

HDPE 增韧 PP-R(PP-B) /弹性体 /石墨复合材料的研究

叶昌明 叶水泉

(杭州华电华源环境工程有限公司, 杭州 310012)

摘要 采用高密度聚乙烯(HDPE)为增韧剂,(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)、(乙烯/辛烯)共聚物(POE)弹性体为增容剂,石墨为功能性助剂制备了以无规共聚聚丙烯(PP-R)或嵌段共聚聚丙烯(PP-B)为基体的 PP-R(PP-B)/HDPE/弹性体/石墨复合材料。研究了 HDPE 含量、弹性体种类及含量对 PP-R(PP-B) 复合材料力学性能的影响。结果表明,HDPE 含量在 20%、EPDM 含量为 5% 时,PP-R(PP-B) 复合材料的力学性能优异;POE 可以使 PP-R 复合材料的力学性能达到均衡。

关键词 高密度聚乙烯 无规共聚聚丙烯 嵌段共聚聚丙烯 弹性体 石墨 增韧

无规共聚聚丙烯(PP-R)和嵌段共聚聚丙烯(PP-B)也称三型 PP,因共聚单体在 PP 链中的无规和嵌段分布改变了 PP 的分子结构,从而使 PP-R 和 PP-B 管材以其耐热性能好、无毒、使用寿命长、耐腐蚀、易安装等优点脱颖而出,在上水管、淡水输送管、建筑采暖管、化学物质输送管、农林灌溉管等管材的发展中占有举足轻重的地位^[1]。然而,由于 PP-R 和 PP-B 是一种结晶性聚合物,易于在适当的温度下形成较大的球晶;有时为了增加管材的换热性,需要加入无机和有机填料,这是在特定环境下力学性能尤其是冲击性能变差的主要原因。因此,在 PP-R 和 PP-B 中添加少量的改性剂来改善其结晶性能及提高力学性能和导热性能,对于拓展 PP-R 和 PP-B 的应用领域就变得尤为重要。

常见的 PP 增韧改性剂有 PE 和各种弹性体^[2]。而对于 PP-R 和 PP-B 复合材料的增韧研究,迄今还很少有文献报道。因此,笔者采用高密度聚乙烯(HDPE)和两种弹性体对 PP-R(PP-B)/石墨复合材料进行增韧改性,获得了较理想的效果。并把改性材料用作大坝冷却水管专用料获得成功。

1 实验部分

1.1 原材料

HDPE: F600, 韩国油化学工业公司;

PP-R: B900F, 韩国油化学工业公司;

PP-B: 4240-B, 北京燕山石化公司;

(乙烯/辛烯)共聚物(POE): 8150, 美国 DOW 公司;

(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM): EP35, 日本 JSR 公司;

石墨: 16 μm , 河北联新碳化合物公司;

偶联剂: 钛酸酯, 南京曙光化工厂。

1.2 设备及仪器

双螺杆挤出机(带造粒机组): TE-30, 南京科亚公司;

高速混合机: DH-10DQ, 北京塑料机械厂;

双辊混炼仪: SK160B, 上海塑料机械厂;

注塑机: S2-160/80N, 宁波塑料机械厂;

万能材料试验机: CMT5104, 深圳新三思计量技术有限公司;

简支梁冲击试验机: XJ-300A, 吴忠材料试验机有限公司。

1.3 性能测试

缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲强度按 GB 9341-88 测试;

断裂伸长率按 GB/T 1040-1992 测试。

1.4 试样的制备

共混物粒料采用熔融共混工艺通过双螺杆挤出机进行加工而制得,加工温度自加料口到机头分别为 145、175、195、200、200、200 $^{\circ}\text{C}$, 螺杆转速为 250 r/min。粒料干燥后,在注塑机上制备各种力学性能测试试样。工艺流程见图 1。

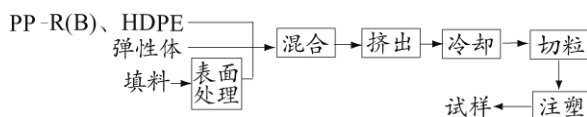


图 1 PP-R(PP-B)/HDPE/弹性体/石墨复合材料工艺流程图

2 结果与讨论

2.1 HDPE 含量对 PP-R(PP-B)/EPDM/石墨复合材料力学性能的影响

因 HDPE 的导热系数 $[0.40 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$ 比

PP-R 和 PP-B 的导热系数 $[0.17 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$ 高,且特别耐低温^[3],作为大坝换热管使用既要考虑它的导热性又要顾及它的耐低温性。因此,研究了不同 HDPE 含量对 PP-R(PP-B) /EPDM/石墨复合材料力学性能的影响。试验中复合材料配比范围为: PP-R (PP-B) /HDPE/EPDM/石墨 = 10 ~70/0 ~60/5/25。

