

超支化聚磷酸酯改性 PP 的研究^{*}

王 馨¹ 吴海燕^{1,2} 火文君¹ 张道洪^{1,3} 井丰喜³ 张爱清¹

(1. 中南民族大学催化材料科学湖北省暨国家民委-教育部共建重点实验室, 武汉 430074;

2. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430073; 3. 吴江市太湖绝缘材料厂, 吴江 215214)

摘要 以新型的超支化聚磷酸酯 (HPPE) 对聚丙烯 (PP) 进行共混改性, 研究了 HPPE 的用量和分子量对 PP/HPPE 复合材料性能的影响, 还通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察其试样冲击断面的微观形态并研究其增韧机理。结果表明, HPPE 对 PP/HPPE 复合材料的冲击强度影响明显, 当 HPPE-1 用量为 3 份时冲击强度可提高 143.56%; 熔体流动速率也有提高, 但拉伸强度、弯曲强度和维卡软化点温度有微小下降, 其增韧机理为两相“海-岛”结构增韧。

关键词 超支化聚磷酸酯 聚丙烯 改性

塑料的阻燃改性一直是塑料领域研究的热点课题, 通常情况下在阻燃改性的同时, 容易降低塑料的冲击强度等性能。超支化聚合物作为一种新型的功能材料应用广泛, 其与线性聚合物共混可改善线性聚合物的加工性能, 消除加工过程中经常出现的鲨鱼皮现象, 起到降低粘度、增加相容性、改善流变性能等作用^[1-2]。而以功能型含氮超支化聚磷酸酯 (HPPE) 改性塑料的研究还未见文献报道, 笔者以 HPPE 改性聚丙烯 (PP), 研究其用量和分子量对复合材料各种性能的影响并寻找其规律性, 为其实际应用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 中国石油兰州石化公司;

硬脂酸: 工业品, 市售;

HPPE: 参考国家发明专利^[3]合成, 其基本性质如表 1 所示。

表 1 端羟基 HPPE 的性质

代数	理论分子量	端羟基数	酸值	性状
HPPE-1	1 900	12	0	黄棕透明固体
HPPE-2	8 700	48	0	红棕透明固体
HPPE-3	35 900	192	0	深棕透明固体

1.2 实验仪器及设备

简支梁冲击试验机: XJJ-5 型, 承德精密试验机有限公司;

电子万能试验机: WSM-20kN 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

热变形维卡软化点测定仪: RV-300 型, 承德精密试验机有限公司;

微处理控制熔体流动速率 (MFR) 测定仪: SRZ-400C 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

密炼机: S[X]M-0.5L-K 型, 苏州苏研科技

有限责任公司;

平板硫化机: YX-25 型, 江苏省金坛市常胜橡胶机械厂;

扫描电子显微镜 (SEM): XL-30FEG 型, 荷兰 Philips 公司。

1.3 试样制备

利用密炼机按照不同的配比将 HPPE 与 PP 共混均匀, 再用平板硫化机压制成板材, 然后裁切成各种试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 ASTM D638-1991 测试;

弯曲强度按 ASTM D790M-1992 进行测试;

冲击强度按 ASTM D256-1981, 采用简支梁法进行测试;

维卡软化点温度测定载荷为 49.053 N, 升温速率为 120℃/h;

MFR 测定载荷为 2 kg;

将冲击试样的断面经喷金处理后, 利用 SEM 观察其断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 HPPE 的用量和分子量对 PP/HPPE 冲击强度的影响

HPPE 的用量和分子量对 PP/HPPE 复合材料冲击强度的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出, PP/HPPE 复合材料的冲击强度随 HPPE 用量的增加先升高后降低, 当 HPPE-1 的用量为 3 份时冲击强度最大, 从 24.68 kJ/m² 提高到 60.11 kJ/m², 提高了

^{*} 国家自然科学基金资助项目 (50903094)、江苏省自然科学基金资助项目 (BK2009585)、武汉市青年科技晨光计划 (200850731406)

