

高抗冲高模量聚丙烯的制备

马卫华 钟 秦 蒋香华

(南京理工大学化学工程系, 南京 210094)

摘要 研制了高抗冲高模量聚丙烯(PP)。从几种 PP 组合中优选出综合性能最好的两种 PP 共混体系, 研究了不同增韧剂及其用量、不同粒径的滑石粉及其用量对改性 PP 性能的影响。结果表明, 以两种 PP(牌号 CL5384A、191) 为基体树脂, (乙烯/丙烯/二烯) 共聚物(EPDM, 牌号 8150 型) 为增韧剂, 粒径 4 μm 并经偶联剂处理的滑石粉为增强剂, 当 PP、EPDM 与滑石粉三者的质量比为 58:18:24 时, 改性 PP 的缺口冲击强度达到 41.07 kJ/m^2 , 弯曲弹性模量为 1.42 GPa, 拉伸强度为 18.54 MPa, 达到了汽车保险杠专用料的性能指标。

关键词 聚丙烯 (乙烯/丙烯/二烯) 共聚物 滑石粉 冲击强度 弯曲弹性模量

聚丙烯(PP) 是汽车用塑料中用量最大、增长速度最快的品种, 它具有密度小、价格低、性能好、易成型加工等优点, 但其低温脆性和收缩率大的缺点导致制品易变形、耐冲击性差, 限制了其在汽车保险杠等汽车材料方面的应用。为此自 20 世纪 70 年代中期以来国内外有关人员就采用化学或物理改性方法对 PP 进行了大量的研究工作以提高 PP 的性能。

目前, 对 PP 的增韧改性一般是加入橡胶类聚合物或热塑性弹性体如(乙烯/丙烯/二烯) 共聚物(EPDM)^[1,2]、丁二烯及苯乙烯的嵌段共聚物如(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯) 共聚物(SBS)^[3]、聚烯烃弹性体(POE)^[4] 等, 可使 PP 的冲击性能得到明显改善。其中以 EPDM 改性 PP 因成本低、易成型加工、构型自由灵活、性能优异而被广泛使用。而对 PP 的增强改性则多采用 CaCO_3 和滑石粉^[1,2], 因 CaCO_3 密度大, 故现使用滑石粉较多。近年来我国对改性 PP 汽车专用料做了大量的研究工作并取得了一定的成效。笔者主要选用一种合适的橡胶类聚合物和滑石粉一起对综合性能最好的两种 PP 进行增韧增强改性, 最终使材料的缺口冲击强度、弯曲弹性模量、拉伸强度等达到了汽车保险杠专用料的性能指标。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: SP179, 山东齐鲁石化有限公司;
PP: J742, 韩国晓星公司;
PP: 191, 新加坡埃克森美孚化工公司;
PP: CL5384A, 日本三井化学株式会社;
PP: P604, 日本三井化学株式会社;
PP: K8303, 北京燕山石化公司;
PP: S700, 南京扬子石化有限公司;
EPDM: 8150 型、高 MI 型、8999 型, 美国杜邦公

司;

POE: 美国杜邦公司;

偶联剂: NTC-201 型, 南京建双化工研究所;

滑石粉: 市售。

1.2 主要设备、仪器

高速混合机: SHR 系列, 张家港市联达机械厂;

双螺杆挤出机组: TEE358 型, 南京科亚科技发展有限公司;

注塑成型机组: ZT-800 型, 浙江晨远机械制造有限公司;

电子万能试验机: CMT-4503 型, 深圳新三思试验设备有限公司;

塑料冲击试验机: XJ-300A 型, 吴忠材料试验机厂;

拉力试验机: XLL-250 型, 广州材料试验机厂;

熔体流动速率测试仪: XRL-500C 型, 长春化工机械仪器厂。

1.3 试样制备

将两种 PP、EPDM 和经偶联剂处理的滑石粉按一定的配比准确称量, 在高速混合机中充分混合后经双螺杆挤出机挤出, 挤出物首先通过水浴冷却, 然后用切粒机造粒, 干燥后的物料再经注塑机注射拉伸、冲击标准试样, 其工艺流程如图 1 所示。

