

粉状聚丙烯增韧增强研究^{*}

郑玉婴 王良恩 蔡伟龙

(福州大学化学化工学院, 福州 350002)

摘要 采用机械共混方法对粉状聚丙烯(PP)进行了增韧增强研究,探讨了增韧剂、增强剂和少量自制的固相甲基丙烯酸(MAA)接枝粉状聚丙烯(PP-g-MAA)作增容剂存在下对粉状PP共混体系力学性能的影响,用热重分析法考察了改性粉状PP的热性能。结果表明,(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)/高密度聚乙烯(HDPE)为复合增韧剂,具有协同作用,可显著提高共混物的冲击强度;PP-g-MAA能明显改善PP/玻纤两相的界面结合力;PP/EPDM/HDPE/玻璃纤维共混体系可以获得理想的增韧增强效果。

关键词 聚丙烯 增韧剂 增强剂 共混 改性

聚丙烯(PP)是当今最具发展前途的热塑性通用塑料之一,但它也有缺点,如常温或低温冲击韧性差,尤其粉状PP的韧性和刚性都较差,这大大限制了其在某些领域的应用,尤其是在工程中的应用。如果能通过改性提高其力学性能,取代ABS在汽车、电器等方面的一些应用,则具有明显的经济效益和社会效益。

近年来,国内外对PP进行了许多改性研究,提高PP韧性方法中最有成效的要属(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)对PP的增韧^[1]。EPDM品种的选择及其与高密度聚乙烯(HDPE)在PP中的协同作用是当前增韧PP的研究热点。动态硫化技术是20世纪80年代发展起来的制备橡塑共混材料的新方法,动态硫化技术的关键是硫化体系的选择和橡胶相交联度的控制,有关EPDM采用动态硫化技术增韧塑料的报道较少。玻璃纤维增强PP具有弹性模量高、强度高、尺寸稳定、热变形温度高、价格低廉等优点,在PP中加入玻纤或填料可提高其拉伸强度、硬度,降低成型收缩率。但全面地提高粉状PP的综合性能,使其替代ABS或其它工程塑料的研究还很少有报道。材料的一些性能是相互制约的,提高了某些性能同时会使另一些性能下降,如添加增韧剂可改善PP的冲击性能,但同时伴随其拉伸强度、耐温性和硬度的降低。用玻纤可增强PP,但同时会导致冲击强度的降低。因此,要全面改善粉状PP性能就需用多组分改性剂共同作用。

笔者以EPDM/HDPE增韧PP体系为基础,加入玻纤以弥补PP复合体系刚性的下降。但由于PP是非极性高聚物,与玻纤和无机填料CaCO₃等的结合力差,导致力学性能降低。为解决这个问题,笔者用固相接枝法^[2]制备甲基丙烯酸(MAA)接枝粉状

PP(PP-g-MAA)作增容剂,以改善玻纤、CaCO₃与PP的相容性。

1 实验部分

1.1 原材料

粉状PP: F400, 熔体流动速率(MFR)为2~3 g/10 min, 福建炼油公司;

HDPE: 5000S, MFR为1~2 g/10 min, 燕山石化公司;

无碱玻璃纤维: 10 μm, 上海耀华玻璃厂;

硅烷偶联剂: KH-550, 南京曙光化工厂;

过氧化二苯甲酰(BPO): 上海中利化工厂;

MAA: 中国五联化工厂;

CaCO₃: 20 μm(600目), 福建龙岩碳酸钙厂;

EPDM: 4045, 乙烯含量56%, 吉林化学工业股份有限公司;

EPDM: Vistalon7000(V7000), 美国EXXON公司;

多羟甲基叔丁基酚醛树脂: 工业级, 山西省化工研究所;

酚醛树脂(PF): 2402, 工业级, 山西省化工研究所;

氧化锌: 工业级, 上海京华化工厂。

1.2 仪器与设备

简支梁冲击试验机: XJJ-50型, 承德材料试验机厂;

双螺杆挤出机: TE-34型, 化学工业部化工机械研究院挤出机械研究所;

^{*} 福建省科技三项项目(K2002009); 福州大学科技发展基金项目[XKJ(QD)-0104]

收稿日期: 2002-10-15

高速加热混合机: GRH-10 型, 辽宁阜新红旗塑料机械厂;

注塑机: SZ-550 NB-A 型, 宁波塑料机械厂;

热重分析仪: TGA7 型, 美国 Perkin-Elmer 公司。

1.3 试样制备

(1) 在装有搅拌及温度控制装置的反应器中, 分别加入 PP 粉料、MAA、BPO 和少量甲苯, 搅拌, 在氮气气氛中, 接触温度计控制在规定温度, 电压控制在 150 V, 反应至规定时间, 反应产物用丙酮在 70 °C 下抽提 20 h, 抽提后的固体经反复洗涤, 然后抽滤、干燥, 最后得到的接枝物 PP-g-MAA 为白色固体。

