

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.10.023

高纯聚丙烯相容剂应用于玻璃纤维增强聚丙烯的研究*

陈波,赵平,程斌君,张发饶
(宁波能之光新材料科技有限公司,浙江宁波 315830)

摘要:将自制高纯聚丙烯(PP)相容剂 FH118 和 FH56 应用于玻璃纤维(GF)增强 PP,并与国外品牌相容剂进行了对比。结果表明, FH118 和 FH56 的挥发性有机物含量分别仅为 0.19% 和 0.21%;使用 FH118 和 FH56 作为相容剂时, PP/GF 复合材料的拉伸强度、弯曲强度均有大幅度提高,并能够保持复合材料原有的弯曲弹性模量和缺口冲击强度不下降。在低相容剂添加量条件下(1%), FH118 和 FH56 能够表现出优异的效果。FH118 和 FH56 能够替代国外高端相容剂产品。

关键词:高纯聚丙烯相容剂;低挥发性有机物;力学性能

中图分类号:TQ31 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)10-0098-04

Study on High Purified PP Compatilizers Used in Glass Fiber Reinforced PP

Chen Bo, Zhao Ping, Cheng Binjun, Zhang Farao
(Ningbo Materchem New Materials Technology Co., Ltd., Ningbo 315830, China)

Abstract : Self-made high-purity PP compatilizers FH118 and FH56 were added into glass fiber reinforced PP, and the effects were compared with those of foreign compatilizers. The results show that the volatile organic compounds contents in FH118 and FH56 are 0.19% and 0.21%, respectively. By using FH118 and FH56, the tensile strength, elongation at break and flexural strength of PP reinforced by glass fiber are increased significantly, while the original flexural modulus and notched impact strength are not influenced distinctly. Especially, at the condition of low compatilizer additive amount(1%), FH118 and FH56 show excellent effects.

Keywords : high-purity PP compatilizers ; low VOC ; mechanical property

聚丙烯(PP)为常用的通用塑料,具有化学稳定性好、成型加工容易、价格低廉等突出的优点。但 PP 存在着力学强度低等不足,这极大地限制了其在工程材料领域的应用。通过在 PP 中加入玻璃纤维(GF)共混,可以有效地提高其力学性能,满足对材料有着高性能要求的工业领域^[1-3]。由于 GF 和 PP 分子结构的极性相差很大,因此在共混过程中必须加入相容剂。马来酸酐(MAH)接枝改性 PP(PP-g-MAH)^[4-6]通过非极性的 PP 分子中引入了强极性基团,因此能够很好地改善 GF 在 PP 中的分散性。

通过引入 MAH 接枝改性 PP 的技术已经十分成熟^[7-9],但是目前国内的 PP 相容剂市场,尤其是高端领域依然以国外产品为主导。国内高端市场常用的 PP-g-MAH 相容剂品牌如表 1 所示。这主要是因为国内厂家多数无法很好地解决 MAH 接枝后的单体残留问题,挥发性有机物(VOC)含量高,导致最终的 PP 相容剂产品颜色发黄、残留刺激性味道大,无法满足高端市场的要求,只能应用在低端市场。

表 1 国内高端市场常用国外牌号相容剂

生产厂家	牌号	价格/(元·kg ⁻¹)
美国 D 公司	D35, M61	50
法国 A 公司	A100	40
以色列 P 公司	P10, P11, P101, P100	40
美国 C 公司	C32, C30, C300, C31	40
美国 E 公司	E101, E102	42

随着近年来国家出台相应的法律法规,行业环保意识不断增强,开发低 VOC 残留、无味的高纯 PP 相容剂成为大势所趋。宁波能之光新材料科技有限公司通过设备和工艺的创新,研发新的提纯技术,开发了一系列无味高纯 PP 相容剂。笔者将能之光公司的牌号为 FH56 和 FH118 的两种高纯 PP 相容剂应用于 PP/GF 复合材料,并和国外品牌相容剂进行了全面比较。