(1) 冲击强度

HDPE 不同含量对 PP-R(PP-B) /EPDM/石墨复合材料冲击强度的影响见图 2。

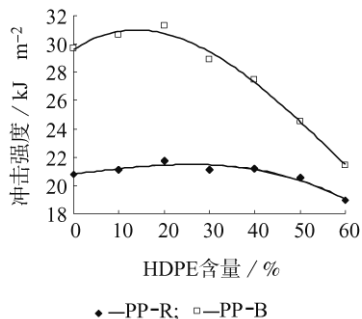


图2 HDPE 对 PP-R(PP-B) /EPDM/石墨复合材料冲击性能的影响

从图2看出,在 HDPE 含量小于 20% 时, PP-B 复合材料的冲击强度随着 HDPE 含量的增加而提高;当 HDPE 含量大于 20% 时,随着 HDPE 含量的增加, PP-B 复合材料的冲击强度开始快速下降。而 PP-R 复合材料的冲击强度随 HDPE 含量的增加变化不大,只是在 HDPE 含量大于 40% 时, PP-R 复合材料的冲击强度开始下降。

(2) 拉伸强度

HDPE 不同含量对 PP-R(PP-B) /EPDM/石墨复合材料拉伸强度的影响见图 3。

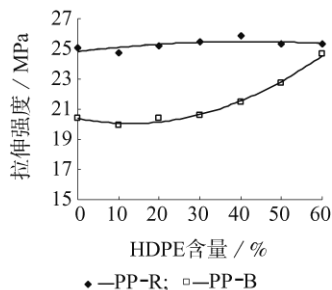


图3 HDPE 对 PP-R(PP-B) /EPDM/石墨复合材料拉伸强度的影响

从图3可知, PP-R 复合材料的拉伸强度随着 HDPE 含量的增加变化不大;而 PP-B 复合材料的拉伸强度则随着 HDPE 含量的增加而增大,但在 HDPE 含量小于 30% 时变化不大。

(3) 弯曲强度

HDPE 不同含量对 PP-R(PP-B) /EPDM/石墨复合材料弯曲强度的影响见图 4。

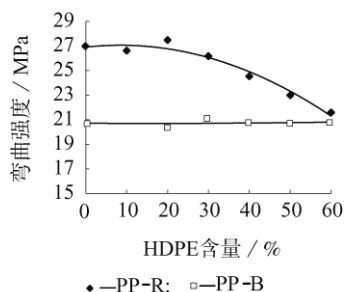


图4 HDPE 对 PP-R(PP-B) /EPDM/石墨复合材料弯曲强度的影响

由图4可知, PP-R 复合材料的弯曲强度随着 HDPE 含量的增加而下降,在 HDPE 含量小于 20% 时,材料的弯曲强度基本不变,当 HDPE 含量大于 20% 时,材料的弯曲强度开始加速下降。而 PP-B 复合材料的弯曲强度随着 HDPE 含量的增加基本不变。

从 PP-R(PP-B) /HDPE/EPDM/石墨复合材料的冲击强度、拉伸强度和弯曲强度的研究可知, HDPE 含量为 20% 时,复合材料的力学性能较均衡。主要是因为当 HDPE 含量较少时, HDPE 对 PP-R (PP-B) 球晶具有插入、分割、细化的作用,从而达到增韧、增强效果;当 HDPE 含量较高时, HDPE 和 PP-R(PP-B) 各自结晶,两者相容性较差,在宏观上表现为复合材料冲击强度的下降。这与 PP/HDPE 合金力学性能表现出来的结果相似^[2]。

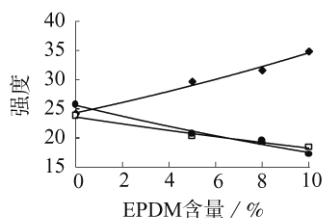
2.2 弹性体用量及其种类对 PP-R(PP-B) /HDPE/石墨复合材料力学性能的影响

为了改善材料的韧性,通常选择在 PP-R(PP-B) /HDPE/石墨复合材料中添加弹性体的方法,因弹性体对 PP-R(PP-B) /石墨复合材料增韧机理相同,因此在考察弹性体加入量因素中选择了 PP-B 作为基体材料,而在考察弹性体种类因素中选择了 PP-R 作为基体材料。

(1) 弹性体的加入量

EPDM 加入量对 PP-B/HDPE/石墨复合材料力学性能的影响见图 5。试验中复合材料配比范围为: PP-B/HDPE/EPDM/石墨 = 45 ~55/20/0 ~10/25。

由图5可知,当 EPDM 含量从 0 增加到 10% 时, PP-B/HDPE/石墨复合材料的冲击强度从 24.15 kJ/m² 增加到 34.82 kJ/m²,而拉伸强度和弯曲强度分别从 23.80 MPa、25.70 MPa 下降到 18.4 MPa、17.21 MPa。为了既要保证 PP-B/HDPE/石墨复合材料的韧性又要保持材料的强度, EPDM 加入量以 5% 较佳。



