

高抗冲聚丙烯复合材料的研究

李彩林 郭少云 陈 跃

(四川大学高分子研究所,成都 610065)

摘要 以聚丙烯(PP)为基体树脂,(乙烯/辛烯)共聚物(POE)为抗冲改性剂,滑石粉为填料制得了高抗冲 PP 复合材料。研究了 PP 种类及用量、抗冲改性剂、填料表面处理方式及其用量对材料性能的影响。结果表明,在 PP (K7726/EPS 30R,75/25) 中加入 15% ~20% 的 POE 及 15% ~25% 的经偶联剂处理的滑石粉,并配以适量的助剂制得的高抗冲 PP 复合材料的力学性能和加工性能达到了汽车保险杠专用料的要求。

关键词 聚丙烯 (乙烯/辛烯) 共聚物 滑石粉 复合材料 汽车保险杠

聚丙烯(PP)是一种综合性能优良的通用塑料,通过共混复合可获得高强度、高韧性 PP 复合材料。这类复合材料被广泛用于汽车、家电、包装等领域。在汽车领域,高抗冲 PP 复合材料已成为汽车保险杠材料的主流^[1~4]。在 PP 共混改性中增韧改性是主要的研究方向之一,国内外已有许多这方面的研究报道^[5~9],开发出的高抗冲 PP 已被广泛用作汽车保险杠专用料。但是在提高 PP 韧性的同时,如何改善其流动性和刚性,以满足其制品大型化和薄型化的要求,仍是当今研究的重点。笔者为了研制高流动性、高韧性和高刚性的 PP 复合材料,选用两种流动性相差较大的 PP 为基体树脂,(乙烯/辛烯)共聚物(POE)为增韧剂,经表面改性的超细滑石粉为填料进行三元共混复合,研究了各组分配比、填料表面处理方式等对体系性能的影响,研制出缺口冲击强度高、流动性好、性能符合要求的高抗冲 PP 复合材料,并已作为汽车保险杠材料得到了应用。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: K7008, 熔体流动速率(MFR)为 7.4 g/10 min(以下简称 PP₁),北京燕山石化股份有限公司;

PP: K7726, MFR 为 27.8 g/10 min(以下简称 PP₂),北京燕山石化股份有限公司;

PP: EPS30R, MFR 为 1.6 g/10 min,齐鲁石化股份有限公司;

POE: EG8150, 辛烯含量 25%, 美国 Du Pont-Dow 化学公司;

滑石粉: 10 μm(1250 目),广西龙广滑石开发有限公司;

纳米活性碳酸钙(CaCO₃): 山西兰花华明纳米材料有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 南京康普顿曙光有机硅

化工有限公司;

钛酸酯偶联剂: NDZ-201, 南京曙光化工厂。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: GH-10 型, 北京塑料机械十厂;

双螺杆挤出造粒机: SHJ20 型, 南京杰恩特机电有限公司;

注塑机: K-TEC40 型, 德国 Ferromatik Milacron 公司;

万能材料试验机: 4302 型, 美国 Instron 公司;

MFR 测试仪: CS-127 型, 美国 Custom Scientific Instruments 公司;

冲击试验机: XJ40-A 型, 吴忠材料试验机厂;

扫描电子显微镜(SEM): S-450 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

(1) 滑石粉的表面处理: 称取一定量的滑石粉加入高速混合机中, 将一定量的硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂复配, 经溶剂稀释后分次加入填料中, 高速混合 30 min, 在 100℃ 烘干后备用。

(2) 试样注射成型: 按图 1 所示, 将经表面处理的滑石粉与 PP、POE 共混; 用双螺杆挤出造粒机挤出造粒, 用注塑机注塑成试样。

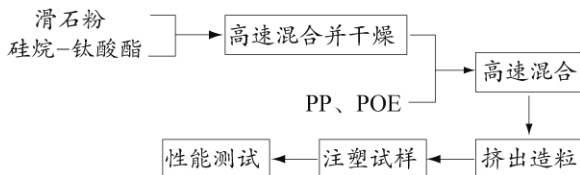


图1 试样制备工艺流程图

1.4 性能测试及结构表征

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率为 50 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试;
悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试, 测试温度 23 ℃;

