

塑料工程化研究进展

吴春芝

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 介绍塑料工程化研究的新进展及塑料工程化改性的理论和方法, 详细探讨纤维增强、化学接枝、共混、添加成核剂、无机纳米颗粒填充等塑料工程化改性方法的意义和效果, 展示了塑料工程化改性的丰硕研究成果及其广阔的应用前景, 从而为工业界的应用提供了多元化的选择。

关键词 塑料 改性 工程化 进展

随着科技和国民经济的发展, 塑料的应用领域越来越广、用量越来越大, 如电子、电工、机械、车辆、船舶、化工、农业、军工等领域, 塑料用作功能材料和结构材料的范围也越来越广。因而, 塑料的工程化研究成为重要的研究领域, 受到科技界和工业界的高度重视。塑料工程化改性的研究成果极大地扩大了塑料的应用领域, 提高了塑料制品的性价比, 推动了通用塑料工程化、工程塑料通用化的进展, 促进了塑料工业的发展。

1 塑料工程化改性的目的和意义

以塑代钢, 有利于降低制品的密度, 提高材料的比强度和比模量, 充分发挥塑料材料易成型、耐生物侵蚀、耐化学腐蚀的优点, 如塑料制品的耐酸、碱、盐的化学腐蚀性普遍优于金属制品。

以塑代木, 是一个发展趋势, 有利于环保和节省自然资源。例如, 过去枪托都是由木材制成的, 1 m³ 木材选不出几个枪托, 浪费木材较多; 而用塑料制成的枪托成型方便、合格率高、手感好, 冬天没有冻手的感觉, 易于保养。目前的门、窗材料也由过去的木材、铝合金向塑料过渡, 充分展示了塑料制品的魅力。

通用塑料以其价格便宜、成型方便等特点, 得到了广泛应用。但其结构强度、冲击韧性、耐低温性、耐老化性能难以满足工程化应用的需要。依据不同用途, 针对需求改性的项目, 分别采取不同方法对通用塑料进行改性, 可以提高其结构强度、冲击韧性, 改善制品的耐高低温性, 增强耐环境老化性能, 进一步扩大应用领域。

工程塑料以其强度高、耐环境性能好、耐热性优异等优点, 受到工业界的青睐。但它的价格较高, 使其应用受到一定限制; 而且有的工程塑料成型加工性不好, 如聚苯硫醚、聚醚酮、聚四氟乙烯、聚醚醚酮等, 在很大程度上限制了其应用; 有的工程塑料性脆, 如聚甲醛, 虽然它的耐热性很好, 且具有自润滑性, 但其韧性较差, 需要对其进行增韧改性, 才能满足实际应用要求。因此, 对不同工程塑料, 根据使用要求, 采取不同方法对其进行相应改性就成为当今工程塑料应用研究的非常活跃的领域。许多专家从事了这方面的专门研究, 结果不但改善了其性能, 而且改进了成型工艺性和降低了制品的成本, 有力地拓宽了工程塑料的应用领域。

2 塑料工程化改性的方法

2.1 纤维增强

用纤维对塑料进行增强改性已获得工业化大规模应用。对热塑性塑料, 通常采用共挤出工艺将纤维添加到塑料中。所用纤维大多为玻纤, 国内目前主要采用连续玻纤与塑料通过双螺杆挤出工艺进行增强改性。根据不同塑料, 用不同偶联剂对玻纤进行界面偶联处理, 以提高玻纤与塑料的界面粘接力, 从而收到更好的增强效果。在这类改性中, 玻纤的质量含量一般为 30% ~ 50%, 能够大幅度提高塑料的综合性能。以尼龙 610 为例, 用 40% (质量比) 的玻纤对其进行改性, 其性能变化见表 1。

表 1 尼龙 610 改性前后的性能

玻纤含量 / %	弯曲强度 / MPa	拉伸强度 / MPa	冲击强度 / kJ · m ⁻²	热变形温度 / °C
0	60	50	90 ~ 100	55
40	200	140	19	220