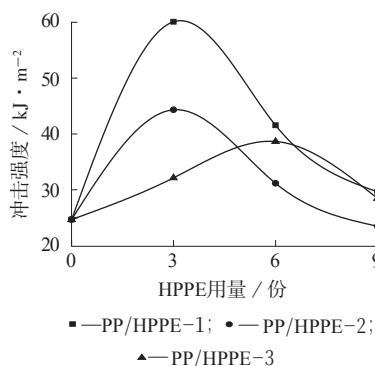


图1 HPPE 的用量和分子量对 PP/HPPE 冲击强度的影响

143.56%。这一方面是由于 HPPE 似球形的结构受到冲击时吸收大量的能量,以及 HPPE 与 PP 复合材料形成的“海-岛”两相结构^[4](从后面的 SEM 可看出)而起到增韧作用;随着 HPPE 用量的增加,“海-岛”结构愈加明显且容易贯穿,分子间作用力降低导致冲击强度降低。由图 1 还可以看出,复合材料的冲击强度随着 HPPE 分子量的增加而降低,这是由于随 HPPE 分子量的增加,分子尺寸增加,分子内部的缺陷严重^[5],”海-岛”两相结构中的“岛屿”增加并容易贯穿,PP 分子间的作用力减弱导致的结果。

2.2 HPPE 的用量和分子量对 PP/HPPE 拉伸强度、弯曲强度、维卡软化点温度的影响

HPPE 的用量和分子量对 HPPE/PP 复合材料拉伸强度、弯曲强度、维卡软化点温度的影响如图 2~图 4 所示。从图 2~图 4 可以看出,3 者均随 HPPE 用量的增加而降低,随 HPPE 分子量的变化影响不明显。主要是由于 HPPE 与 PP 形成的“海-岛”两相结构使 PP 分子链间的作用力减弱所致^[6]。