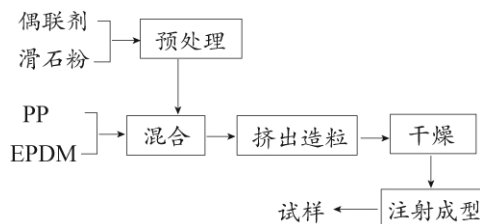


图 1 改性 PP 试样制备工艺流程

1.4 性能测试

拉伸强度及断裂伸长率按 GB/T 1040-1992 测定;悬臂梁缺口冲击强度按 GB 1843-1996 测定;弯曲弹性模量和弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测定;熔体流动速率(MFR)按 GB/T 3682-2000 测定。

2 结果与讨论

2.1 PP 的选择

目前,生产 PP 的厂家很多,国内外各大石化公司都有生产,而且每个公司还生产不同牌号、不同性能的 PP。因此有必要优选一种合适的 PP 或两种 PP 组合来作为基体树脂,因为单一 PP 的性能往往不能达到预期的效果,需采用两种 PP 的共混体系。笔者在先确定 PP、EPDM 和滑石粉的质量比为 3:1:1 的前提下,对选用何种 PP 组合进行了优化试验。试验时所选用的不同 PP 组合见表 1;各种不同组合 PP 的性能见表 2。由表 2 可见,CL5384A/191 PP 组合(5[#])的综合性能最好,故选用 5[#]为基体树脂。

表 1 PP 的不同组合形式及配比

组合号	组合形式	配比
1 [#]	J742/191	1:1
2 [#]	J742/K8303	2:1
3 [#]	J742/SP179	1:1
4 [#]	J742/P604	1:1
5 [#]	CL5384A/191	1:1
6 [#]	CL5384A/SP179	1:1
7 [#]	S700/191	1:1

表 2 不同 PP 组合的性能

项 目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
MFR/ g·(10min) ⁻¹	8.12	6.44	8.58	8.06	9.08	5.01	9.27
缺口冲击 强度/kJ·m ⁻²	51.40	40.00	50.50	23.78	57.59	54.29	5.99
拉伸强度/ MPa	21.57	23.56	21.89	18.89	24.10	21.70	23.32
断裂伸长 率/%	740	720	720	530	750	700	310
弯曲弹性 模量/GPa	0.876	1.001	0.875	1.206	1.051	0.466	1.386
弯曲强度/ MPa	17.13	19.68	16.29	23.24	18.50	10.59	28.90

2.2 增韧剂种类及用量对改性 PP 性能的影响

增韧剂种类很多,每种增韧剂对材料性能的影响不尽相同。笔者选用 8150 型、高 MI 型、8999 型 EPDM 及 POE 4 种增韧剂进行试验。先固定基体树脂中两种 PP 组分比例不变,使 PP、增韧剂与滑石粉三者的配比为 2.8:1:1.2,对选用何种增韧剂进行筛选。分别加入 4 种不同增韧剂的改性 PP 性能如

表 3 所示。由表 3 可见,加入 8150 型 EPDM 的缺口冲击强度最高;加入高 MI 型 EPDM 的 MFR 最大;而加入 POE 的弯曲强度最高。根据使用要求最终确定选用 8150 型 EPDM 为增韧剂。

表 3 添加不同增韧剂的改性 PP 的性能

项 目	增韧剂种类或牌号			
	8150 型 EPDM	高 MI 型 EPDM	8999 型 EPDM	POE
MFR/g·(10min) ⁻¹	8.06	17.61	7.30	6.02
缺口冲击强度/ kJ·m ⁻²	43.94	21.99	36.25	11.86
拉伸强度/MPa	17.07	16.33	19.70	19.35
断裂伸长率/%	550	500	660	470
弯曲弹性模量/GPa	1.168	1.054	1.165	1.191
弯曲强度/MPa	20.81	19.30	20.90	23.30

图 2、表 4 示出不同用量 EPDM(8150 型,下同)对改性 PP 性能的影响。从图 2 可以看出,当 EPDM 质量分数为 14%~16% 时,改性 PP 的弯曲弹性模量降低不明显,而此时其缺口冲击强度却有大幅度提高;从表 4 可以看出,随着 EPDM 用量的增加,改性 PP 的 MFR、弯曲强度呈降低趋势,而拉伸强度在增韧剂质量分数达到 16% 后则逐步提高。