玻纤对聚丙烯 (PP) 有成核作用, 这是由于玻纤表面的 PP 分子链受到热应力作用取向及玻纤给 PP 提供的成核表面, 两者均使 PP 的结晶成核能垒降低, PP 首先在玻纤表面成核结晶生长, 而远离玻纤的基体由于能垒较高尚未成核; 随着温度的降低, 玻纤表面晶体继续生长, 而远离玻纤的基体在达到一定温度后开始成核结晶生长。华东理工大学崔新宇等^[1]对玻纤增强 PP 结晶行为的研究说明了这一点。因此, 由于玻纤增强 PP 复合体系的结晶过程变得复杂, 在界面处可能会有异常晶体形式——界面横晶出现, 横晶的出现改变了复合体系的界面结构, 对界面的应力传递及破坏行为产生很大影响^[2]。

总之, 用纤维对塑料改性是一种有效手段, 对其作用机理研究尚有待深入。

2.2 化学接枝

聚乙烯 (PE) 和 PP 类聚烯烃是用途很广的通用塑料, 具有产量大、价格低、牌号多、耐化学药品性好及成型方便等优点, 在高分子材料中占有非常重要的位置。但这类聚烯烃具有非极性结晶型线型结构, 其表面活性低, 因此, 难以进行表

面印刷、涂装和粘接,也难以和极性类高聚物相容。此外,PE、PP的熔点较低、热变形温度低、抗蠕变性差、尺寸稳定性差等缺陷限制了它们作为工程结构材料应用。为此,人们对PE、PP的改性进行了大量的研究,通过接枝、共混、复合等手段,提高此类材料的性能。其中通过接枝反应向高分子链上引进极性基团,来改善聚烯烃的粘接性及与其它材料的相容性,成为目前聚烯烃改性研究的重要方向之一^[3]。

我所采用熔融接枝法,在双螺杆挤出机上进行PE反应挤出接枝,该法具有无需溶剂、可连续作业、工艺简便、无污染等优点,产品可用作铝塑复合的热熔胶、尼龙的增韧剂、塑料的增容剂和改性剂等。表2列出低密度聚乙烯(LDPE)接枝前后的性能数据。

表2 LDPE 接枝前后的性能

项目	接枝前	接枝后
拉伸强度/MPa	17	18.3
维卡软化点/℃	110	122
熔体流动速率/ $\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$	7	3
断裂伸长率/%	>400	>450
铝塑T剥离强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	<1.0	>7.0

由表2可见,LDPE经反应接枝后,熔体流动速率下降,拉伸强度、维卡软化点、断裂伸长率有一定提高,铝塑T剥离强度提高很大,这说明该接枝物是一类很好的铝塑管、铝塑板复合用热熔胶粘剂。

由此可见,通过化学接枝向高分子链引进新基团,可以赋予原有高分子材料新性能,有的还可以实现高分子的功能化,增强与其它材料的相容性,有利于实现多种材料的复合。

2.3 共混

共混是一种物理改性方法,它根据性能设计的要求,向塑料中加入一种或几种与之相容的组分,通过共混得到所需性能的材料,达到对原有材料改性的目的。

近来,以PE、PP为基体,加入部分通用工程塑料,如聚碳酸酯(PC)、聚酰胺(PA)来提高PE、PP的耐热性和力学性能,实现聚烯烃塑料高性能化的研究受到人们的重视,已有不少有价值的研究成果^[4]。

聚氯乙烯(PVC)是一种性能优良的通用塑料,世界PVC产量仅次于PE而居第二位^[5]。目前在PVC市场中,用于硬质制品生产的树脂消耗量已超过60%,并且正在开发高强、高韧的新品种。硬质PVC目前面临的主要技术难点是耐冲击性差、耐热变形性及热稳定性低,且加工流动性不好,需要对其进行增韧改性,其方法有化学改性和物理改性两种^[6]。