●—冲击强度, kJ/m^2 ; □—拉伸强度, MPa ; ●—弯曲强度, MPa

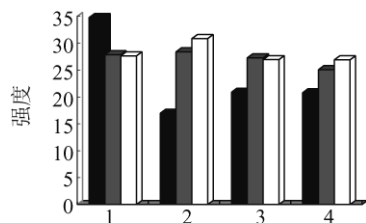
图 5 EPDM 含量对 PP-B/HDPE/石墨复合材料力学性能的影响

PP-B/HDPE/石墨复合材料冲击强度的提高,主要是因为 EPDM 使 PP-B 球晶细化,EPDM 在复合基体中的分散形态具有明显的界面过渡层,界面粘接性好,以及弹性体分散相粒径小所致。这使得 PP-B/HDPE/EPDM/石墨复合体系不仅具有优良的常温、低温冲击强度,而且其它力学性能也较均衡。

(2) 弹性体的种类

弹性体的种类不同对 PP-R/HDPE/石墨复合材料力学性能的影响不同,弹性体种类对复合材料力学性能的影响如图 6 所示。试验中复合材料配比为:PP-R/HDPE/弹性体/石墨 = 50/20/5/25。

由图 6 可知,石墨的加入对 PP-R 复合材料冲击强度影响很大,使之从 $34.75 \text{ kJ}/\text{m}^2$ 下降为 $16.97 \text{ kJ}/\text{m}^2$,下降了 1/2;石墨使 PP-R 复合材料拉伸强度和弯曲强度有所提高;由复合材料的冲击强度变化可知,POE 和 EPDM 两者的作用差不多。但是加入 EPDM 弹性体,材料的拉伸强度为 25.07 MPa ,而加入 POE 弹性体,材料的拉伸强度为 27.27 MPa 。要保证 PP-R 复合材料的韧性又要保持其强度,POE



■—冲击强度, kJ/m^2 ; ■—拉伸强度, MPa ; □—弯曲强度, MPa

1—纯 PP-R; 2—PP-R/HDPE/石墨; 3—PP-R/HDPE/POE/石墨;

4—PP-R/HDPE/EPDM/石墨

图 6 弹性体种类对 PP-R/HDPE/石墨复合材料力学性能的影响
作为弹性体较为理想。

3 结论

(1) 所研制的复合材料作为换热水管专用料,HDPE 的加入量为 20% 较佳,这样既保证了复合材料的韧性又保持了材料的强度,同时较适合低温使用并具有良好的导热性能。

(2) EPDM 加入量为 5% 较合适,这样能够实现 PP-B 复合材料力学性能的平衡。

(3) 石墨的加入使 PP-R/HDPE 复合材料冲击强度下降了 1/2;弹性体 POE 与 EPDM 相比,POE 可以更好地实现复合材料力学性能的均衡。

参考文献

- 1 Wiley J, Sons. Structure and properties of nucleated block copolymer of propylene. Advances in Polymer Technology, 1994, 18 (1): 25
- 2 吴培熙,张留成. 聚合物共混改性. 北京:中国轻工业出版社, 1996. 200
- 3 洪定一. 塑料工业手册. 北京:化学工业出版社,1999. 526

STUDY ON THE MECHANICAL PROPERTY OF PP-R(PP-B)/ELESTOMER/GRAPHITE COMPOSITE TOUGHENED BY HDPE

Ye Changming, Ye Shuiquan

(Hangzhou Huadian Huayuan Environment Engineering Co. Ltd., Hangzhou 310012, China)

ABSTRACT PP-R(PP-B)/graphite composite toughened by HDPE was prepared with EPDM and POE as compatibilizer and graphite as functional aid. The influences of content of HDPE, content and kind of elastomer on the mechanical property of PP-R(PP-B) composite were studied. The results indicated that 20% HDPE and 5% EPDM could make PP-R(PP-B)/graphite composite have excellent mechanical property. In addition, it was found that POE is better than EPDM to be used to improve the mechanical property of PP-R or PP-B composite.

KEYWORDS high density polyethylene, random co-polypropylene, block co-polypropylene, elastomer, graphite, toughening

上海华谊本体法 ABS 试产成功

上海华谊本体聚合技术开发公司经过近两年的项目建设、联动试车于近日试生产成功本体法 ABS 产品,填补了国内空白,形成了自主知识产权的工业生产技术。

由于本体法 ABS 产品采用连续本体聚合工艺,具有投资省、生产效率高、“三废”排放少、生产成本低等优势。其产品性能优于通用 ABS 树脂。本体法还可生产高耐热、不

同光泽度的 ABS 产品和塑料合金用的改性 ABS,与乳液接枝掺混可制造加工性和抗冲击性更好、成本更低的产品,以及乳液法难以生产的超高抗冲 ABS。

目前世界上能以本体聚合工艺生产 ABS 树脂的仅有陶氏化学、GE 塑料等少数跨国公司。上海华谊本体聚合技术开发公司是由上海焦化公司与上海华谊(集团)公司、上海塑料公司等联合投资建立的。

(周塑)