(2) 分别用双辊机将 EPDM 和 HDPE 塑化均匀, 制成橡塑母料; 用偶联剂处理玻璃纤维。

(3) 将定量粉状 PP、橡塑母料、CaCO₃、PP-g-MAA、交联剂和其它助剂在高速加热混合机上进行混合, 制成混合料。

(4) 从双螺杆挤出机的主加料装置上定量加入混合料, 从第 3 区连续引入定量的长玻璃纤维, 与熔化的混合料共混、挤出、拉条、冷却、切粒后包装。

(5) 将粒料加入注塑机, 注塑试样。

图 1 为改性 PP 试样制备工艺流程。制备工艺参数: 高速加热混合机混合时间 2 ~20 min; 双辊混炼温度 130 ~140 °C; 挤出温度 170 ~200 °C, 螺杆转速 40 ~70 r/min; 注塑机料筒温度 170 ~200 °C, 注塑压力为 13.5 MPa。

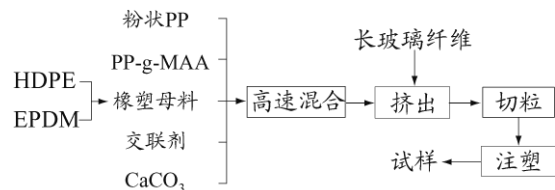


图 1 改性 PP 试样制备工艺流程

1.4 性能测试

缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 1040-1992 测试;

热变形温度按 GB/T 1634-1989 测试;

硬度按 GB/T 2411-1989 测试;

MFR 按 GB/T 3682-1989 测试。

2 结果与讨论

2.1 EPDM 对共混体系力学性能的影响

当用橡胶增韧塑料共混时, 橡胶在塑料中以分散相存在, 在外力的作用下, 由橡胶粒子在塑料基体

中诱发大量的银纹和剪切带, 银纹和剪切带的产生要消耗大量能量, 并终止于另一橡胶粒子, 同时裂纹也会发生转向和歧化, 这一系列过程延缓了材料的破坏。笔者选用 EPDM 作为 PP 的增韧剂, 主要是 EPDM 与 PP 相容性较好, 在 PP 中能以较小的粒子均匀分散, 并且有良好的界面粘结力。

图 2、图 3 分别为 EPDM 用量对共混物缺口冲击强度和拉伸强度的影响。

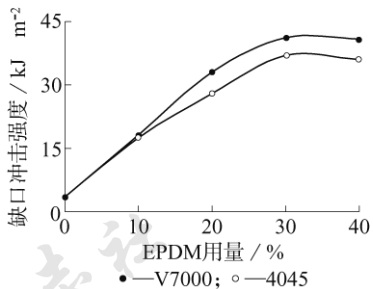


图 2 EPDM 用量对共混物缺口冲击强度的影响

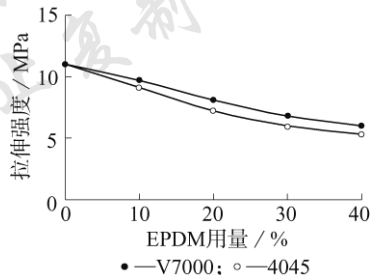


图 3 EPDM 用量对共混物拉伸强度的影响

从图 2 可以看出, 当 EPDM 用量在 30% 以下时, 随着 EPDM 用量的增加, 体系的缺口冲击强度迅速提高。从断面形态看, 纯 PP 为完全脆性断裂, 加入 EPDM 后所有的试样都不断开, 但破坏的程度不同。其中结晶型的 EPDM(V7000) 用量到 25% 后试样缺口底角处经冲击后不再产生裂纹, 而无定形的 EPDM(4045) 要加至 30% 才能达到类似水平。此外, 当 EPDM 用量超过 30% 后, 体系的冲击强度反而有所下降, 原因是当 EPDM 含量超过某一适宜含量后, EPDM 粒子出现聚集, 分散不好, 与树脂界面明显, 从而导致冲击强度不再增加。但加入 V7000 的冲击强度下降幅度较小, 可见 V7000 的增韧效果要优于 4045。

从图 3 可以看出, 随着 EPDM 用量的增多, 共混物的拉伸强度降低, 这是由于 EPDM 的加入使体系的无定形部分增加, 结晶度下降, 从而导致拉伸强度下降。但在相同用量时, PP/V7000 共混物的拉伸强度较 PP/4045 共混物高, 这说明结晶性 EPDM 能使材料在获得高韧性的同时保持较高的刚性。

