

物理改性对 PP 成型收缩性的影响

郭熙桃

宁凯军

(华南理工大学工业技术研究总院, 广州 510640) (金发科技股份有限公司, 广州 510520)

摘要 研究了物理改性对聚丙烯(PP)成型收缩率的影响效果及其作用机理。研究表明, 填充、共混、增强改性均可降低 PP 的成型收缩率。填充改性通过改变 PP 的结构状态影响 PP 的成型收缩率, 且片状的滑石粉有较好的效果; 共混改性通过使共混组分的分子链相互缠绕, 改变 PP 的结晶从而控制 PP 的成型收缩率, 与高密度聚乙烯相比, 线性低密度聚乙烯对 PP 成型收缩率的影响较显著; 玻璃纤维(GF)增强改性 PP 除了起到破坏 PP 的结晶度, 从而影响成型收缩率外, 更重要的是 GF 的加入限制了 PP 的结晶收缩。

关键词 聚丙烯 物理改性 收缩率

聚丙烯(PP)具有良好的化学稳定性、较好的成型加工性和相对低廉的价格, 同时, 它还存在着强度、模量、硬度低, 成型收缩性大, 尺寸稳定性差, 制件易变形等缺点。因此, 为扩大其应用领域, 须对其进行改性。PP 的物理改性方法主要包括填充、共混、增强改性等, 这些物理改性方法对 PP 力学性能的影响已有大量的报道, 笔者主要研究其对 PP 成型收缩率的影响及其作用机理。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: HP500N, 广州石油化工总厂;
高密度聚乙烯(HDPE): 5000S, 中国石化齐鲁股份有限公司;
线性低密度聚乙烯(LLDPE): 7042, 中国石化齐鲁股份有限公司;
CaCO₃: C800, 市售;
BaSO₄: B3000, 市售;
滑石粉: H1250, 市售;
玻璃纤维(GF): 市售。

1.2 仪器、设备

高速混合机: GH - 10 型, 北京塑机厂;
双螺杆挤出机: SJSH - 2 - 30 型($\varnothing = 30\text{ mm}$, $L/D = 36$), 南京橡塑机械厂;
注塑机: TT1 - 160 F $\varnothing$ 45 型, 广东东莞东华机械有限公司;
差示扫描量热(DSC)仪: DSC - 7 型, 美国 Perkin - Elmer 公司。

1.3 性能测试

成型收缩率按 ASTM D955 - 08 测试;
DSC 分析: 氮气气氛, 氮气流量 20 mL/min, 以 10℃/min 的升温速率从室温升至 200℃停留 3 min,

然后再以 10℃/min 的降温速率冷却至室温。结晶度按式(1)计算:

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0 \times 100\% \tag{1}$$

式中: X_c ——结晶度;
 ΔH_m ——试样的熔融焓;
 ΔH_m^0 ——完全结晶的 PP 或聚乙烯(PE)的标准熔融焓, 其值分别为 209.0、286.2 J/g^[1]。

2 结果与讨论

2.1 填充改性对 PP 成型收缩率的影响

(1) CaCO₃ 用量对 PP 成型收缩率的影响

CaCO₃ 填充改性 PP 的 DSC 参数及成型收缩率见表 1。由表 1 可见, PP 的结晶度、成型收缩率均随 CaCO₃ 用量的增加而降低。这是因为 CaCO₃ 起到了成核剂的作用, 改变了 PP 的结构状态, 可防止大球晶的形成, 导致 PP 的结晶度下降。CaCO₃ 填充改性 PP 的成型收缩率与其结晶度呈正比关系, 结晶度减小, 成型收缩率也相应减小; 另外, CaCO₃ 本身不收缩, 它的加入从整体上降低了改性 PP 的成型收缩率^[2]。因而 PP 经填充改性后成型收缩率下降, 且随着 CaCO₃ 用量的增加而下降。

表 1 CaCO₃ 填充改性 PP 的 DSC 参数及成型收缩率

项目	纯 PP	PP/CaCO ₃ (85/15)	PP/CaCO ₃ (70/30)
$\Delta H_m / J \cdot g^{-1}$	87.2	71.0	66.1
$X_c / \%$	41.7	34.0	31.6
成型收缩率 / %	1.70	1.51	1.28

(2) 填料种类对改性 PP 成型收缩率的影响

质量分数 30% 的不同填料填充改性 PP 的 DSC 参数及成型收缩率见表 2。由表 2 可见, CaCO₃、

表 2 质量分数 30% 的填料填充改性 PP 的 DSC 参数及成型收缩率

项目	CaCO ₃	PP/滑石粉	PP/BaSO ₄
$\Delta H_m / J \cdot g^{-1}$	66.1	60.4	66.7
$X_c / \%$	31.6	28.9	31.9
成型收缩率 / %	1.28	1.19	1.31