这表明加入 EPDM 后改性 PP 的冲击韧性得到了提高。可用银纹-裂纹理论来解释,即随着增韧剂用量的增加,银纹越来越多,当受到外力时可吸收更多的能量,要使材料发生断裂,必须施加更大的能量,这样缺口冲击强度、拉伸强度的提高就不难解释了^[5,6]。但同时随着 EPDM 用量的增加,改性 PP 的弯曲弹性模量和弯曲强度却趋于降低。综合而言,

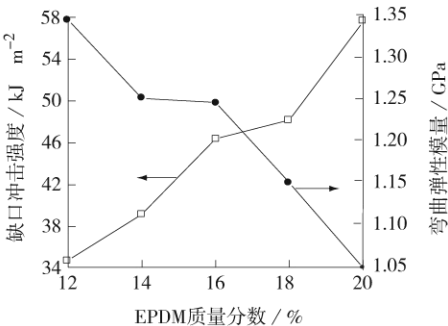


图 2 EPDM 用量对改性 PP 冲击强度及弯曲弹性模量的影响

表 4 EPDM 用量对改性 PP 性能的影响

项 目	EPDM 质量分数/%				
	12	14	16	18	20
MFR/g·(10min) ⁻¹	13.40	12.40	10.95	10.23	9.08
拉伸强度/MPa	17.85	17.33	17.40	18.05	24.10
断裂伸长率/%	500	530	510	500	750
弯曲强度/MPa	22.80	21.78	20.36	19.82	18.50

在保证缺口冲击强度大于 40 kJ/m²的前提下, EPDM 的质量分数为 16% 时, 改性 PP 的综合性能最好。

2.3 滑石粉粒径及用量对改性 PP 性能的影响

滑石粉的种类很多。为了探讨滑石粉的不同粒径对改性 PP 性能的影响, 笔者选用粒径分别约为 4 μm(3000 目)、6 μm(2000 目) 和 12 μm(1000 目) 的 3 种滑石粉进行了筛选试验。3 种不同粒径的滑石粉对改性 PP 性能的影响见表 5。从表 5 可以看出, 滑石粉粒径越小, 越具有更大的比表面积与更小的曲率, 它在 PP/EPDM 体系中的共混效果越好, 对应力的分散就越好^[3]。表 5 表明, 加入粒径约 4 μm 滑石粉的改性 PP 性能最好, 故选用约 4 μm 的滑石粉为增强剂。

表 5 滑石粉不同粒径对改性 PP 性能的影响

项 目	粒径 / μm		
	4	6	12
MFR / g · (10min) ⁻¹	8.06	7.04	7.00
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	43.94	26.17	23.78
拉伸强度 / MPa	17.07	17.00	16.88
断裂伸长率 / %	550	370	100
弯曲弹性模量 / GPa	1.168	1.026	1.030
弯曲强度 / MPa	20.81	20.49	19.73

图 3、表 6 示出滑石粉用量对改性 PP 性能的影响。由图 3 可见, 随着滑石粉用量的增加, 改性 PP 的缺口冲击强度降低, 而弯曲弹性模量提高; 由表 6 可知, 随着滑石粉用量的增加, 改性 PP 的 MFR 和拉伸强度均降低, 而弯曲强度却有所提高。综合图 3 及表 6 来看, 当滑石粉的质量分数为 24% 时, 改性 PP 的综合性能相对较好。

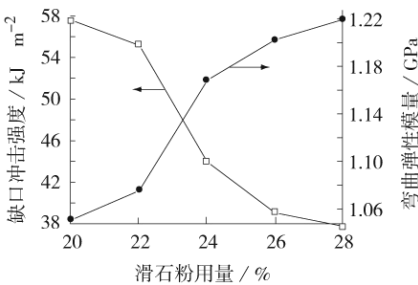


图 3 滑石粉用量对改性 PP 冲击强度及弯曲弹性模量的影响

表 6 滑石粉用量对改性 PP 性能的影响

项 目	滑石粉质量分数 / %				
	20	22	24	26	28
MFR / g · (10min) ⁻¹	9.08	8.69	8.06	7.18	7.13
拉伸强度 / MPa	24.10	22.15	17.07	17.03	17.00
断裂伸长率 / %	750	610	550	410	370
弯曲强度 / MPa	18.50	19.04	20.81	20.87	20.96