MFR 按 GB/T 3682 - 2000 测试, 负载 2. 16 kg, 测试温度 230 ℃;

将试样置于液氮中冷却脆断, 断面真空镀金后用 SEM 观察断裂形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 POE 用量对 PP 材料性能的影响

POE 是一种通过原位聚合技术生产的饱和共聚物, 具有非常窄的分子量分布、较小的内聚能、一定的结晶度、较强的剪切敏感性和熔体强度, 其表观粘度对温度的依赖性与 PP 相似, 所以在 PP 中的分散性和相容性较好, 在 PP 基体中易得到较小的分散粒径和较窄的粒径分布, 因而对 PP 的增韧效果明显。图 2 示出 POE 用量对两种不同牌号的 PP 材料性能的影响。

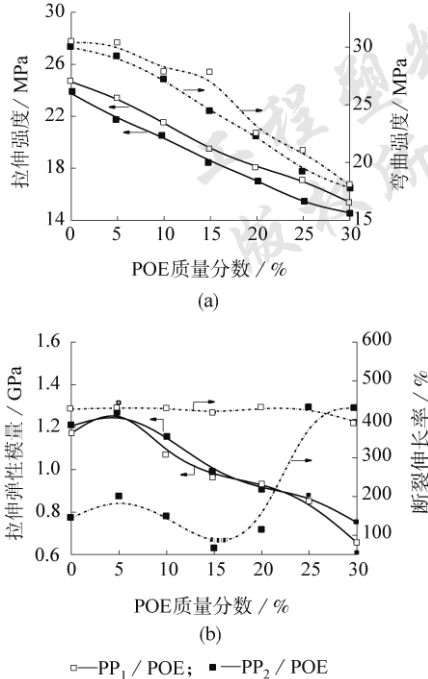


图 2 POE 用量对 PP 材料力学性能的影响

由图 2a 可知, POE 的加入均使 PP₁、PP₂ 两种材料的拉伸强度和弯曲强度下降, 且降幅基本一致。由图 2b 看出, PP₁、PP₂ 材料的拉伸弹性模量随 POE 用量的增加均呈下降趋势; PP₂ 体系的断裂伸长率随着 POE 用量的增加而有大幅度提高, 当 POE 的质量分数为 30% 时, 其断裂伸长率约为纯 PP₂ 的 3 倍; 而 PP₁ 体系由于纯 PP₁ 的断裂伸长率较大, 当加入 POE 后其断裂伸长率变化较小, 可以说 POE 对

改善 PP₁ 材料的韧性贡献不大。

图 3 示出 POE 用量对两种 PP 材料缺口冲击强度和 MFR 的影响。由图 3 可见, 随着 POE 用量的增加, 两种 PP 材料的缺口冲击强度均有较大幅度的提高, 其中 PP₂ 体系的缺口冲击强度升幅尤为显著, 当 POE 的质量分数为 20% 时, PP₂/POE 体系的缺口冲击强度已达 55.1 kJ/m², 是纯 PP₂ 材料缺口冲击强度 (13.1 kJ/m²) 的 4.2 倍。由于 PP₁ 的流动性较差, 加入 POE 后 PP₁/POE 体系的流动性更差; 虽然 POE 对 PP₂ 的流动性影响较大, 但 PP₂ 自身流动性较好, 即使在加入 20% 的 POE 后 PP₂/POE 体系的 MFR 仍高达 15.1 g/10 min, 远高于 PP₁/POE 体系的 4.6 g/10 min。