2.2 HDPE 对共混体系力学性能的影响

表 1 为 HDPE 用量对 PP/EPDM(V7000) 共混体系力学性能的影响。

项 目	PP/EPDM/HDPE		
	80/20/0	70/20/10	60/20/20
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	33	35.1	42.8
拉伸强度/MPa	8.1	8.2	7.9

由表 1 可见, 随 HDPE 用量的增加, 共混体系的缺口冲击强度提高, 而拉伸强度基本保持不变, 说明 HDPE 起到了复合增韧的作用。这是因为在 PP 共混增韧体系中, 使 PP 球晶细化是为获得较高冲击性能的重要前提之一。对于 PP/EPDM/HDPE 共混体系, HDPE 对 PP 球晶具有插入、分割、细化的作用^[3], 另外 HDPE 加入后能起到调节剂的作用, 使 EPDM 在 PP 基体中更好地分散。从相态结构上说, 往往是 HDPE 形成微粒后 EPDM 包围在外层, 这样形成的“软相”粒子粒径更细, 分布也更均匀, 有利于提高共混物的韧性。PP/EPDM/HDPE 三元共混体系不仅具有优良的冲击强度, 其它力学性能也较均衡, 而且可以很方便地根据使用要求调节 PP/EPDM/HDPE 的比例。

2.3 交联剂对共混体系力学性能的影响

EPDM 可以采用过氧化物、硫磺和 PF 等硫化体系进行交联, 这三种硫化体系对增韧复合体系力学性能有不同的影响。PF 交联 EPDM 有较好的力学性能和流变加工性能; 硫磺硫化体系具有较好的力学性能, 但加工性能较差; 在过氧化物交联 EPDM 的过程中, 自由基易在 PP 的叔碳原子上形成, 而难以在 EPDM 的仲碳原子上产生, 这些副反应导致 PP 分子量明显降低, 对 PP 有严重降解作用^[4]。考虑到增韧 PP 的性能, 笔者采用了对 PP 的影响很小的 PF 作交联剂, 氧化锌作为促进剂, 考察 PP/EPDM 配比分别为 80/20 和 70/30 时 PF 用量对动态硫化共混物性能的影响, 结果见表 2。

项 目	PF 用量/份									
	PP/EPDM = 70/30					PP/EPDM = 80/20				
	2.5	0	1.0	1.5	2.0	2.5	0	1.0	1.5	2.0
拉伸强度/MPa	6.8	8.0	11.2	12.0	12.2	8.1	9.0	12.4	14.5	14.6
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	41.2	42.0	42.9	44.1	43.0	33.0	35.4	37.9	41.7	42.3

由表 2 可以看出, 经 PF 动态硫化后, 随着 PF 用量增加, 共混物的缺口冲击强度和拉伸强度提高。从表 2 还可以看到, 尽管 EPDM 用量相差 10 份, 然

而经动态硫化后冲击强度却基本保持相同。因此笔者认为, 动态硫化后, 达到同一增韧效果所需的 EPDM 量减少了, 这样共混材料的刚性就能获得更大的保证。这是因为不加交联剂时, PP 与 EPDM 只是简单的共混, 共混物中 EPDM 分散相粒径比较大; 随着交联剂用量的增加, EPDM 交联程度提高, 粒径细化, 共混物的冲击性能提高。由于烯烃聚合过程中带有少量双键, 因此有可能在橡塑界面就地形成少量的接枝嵌段共聚物作增容剂, 这有利于 EPDM 相粒径的细化和形态的稳定; 在 EPDM 交联的同时, PP 大分子也有可能发生一定程度的“扩链反应”, 所有这些过程的存在都很好地解释了共混物韧性增加而流动性下降的事实。

2.4 玻璃纤维对粉状 PP 的增强作用^[5]

在选择玻纤做增强材料时要注意玻纤的性能、单丝直径、单丝长度、纤维含量等方面的问题。一般来讲, 使用直径为 6 ~10 μm 的无碱玻纤增强 PP 的效果较好, 增强 PP 的拉伸强度等力学性能得到大幅度提高, 但当玻纤含量超过 25% 时, 增强 PP 的脆性很大。因此玻纤的含量控制在 5% ~25% 为宜。

2.5 增容剂的作用

根据以前研究, 笔者发现在 PP 中直接加入一定量的玻纤经挤出机挤出时, 由于玻纤与 PP 亲和性差, 致使共混物力学性能较差。用硅烷类偶联剂对玻璃纤维进行表面处理, 可以提高玻纤与树脂的粘合力, 但目前国产硅烷偶联剂与 PP 的反应活性不太高, 制得共混物的力学性能提高幅度不大。针对这种情况, 笔者在上述共混物体系中再引入 5% ~10% 自制的增容剂, 即 PP-g-MAA。表 3 是 PP-g-MAA 对 PP/EPDM/HDPE/玻纤复合体系力学性能的影响。