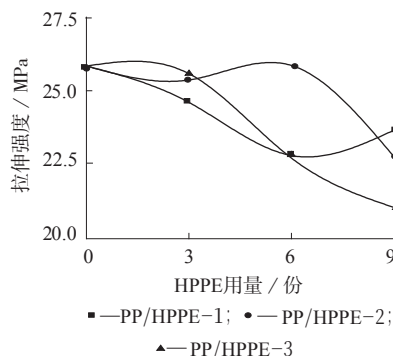


图2 HPPE 的用量和分子量对 PP/HPPE 拉伸强度的影响

2.3 HPPE 的用量和分子量对 PP/HPPE 的 MFR 影响

HPPE 的用量和分子量对 PP/HPPE 复合材料 MFR 的影响如图 5 所示。从图 5 可以看出,HPPE

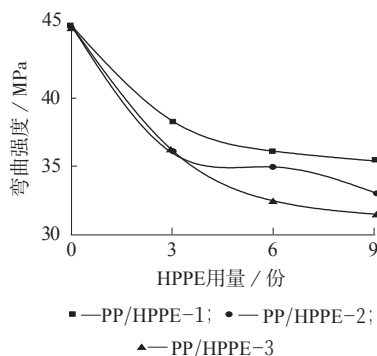


图3 HPPE 的用量和分子量对 PP/HPPE 弯曲强度的影响

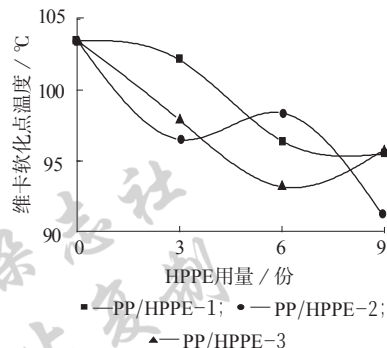


图4 HPPE 的用量和分子量对 PP/HPPE 维卡软化点温度的影响

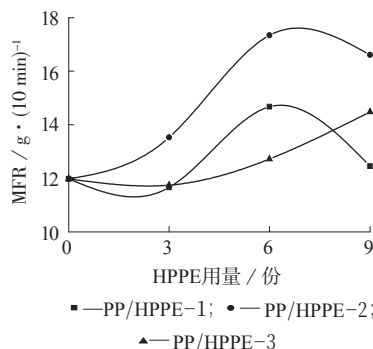


图5 HPPE 的用量和分子量对 PP/HPPE 的 MFR 影响

大大改善了 PP/HPPE 复合材料的流变性能,MFR 随 HPPE 用量的增加而增加,随 HPPE 分子量的增加先增大后减小,其中 HPPE-2 改性复合材料的流变性能最好。熔体流变性能的变化与超支化聚合物的似球形结构、复合材料的“海-岛”结构和超支化聚合物的分子内缺陷有关^[5],HPPE 的似球形结构和“海-岛”结构都有利于 MFR 的增加;分子内部的缺陷使 HPPE 的结构有利于呈线性形貌,容易与分子链缠结而使 MFR 降低,这些因素的综合效果使 MFR 具有最大值。

2.4 PP/HPPE 复合材料的增韧机理

塑料增韧机理^[6-7]主要分为相分离的两相结构增韧机理或称空穴机理、桥联-裂纹钉锚增韧机理、裂纹钉锚机理和无相分离的原位增强增韧机理^[8]。

其中热塑性塑料的增韧主要是相分离的两相结构增韧机理或称空穴机理(也称“海-岛”结构增韧)。从图1可知,HPPE能有效增韧改性PP,对其冲击断面形貌进行SEM分析研究其增韧机理,复合材料的冲击断面形貌随HPPE用量和分子量的影响分别如图6和图7所示。

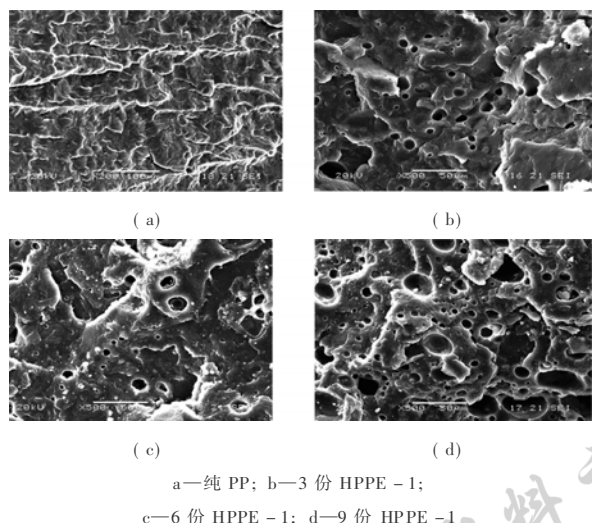
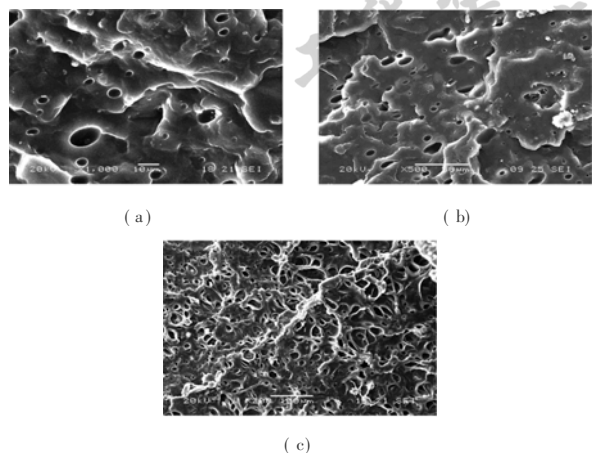


图6 不同用量的HPPE-1改性PP冲击断面的SEM照片



a—6份HPPE-1; b—6份HPPE-2; c—6份HPPE-3

图7 不同分子量的HPPE改性PP冲击断面的SEM照片

从图6和图7可以看出,经HPPE改性后的PP复合材料冲击断面出现明显的相分离,产生大量的圆形孔洞,孔洞数量随HPPE用量的增加而增加(如图6),且随着其分子量增加,孔洞形貌逐渐由圆形变成椭圆形(如图7)。结合图1利用海岛两相结构模型来解释增韧机理:PP/HPPE-1体系的孔洞基

本为圆形,PP/HPPE-2体系的孔洞基本为椭圆形,PP/HPPE-3体系的不规则。由于圆形的孔洞受冲击时更有利于吸收能量,因此PP/HPPE-1体系的韧性更高(与图1结果一致);随着HPPE用量的增加,孔洞的变形和贯穿现象增加(如图6),因此在PP/HPPE-1体系中含9份HPPE-1时其冲击性能较差。