化学改性主要是通过接枝或共聚以改变PVC的分子结构,在PVC分子中引入柔性链段,从而达到有效增韧的目的。但是,由于技术或经济的原因,目前对PVC增韧最有实际意义的方法是物理共混法。丙烯酸酯类抗冲改性剂(ACR)是一类以低交联度的丙烯酸酯类橡胶为核,聚甲基丙烯酸酯为壳的双壳或多层“核-壳”结构聚合物^[7],由于它含有丙烯酸酯橡胶成分,且壳层为聚甲基丙烯酸酯类,所以ACR与PVC有很好的相容性,不仅可使PVC在室温和

低温下具有较高的冲击性能,而且其“核-壳”结构有优良的光稳定性和耐热性、高的冲击强度、较宽的加工温度范围,且热膨胀性低、耐候性好,并兼有较好的加工性。图1为苑会林等^[8]研究的PVC冲击强度与ACR含量的关系曲线。

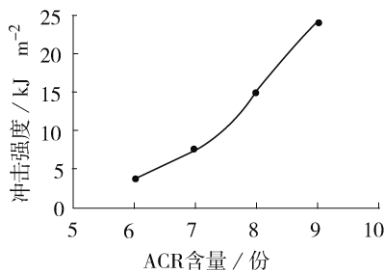


图1 PVC冲击强度与ACR含量的关系曲线

超高分子量PE(UHMWPE)具有优异的耐冲击、耐磨、自润滑和耐低温性能,但分散和混合性不好,给加工成型带来极大困难。孙国恩等^[9]用马来酸酐接枝高密度聚乙烯(HDPE-g-MAH)作为界面增容剂并通过差示扫描量热仪、扫描电镜等手段,对PA6/UHMWPE共混物的反应增容作用、力学性能及结晶行为进行研究。结果表明,在PA6/UHMWPE共混物中,由于两相互不相容,随着UHMWPE含量增加,共混物的拉伸强度、拉伸弹性模量及弯曲强度皆明显下降,而加入HDPE-g-MAH后,在共混过程中生成的PA6-HDPE-g-MAH接枝共聚物对两相界面有增容作用,并且随着HDPE-g-MAH用量增加,共混物的拉伸强度、弯曲强度也随之提高。

利用4.0代聚酰胺胺(PAMAM)树形分子末端的大量活性氨基与PA11和PA6之间的物理和化学作用,对PA11/PA6共混物进行改性,以期降低PA11单独使用时较高的价格和达到获得一种全新材料的目的。吴彤等^[10]的研究结果表明,含有大量活性氨基的树形分子与PA11和PA6均有不同程度的作用,首先PA末端的羧基与树形分子末端的氨基反应形成酰胺键,进而其链上原有的酰胺键可与新形成的酰胺键发生强氢键作用,达到两相增容而起到增韧增强作用。与PA11/PA6直接共混相比,添加0.25%树形分子所得共混物的拉伸强度、断裂伸长率有明显提高,缺口冲击强度略有增加。

PA6是一种应用广泛的工程塑料,具有较突出的冲击韧性,PA6和间规聚苯乙烯(sPS)共混有望克服PA6吸湿性大和尺寸稳定性差的缺点。黎华明等^[11]研究了磺化间规聚苯乙烯磺酸盐(SsPS-Zn)的增容作用及sPS/PA6/SsPS-Zn三组分塑料合金的力学、热学性能和微观形态结构。结果表明,SsPS-Zn的加入明显地改善了sPS/PA6二组分合金的力学性能。扫描电镜结果表明,SsPS-Zn在合金中起到了降低微相尺寸和加强相间界面粘接的作用,可显著提高sPS和PA6两组分间的相容性。

由上可见,不同聚合物间的共混是以相互间相容或与另一种组分共相容为基础的,可以有效改善材料的性能,达到工程化改性的目的。

2.4 添加成核剂

成核剂对 PP 的结晶行为有显著影响,许多物质都可作为 PP 的成核剂。当然不同成核剂有不同的成核效果。通过添加成核剂,促进 PP 结晶加快、晶核结构微细化和性能提高,这是近期发展起来的使 PP 高性能化、高透明化的简单且有效的方法。从机理上看,成核剂通过改变 PP 结晶形态来影响其物理力学性能,因此加入成核剂的 PP 具有较高的拉伸强度、模量、热变形温度、硬度和透明度。