*宁波市工业重大(重点)择优委托科技攻关项目(2012B10030),
赣鄱英才 555 工程高端人才柔性特聘计划项目

联系人:张发饶,教授级高工,国家“千人计划”专家,江西理工大学“高端人才柔性特聘计划”专家,主要从事相容剂研究

收稿日期:2014-07-28

1 实验部分

1.1 主要原料

PP : T30S, 中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司;

GF : T490A, 泰山玻璃纤维有限公司;

FH56, FH118 : MAH 接枝率分别为 2.01%, 2.49%, 自制;

国外相容剂品牌: 美国 D 公司 D35、法国 A 公司 A100、以色列 P 公司 P10、美国 C 公司 C32。

1.2 设备仪器

双螺杆挤出机: 65 型, 南京杰亚挤出装备有限公司;

电子万能试验机: SANS-CMT6104 型, MTS 工业系统(中国)有限公司;

冲击试验机: ZBC1400-2 型, MTS 工业系统(中国)有限公司。

1.3 试样制备

(1) 高纯 PP 相容剂制备。

以双螺杆挤出机为反应设备, 在电脑自动失重计量秤、液体微注入系统的精确计量下, 按配方将 PP 固体原料和含有接枝单体 MAH 的助剂原料先后加入特殊设计的双螺杆加工系统中, 经过熔融、混合、反应、杂质脱除、残留单体萃取脱除、溶剂回收等工序, 最终制备出高纯 PP 相容剂。具体工艺路线如图 1 所示。通过控制 PP 原料和助剂原料的加入比例, 制备得到接枝率不同的 FH56 和 FH118 两个牌号的产品。

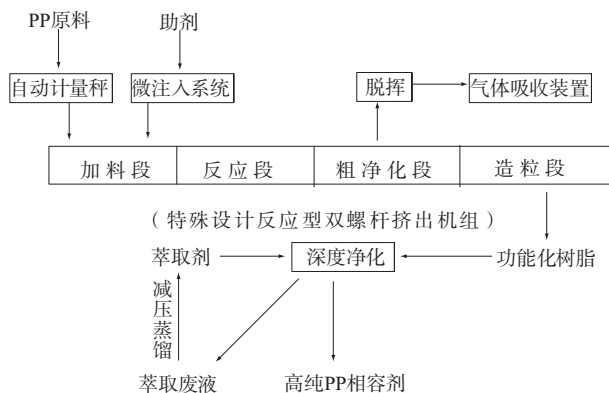


图 1 高纯接枝 PP 相容剂制备工艺路线图

(2) 复合材料制备。

将 PP 原料和一定质量的 GF(30%) 以及不同比例的各牌号相容剂 (0%, 1%, 3%), 加入双螺杆挤出机中进行重新熔融混合造粒制得复合材料粒子。再

将重新得到的复合材料粒子经注塑机注塑制成力学性能测试样条。

1.4 性能测试

(1) 相容剂 VOC 含量测试。

称取 10.0 g 未经处理的相容剂, 以化学滴定法测定其 MAH 基团含量 f_1 。另称取 10.0 g 未经处理的相容剂在沸腾丙酮中索氏抽提 48 h, 除去其中游离的 MAH 小分子, 经抽提后将试样置于 50℃ 真空烘箱中烘至恒重, 得到纯化的 PP 相容剂, 以化学滴定方法测定其中 MAH 基团含量 f_2 。游离 MAH 含量 (Δf) 按式 (1) 计算。

$$\Delta f = f_1 - f_2 \quad (1)$$

(2) 复合材料力学性能测试。

按 GB/T 2918-1998 要求调节测试环境, 拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试; 弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试; 悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 PP 相容剂 VOC 含量比较

