

音箱用聚丙烯专用料的研制

黄兆阁 史勤芳 刘爱杰 梁继竹

(青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266042)

摘要 以聚烯烃弹性体 (POE) 和 (乙烯/丙烯/二烯) 共聚物 (EPDM) 为增韧剂, 马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH) 为增容剂, 滑石粉为无机填料研制音箱用聚丙烯 (PP) 专用料。当 PP-g-MAH 用量为 10 份、滑石粉为 120 份、EPDM 为 15 份、POE 为 5 份时, 所得 PP 专用料的综合性能最佳, 完全达到了音箱用料的要求。

关键词 音箱 聚丙烯 专用料 共混 性能

目前, 我国的电视机产量已占世界第一位。电视机音箱用料主要是聚丙烯 (PP) 改性料, 优质音箱用料主要依靠从日本和韩国进口。为改变这种局面, 笔者做了大量工作, 以加速音箱用料国产化的步伐。

通常, 使用马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH) 可以改善 PP 与填料的相容性, 使材料中形成互贯网络结构, 最终提高材料的冲击性能和强度, 同时使材料的粘结性能得到改善。而填充无机填料可以提高材料的刚度、密度、压缩强度、耐热性和抗蠕变性, 并降低成型收缩率, 减小制品翘曲。笔者以 PP-g-MAH 为增容剂, 采用滑石粉和 BaSO_4 两种填料对 PP 进行改性实验发现, 滑石粉呈柱形结构, 长径比大, 具有增强功能, 且质地洁白细腻, 可改进制品外观, 成型收缩率小, 尺寸稳定性好, 便于成型加工^[1], 故确定采用滑石粉作填料, 并加入聚烯烃弹性体 (POE) 和 (乙烯/丙烯/二烯) 共聚物 (EPDM) 为增韧剂, 制得了音箱用 PP 专用料。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: 粉状, 齐鲁乙烯鲁华化工厂;
滑石粉: 4 μm , 山东栖霞市庙后精细化工厂;
PP-g-MAH: 上海日之升新技术发展有限公司;
POE: 美国杜邦公司;
EPDM: EP40, 兰州石化公司;
 BaSO_4 : 市售。

1.2 主要仪器、设备

注塑机: JM128MK III - C, 香港震雄机器厂有限公司;
拉力试验机: LJ - 1000, 济南材料试验机厂;
洛氏硬度计: XHR - 150, 上海材料试验机厂;
悬臂梁冲击试验机: XCJ - 40J, 河北承德试验机厂;

简支梁冲击试验机: XJJU - 50, 河北承德试验机厂;

熔体流动速率 (MFR) 仪: SR, 长春第二材料试验机厂;

热变形温度测定仪: XRW - 300, 河北承德试验机厂;

微电脑比重天平: GT - 125 - A, 高铁检测仪器 (东莞) 有限公司。

1.3 试样制备

将粉状 PP 与助剂、滑石粉在高速混合机中混合均匀, 然后在 150 $^{\circ}\text{C}$ 炼塑机上炼胶下片, 破碎后用注塑机注射成试样。其制备工艺流程见图 1。

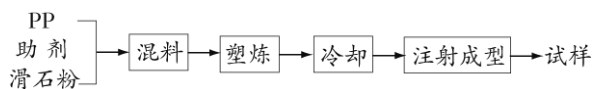


图 1 试样制备工艺流程图

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试; 弯曲强度按 GB 9341 - 88 测试; MFR 按 GB 3682 - 89 测试; 洛氏硬度按 GB 9342 - 88 测试; 冲击强度按 GB1843 - 89、GB 1043 - 1993 测试; 热变形温度按 GB 1634 - 89 测试。

2 结果与讨论

2.1 PP-g-MAH 对 PP 共混体系性能的影响

PP-g-MAH 与 PP 相容性很好, 对 PP 具有良好的增容效果。在 PP 中添加少量的 PP-g-MAH 就可显著地提高材料的拉伸强度和弯曲强度。PP-g-MAH 用量对 PP/滑石粉 (100/100) 共混体系性能的影响见图 2。从图 2 可见, PP-g-MAH 的加入对 PP 共混体系力学性能有较大的影响。随 PP-g-MAH 用量的增加, 其悬臂梁缺口冲击强度、简支梁缺口冲击强度、弯曲强度和拉伸强度均有所提高, 当其用量为