3 结论

(1) HPPE能够大幅度提高PP的韧性,复合材料的韧性随HPPE用量的增加先增加后减小,随HPPE分子量的增加而降低,其中HPPE-1用量为3份时,冲击强度可以提高143.56%,复合材料的拉伸强度和弯曲强度随HPPE用量的增加有微弱的降低。

(2) HPPE能够提高PP的流变性能,显著增加了MFR,有利于降低塑料的加工温度,降低能耗,对其广泛应用具有重要价值。

(3) 通过SEM分析PP/HPPE复合材料的冲击断面形貌,证实增韧机理为两相“海-岛”结构增韧。

参考文献

- [1] 曲忠先,焦剑,王轶洁,等.超支化聚合物的研究进展[J].材料导报,2006(3):7-11.
- [2] Caminade A M, Majoral J P. Water-soluble phosphorus-containing dendrimers[J]. Progress in Polymer Science, 2005, 30: 491-505.
- [3] 张道洪,张爱清,周继亮,等.含氮超支化聚磷酸酯的制备:中国,200710199125[P]. 2008-05-21.
- [4] 张凌燕,卜俊芬,管俊芳,等.聚丙烯增韧研究最新进展[J].塑料,2008,37(4):76-79.
- [5] Zhang Daohong, Jia Demin. Study on performance of diglycidyl ether of bisphenol-A / hyperbranched aromatic polyester epoxy resin HTME system and their toughness mechanism[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2006, 45: 1005-1011.
- [6] 陈少华,熊必金,曹亚.苯乙烯类热塑性弹性体增韧尼龙6的研究[J].塑料工业,2009,37(4):22-24.
- [7] Ratna D, Samui A B, Chakraborty B C. Flexibility improvement of epoxy resin by chemical modification[J]. Polymer International, 2004, 53: 1882-1887.
- [8] Zhang Daohong, Jia Demin. Toughness and strength improvement of diglycidyl ether of bisphenol-A by low viscosity liquid hyperbranched epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101: 2504-2511.

STUDY ON MODIFICATION OF PP BY HYPERBRANCHED POLYPHOSPHATE ESTER

Wang Xin¹, Wu Haiyan^{1,2}, Huo Wenjun¹, Zhang Daohong^{1,3}, Jing Fengxi³, Zhang Aiqing¹

(1. Key Laboratory of Catalysis and Materials Science of the State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education,

Hubei Province South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;

2. College of Material Science and Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;

3. Wujiang Taihu Insulating Materials Co. Ltd, Wujiang 215214, China)

ABSTRACT A kind of composite material was prepared by novel hyperbranched polyphosphate ester (HPPE) and PP. The effect of HPPE content and molecular weight (or generation) on performance of HPPE/PP composite was studied. SEM was used for observing micro-morphology of their impact fracture surface and studying toughening mechanism. The results showed that the impact strength and melt flow index of HPPE/PP systems increased remarkably for the addition of HPPE, and the maximum impact strength was 2.43 times that of pure PP while containing 3phr HPPE-1 in HPPE-1/PP composite material, but some performance, such as tensile strength, flexural strength, Vicat temperature of HPPE/PP systems decreased a little to some extent.

KEYWORDS hyperbranched polyphosphate ester, PP, modification

巴斯夫称中国汽车对工程塑料需求量惊人

据报道,巴斯夫公司上海技术中心从 2007 年起开始提供工程塑料测试仿真软件 Ultrasim,而现在巴斯夫希望凭借该产品赢得中国本土汽车制造商的关注。

现正蓬勃发展的中国汽车市场具有巨大的吸引力。大陆汽车俱乐部(CAA)曾预测说,到本年度末,中国市场的汽车销量将突破 1 100 万辆。虽然这一数字颇为惊人,但大部分本土汽车制造商在工程塑料使用上仍较落后。

巴斯夫工程塑料公司亚太区集团副总裁 Hermann Althoff 说:“我们认为中国蕴藏着巨大的潜力,除汽车工业正迅猛发展外,今后其对工程塑料的使用也可能将增长 5 倍以上。”