BaSO₄ 填充改性 PP 的结晶度差别不大,其成型收缩率也相近;而滑石粉填充改性 PP 的结晶度及成型收缩率较低。这可能是片状结构的滑石粉比球状结构的 CaCO₃、BaSO₄ 有更好的成核作用的缘故。

2.2 共混改性对 PP 成型收缩率的影响

高密度聚乙烯 (HDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 及其共混改性 PP 的 DSC 参数及成型收缩率见表 3。

表 3 HDPE、LLDPE 及其共混改性 PP 的 DSC 参数及成型收缩率

项目	PP	LLDPE	HDPE	PP/LLDPE(70/30)		PP/HDPE(70/30)	
				PP	LLDPE	PP	HDPE
$\Delta H_m / J \cdot g^{-1}$	87.2	87.5	154	53.6	22.1	49.6	39.0
$X_c / \%$	41.7	30.6	53.8	25.6	7.7	23.7	13.6
收缩率 / %	1.70			1.17		1.54	

由表 3 可见,HDPE、LLDPE 均使 PP 的结晶度及成型收缩率下降。这是因为虽然 HDPE、LLDPE 的结晶度及成型收缩率均较大,但与 PP 共混后,均不同程度地降低了各自的结晶度,使整体成型收缩率下降。由表 3 还可看出,PP/LLDPE (70/30) 中 PP 的结晶度为 25.6%,PP/HDPE (70/30) 中 PP 的结晶度为 23.7%,但 PP/LLDPE (70/30) 的成型收缩率却低于 PP/HDPE (70/30) 的成型收缩率。这可能与不同共混体系中共混组分的总结晶度大小有关,PP/LLDPE 体系的总结晶度(33.3%) 低于 PP/HDPE 体系的总结晶度(37.3%) 。

2.3 增强改性对 PP 成型收缩率的影响

纯 PP、质量分数 30% 的 GF 增强改性 PP 的 DSC 参数及成型收缩率见表 4。

表 4 纯 PP、PP/GF(70/30) 的 DSC 参数及成型收缩率

项目	纯 PP	PP/GF(70/30)
$\Delta H_m / J \cdot g^{-1}$	87.2	60.3
$X_c / \%$	41.7	28.8
成型收缩率 / %	1.70	0.54

由表 4 可见,GF 使 PP 的结晶度及成型收缩率均不同程度地下降,与相同质量分数的滑石粉填充改性 PP 的结晶度(28.9%) 相差不大,而成型收缩率却有较大的差异,分别为 1.19%、0.54%。这是因为 GF 的加入除了起到滑石粉破坏 PP 的结晶度,从而影响成型收缩率外,更重要的是 GF 的加入限制了 PP 的结晶收缩。

3 结论

(1) 填充、共混、增强改性均可降低 PP 的成型收缩率。

(2) 填充改性通过改变 PP 的结构状态影响 PP 的成型收缩率,且片状的滑石粉有较好的效果;共混改性通过使共混组分的分子链相互缠绕,改变 PP 的结晶而控制 PP 的成型收缩率,与 HDPE 相比,LLDPE 对 PP 成型收缩率的影响更显著;GF 增强改性 PP 除了起到破坏 PP 的结晶度,从而影响成型收缩率外,更重要的是 GF 的加入限制了 PP 的结晶收缩。

(3) 填充、共混、增强改性(质量分数均为 30%) 对 PP 的成型收缩率有不同的影响,改性 PP 的成型收缩率由低到高依次为: PP/GF > PP/滑石粉、PP/LLDPE > PP/CaCO₃、PP/BaSO₄ > PP/HDPE。

参考文献

[1] 刘琼琼,曹静,杜荣呢,等. 莫来石/聚丙烯复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料工业,2008,36(11) : 20 - 23.
[2] 徐亚君,杨伟,单桂芳,等. 聚丙烯注射成型收缩研究进展[J]. 中国塑料,2009,23(2) : 1 - 6.

INFLUENCE OF PHYSICAL MODIFICATION ON SHRINKAGE OF PP

Guo Xitao

(Industrial Technology Research Institute, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Ning Kaijun

(Kingfa Sci. & Tech. Co. Ltd., Guangzhou 510520, China)

ABSTRACT The influence of physical modification on the shrinkage of PP is discussed. The result showed that filling, blending and reinforcing modification all can reduce the shrinkage of PP. In the modification of filling, the shrinkage of PP is changed by altering the configuration of PP and the sheet talcum has better effect. In the modification of blending, the shrinkage of PP is controlled by changing the crystal of polymer and the LLDPE has better effect on controlling the shrinkage of PP. In the modification of reinforcing, fiber glass affects the shrinkage of PP by destroying the crystal degree and restricting the crystal shrinkage of PP.

KEYWORDS PP, physical modification, shrinkage