表 2 示出不同牌号 PP 相容剂的 VOC 含量测试结果。

产品牌号	提纯前 f_1	提纯后 f_2	VOC 含量 Δf
FH56	2.01	1.80	0.21
FH118	2.49	2.30	0.19
D35	3.14	2.41	0.73
A100	1.92	1.74	0.18
P10	2.36	2.10	0.26
C32	2.70	2.28	0.42

由表 2 可看出, 在参与比较的四种国外相容剂中, VOC 值最高的为 D35 相容剂, VOC 值达到了 0.73%; 最低的为 A100 相容剂, VOC 值仅为 0.18%。FH56 和 FH118 的 VOC 含量分别只有 0.21% 和 0.19%, 低于 D35, C32 和 P10 的 VOC 值, 仅略高于 A100。但是 FH56 和 FH118 和 A100 相比, 它们的接枝率更高。上述研究表明, 在 VOC 含量指标上, FH56 和 FH118 这两种 PP 相容剂完全达到了国外成熟品牌相容剂的标准, 并处于前列水平。

2.2 复合材料力学性能比较

不同牌号相容剂对 PP/GF 复合材料拉伸强度的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出, 增大相容剂的用量, 可以明显提升 PP/GF 复合材料的拉伸强度。这是因为随着相容剂含量的增加, 促进了 GF 在 PP 树脂中更加良好地分散, 提高 GF 与 PP 的界

面结合强度,从而提高了拉伸性能。FH118 和 FH56 在添加量为 1% 条件下性能远优于四个国外牌号,使 PP/GF 复合材料的拉伸强度达到了 65 MPa,这表明少量的 FH118 和 FH56 即能很好地改善 GF 与 PP 的相容性。当添加 3% 的相容剂时, A100 相容剂的效果最优, FH118 和 FH56 的效果与其非常接近。上述结果表明,对于 PP/GF 复合材料的拉伸强度,在相容剂添加量较小的条件下 (1%), FH118 和 FH56 的效果要优于其它四种国外品牌相容剂;而在相容剂添加量较大的条件下 (3%), FH118 和 FH56 亦能够达到国外成熟品牌相容剂的效果水平。

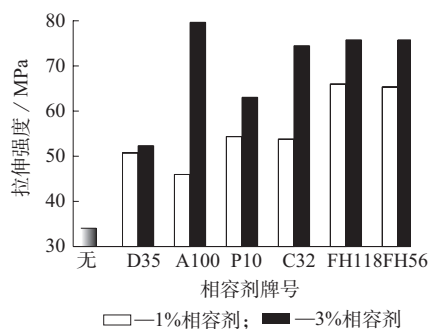


图2 不同牌号相容剂对复合材料拉伸强度的影响

不同牌号相容剂对 PP/GF 复合材料弯曲强度的影响如图 3 所示。

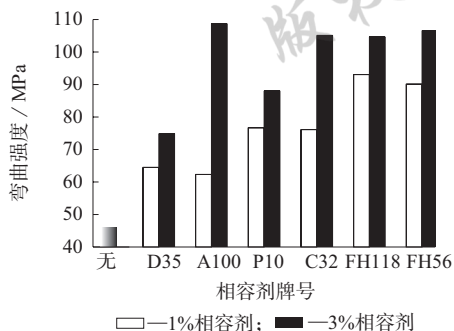


图3 不同牌号相容剂对复合材料弯曲强度的影响

由图 3 可看出,在较高的相容剂添加量 (3%) 条件下, FH118, FH56, C32, A100 这四种相容剂产品的效果基本持平,使 PP/GF 复合材料的弯曲强度大幅提高至 100 MPa 以上,表明在 3% 添加量条件下,很好地促进了 GF 在 PP 中的均匀分散,提高了 GF 和 PP 的结合强度。而在较低的相容剂添加量 (1%) 条件下, FH118 和 FH56 依然表现出了优异的性能,其效果比其余品牌在相同添加量下要高出许多,甚至与添加 3% P10 相容剂的效果持平。这表明,在较高相容剂用量下, FH118 和 FH56 能够达到