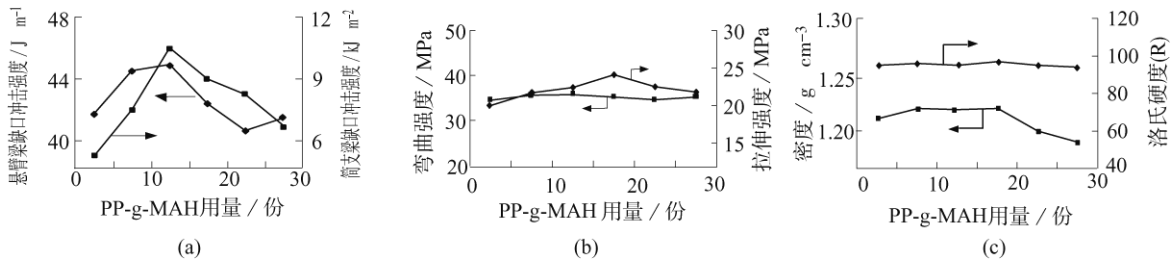


图2 PP-g-MAH 用量对 PP 共混体系性能的影响

10 ~20 份时达到最大值;密度也随 PP-g-MAH 的增加而增大,直观地反映出 PP-g-MAH 的增容作用;而洛氏硬度(R)基本不变。

PP-g-MAH 是一种具有双重性质的共聚物,既保留了 PP 的性质,又在 PP 大分子链上接枝了马来酸酐基团,具有与无机填料相容的特性。由于实验中所用的 PP 为全同立构 PP,其立体结构规整,与无机填料热力学不相容,两相界面几乎没有能发生反应的化学键。当加入 PP-g-MAH 后,由于马来酸酐基团能与无机填料发生反应,同时又能与 PP 有很好的化学键结合,因此具有很好的增容作用^[2]。体系的冲击强度、拉伸强度、弯曲强度在 PP-g-MAH 用量小于 10 份时随 PP-g-MAH 用量的增加而提高。当 PP-g-MAH 用量大于 12 份后体系的冲击强度趋于平缓降低。因此综合体系的冲击性能和加工性能,取 PP-g-MAH 用量为 10 份较好。

2.2 滑石粉用量对 PP 共混体系性能的影响

表 1 列出滑石粉用量对 PP 共混体系性能的影响。从表 1 可见,随着滑石粉用量的增加,体系的硬度呈线性增加,拉伸强度在填料含量较低时也呈线性提高,但当滑石粉用量超过一定量后,拉伸强度则随其用量增加而呈线性降低;简支梁缺口冲击强度则随滑石粉用量增加而显著降低;PP 的密度随滑石粉用量增加而增大,最高可达 1.36 g/cm³,此时滑石粉为 120 份。滑石粉可作为 PP 的结晶成核剂对强度和韧性起不同程度的促进作用,所不同的是表征韧性的冲击强度存在一个峰值。成核剂的加入有利于球晶的细化,PP 球晶细化的直接结果是结晶粒度分布更均匀、更微细,这不仅为提高韧性创造了条件,而且也消除了拉伸过程中因晶粒分布不均匀而导致的应力集中。此前多人研究表明^[3],超细无机粒子能起到增强、增韧的双重效果。滑石粉的加入,有利于材料刚性的提高,这一点可从材料的硬度变化看出。

2.3 EPDM 用量对 PP 共混体系性能的影响

EPDM 对 PP 有良好的增韧效果。在 PP 中加入

表 1 滑石粉用量对 PP 共混体系性能的影响

滑石粉用量/份	密度/ g · cm ⁻³	拉伸强度/ MPa	简支梁缺口冲击 强度/kJ · m ⁻²	洛氏硬度 (R)
70	1.25	24.7	5.0	98
80	1.27	25.0	4.8	99
90	1.28	26.3	5.0	100
100	1.31	25.0	4.2	102
110	1.34	23.7	3.7	103
120	1.36	22.8	3.2	105

注: PP-g-MAH 用量为 10 份。

一定量的 EPDM 可以显著地提高材料的冲击强度。EPDM 用量对体系性能的影响如表 2 所示。由表 2 可见,EPDM 的加入对 PP 共混体系力学性能有很大影响,随 EPDM 用量的增加,其简支梁缺口冲击强度有较明显的提高,而拉伸强度和硬度均有所降低。平衡三者的性能,取 15 份为宜。EPDM 的增韧机理是,在 PP 共混体系中,EPDM 粒子有引发银纹和终止银纹扩展的作用,小粒子具有良好的引发银纹之能力,而大粒子具有终止银纹扩展、防止裂纹产生的作用,只有引发大量的银纹,产生大量的新表面来吸收能量,同时有效地终止银纹,才能提高材料的韧性^[4]。在共混体系中,作为分散相的 EPDM 具有低的玻璃化转变温度(T_g) 和低模量,使 PP 改变了它的断裂机理,由塑性形变转变为弹性形变,作为应力集中点的 EPDM 粒子在外力作用下,引发大量的银纹和剪切带,吸收了大量的冲击能量,从而使 PP 的韧性提高。

表 2 EPDM 用量对 PP 共混体系性能的影响

EPDM 用量/份	密度/ g · cm ⁻³	拉伸强度/ MPa	简支梁缺口冲击 强度/kJ · m ⁻²	洛氏硬度 (R)
0	1.34	23.7	3.7	103
10	1.32	23.5	3.9	99
15	1.31	23.0	4.7	93
20	1.29	22.6	5.2	90
25	1.28	21.8	5.8	86
30	1.26	20.5	6.5	82

