

钛酸钾晶须改性聚丙烯的性能研究

周 健 王毓琦

孟海宾

(江苏技术师范学院应用材料研究所,常州 213001) (常州改性塑料厂有限公司,常州 213001)

摘要 在聚丙烯(PP)中添加钛酸钾晶须和(乙烯/辛烯)共聚物(POE)研制了钛酸钾晶须改性PP,讨论了钛酸钾晶须和POE增强增韧PP的机理,考察了钛酸钾晶须和POE用量对改性PP力学性能的影响,并分析了改性PP的微观结构。结果表明,钛酸钾晶须和POE并用能对PP产生良好的增强增韧作用,使研制的改性PP在工程领域具有实际应用价值。

关键词 聚丙烯 钛酸钾晶须 (乙烯/辛烯)共聚物 增韧

聚丙烯(PP)是一种产量大、用途广、价格较便宜的通用塑料。但由于PP分子链的结构单元中含有甲基基团,使得PP的分子链刚性增大,导致PP的冲击性能较低,宏观上表现出脆性,使得PP在工程领域的应用受到了限制。人们对PP的改性研究已做了大量的工作,所开发的改性PP目前已被广泛地用作汽车部件、建筑材料、电子电气部件、纺织配件及各种管材管件等。无机晶须材料是一种近几年开发的针状单晶体材料,其直径为零点几至几微米,长度为几微米至数百微米,在单晶体中的原子排列非常整齐,几乎没有多晶材料中存在的各种缺陷。由于无机晶须晶体结构十分完整,使其作为塑料等的改性剂显示出极佳的物理化学性质和优异的力学性能,在分子改性领域使用较之其它增强改性剂具有用量少、加工性能好等特点。因此笔者采用钛酸钾晶须并加入(乙烯/辛烯)共聚物(POE)改性PP,并考察了改性PP的力学性能和微观结构,具有一定的研究意义和应用价值。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: 粉料,075,南京红叶实业总公司;

钛酸钾($K_2T_1O_{13}$)晶须:上海晶须复合材料制造有限公司;

POE:2001,美国Dow化学公司;

硅烷偶联剂:910A,南京大学。

1.2 实验设备、仪器

高速混合机:SHR-10A型,张家港市亿利机械有限公司;

挤出机:SJ-45B型,上海挤出机厂;

注塑机:BOLE125/80A-I型,宁波双马机械厂;

简支梁冲击试验机:MZ-2054型,江都市明珠

试验机厂;

电子万能试验机:WDT-20D型,长春第二试验机有限责任公司;

高分辨光学显微镜:E600型,日本尼康公司。

1.3 试样制备

(1) 钛酸钾晶须改性PP的制备

制备钛酸钾晶须改性PP的配方见表1。

表1 改性PP配方中各组分质量分数 %

原料	配 方							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
PP	100	96	91	86	81	76	88	84
POE	0	4	4	4	4	4	2	6
钛酸钾晶须	0	0	5	10	15	20	10	10

在使用钛酸钾晶须之前,需对其进行表面处理。其方法是将其2%的硅烷偶联剂与钛酸钾晶须在高速混合机中进行高速搅拌,通过混合产生的摩擦热使硅烷偶联剂熔化而均匀包覆在钛酸钾晶须的表面。

按表1配方分别称取PP、活化处理的钛酸钾晶须、增韧剂POE,并依次投入高速混合机中进行高速混合,使物料混合均匀,并通过高速混合产生的摩擦热除去物料中的水分,出料。然后用单螺杆挤出机挤出,挤出条料经水槽冷却和空气冷却,引入切粒机切粒。钛酸钾晶须改性PP粒料挤出工艺参数如表2所示。

表2 改性PP挤出工艺参数

项 目	数 据	项 目	数 据
机筒温度/℃ I 区 II 区 III 区	100 ~105	机头温度/℃ 螺杆转速/ $r \cdot \min^{-1}$	180 ~190 60
	160 ~170		
	180 ~190		

(2) 标准试样制备

先将钛酸钾晶须改性PP粒料进行干燥处理以

除去水分, 干燥温度为 $80 \sim 90^{\circ}\text{C}$, 时间为 $4 \sim 5\text{ h}$ 。然后将干燥后的物料用注塑机在加料段温度 $85 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、压缩段温度 $160 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、均化段温度 $180 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、喷嘴温度 180°C 、注塑压力 $6 \sim 7\text{ MPa}$ 下注塑成不同配方的改性 PP 试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 钛酸钾晶须用量对改性 PP 力学性能的影响

