份有限公司燕山分公司;

滑石粉:5 μm (3000 目),广西桂林桂广滑石粉有限公司;

POE:ENGAGE 8100,美国陶氏化学工业有限公司;

Vistamaxx:6102,美国埃克森美孚化工公司;

抗氧剂:IRGANOX B225,德国巴斯夫化学公司。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机:SHJ-30 型,南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机:HTB80 型,宁波海天机械有限公司;

万能试验机:CMT40204 型(20 kN),深圳市新三思材料检测有限公司;

冲击试验机:892 型,美国 Tinius Olsen 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC2003F3 型,德国 Netsch 公司。

1.3 试样制备

将 PP、填料、抗氧剂和添加剂混合均匀,采用双螺杆挤出机挤出造粒,采用注塑机注塑成标准样条或样板。试样中弹性体质量分数为 0~20%。

1.4 性能测试

收缩率:在同一工艺条件下注塑 200 mm×50 mm×2 mm 样板,自然冷却 24 h 后测试模具长度与样板长度之差,该差值与模具长度之比即为收缩率,上下限分别为注塑压力设定为 45、30 MPa 时测得的收缩率。

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试;冲击性能按 GB/T 1843-2008 测试;弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试。

DSC 分析:取 8~10 mg 样品,在 N_2 气氛中以 10℃/min 升温速率从 50℃ 升温至 200℃,再以

10℃/min 降温速率降温至 50℃,测试 2 个循环,记录熔融和结晶曲线。

2 结果与讨论

2.1 弹性体用量对共混体系收缩率的影响

弹性体用量对共混物收缩体系的影响见图 1。由图 1 可看出,随着弹性体用量的增加,共混体系的收缩率呈下降趋势,说明这两种弹性体可降低共混体系的收缩率。在添加量一样的情况下,添加 POE 时收缩率降低幅度较大,说明 POE 降低收缩率的作用优于 Vistamaxx。当 POE 质量分数为 20% 时,收缩率上下限分别为 0.77% 和 0.65%,基本接近 ABS 的收缩率。

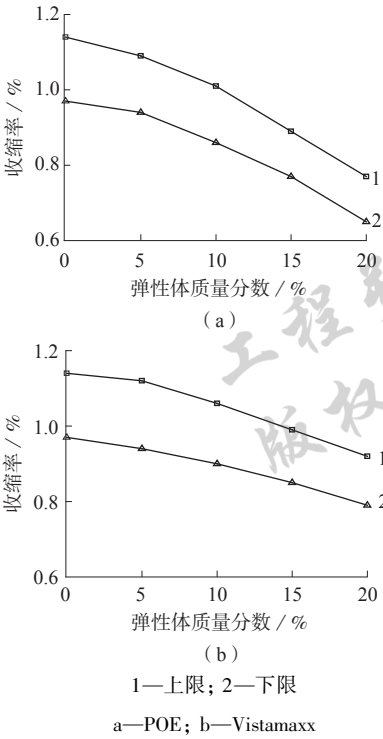


图 1 弹性体用量对共混体系收缩率的影响

2.2 弹性体用量对共混体系拉伸性能的影响

弹性体用量对共混体系拉伸性能的影响见图 2。由图 2 可看出,随着弹性体用量的增加,共混物的拉伸强度逐渐下降,断裂伸长率增加,说明这两种弹性体的加入导致材料变软。在添加量一样的情况下,添加 POE 时拉伸强度下降较多。原因在于 POE 是以乙烯为主体的共聚物,Vistamaxx 是以丙烯为主体的共聚物,丙烯嵌段的刚性优于乙烯嵌段,故拉伸强度下降较少。