2.4 高抗冲高模量 PP 的性能

按照优选配方以 CL5384A/191 两种 PP 为基体树脂, 8150 型 EPDM 为增韧剂, 粒径约 4 μm 的滑石粉为增强剂, 且保持三者的配比为 60 16 24, 进行综合试验, 发现改性 PP 的性能并没有达到所期望的值。于是一方面采用 NTC-201 型偶联剂对滑石粉进行表面处理, 处理的方法是, 取一定量的滑石粉置于烘箱中无风烘干处理一定时间, 加入 20 g 偶联剂, 在搅拌机中搅拌 15 min; 另一方面, 对上述配方进行了调整试验, 确定了 PP、EPDM 和滑石粉三者的质量比为 58 18 24。最终制备的高抗冲高模量 PP 的性能如表 7 所示。由表 7 可知, 所研制的高抗冲高模量 PP 的性能已达到汽车保险杠专用料的性能指标^[7]。

表 7 高抗冲高模量 PP 的性能

项 目	汽车保险杠专用料指标	高抗冲高模量 PP
MFR / g · (10min) ⁻¹	> 7	9.24
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	40	41.07
拉伸强度 / MPa	17 ~ 25	18.54
断裂伸长率 / %	> 500	560
弯曲弹性模量 / GPa	1.40	1.42
弯曲强度 / MPa	15 ~ 23	21.20

3 结论

在两种牌号为 CL5384A、191 的 PP 共混体系中加入 8150 型 EPDM 和粒径约 4 μm 经偶联剂(NTC-201)表面处理的滑石粉, 当 PP、EPDM、滑石粉的质量配比为 58 : 18 : 24 时可制得高抗冲高模量 PP。其缺口冲击强度达 41.07 kJ/m², 弯曲弹性模量为 1.42 GPa, 拉伸强度为 18.54 MPa, 达到了汽车保险杠专用料的性能指标。

参 考 文 献

1 顾方明, 张样福, 任俊, 等. 高韧性和高流动性聚丙烯/EPDM 共混材料的研制. 塑料工业, 1997, 25(6): 83

2 李馥梅. 新型聚丙烯汽车保险杠专用料的研制. 中国塑料, 1999, 13(3): 37

3 赵敏, 高俊刚, 邓奎林, 等. 改性聚丙烯新材料. 北京: 化学工业出版社, 2002.

4 张金柱. 新型热塑性弹性体 POE 的性能及其在聚丙烯改性中的应用. 塑料科技, 1999(2): 5

5 闫春珍, 庞德仁, 殷敬华, 等. 汽车保险杠用增韧聚丙烯材料的研制. 塑料工业, 1990, 18(1): 31

6 何曼群, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理(修订本). 上海: 复旦大学出版社, 1991.

7 罗毅, 肖勤沙. 我国改性聚丙烯汽车专用料的开发现状及前景. 塑料科技, 1998(5): 45

PREPARATION OF POLYPROPYLENE WITH HIGH MODULUS AND SHOCK-RESISTANCE

Ma Weihua, Zhong Qin, Jiang Xianghua

(Department of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

ABSTRACT Polypropylene with high modulus and shock-resistance was prepared. Two types of PP blending system with excellent comprehensive properties were selected. The effects of different flexibilizers, talcums with different particle sizes and their qty on the properties of the blending system were studied. Results showed that the modified PP with two types of PP(CL5384A、191) as matrix resins, (ethylene/propylene/diene) copolymer (EPDM, 8150) as flexibilizer, talcum treated by coupling agent with particle size of 4 μm as strengthening agent and the mass ratio of PP, EPDM and talcum being 58:18:24, reached the index of the special material for automobile bumper. Its notch impact strength was 41.07 kJ/m^2 , its bending modulus was 1.42 GPa and its stretching strength was 18.54 MPa.