表 3 PP-g-MAA 对复合体系力学性能的影响		
项 目	未添加	添加后
拉伸强度/MPa	11	16.2
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	35	37.16

从表 3 可以看出, 添加 PP-g-MAA 后有明显效果, 复合体系的拉伸强度及缺口冲击强度都有提高, 说明用 MAA 与 PP 的接枝物来改善 PP/玻纤两相的界面结合力, 从而提高复合体系的力学性能是行之有效的办法。

2.6 改性粉状 PP 的 TGA 分析

为了考察改性粉状 PP 的热稳定性, 笔者测试了纯粉状 PP 和改性粉状 PP 的 TGA 谱图, 结果如图

4 所示。从图 4 可知,改性粉状 PP 比纯 PP 具有更

高的分解温度,即良好的热稳定性。

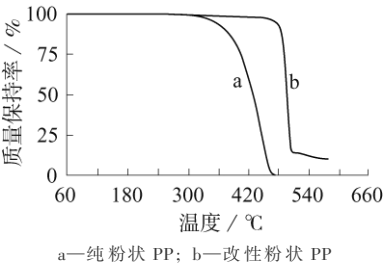


图 4 纯粉状 PP 和改性粉状 PP 的 TGA 图

2.7 改性粉状 PP 主要性能

改性粉状 PP 主要性能如表 4 所示。

表 4 改性粉状 PP 主要性能

项 目	指 标	结 果
拉伸强度 /MPa	≥ 14	18.2
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	7 ~12	33.6
硬度 (邵氏 D)	50 ~60	65
热变形温度 /℃	≥ 75	86
熔体流动速率 /g · (10 min) ⁻¹	3 ~6	4.3

3 结论

- (1) EPDM /HDPE 为复合增韧剂,具有协同作用,可显著提高 PP/EPDM/HDPE 共混物的冲击强度。
- (2) 用固相法制备的 PP-g-MAA 对 PP/玻纤复合体系有增容作用,改善了玻纤与粉状 PP 的粘合。
- (3) 玻纤可以提高 PP 的拉伸强度等性能,以弥补 PP/EPDM/HDPE 增韧体系的刚性损失。

参 考 文 献

1 白宗武,武德珍,金日光. PP/EPDM/HDPE 共混体系的流变性能 - 亚微形态 - 力学性能的研究. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(增刊):60

2 阮吉敏,潘泳康,陈其,等. GMA 固相接枝 PP 的研究. 高分子材料科学与工程, 1999(1):80

3 吴培熙,张留城. 聚合物共混改性. 北京:中国轻工业出版社, 1994.

4 肖汉文,黄世强,刘少波. EPDM/PP 热塑性弹性体的新进展. 特种橡胶, 1999(4):23

5 邱建东,贺信. 聚丙烯三元共混增韧改性技术研究. 化工时刊, 1999(1):25

STUDY ON THE TOUGHENING AND REINFORING OF POWDERED POLYPROPYLENE

Zheng Yuying, Wang Liang'en, Cai Weilong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

ABSTRACT The reinforcing and toughening of powdered PP was studied by mechanical blending method. The effect of type and content of different toughening agents' and reinforcing agent and patibilizer on the mechanical properties of PP blends has been discussed. The enhanced and toughened properties of PP were improved by adding EPDM, HDPE, GF, PP-g-MAA and mechanism of each of them was investigated. And the thermal properties of PP blends were determined. The experimental results have shown that EPDM/HDPE has obvious synergy as toughening agent and enhances the impact strength of the blends. PP-g-MAA is able to improve the binding force of PP/GF. The four components blends (PP/EPDM/HDPE/GF) displayed ideal toughening and reinforcing effect.

KEYWORDS polypropylene, toughening agent, reinforcing agent, blending, modification

北京普利宏斌化工材料有限责任公司

本公司为中科院化学所关系企业,技术力量雄厚;是美国大湖化学公司(世界上产量第一的溴系阻燃剂生产厂)在中国(港澳台地区除外)的经销商。在北京、上海、广州设有仓库,常年提供现货服务!

- 1. 阻燃剂:十溴联苯醚(DE - 83R)、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴苯酞、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS - 64HW)(适于尼龙,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC - 58、BC - 52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯系列阻燃剂、三氧化二锑(闪星牌)。
- 2. 抗氧化剂和光稳定剂: 1010、168、DLTP、UV531、UV944、UV770、UV328。
- 3. 弹性体及界面相容剂(进口): 乙丙胶、POE、SBS、EMA、EAA、ACR、聚酯弹性体 TPEE、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。
- 4. 其它各种工程塑料及化工材料。

地址:北京市海淀区上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 邮编:100085
电话:(010) 82895069 82895070 82895071 82895072 传真:(010) 82895068
<http://www.polyadd.com> E-mail: ustczh@sina.com sales@polyadd.com