2.3 弹性体用量对共混体系冲击性能的影响

弹性体用量对共混体系冲击性能的影响见图 3。由图 3 可看出,随着弹性体用量的增加,共混物

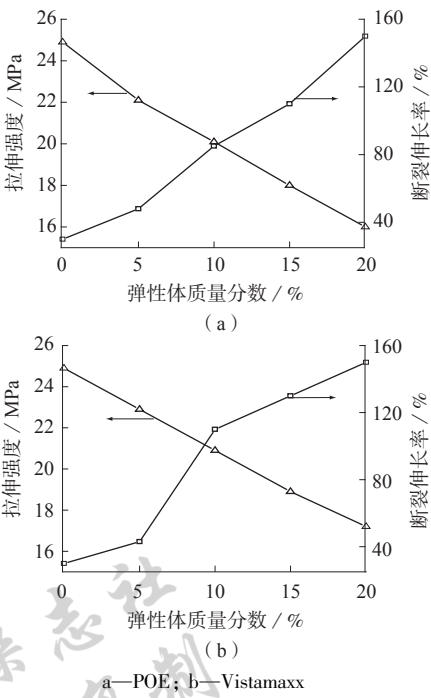


图 2 弹性体用量对共混体系拉伸性能的影响

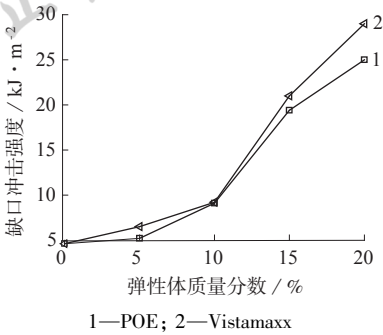


图 3 弹性体用量对共混体系缺口冲击强度的影响

的缺口冲击强度呈上升趋势,说明这两种弹性体的加入能有效提高材料的韧性。当弹性体质量分数为 10% 时,缺口冲击强度提高约 80%;当其质量分数达到 20% 时,缺口冲击强度提高了 4 倍以上。在用量相同的情况下,添加 Vistamaxx 时共混体系的缺口冲击强度较高,说明 Vistamaxx 的增韧效果优于 POE。

2.4 弹性体用量对共混体系弯曲性能的影响

弹性体用量对共混体系弯曲性能的影响见图 4。由图 4 可以看出,随着弹性体用量的增加,材料的弯曲强度和弯曲弹性模量呈下降趋势,原因是弹性体本身的模量比较低,弹性体的加入会破坏 PP 的结晶,降低材料的刚性所致。两种弹性体对弯曲弹性模量的影响存在一定差异,POE 用量较低时弯曲性能下降明显,继续增加用量,降低趋势变缓;添加 Vistamaxx 时变化规律相反,即用量低时缓慢下