工程塑料有助于减轻车辆总重、提高能效和省油。而类似 Ultrasim 的程序还有助于加快某些部件的设计与生产速度,由此降低生产成本。这些仿真软件对扩大工程塑料的应用范围也有帮助。Althoff 说:通过这些仿真软件设计出的工程塑料可用于原本仅限金属专用的领域。”

该软件通过一套全面的数据集来描述巴斯夫工程塑料的各种特性。其中还考虑了玻璃纤维在模具填充中对部件施加影响的具体方式。该程序可模拟高应力场景和车辆碰撞,示范零部件的反应方式,以及产品长时间使用后的反应方式。

Althoff 说:“如今的车辆需要适应各种严酷的环境,包括极端高温、低温,以及岩石地形和泥地等。因此,工程塑料必须具备很高的耐用性,才能有效可靠地在恶劣环境下发挥作用。”

不过,Ultrasim 软件也存在一定局限性。因为该程序中包含的数据集只与巴斯夫材料相关,对其它材料不一定适用。此外,工程塑料的生产成本也可能高于金属材料。Althoff 坦承说:“轻型车的成本可能更高。”但他补充道,“要降低成本并不是没有办法,比如把多项功能结合到同一个工程塑料部件中。”

尽管目前中国汽车制造商在汽车中所用的塑料较少,但 Althoff 发现人们对新材料的兴趣与日俱增。他说:“中国汽车制造企业正在向高端化迈进。在欧美,汽车发展遵循同一规律——汽车越精密高端,所用的工程塑料就越多。”

(中塑网)

朗盛与中国石油和化学工业协会签署合作协议

日前,德国特殊化学品集团朗盛公司与中国石油和化学工业协会(CPCIA)签署意向书,双方同意将在产业发展、环境保护和化工行业发展趋势分析等方面进行更为广泛和有效的合作。

在 2009 年 11 月 16 日举行的签字仪式上,朗盛公司董事卢塞尔博士表示:“作为一家全球性特殊化学品公司,我们始终致力于用国际性可持续发展的产品、经验和先进技术来帮助中国应对水源、能源和环境方面的严峻挑战。”卢塞尔博士强调化学工业在中德两国都具有重要意义,并提到:“我相信通过与中国石油和化学工业协会的合作,我们可以更好地和这样一流的行业协会进行交流并分享经验和资源,从而让全球化工行业获益。”中国石油和化学工业协会李勇武会长表示:“中国石油和化学工业协会是为中国石油和化学工业发展服务的行业组织,其中也包括为在华的外资企业服务。协会通过搭建桥梁、沟通信息、反映诉求,发挥自身的作用以促进企业和行业的发展。”李会长同时指出当前中国的石油和化学工业正面临结构调整和产业升级的艰巨任务。他评述到:“实际上,中国目前所面临的问题是西方同行早在多年前就曾经历过的。通过合作,我们将能学到很多东西,对引导行业的发展将发挥有益的作用。”

(中化网)

日本推出塑木复合材料配混用 HTM 型双螺杆连续捏合挤出机

日本 CTE 公司展出了塑木复合材料配混用 HTM 型双螺杆连续捏合挤出机,提出了配混 WPC 的新理念,即制备 WPC 时不需预干燥木粉,也不需预干燥塑料,如 PP、PVC、HDPE 和 PS。另外,配混木粉含量可高达 70%~75%。

该挤出机同时适用于制备汽车工业用高填充配混料和无卤阻燃配混料,如氢氧化镁含量为 50%~70% 的电线电缆用阻燃级 PE 或阻燃级 PP 树脂。

HTM 型双螺杆连续捏合挤出机特点是能耗低,真空脱气区后串联着双螺杆捏合机和异向双螺杆挤出机,物料熔融温度比一般双螺杆机加工时低 10~20℃,而产量却更高。该设备克服了传统设备进料不均匀的弊病,并能适应不同熔体粘度和熔融温度的原料配混要求。

同时,HTM 型双螺杆机具有 Banbury 捏合机的捏合功效,又具有双螺杆挤出机配混灵活的优点。

(中色网)