山东飞达化工科技有限公司与北京清华工业开发研究院共同研究开发的 PP 成核剂加入 PP 中,能显著提高制品的透明性、表面光泽度、热变形温度,并缩短了成型周期。

徐涛等^[12]采用苯甲酸钠配制成核剂,并对加入这种成核剂(加入量为 0.1%~2.0%)的 PP 进行了缺口冲击试验,发现其冲击强度在成核剂加入量为 0.4% 时出现极大值,通过测定其结晶度和球晶尺寸的变化发现,当有效成核剂加入量小于 0.4% 时,随加入量增大,球晶尺寸呈下降趋势,结晶度呈上升趋势;当有效成核剂加入量大于 0.4% 时,随加入量增大,球晶尺寸的下降趋势变小且逐渐趋于稳定,而结晶度仍呈上升趋势。另一方面,通过断面观察和分析发现,其断面形态特征参量——扩展区的断面分形维数随成核剂加入量的变化,与结晶形态和冲击强度的变化相对应,即在成核剂加入量为 0.4% 时出现极大值。分析表明,通过加入有效成核剂与 PP 共混,其结晶形态的变化与其冲击强度的变化相对应,并且这种对应关系通过断面特征形态尺寸变化反映出来。

2.5 无机纳米颗粒填充

有机-无机纳米复合材料是指无机填料以纳米尺寸分散在有机基体中形成的复合材料。其分散相至少在一维方向上小于 100 nm。由于分散相的纳米尺寸效应、表面界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,导致此类新材料在力学、光学、磁学、电子、催化等方面具有特殊的性能和功能,展现出广阔的应用前景。

聚合物基纳米复合材料主要包括两类:聚合物/无机纳米粒子复合材料和聚合物/层状无机纳米复合材料^[13,14]。第一类材料表现出优异特性,如聚烯烃/无机纳米粒子复合材料具有特殊性能。但由于纳米粒子具有极高的表面能,在基体中很容易团聚,且其价格一般较高,使应用受到了限制。因而,解决纳米粒子在聚合物基体中的分散问题,已成为当今的研究热点和亟待解决的课题。

插层复合是制备聚合物/层状无机纳米复合材料的典型方法,包括插层聚合和聚合物插层两种。其中插层聚合的插层物为单体,它通过吸附作用进入经插层剂处理过的硅酸盐片层之间,然后进行原位聚合,利用聚合反应放出的热量来克服片层间的吸引力,使间距进一步增加。近年来,通过对蒙脱土实施插层聚合技术改性,采用插层聚合的方法已制备出的聚合物/蒙脱土纳米复合材料主要有苯乙烯/蒙脱土、PA6/蒙脱土、PP/蒙脱土和环氧树脂/蒙脱土复合材料等。

聚合物插层是将聚合物的熔体或溶液与有机改性的层状硅酸盐混合,利用化学或热力学作用使硅酸盐片层在聚合物基体中剥离成纳米尺度的片层并均匀分散。

王文一等^[15]采用双辊混炼和挤出制样的方法制备了 PP/乙丙橡胶(EPR)/纳米 CaCO₃ 复合材料,研究结果表明,对纳米 CaCO₃ 进行表面改性和用适当的共混方法,可以显著提高复合材料的冲击强度。对冲击断面观察表明,改性过的纳米 CaCO₃ 粒子在复合材料中受到冲击能够诱导基体发生屈服形变,吸收大量的冲击能,使材料发生韧性断裂,从而提高了复合材料的韧性。

黎华明等^[16]以轻度磺化的磺化间规聚苯乙烯(SsPS)为增容剂,将 sPS 和少量 PA6 改性蒙脱土纳米复合材料共混,研制出新型多组分 sPS/PA6/SsPS/蒙脱土纳米复合材料。在给定的蒙脱土含量范围内,随着蒙脱土含量增加,该复合材料的拉伸强度、弯曲强度均显著提高,同时冲击强度基本保持不变,而且在蒙脱土含量较低时,冲击强度还略高,表明蒙脱土和聚合物基体之间有较强的作用力,同时这种较大的增强作用还可归因于蒙脱土在聚合物基体中纳米尺度的均匀分散。