降,继续增加用量后呈加速下降的趋势。

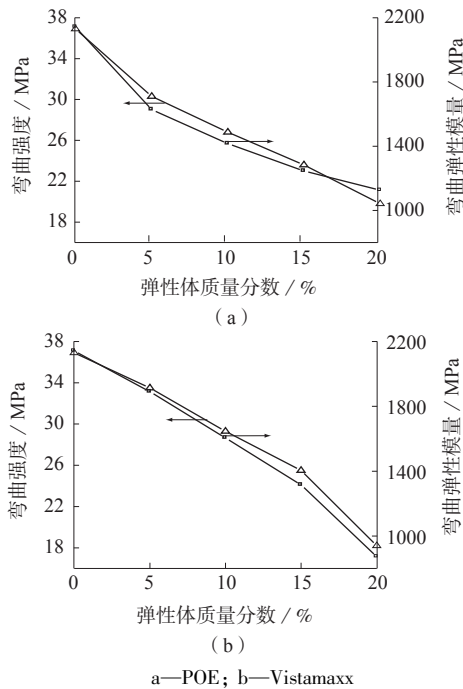


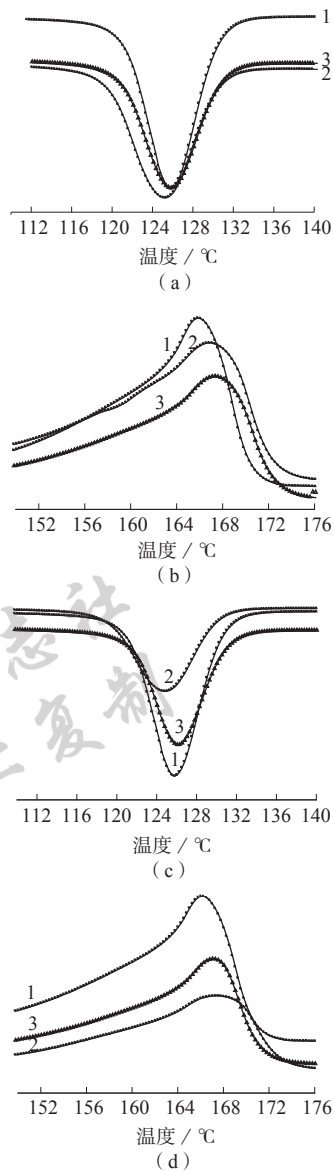
图4 弹性体用量对共混体系弯曲性能的影响

2.5 弹性体用量对PP结晶行为的影响

弹性体的加入对PP的结晶行为产生很大影响,结果见图5和表1。从图5可知,当弹性体质量分数为10%时,结晶峰和熔融峰变宽,熔融峰向高温方向偏移。从表1热焓的变化可知,PP的结晶度变化不大。原因是弹性体与PP具有较好的相容性,当其用量较低时起到细化晶粒和干扰结晶的作用,故结晶峰和熔融峰变宽,收缩率降低的幅度较小,拉伸性能和弯曲性能下降不多。

当弹性体质量分数增加到20%时,结晶峰进一步变宽,添加POE时峰顶温度向高温偏移0.2℃,熔融和结晶热焓测试值与理论值非常接近,说明POE对PP结晶的干扰程度是非常有限的;而添加Vistamaxx时峰顶温度向低温偏移了1℃;熔融峰变宽,峰的高度较未添加弹性体时有明显降低,结晶热焓和熔融热焓比理论值降低了约20%,说明Vistamaxx与PP的分子链产生了相互作用,干扰了PP的结晶,导致PP的结晶度降低^[7]。

对比两种共混体系的收缩率可知,添加20%POE的体系的尺寸收缩率较低,而PP的结晶并没有受到严重的影响,说明降低结晶度并不能有效降低材料的收缩率。对比POE和Vistamaxx共混体系形态结构的差异可知^[6],POE弹性体由于其以乙烯链段为主,与PP相容性较差,以较粗的颗粒分散在



1—PP/滑石粉; 2—PP/Vistamaxx/滑石粉; 3—PP/POE/滑石粉
a—含10%弹性体,结晶曲线; b—含10%弹性体,熔融曲线;
c—含20%弹性体,结晶曲线; d—含20%弹性体,熔融曲线

图5 弹性体用量对PP结晶行为的影响

表1 弹性体种类和用量对PP熔融、结晶行为的影响

项目	弹性体质量分数/%				
	0	10 (POE)	10 (Vistamaxx)	20 (POE)	20 (Vistamaxx)
熔融峰/℃	166.1	167.0	166.8	167.2	167.4
熔融热焓/ mJ · (mg) ⁻¹	1.694	1.367	1.555	1.286	1.043
理论熔融热焓/ mJ · (mg) ⁻¹	1.694	1.482	1.482	1.275	1.275
结晶峰/℃	125.8	125.3	124.7	126.1	124.8
结晶热焓/ mJ · (mg) ⁻¹	2.436	2.423	2.545	2.040	1.368
理论结晶热焓/ mJ · (mg) ⁻¹	2.436	2.249	2.249	1.926	1.926

PP 基体中,而丙烯基的 Vistamaxx 弹性体由于与 PP 具有极好的相容性,分散相尺寸较小,粒径较细,反而发挥不出良好的效应。结合文献[2-3]的研究结果推测,共混体系中的分散相形态越复杂、尺寸分布越宽,对于降低尺寸收缩率越有效。

3 结论

(1)随着弹性体含量的增加,材料的收缩率、拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量下降,断裂伸长率和冲击强度增大;

(2)弹性体的加入破坏了 PP 的结晶,弹性体质量分数低于 10% 时对 PP 的结晶行为影响不大,收缩率和力学性能变化幅度较小,质量分数超过 20% 时对 PP 的结晶行为影响很大,收缩率明显降低,力学性能出现明显变化;

(3)在质量分数为 20% 情况下,POE 的改性效果优于 Vistamaxx,共混体系的收缩率下降到 0.65%~0.77% ;