注: PP-g-MAH 用量为 10 份,滑石粉用量为 110 份。

2.4 POE 用量对 PP 共混体系性能的影响

POE 是一种(乙烯/辛烯) 共聚物,具有良好的增韧效果。在 PP 中添加少量的 POE 就可显著地提

高材料的冲击强度。POE 用量对 PP 共混体系性能影响如图 3 所示。由图 3 可以看出, POE 的加入对 PP 共混体系的力学性能有很大的影响, 随 POE 用量的增加, 其简支梁缺口冲击强度和悬臂梁缺口冲击强度均有不同程度的提高, 而硬度和密度均有所下降。

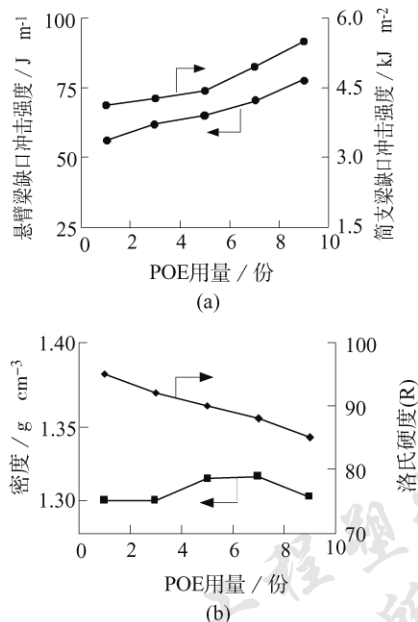


图 3 POE 用量对 PP 共混体系性能的影响

POE 具有非常窄的相对分子质量分布和一定的结晶度。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赋予弹性。POE 在 PP 中呈两相结构, POE 为分散相, PP 为连续相, 在受外力作用时, 银纹、裂纹和裂缝首先在 PP 连续相中产生, 处于 PP 裂纹和裂缝中的 POE 粒子先充当应力集中中心, 诱发大量的银纹和剪切带, 从而吸收大量的能量, 可阻止、转向并终止小裂纹的发展。在 PP 相中产生的银纹可以穿过小于其宽度的 POE 粒子而生长, 生长的银纹遇到 POE 粒子时分裂成许多方向各异的小银纹, 即银纹可在 POE 粒子表面支化, 银纹的分裂和支化能控制其发展, 阻止大银

纹变成有破坏性的裂缝。同时银纹的增长随着空间的发展, 阻止了基体内部裂纹的产生, 延缓了材料的破坏, 从而达到提高韧性的目的^[5]。POE 的适宜用量为 5 ~8 份。

2.5 音箱用 PP 专用料的性能

表 3 列出由上述 PP 共混体系构成的音箱用 PP 专用料与国内外同类产品的性能对比。由表 3 可见, 新研制的音箱用 PP 专用料的性能优于日本、韩国的同类产品。

表 3 几种音箱用 PP 专用料的性能比较

性能	PP 专用料	日本料 ¹⁾	韩国料 ¹⁾	青岛海信料 ¹⁾
密度 / g · cm ⁻³	1.34	1.35	1.33	1.30
拉伸强度 / MPa	25.0	22.5	23.8	21.5
断裂伸长率 / %	90	48	45	40
简支梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	5.5	5.3	4.2	4.0
洛氏硬度 (R)	90	95	95	94
热变形温度 / ℃	132	106	98	98

注: 1) 数据由青岛海信电器股份有限公司提供。

3 结论

实验表明, PP-g-MAH 对改善 PP 与滑石粉的相容性有较好的效果, 增韧剂 EPDM 和 POE 的加入又改善了体系的韧性。在 PP 中加入 10 份 PP-g-MAH、120 份滑石粉、15 份 EPDM、5 份 POE 时, PP 专用料的拉伸强度为 25.0 MPa、断裂伸长率为 90%、简支梁缺口冲击强度为 5.5 kJ/m²、密度为 1.34 g/cm³、洛氏硬度 (R) 为 90、热变形温度为 132 ℃, 优于日本、韩国的同类产品, 综合性能最佳, 达到了音箱用料的使用要求。

参考文献

- 1 段予忠. 塑料改性. 北京: 科学技术文献出版社, 1988.
- 2 王兴龙, 邹恩广. 聚丙烯合金相容剂的研制. 中国塑料, 1999(1): 12
- 3 吕刚. 共混型 PP 材料的工程性能与共混改性. 塑料加工, 1995(4): 25
- 4 林明德, 俞强. PP/弹性体/滑石粉复合材料研究状况. 中国塑料, 2002(4): 6
- 5 温变英, 李振中. 增韧理论概说. 塑料, 1999(4): 71

DEVELOPMENT OF SPECIAL PP MATERIAL FOR SOUND BOX

Huang Zhaoqe, Shi Qinfang, Liu Aijie, Liang Jizhu

(College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

ABSTRACT The special PP material for sound box is developed with polyolefin elastomer(POE) and ethylene/propylene/diene copolymer(EPDM) as the tougheners, polypropylene grafted with maleic anhydride(PP-g-MAH) as the compatibilizer and talcum as the inorganic fillers. The result shows that when the POE content is 5 parts, the EPDM content is 15 parts, the talcum content is 120 parts and the PP-g-MAH content is 10 parts, the combination property of the special PP material obtained is optimum, completely meets the demand of the material used in the sound box.

KEYWORDS sound box, polypropylene, special material, blending, property