国外相容剂品牌的使用效果;而在较低相容剂添加量下, FH118 和 FH56 能够更突出地发挥自身优势,其效果优于国外品牌相容剂。

不同牌号相容剂对 PP/GF 复合材料弯曲弹性模量的影响如图 4 所示。从图 4 可看出,在加入相容剂以后, PP/GF 复合材料的弯曲弹性模量都出现了一定程度的下降。但是添加了 1% FH118 和 3% FH56 的 PP/GF 复合材料,其弯曲弹性模量和未用相容剂的复合材料基本持平,其达到了添加 3% P10 或 C32 的效果。这表明,使用 FH118 和 FH56 后, PP/GF 复合材料的弯曲弹性模量不会出现明显的下降。

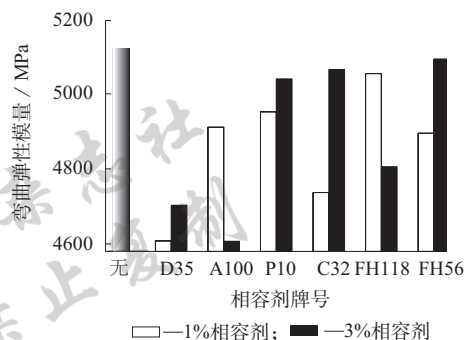


图4 不同牌号相容剂对复合材料弯曲弹性模量的影响

不同牌号相容剂对 PP/GF 复合材料缺口冲击强度的影响如图 5 所示。

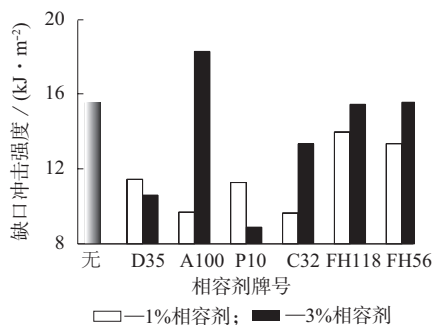


图5 不同牌号相容剂对复合材料缺口冲击强度的影响

由图 5 可看出,在添加相容剂以后, PP/GF 复合材料的缺口冲击强度会出现下降。添加 1% FH118 和 FH56 相容剂后,虽然缺口冲击强度也较之前有所下降,但是其下降幅度比使用另外四个牌号小得多。当相容剂的添加量增大到 3% 后,使用 FH118 和 FH56 作为相容剂的试样,其缺口冲击强度和未添加相容剂试样的缺口冲击强度处于同一水平,在数值上还有略微上升,其效果优于 D35, P10 和 C32。上述研究表明,在相容剂添加量较大

条件下, FH118 和 FH56 能够达到国外品牌相容剂的效果水平;而在相容剂添加量较少的条件下, FH118 和 FH56 的效果要优于国外品牌相容剂。

2.3 第三方公司实际使用评价

山东某公司将 FH118 相容剂用于 GF 增强 PP,测定了一系列复合材料的力学性能数据。并用 A100 相容剂做了对比实验,结果如表 3 所示(相容剂添加量 5%, GF 添加量 28%)。由表 3 可看出,以 FH118 作为相容剂,PP/GF 复合材料的力学性能数据全面优于以 A100 为相容剂的对比参照结果。这表明, FH118 比 A100 具有更加显著地改善 GF 与 PP 相容性、增加 GF 与 PP 界面作用力的能力。此外,上海某公司、加拿大某公司等均已经使用 FH118 或 FH56 替代了昂贵的国外品牌相容剂。FH 系列高纯 PP 相容剂已经通过了市场的检验,受到了广泛好评。