(4)共混体系中的分散相形态越复杂、尺寸分布越宽,对于降低尺寸收缩率越有效。

参考文献

- [1] Bozec Y L, Kaang S, Hine P J, et al. The thermal-expansion behavior of hot - compacted polypropylene and polyethylene composites[J]. Composites Science and Technology, 2000, 60: 333 - 344.
- [2] 王成望,郭宗君,陶巍,等. 高强度低收缩 PP 复合材料的研究[J]. 橡塑技术与装备,2002,28(4):5-6.
- [3] 张群安,史政海. 聚丙烯/滑石粉复合体系收缩率的研究[J]. 中国塑料,2005,19(2):48-50.
- [4] 陆秋欢,陶红. 聚丙烯保险杠专用料收缩率控制[J]. 合成树脂及塑料,2007,24(5):33-36.
- [5] 徐亚君,杨伟,宫蕾,等. 注射成型工艺条件对共聚聚丙烯成型收缩率的影响[J]. 塑料工业,2008,36(12):32-35,37.
- [6] 卢颖,彭宗林,梁红梅. 新型丙烯-乙烯共聚物增韧聚丙烯的研究[J]. 中国塑料,2007,21(10):26-30.
- [7] 卢颖,彭宗林,梁红梅,等. 丙烯-乙烯共聚物 Vistamaxx 的结构性能表征[J]. 弹性体,2007,17(4):9-12.

RESEARCH ON SHRINKAGE AND PROPERTIES OF PP/TPO/TALC BLEND

Ning Kaijun, Yang Fanwen, Xiao Peng, Tao Siping, Lu Zhanqun

(Research and Development Center, Kingfa Science and Technology Co. Ltd.,

National Engineering Laboratory for Plastic Modification and Processing, Guangzhou 510520, China)

ABSTRACT The effects of POE and Vistamaxx on shrinkage, mechanical properties and crystallization for polypropylene(PP)/thermoplastic polyolefin elastomer(TPO)/talc blend were researched. The results showed that with increase of TPO content, the shrinkage, tensile strength, flexural strength and flexural modulus decreased, elongation and impact strength increased. The effect of POE on crystallization was less than that of Vistamaxx. The crystallization of PP was depressed with more than 20% Vistamaxx content. The shrinkage of PP/POE/talc blend was 0.65% -0.77% with 20% POE content, which was lower than that of PP/Vistamaxx/talc blend. The shrinkage was lower when the blend had more complicated disperse phase and wider size distribution.

KEYWORDS polypropylene, thermoplastic polyolefin elastomer, blend, shrinkage

塑料管道禁铅时间表 2011 年将出台

据报道,塑料管道的全面禁铅时间表正在制定当中,与人们生活息息相关的出入水管道将在 2011 年年底全面禁铅。

一提到“铅中毒”人们总是闻声色变,除了违规的食品和化妆品之外,用于装修的塑料水管、门窗型材料等也以这种可怕的方式威胁着人们的健康。尤其是被称为“城市血管”的出入水的管道大部分是用聚氯乙烯材料做成的,这类塑料制品在制作过程中要加入一种铅盐稳定剂。

中国塑料加工工业协会副秘书长王占杰表示,虽然铅盐类的稳定剂存在安全隐患,但目前还没有全面禁止。由于欧洲承诺在 2015 年全面禁铅,中国也应该同步走。我们行业协会也在制定规划表,给水管下这个令,但是排水管我们始终没有下这个令,原因就是目前我们的加工成本太高了。只有做到产业革新和技术进步才能既有利于百姓健康又有利

于产业发展。

(工塑)

莱茵化学推出 BioAdimide 塑料添加剂系列

日前,莱茵化学工程塑料部推出了全新的 BioAdimide 产品系列,以拓展可再生生物基聚合物在耐用品领域的生产应用,从而减少对环境的影响。目前,莱茵化学工程塑料部可提供 BioAdimide100 和 BioAdimide500XT 两种级别。

BioAdimide 添加剂特别适用于改善生物基聚酯,尤其是聚乳酸(PLA)的耐水解性,以扩大其应用范围。BioAdimide100 可以改善耐水解稳定性,使其达到未稳定体系的 7 倍,有助于延长聚合物的使用寿命。除了提高耐水解稳定性外,BioAdimide500XT 还具有扩链作用,使挤出级 PLA 的熔融黏度较未稳定化聚合物体系增加 20%~30%,从而使加工工艺更简便、稳定。此外,这两种产品还可以混合使用,以同时提高耐水解稳定性及加工性能,从而进一步扩大应用范围。

(中化报)