钛酸钾晶须为单斜晶, 纤维直径 $0.5 \sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ 、长度 $20 \sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 。由于它的尺寸细小、结晶完整, 具有极佳的物理、力学性能, 被称为 21 世纪的补强材料, 其扫描电子显微镜 (SEM) 照片见图 1。

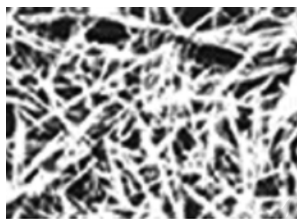


图 1 钛酸钾晶须的 SEM 照片

笔者在 POE 质量分数为 4% 的条件下, 考察了钛酸钾晶须不同用量对钛酸钾晶须改性 PP 弯曲性能的影响, 如图 2 所示。

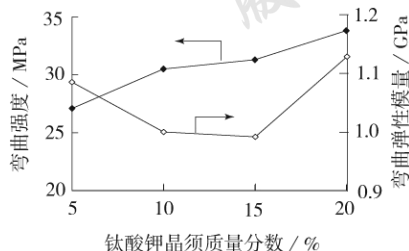


图 2 钛酸钾晶须用量对改性 PP 弯曲性能的影响

由图 2 可见, 在 POE 存在的情况下, 随着钛酸钾晶须用量的增加, 改性 PP 的弯曲强度明显提高。这是由于在改性 PP 受到弯曲应力时, 应力通过 PP 基体传递给钛酸钾晶须, 因钛酸钾晶须的弯曲强度大于 PP 基体, 因此当改性 PP 受到弯曲应力时钛酸钾晶须的强度就体现出来。当然, 钛酸钾晶须在 PP 基体中的长度必须满足大于临界长径比 $30 \sim 100^{[1]}$ 的要求。而弯曲弹性模量虽然在钛酸钾晶须质量分数为 10% ~ 15% 范围内有所降低, 但而后又逐步提高。

图 3 示出钛酸钾晶须不同用量对改性 PP 拉伸

性能的影响。

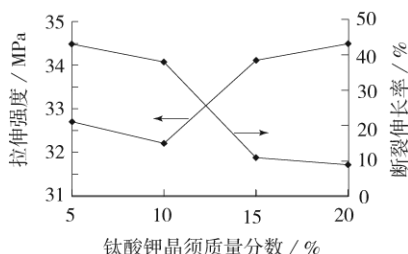


图 3 钛酸钾晶须用量对改性 PP 拉伸性能的影响

由图 3 可知, 在试验数据范围内, 随着钛酸钾晶须含量的增加, 改性 PP 的拉伸强度开始有所降低, 在钛酸钾晶须质量分数为 10% 之后则逐渐提高。这是由于经过硅烷偶联剂表面处理的钛酸钾晶须与 PP 基体界面接触良好, 因钛酸钾晶须的拉伸强度比 PP 基体的强度大, 当改性 PP 受到拉伸应力时, 拉伸应力通过 PP 基体传递给钛酸钾晶须, 此时钛酸钾晶须的力学性能就体现出来; 同时因钛酸钾晶须还有成核剂的作用, 有利于 PP 结晶度的提高, 导致改性 PP 的拉伸强度增大。由图 3 还可看到, 随着钛酸钾晶须用量的增加, 改性 PP 的断裂伸长率有所降低。这是由于改性 PP 结晶度的增加导致拉伸变形量减小的缘故。

图 4 示出钛酸钾晶须对改性 PP 缺口冲击强度的影响。由图 4 可知, 在研究数据范围内, 改性 PP 的缺口冲击强度在钛酸钾晶须质量分数为 10% ~ 15% 范围内出现最大值。这是由于钛酸钾晶须的加入有利于 PP 晶体的细化, PP 球晶变小, 导致改性 PP 的冲击强度增大。但当其质量分数超过 15% 后, 因影响到材料的聚集态结构, 改性 PP 的缺口冲击强度又逐渐降低。

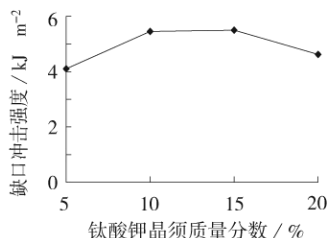


图 4 钛酸钾晶须对改性 PP 缺口冲击强度的影响

2.2 POE 用量对改性 PP 力学性能的影响

POE 是美国 Dow 公司采用专有技术 (INSITE 工艺) 生产的一种热塑性弹性体, 其结构中结晶的乙烯链节作为物理交联点承受载荷, 非晶态的乙烯和辛烯长链贡献弹性, 而且通常原位聚合可对 POE 实行结构和性能的控制^[2]。加入 POE 的目的是提高钛酸钾晶须改性 PP 的综合力学性能。