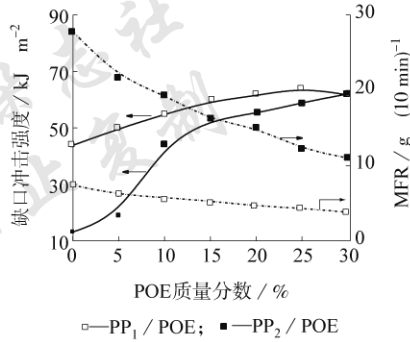


图 3 POE 用量对 PP 材料缺口冲击强度和 MFR 的影响

综合以上分析, 确定选用流动性较好、缺口冲击强度明显提高的 PP₂ (K7726) 作为基体树脂, 并以 PP₂ (以下简化为 PP) /POE = 80 20 的质量比进行综合性能实验。

2.2 不同填料对 PP/POE 复合体系性能的影响

(1) 纳米 CaCO₃ 的影响

表 1 列出纳米 CaCO₃ 用量对 PP/POE 复合体系性能的影响。

表 1 纳米 CaCO₃ 用量对 PP/POE 复合体系性能的影响

项 目	纳米 CaCO ₃ 用量 / 份					
	0	4	8	12	15	20
拉伸强度 / MPa	17.1	16.7	16.6	16.5	16.4	16.3
断裂伸长率 / %	114	405	336	152	126	149
拉伸弹性模量 / MPa	909	736	759	971	1134	1322
弯曲强度 / MPa	22.3	20.8	21.5	22.3	22.5	22.9
MFR / g · (10 min) ⁻¹	15.1	13.8	12.9	13.2	13.4	11.5
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	55.1	53.0	47.1	43.2	38.3	37.4

由表 1 可知, 纳米 CaCO₃ 的加入使 PP/POE 复合体系的拉伸强度有所降低, 而其断裂伸长率在纳米 CaCO₃ 用量为 4 份时达到最大值 (405%), 是 PP/POE 体系的 3.6 倍, 但随着纳米 CaCO₃ 用量的进一步增加, 断裂伸长率急剧下降。PP/POE 体系

的拉伸弹性模量随纳米 CaCO_3 用量的增加而先有所降低后又有较大幅度的提高;但其 MFR 和缺口冲击强度均有较大幅度的降低。由此可知,采用纳米 CaCO_3 增强 PP/POE 体系的效果不明显,且该体系的冲击韧性较差,因此不宜用作高抗冲 PP 复合材料的填料。

(2) 滑石粉表面处理方式及用量的影响

图 4 为滑石粉表面处理方式及用量对 PP/POE 复合体系力学性能的影响。由图 4a 可知,在 PP/POE 复合体系中加入用硅烷偶联剂处理的滑石粉(简化为 TK)时 PP/POE 复合体系的拉伸强度先提高而后有所降低,但其缺口冲击强度却随滑石粉用量的增加而迅速下降;而加入用钛酸酯偶联剂处理的滑石粉(简化为 TN)时,复合体系的增强作用不明显,且在滑石粉用量超过 5 份时,拉伸强度有一定程度的降低。由图 4a 还可看出,PP/POE 复合体系的缺口冲击强度随滑石粉用量的增加均呈下降趋势,但与 PP/POE/TK 体系相比,PP/POE/TN 体系的缺口冲击强度降幅较小,当滑石粉用量达到 25 份时,复合体系的缺口冲击强度仍高达 35.3 kJ/m^2 ,比 PP/POE/TK 体系的 13.4 kJ/m^2 高出 1.6 倍。由此可见,PP/POE/TN 复合体系的缺口冲击强度明显优于 PP/POE/TK 复合体系。