KEYWORDS polypropylene, (ethylene/propylene/diene) copolymer, talcum, impact strength, bending modulus

GE 公司高性能树脂用于半导体领域

据美国 GE 高新材料公司称, 半导体领域国际领先的美国 Entegris 公司决定与其合作开发更为先进的材料。

Entegris 公司之所以选择 GE 公司的 LEXAN(力显) PC 树脂用于其前开式统集盒的外壳和内部元件, 主要是因为从耐用性、耐冲击性、强度和稳定性几个方面看, 该牌号 PC 的综合性能都十分优异, 而且该树脂能使 Entegris 公司的产品获得低离子含量的性能, 最大限度地降低晶圆加工中的污染。

另据悉, GE 公司的 LEXAN 树脂和 LNP STATKON 复合材料还为 Entegris 公司提高了其先进的新型 Stream 载带的生产能力。Entegris 公司在开发出新型的 8~12 mm 载带生产线后, 摒弃了传统的聚苯乙烯, 选择了 GE 公司生产的高性能 LEXAN 树脂和以 LEXAN 树脂为原料的 LNP STAYKON 复合材料。

(郝红)

德固赛公司扩产高吸水性树脂

为满足高吸水性树脂市场不断增长的需, 德固赛公司计划于 2007 年前扩大德国 Krefeld 高吸水性树脂装置的生产能力。同时, 该公司与罗门哈斯公司在德国 Marl 共建的合资企业也将对丙烯酸装置进行扩能, 以保证原料供应。项目投资总额将超过 4 000 万欧元。此外, 为满足北美自由贸易区不断增长的需求, 德固赛公司在美国 Greensboro 增加的年产能将 4 万 t 的高吸水性树脂生产线已在 2005 年 4 月投产。

去年以来, 高吸水性树脂市场需求强劲, 上述投资将加强德固赛公司作为市场与创新领导者的地位。

(王宇)

东南亚成为世界最大塑料需求地

据英国 AMI 公司最近研究报告称, 2004 年东南亚热塑性塑料市场需求增速将超过 6%, 总需求将接近 5 000 万 t, 也使该地区成为超过欧洲和北美的世界最大塑料需求市场。

2004 年东南亚塑料需求分布中中国占的比例最大, 占到总需求量的 64.4%; 韩国、中国台湾省和新加坡市场需求已趋于成熟化, 印尼和菲律宾等国家由于塑料价格走高, 预计需求会有所下降。

工程树脂需求增长强劲, 其份额增加到 10%。通用塑

料中 PET 和 PP 需求增长最快, PET 需求快速增长得益于瓶装水的消费增长; 汽车和家用电器快速发展则推动 PP 需求增长。亚洲市场还推动全球 PVC 市场快速增长, 特别是中国、马来西亚和印尼的 PVC 建材和日用品需求增长。PS 市场需求将低于平均增速, 其增长点为电子和玩具。

亚洲热塑性配混料需求增长迅速

英国 AMI 公司的最新研究报告显示, 2004 年亚洲市场对热塑性配混料的需求达到 780 万 t/a, 保持了 2000 年以来年均增速 10% 的发展趋势。

2004 年中国市场对热塑性配混料的需求量占据了该地区需求总量的 58%。AMI 公司对亚洲的 641 家热塑性配混料生产商进行了调查, 有一半以上是在中国, 其中包括像中石油公司和中石化公司这样的大公司, 也有如 Clariant、Poly-one 和杜邦等西方大公司在中国设立的工厂。中国 70% 以上的热塑性配混料产量均为简单的着色配混料或 PVC 配混料。

泰国对配混料的需求主要是受该国上世纪 90 年代对塑料加工业扩张的刺激, 泰国对配混料的需求量占亚洲市场的 6.5%。印度对配混料的需求约占亚洲市场总量的 5.3%。AMI 公司称, 随着印度经济的对外开放, 印度的塑料加工业将快速发展, 同时也将刺激该国对热塑性配混料的需求快速增长。

(色通)

帝人公司开发 PC 树脂完全回收工艺

日本帝人化学公司开发了可完全循环回收利用的聚碳酸酯(PC)树脂新工艺, 该工艺采用新的提纯技术回收和循环利用高纯度双酚 A, 预计采用新技术可使从纯单体制取双酚 A 所需的能耗降低 66%。具体工艺是将 PC 置于强碱中、常压和 40~50℃分解, 在这种条件下反应不生成副产品, 因而产品单体适宜于制取纯度达 99.9% 的双酚 A, 并可直接用于生产 PC。

该技术关键的创新之点在于专有的液相提纯工艺, 与蒸馏法相比, 可大大节约操作费用, 双酚 A 总回收率可达 95% 以上。该公司现在松山工厂内建设了一中型装置, 年处理废弃 PC 500~1 000 t, 该装置已于 2005 年 2 月投入运行, 决定于 2006 年将该工艺推向工业化应用。

(伯章)