笔者在固定钛酸钾晶须质量分数为 10% 的条件下,考察了 POE 不同用量对改性 PP 缺口冲击强度的影响,见图 5。

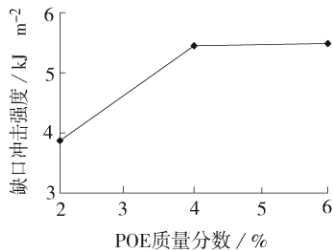


图5 POE 用量对改性 PP 缺口冲击强度的影响

由图 5 可知,随着 POE 用量的增加,改性 PP 的缺口冲击强度有较大提高,其中以 POE 质量分数为 4% ~6% 时缺口冲击强度出现最大值。这是由于 POE 分散在该体系中,当改性 PP 受到冲击时,其分子结构中非晶态的乙烯和辛烯随基体发生塑性变形,成为应力集中点,产生大量银纹或剪切带而吸收冲击能,可有效地阻滞、转向并终止小裂纹的发展,使之不致发展成破坏性断裂;同时 POE 的加入还细化了 PP 晶体,球晶越小,改性 PP 的缺口冲击强度越大,从而达到提高改性 PP 冲击韧性的目的^[2]。

图 6、图 7 分别示出 POE 不同用量对弯曲性能、拉伸性能的影响。

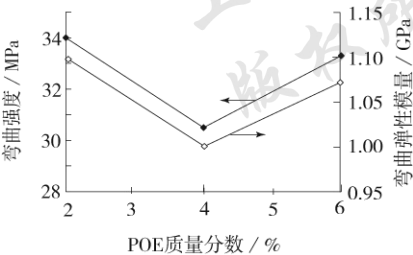


图6 POE 用量对改性 PP 弯曲性能的影响

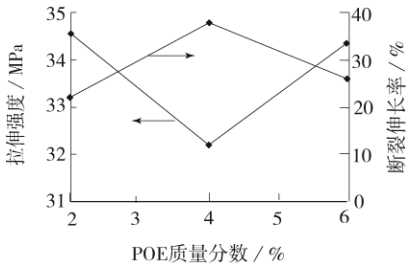


图7 POE 用量对改性 PP 拉伸性能的影响

由图 6、图 7 可见,在试验数据范围内,POE 质量分数为 4% 时改性 PP 的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量均出现最小值,而断裂伸长率出现最大值。这可能是此时 POE 对 PP 晶体细化作用最大,使 PP 球晶最小,导致该共混体系中分子链柔性部分增加的缘故。

2.3 钛酸钾晶须改性 PP 的力学性能

经多次配方调整试验,最终确定钛酸钾晶须改性 PP 的基本配方由 76 份 PP、20 份钛酸钾晶须、4 份 POE 构成。其性能如表 3 所示。

表 3 钛酸钾晶须改性 PP 与纯 PP 的性能比较

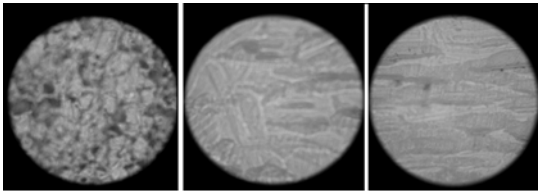
材料	缺口冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	弯曲强度/ MPa	弯曲弹性模量/ GPa	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/%	MFR / $\text{g} \cdot (\text{10 min})^{-1}$
钛酸钾晶须改性 PP	4.62	33.8	1.137	34.39	9	20.69
纯 PP	3.86	35.5	1.071	36.12	22	14.87

由表 3 可见,钛酸钾晶须改性 PP 的缺口冲击强度、弯曲弹性模量和 MFR 比纯 PP 有所提高,其中缺口冲击强度提高 20%, MFR 增加 40%,而其它性能变化不大。

2.4 钛酸钾晶须改性 PP 的光学显微镜分析

高聚物的结构实际上存在微观的不均匀性(链的形状和大小)、宏观的不均匀性(表面和内部缺陷)和内应力分布不均匀而造成的应力集中点等,它们通常以微裂缝或缺陷的形式表现出来。这些微缺陷往往是材料在受到外力时产生最初断裂的发源地^[3]。