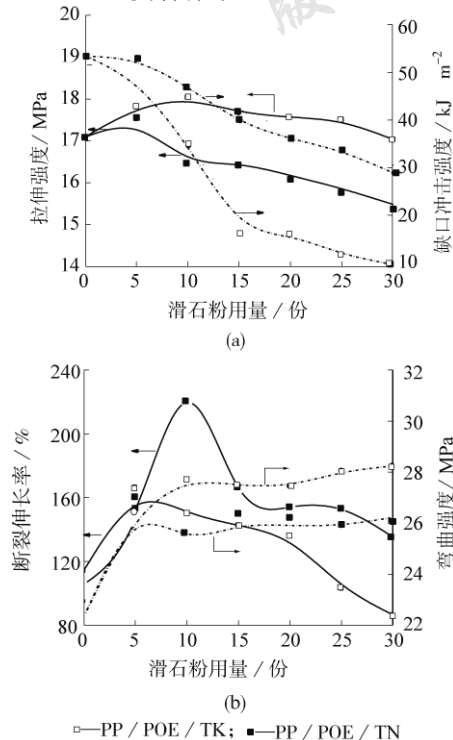


图 4 滑石粉表面处理方式及用量对 PP/POE 复合体系力学性能的影响

由图 4b 可见,随着滑石粉用量的增加,PP/POE 复合体系的断裂伸长率均先增后降,当 TK 用量较少时,PP/POE/TK 体系的断裂伸长率随其增加而增大,当 TK 用量为 5 份时达到最大值,再增加 TK 用量,其断裂伸长率则急剧下降;PP/POE/TN 体系的断裂伸长率在滑石粉用量不超过 10 份时,随 TN 的增加而急剧增大,当 TN 用量为 10 份时达到极大值 (219.8%),比未加入滑石粉的 PP/POE 体系 (113.9%) 提高了约 1 倍,再继续加入 TN 时,断裂伸长率则大幅度降低。由图 4b 还可看出,当滑石粉用量不超过 5 份时,PP/POE 复合体系的弯曲强度均随滑石粉用量的增加而呈上升趋势;当滑石粉用量超过 5 份时,PP/POE/TK 复合体系的弯曲强度仍有所增加,而 PP/POE/TN 体系的变化较小。在整个组成范围内 PP/POE/TK 复合体系的弯曲强度优于 PP/POE/TN 复合体系。

图 5 为滑石粉用量对 PP/POE 复合体系 MFR 的影响。由图 5 可看出,PP/POE 复合体系的 MFR 随滑石粉用量的增加而下降。当滑石粉用量低于 5 份时,两种 PP/POE 复合体系的 MFR 都急剧下降,这是由于滑石粉增大了基体间的内摩擦阻力,影响了分子间的相对运动,从而使复合体系的 MFR 降低。对于 PP/POE/TK 体系,由于 TK 与基体的相互作用较差,TK 在复合体系中团聚严重,使基体分子运动受阻,因此随着 TK 用量的增加,复合体系的 MFR 降低;对于 PP/POE/TN 体系,由于 TN 与基体的相互作用较强,TN 在复合体系中分散较均匀,削弱了 PP 分子间的相互作用,并且增加了基体分子的自由体积,有利于基体分子的运动,因此随着 TN 用量的进一步增加,复合体系的 MFR 基本不变。

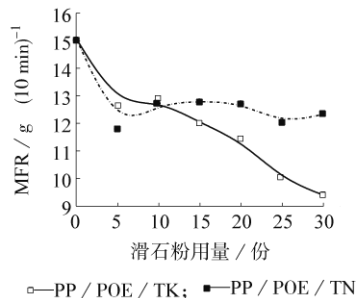
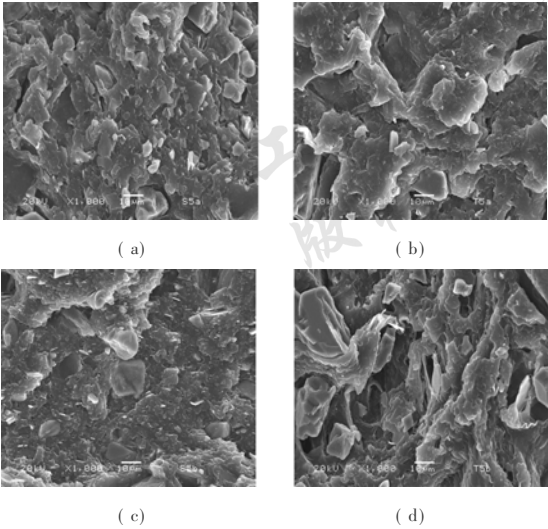