此外,在所研究的蒙脱土含量范围内,复合材料的储能模量随蒙脱土含量的增加而升高,同时在蒙脱土含量较小时,储能模量提高就很显著。这一结果说明,当蒙脱土以纳米尺寸分布在聚合物基体中时,蒙脱土对聚合物基体的增强效果较明显。

3 结语

塑料工程化的研究成果有利于改进材料的成型加工性、降低制品的制造成本、提高塑料的综合性能、增加材料性能和功能的可设计性,推动通用塑料工程化和工程塑料通用化的进展,进一步拓展塑料在国民经济建设和国防建设中的应用领域,充分发挥塑料的诸多优势。这方面的研究将会越来越活跃,其成果将会越来越多,科学价值和工业价值将越来越大。

参考文献

- 1 崔新宇,等. 高分子材料科学与工程, 2002(2): 139
- 2 Varga J, et al. Composites Science and Technology, 1993, 48: 191
- 3 张广成. 工程塑料应用, 2002, 30(2): 24
- 4 Li Z M, et al. Polym-plast Eng Tech, 2002, 41(1): 19
- 5 张大雷. 聚氯乙烯, 1994(2): 24
- 6 阮吉敏,等. 现代塑料加工应用, 1995, 7(5): 14
- 7 霍金生,等. 聚氯乙烯, 1986(1): 37
- 8 苑会林,等. 工程塑料应用, 2002, 30(2): 8
- 9 孙国恩,等. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(2): 64
- 10 吴彤,等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6): 119
- 11 黎华明,等. 功能高分子学报, 2002, 15(3): 255
- 12 徐涛,等. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(1): 160
- 13 陈光明,等. 高分子通讯, 1999(4): 1
- 14 Giannelis E P. Adv Matter, 1996, 8(1): 29
- 15 王文一,等. 工程塑料应用, 2003, 31(8): 15
- 16 黎华明,等. 功能高分子学报, 2002, 15(3): 261

ADVANCE IN THE RESEARCH OF THE ENGINEERING OF THE PLASTICS

Wu Chunzhi

(Institute 53 of China's Ordnance Industry Group, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The new advance in the research of the engineering of the plastics is introduced. The theory and method of the engineering modification of the plastics are discussed. The significance and efficiency of the engineering modifying methods for the plastics, such as the fiber reinforcement, chemical grafting, blending, adding of the nucleating agent, adding of the inorganic nanoparticle, are discussed in detail. The rich research achievements of the engineering modification of the plastics and their wide application prospect are presented, so providing the multiple selection for the industrial application.

KEYWORDS plastics, modification, engineering, advance

木塑复合仿木装饰线面世

由武汉现代工业技术研究院开发成功的一种利用废旧塑料和废木材纤维等制成的新型木塑复合仿木装饰线条,近日面世。从而结束了过去装饰用纯木制线条的历史。

该产品不仅具有易加工成型,如锯、刨、钉和胶粘等优点,还具有强度高、防腐、防蛀、防湿、抗静电、阻燃、使用寿命长、可重复使用等特点。其硬度比未处理的木材提高 3~7 倍,耐磨性提高 4~5 倍,成本比木材或塑料低 30%~50%,为木材的增值利用拓展了新途径。

(中化)

使用塑料管材应注意趋利避害

使用塑料管材作为建筑内给排水和电线套管在世界上已有近 70 年的历史,发达国家已广泛应用。由于采用塑料排水管道可提高工效 60%~70%,降低造价 0.3~0.9 元/m²,我国也已广泛应用,目前城镇住宅采用 PVC 塑料排水管已占一半以上。按我国平均住宅建筑每年 4 亿 m² 计算,如果 1 万 m² 住宅建筑用室内塑料排水管道 5 t,我国每年需 20 万 t 塑料建筑排水管道和管件,估算 1 万 m² 新住宅用塑料给水管 2 t,如 30% 用塑料给水管,年需 2.4 万 t 塑料建筑给水管和管件。由此可见,近年来随着我国城市化战略的实施,城市建设、住宅建设、农业、通讯、电力等行业的迅猛发展,带动了塑料管材行业的高速增长,塑料管材行业的市场空间十分广阔。