表 3 FH118 与 A100 用于 PP/GF 的力学性能 MPa

相容剂	拉伸强度	拉伸弹性模量	弯曲强度	弯曲弹性模量
FH118	90.7	7270	131.5	5280
A100	88.5	7136	125.1	5114

3 结论

高纯 PP 相容剂 FH118 和 FH56 具有较低的 VOC 值,其 VOC 值达到国外成熟品牌产品前列水平。使用 FH118 和 FH56 作为相容剂后, PP/GF 复合材料的拉伸强度、弯曲强度均大幅度上升,并且在此基础上,能够保持原有的弯曲弹性模量和缺口冲击强度不下降。在较低的相容剂添加量条件下, FH118 和 FH56 能够发挥比参与对比的四种国外品牌相容剂更加优异的效果;在较高的相容剂添加量条件下, FH118 和 FH56 也能够达到国外品牌的效果。研究结果表明,高纯 PP 相容剂 FH118 和 FH56 能够替代国外高端相容剂产品,并在限制相容剂使用量的产品中具有更加广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 郭兵兵,周春华,陈杰,等.玻纤增强聚丙烯管材缠绕成型温度工艺参数研究[J].工程塑料应用,2013,41(10):56-59.
- Guo Binbin, Zhou Chunhua, Chen Jie, et al. Study on temperature parameters of filament winding of glass fiber reinforced polypropylene pipes[J]. Engineering Plastics Application, 2013,

41(10):56-59.

- [2] Gennaro R, Montagna F, Maffezzoli A, et al. On-line consolidation of commingled polypropylene / glass roving during filament winding[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2011, 24(6):789-804.
- [3] 张宁,李忠恒,陶宇,等.长玻纤增强聚丙烯复合材料的研究[J].塑料工业,2006,34(12):29-32.
- Zhang Ning, Li Zhongheng, Tao Yu, et al. Study on PP composite reinforced by long glass fibre[J]. China Plastics Industry, 2006, 34(12):29-32.
- [4] 朱连超,唐功本,石强,等.稀土化合物参与的聚丙烯反应挤出接枝马来酸酐[J].高等学校化学学报,2006,27(5):970-974.
- Zhu Lianchao, Tang Gongben, Shi Qiang, et al. Rare earth compounds assisted melt grafting on maleic anhydride onto isotactic polypropylene by reactive extrusion[J]. Chem J Chinese Universities, 2006, 27(5):970-974.
- [5] Guldogan Y, Egri S, Rzaev Z M O, et al. Comparison of maleic anhydride grafting onto powder and granular polypropylene in the melt by reactive extrusion[J]. J Appl Polym Sci, 2004, 92(6):3 675-3 684.
- [6] Machado A V, Covas J A, Duin M. A study of grafting reactions during processing of polyolefins[J]. Advances in Polymer Technology, 2004, 23(3):196-210.
- [7] 刁雪峰,贾润礼,柳学义.聚丙烯接枝改性及其接枝物的应用[J].塑料工业,2007,35(s1):133-136.
- Diao Xuefeng, Jia Runli, Liu Xueyi. Grafting modification on PP and Application of graft PP[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(s1):133-136.
- [8] 娄金分,罗筑,夏忠林,等.反应挤出制备聚丙烯接枝马来酸酐的研究进展[J].塑料工业,2013,41(9):12-15.
- Lou Jinfen, Luo Zhu, Xia Zhonglin, et al. The research progress on preparation of maleic anhydride grafted polypropylene by reactive extrusion[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(9):12-15.
- [9] 陈晓丽,段良福,刘文鹏,等.聚丙烯接枝马来酸酐的研究[J].塑料助剂,2006(1):18-22.
- Chen Xiaoli, Duan Liangfu, Liu Wenpeng, et al. Study on the grafting of PP with maleic anhydride by reactive extrusion[J]. Plastics Additives, 2006(1):18-22.

武汉乙烯产出高密度聚乙烯膜料新品

日前,武汉乙烯成功生产出合格的 J47-15 膜料新产品,各项性能指标优良。该产品是 J44-20 膜料的升级牌号,是

高密度聚乙烯家族的第五个改进产品,较 J44-20 膜料硬度更好、刚性更佳,拉伸强度高,可用于购物袋、垃圾袋等制作。(中化报)