图 8 是不同用量的钛酸钾晶须改性 PP 与纯 PP 的光学显微镜照片。从图 8 可以清楚地观察到,随着钛酸钾晶须用量的增加,改性 PP 的微观结构变得越来越均匀。图 8a 示出纯 PP 的微观结构中明显存在的宏观不均匀性,以微裂纹现象存在;而图 8b、图 8c 所示改性 PP 的微观结构较之纯 PP 的宏观不均匀性要少得多。这是由于钛酸钾晶须微粒渗透到 PP 微裂纹内部,通过钛酸钾晶须表面与高分子链的作用力形成“丝状连接”结构,从而使产生的裂纹又转化为银纹状态^[4]。因而随着钛酸钾晶须填充量的增加,改性 PP 的裂纹逐渐减小而变得均匀。



a—纯 PP; b—钛酸钾晶须质量分数为 10%;
c—钛酸钾晶须质量分数为 20%

图8 纯 PP 及不同用量的钛酸钾晶须改性 PP 的光学显微镜照片

3 结论

(1) 利用钛酸钾晶须的特殊晶体结构和 POE 的热塑性弹性体特性,通过对钛酸钾晶须的表面处理,

将钛酸钾晶须、POE 与 PP 进行共混改性, 可以减少改性 PP 的微观结构缺陷, 获得比纯 PP 的力学性能更加优越的改性 PP 材料。

(2) 钛酸钾晶须改性 PP 的熔体流动性比 PP 的熔体流动性明显增大, 表明该改性 PP 材料的加工性良好。

STUDY ON PROPERTY OF PP MODIFIED WITH POTASSIUM TITANATE WHISKER

Zhou Jian, Wang Yuqi

(Institute of Application Materials, Jiangsu Teachers College of Technology, Changzhou 213001, China)

Meng Haibin

(Changzhou Plastic Modification Co. Ltd., Changzhou 213001, China)

ABSTRACT Modified polypropylene(PP) was developed by adding potassium titanate and POE to PP. The mechanism that PP was toughened and reinforced by potassium titanate whisker and POE was discussed. The influence of potassium titanate whisker and POE contents on the mechanical property of modified PP was studied, and the microstructure of modified PP was analyzed. The results showed that potassium titanate whisker and POE had good toughening and reinforcing actions on PP. The modified PP had use value in engineering field.

KEYWORDS polypropylene, potassium titanate whisker, POE, toughening

环氧树脂行情酝酿反弹

由于原料价格下调, 国内环氧树脂(EP)市场行情呈现走低格局, 进入9月后这种趋势未变, 未来走势似乎不明朗。但市场分析专家指出, 目前国内EP市场已到了触底反弹的前夜, 一波利好的上攻行情已在酝酿之中。

虽然国际石油市场掀起一波又一波的涨价风潮, 但国内EP市场自5月份以来却不断走低。形成这种走势的主要原因是国际苯系原料的价格低迷, 从纯苯开始, 价格均与石油

参考文献

- 1 温应变, 李振中. 增韧理论概说. 塑料, 1999(4): 28
- 2 邓如生. 共混改性工程塑料. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- 3 江之桢, 李允明, 徐定宇. 高分子化学及物理学. 北京: 轻工业出版社, 1979. 249
- 4 张金柱, 汪信, 陆路德, 等. 纳米无机粒子对塑料增强增韧的“裂缝与银纹相互转化”机理. 工程塑料应用, 2003, 31(1): 20

反向而走。但目前这种情况正在扭转, 首先是纯苯价格触底反弹, 很快苯酚、丙酮及双酚A将全面上调, EP的反弹可能要稍微滞后, 但总体局势已经确定。

事实上目前上游行业苯酚、丙酮厂家已在价格小幅上涨的基础上平稳守市; 双酚A经销商低位建仓的操作, 起到了加快市场回升的作用; EP目前的价格较乱, 同一市场同一牌号同一档次的产品, 价差每吨达2000元左右, 这种情况也从另一方面说明部分厂家对未来行情已有明确预计。(雄伟)

请订阅《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》

优惠销售 2000 ~2005 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》出版了, 共收录论文 100 篇, 尤其突出了复合材料及其在汽车上的应用, 欢迎订阅。中国工程塑料工业协会加工应用专委会配合 2000 ~2005 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会编辑、出版了 6 本《论文集》。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格(含邮费)销售。

1. 《论文集》, 优惠价 200 元/套, 单册价格如下:

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》论文 100 篇, 正文 338 页, 50 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 45 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 40 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 30 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文

集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 25 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘版, 优惠价为 150 元/盘。

本光盘除收录上述 6 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1300 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行八一分理处

帐 号: 1602001209014424079