图 5 滑石粉用量对 PP/POE 复合体系 MFR 的影响

2.3 PP/POE/滑石粉复合体系的断面形貌

图 6 为 PP/POE/滑石粉三元复合体系冲击断面断口附近与中心附近的 SEM 照片。从图 6a 可以看出,PP/POE/TK 复合体系冲击断面断口附近的

TK 与基体间的结构松散, 粒子粒径较大, 堆积严重, TK 与基体所形成的界面清晰, 断裂表面较平整, 局部有很少塑性形变, 呈脆性断裂特征; 由图 6b 可见, 断口附近的 TN 与基体间形成了较强的界面粘结, 大部分粒子被基体包裹, 部分裸露粒子尺寸减小, 分布均匀性提高; 断裂表面凹凸错落, 基体在冲击方向产生较为明显的层状滑移, 基体发生了屈服形变, 表明材料韧性提高。由图 6c 可知, PP/POE/TK 复合体系冲击断面中心附近的形貌与断口区域相似, TK 与基体呈最初的原始形貌, 断裂表面规整, 结构疏松, 界面脱粘现象严重; 而 PP/POE/TN 复合体系断面中心的形态与断口附近有较大差异, TN 粒子与基体间的界面粘结被破坏, 部分粒子“悬浮”在基体表面, 剥离粒子留下的孔洞吸收、耗散了大量的能量, 在强大冲击力作用下基体间呈层状滑移明显, 并有纤维状拉丝相连, 显示出塑性形变的特征(见图 6d)。



a—PP/POE/TK 断口附近; b—PP/POE/TN 断口附近;
c—PP/POE/TK 中心附近; d—PP/POE/TN 中心附近

图 6 PP/POE/滑石粉三元复合体系冲击断面断口附近与中心附近的 SEM 照片

综上所述, 采用硅烷偶联剂处理对增强滑石粉填充 PP 复合材料的刚性有利, 而采用钛酸酯偶联剂处理对提高滑石粉填充 PP 复合材料的韧性有利, 且流动性较好。为了充分发挥两种偶联剂的优势, 笔者将两种偶联剂复配处理滑石粉(简化为 TKN), 以获得综合性能较好的高抗冲 PP 复合材料。

2.4 EPS30R 对 PP/POE/TKN 复合体系性能的影响

由于用 PP(K7726) 为基体树脂制得的高抗冲

PP 复合材料的强度和冲击韧性相对较低, 为了提高材料的强度和韧性, 本研究中加入了一种强度较高、韧性较好的 PP(EPS30R) 与 PP(K7726) 共混作为基体树脂制得复合材料, EPS30R 用量对复合体系性能的影响如表 2 所示。

表 2 EPS30R 用量对 PP/POE/TKN 复合体系性能的影响

项 目	EPS30R 质量分数 / %					
	0	5	10	15	20	25
拉伸强度 / MPa	17.0	17.7	18.1	18.5	18.9	18.6
断裂伸长率 / %	430	405	410	431	430	431
拉伸弹性模量 / MPa	1 072	1 468	1 408	1 551	1 423	1 796
弯曲强度 / MPa	24.1	24.2	24.6	25.3	25.4	25.3
MFR / g · (10 min) ⁻¹	12.8	12.1	11.6	10.1	9.2	7.5
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	44.9	45.2	46.7	56.2	53.6	54.7