然而,由于塑料的特性所致,它的局限和缺点也就相继暴露出来,主要表面在,刚性不足,机械强度低,延伸性、抗拉伸性、抗冲击性差;容易产生蠕变,在较小应力下易产生变形、断裂;由于塑料没有磁性,无法探伤,安装中无法观察其走向,无法准确了解其安装和应用情况,故可调节性及修复较难;线胀系数大,例如夏天一根 4 m 的 PP-R 塑料管,冬天在零度以下将收缩 18 mm 左右;塑料具有不透水但透气的特点,例如以一 PE 桶盛装汽油,不久便会挥发殆尽,空气中的氧气能够穿透塑料,这将对热水供水系统造成不利影响;PP 等塑料管材易燃而不阻燃,消防系统不可用;当塑料管材在透明、半透明情况下,管内壁易生青苔,因而供水管道不允许透光;热塑性塑料在阳光下易老化,故不能在室外安装,露天安装要采取避光措施;个别塑料管材低温下脆性大,易损坏,在结冰条件下易破裂,故不宜在北方室外使用。

由于塑料管材存在以上几方面的不足和缺陷,故在施工

时应注意趋利避害,必须采用保护措施,并注意以下几个方面:塑料管道生产企业应严格按照国标和国际先进标准来进行生产,尤其应重视管材质量,施工单位采购时注意防止伪劣管材混入市场;搞好管材和管件的配套是管道施工、应用的关键;根据各类管材的特点、性能的不同区别使用,用其之长,避其之短;在管道技术日新月异的今天,应加强技术人员、施工人员的技术培训和教育,加强标准、规范的学习与宣传。

(中化)

欧洲饮料塑料包装市场增长迅速

到 2007 年,欧洲的食品、饮料包装用塑料的市场销售额将由 2000 年的 49.1 亿美元增长到 71.5 亿美元,年均增长率为 5.5%。

随着塑料材料在硬度、耐热性、韧性等方面性能日趋改善,欧洲食品、饮料工业越来越多地使用塑料包装材料代替传统的纸、玻璃和金属包装。预计销售额增长速度最快的将是聚丙烯包装市场,其中热塑性聚丙烯将增长 10.7%,透明聚丙烯将增长 9.5%,其次是聚对苯二甲酸乙二醇酯,年增长率 9.2% 左右,而发泡聚苯乙烯和软质聚氯乙烯的市场增幅最小,甚至可能停止增长。欧洲食品饮料工业使用塑料包装材料最多的国家是法国为 18.7%,其次是意大利为 18%、德国为 17.2%。

(中化)

直接挤出交联聚乙烯发泡板材生产线出口日本

由南京科亚公司研制生产的 KY75-180 直接挤出交联聚乙烯发泡板材生产线出口日本,目前运行稳定,生产的制品的性能指标均达到日本要求。

该生产线是由 TE-75 型同向双螺杆挤出机、SE-180 单螺杆挤出机、宽幅挤片机头、压光机、牵引装置及收卷机等组成。工艺过程是将聚乙烯基料、交联剂、发泡剂及其它辅料由计量喂料装置按工艺要求计量喂入双螺杆挤出机中,使物料完成塑化、熔融、混合后由双螺杆挤出机出料进入单螺杆挤出机中,再通过挤片机头挤出成型,然后由压光机定型、压光、冷却,最终由牵引装置牵引、收卷和包装。本套装置的特点:温度控制精确,各种物料的配比准确,全套生产线控制系统采用西门子 PLC 可编程控制器控制。该套装置流程短,节能高效,产品各项性能指标高,填补国内空白。目前南京科亚公司已将该生产装置系列化,可满足国内外不同生产规格的需求。

(田胜千)