由表 2 可见, EPS30R 的加入明显改善了 PP/POE/TKN 复合材料的强度和模量, 但对断裂伸长率的影响较小。由于 EPS30R 的流动性较差, 复合体系的 MFR 随着 EPS30R 的增加而有较大幅度的降低, 但是其缺口冲击强度提高幅度较大, 当 EPS30R 用量为 15% 时, 复合材料的综合性能均较优, 能满足汽车保险杠用材料的性能要求。

2.5 高抗冲 PP 复合材料的性能及应用

经配方调整, 最终确定的高抗冲 PP 复合材料由 60% ~75% 的 PP(K7726/EPS30R, 75/25)、15% ~20% 的 POE(EG8150)、15% ~25% 的滑石粉及少量润滑剂、抗氧剂等助剂构成。用这种高抗冲 PP 复合材料制作汽车保险杠时, 其综合性能已达到或优于国内外同类保险杠专用料的水平, 见表 3。这种高抗冲 PP 复合材料已达到汽车厂家的使用要求, 现已进入试生产和生产阶段, 所生产的汽车保险杠经汽车厂家应用效果良好。

表 3 高抗冲 PP 复合材料与国内外汽车保险杠专用料的性能比较

项 目	高抗冲 PP 复合材料	Himont SPI041	中科院成都 有机化学所	日本三菱 化学公司
拉伸强度 / MPa	17.0	17.0	16.5 ~19.0	15.0 ~33.0
断裂伸长率 / %	> 500	> 400	500	200 ~760
弯曲强度 / MPa	23	20	22	19 ~24
热变形温度 / ℃	115			106
MFR / g · (10 min) ⁻¹	7.0	4.0	5.0	1.7 ~2.2
缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	550 ¹⁾	500	500	490

注: 1) 换算值。

3 结论

(1) POE 可明显改善 PP 材料的冲击韧性, PP(K7726) /POE 复合体系的力学性能和加工流动性均较好。

(2) 采用牌号为 K7726、EPS30R 的两种 PP 并

按 75/25 配比共混的体系为基体树脂制得的复合材料综合性能较好。

(3) 采用硅烷、钛酸酯两种偶联剂复配处理的滑石粉填充 PP 复合材料的综合性能优于单一偶联剂处理的滑石粉填充体系。

(4) 在 PP(K7726/EP30R, 75/25) 中加入 15% ~20% 的 POE(EG8150)、15% ~25% 的滑石粉及适量助剂制得的高抗冲 PP 复合材料的力学性能和加工性能达到了汽车保险杠的使用要求,经汽车厂家初步应用效果良好。

参考文献

- 1 窦强. 聚丙烯汽车保险杠专用料的研制. 塑料, 2004, 33(1): 16
- 2 孙伯平. POE 改性 PP 汽车专用料的研制. 工程塑料应用, 2004, 32(1): 14
- 3 Collar E P, Laguna O, Areso S, et al. Succinyl fluorescein grafted atactic polypropylene as an interface modifier in polypropylene/talc

composites: A thermal study under dynamic conditions. Euro Polym Jour, 2003, 39: 157

- 4 申欣, 王卫, 孙道兴. PP/POE/滑石粉汽车专用料的研制. 塑料工业, 2005, 33(4): 61
- 5 Yang Jinhai, Zhang Yong, Zhang Yinx. Brittle-ductile transition of PP/POE blends in both impact and high speed tensile tests. Polymer, 2003, 44: 5 047
- 6 Thomas C Y. Metallocene plastomer modification of polypropylenes. Polym Engin Sci, 2001, 41: 656
- 7 Premphet K, Horanont P. Phase structure of ternary polypropylene/elastomer/filler composites: Effect of elastomer polarity. Polymer, 2000, 41: 9283
- 8 Zhang Xiangfu, Xie Fei, Pen Zhonglin, et al. Effect of nucleation agent on the structure and properties of polypropylene/poly(ethylene-octene) blends. Euro Polym Jour, 2002, 38: 1
- 9 Li Zhen, Guo Shaoyun, Song Wentao, et al. Effect of interfacial interaction on morphology and mechanical properties of PP/POE/BaSO₄ ternary composites. J Mater Sci, 2003, 38: 1793

STUDY ON HIGH IMPACT POLYPROPYLENE COMPOSITES

Li Cailin, Guo Shaoyun, Chen Yue

(Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT A kind of high impact polypropylene(PP) composite was developed with PP as basic resin, thermoplastic elastomer (POE) as toughening modifier and treated talcum power as filler. The effects of category and content of PP, toughening modifier, treated mode of filler and its amount on properties of the system were studied. The experimental results showed that the properties of high impact PP composite developed with 60% ~75% PP(K7726/EP30R, 75/25), 15% ~20% POE and 15% ~25% talcum powder treated with coupling agent could match the needs for mechanical and processing properties of automobile bumper special material.

KEYWORDS polypropylene, ethylene/octene copolymer, talcum powder, composite, automobile bumper

全球 PET 包装材料受欢迎,需求快速增长

聚酯(PET)材料的出现使食品包装得到了快速发展。最早使用 PET 瓶包装清凉饮料的企业是美国可口可乐公司。他们用 1.5 L 的聚酯瓶取代 1 L 的玻璃瓶,其结果使零售额上升了 27%。以后, PET 容器包装的食品和饮料渐渐成为热门的“抢手货”。PET 容器的质量轻和牢固结实吸引了顾客,受到了市场的欢迎。PET 材料的另一大优点是可以制成任何形状(适用性好),还可加工制成符合人们嗜好的色泽,进行文字和图案印刷。

20 世纪 90 年代以来欧洲的容器用 PET 市场以年均 10% 的速率增长。东欧国家普及使用 PET 容器的时间更长,现在 PET 的消费增长率为 12%。欧盟每年使用约 160 万 t PET 树脂,目前全世界使用的 PET 容器高达 1500 亿只。最近几年 PET 容器的用量之所以增长飞快,主要是碳酸饮料采用了 PET 瓶作包装容器。随着食品或饮料数量和品种的不断增长, PET 的使用量也在不断增长。

到 2011 年全球 PET 包装消费量将达到 240 亿欧元,目前消费量为 170 亿欧元。其中美国所占市场份额最大,约 37%,其次是中国和墨西哥,自 2001 年起亚太、中东欧及拉

美地区的 PET 树脂需求量呈较快速度增长。

其中碳酸饮料包装需求占主要消费部分,约占 38%,过去 5 年中碳酸饮料方面的需求有所减速,主要是市场趋于饱和及饮品朝着更健康方向发展,预计到 2011 年碳酸饮料将占世界 PET 包装的 35.5%。未来啤酒包装将成为 PET 需求增长最快速部分,预计全球今后 5 年 PET 啤酒包装需求将以年均 13% 的速度增长。

(中塑在线)

聚苯胺类导电塑料实现工业化生产

聚苯胺类导电塑料具有优异的化学和电化学性能,有着巨大的市场需求。中科院长春应用化学研究所和吉林大学联合创办的吉林正基科技开发有限责任公司经过多年的自主创新,成功开发出导电聚苯胺的扩链技术,解决了导电聚苯胺在有机体系和水体系加工的难题。目前该公司已在国内率先实现了可溶性导电聚苯胺及其衍生物的工业化,并建成了年产 60 t 本征态聚苯胺、导电聚苯胺的生产线,200 t 导电聚苯胺防腐涂料生产线,1000 t 导电聚苯胺抗静电材料生产线,2000 t 导电聚苯胺防腐油脂和导电聚苯胺防腐胶生产线,2000 t 汽车水箱防锈剂等的生产线。其产品已获得美国杜邦公司的质量认可和批量订货。

(化工网)