

共混对聚丙烯力学性能的影响

严 康,吴璧耀*

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:研究了不同牌号的聚丙烯共混后的产物的力学性能,并以 DCP 为硫化剂,TAIC 为硫化促进剂,以自制的聚酯型超支化聚合物为流动促进剂,利用动态硫化技术制备了聚丙烯树脂/三元乙丙橡胶(EPDM)热塑性弹性体。研究表明:高熔融指数的聚丙烯、共混材料中橡胶的用量以及超支化树脂的比例对共混材料的力学性能和高温流动性有很大影响。

关键词:聚丙烯;三元乙丙橡胶;动态硫化

中图分类号:TQ320.66

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.11.015

0 引 言

随着聚合物加工领域的技术进步,一系列新的聚合物成型方法及设备已逐步被开发并进入市场,如聚合物动态塑化挤出、注射、混炼方法及设备的制造^[1]。利用各种实验方法可以改善和获得较好的加工性能的聚合物^[2]。而在聚丙烯加工过程中,加工条件也会对聚丙烯的加工性能产生影响,比如注射工艺条件会对成型聚丙烯样条的收缩率产生影响^[3]。自 20 世纪 50 年代来,兴起了一类新型高分子材料—热塑性弹性体,它兼有塑料和橡胶的特性,在常温下显示橡胶高弹性,高温下又能塑化成型,因此它可以像热塑性塑料那样进行加工,并且不需要进行硫化处理^[4]。这种材料成功地将普通橡胶的一些特性,如回弹性、耐热性和低压缩性与热塑性塑料的易加工性,如注射成型、吹塑成型、挤出成型等结合在一起^[5]。而制备热塑性弹性体具有制作成本比较低廉的优势,因此,近几十年来得到较快的发展^[6]。聚丙烯(PP)类共混型热塑性弹性体具有原料丰富、价格低、流动性好、易加工等优点^[7]。80 年代初期殷敬华、黄葆同等人和朱玉俊等人分别研制出了 EPDM/PP 热塑性弹性体,且申请了专利^[8]。有文献报导超支化聚合物可以在塑料中作为加工助剂和流变改性剂,关于超支化聚合物改性热塑性弹性体的报道却少见^[9]。本论文的创新点在于超支化聚合物含量对聚丙烯的力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验用原料

聚酯型超支化树脂:实验室自制;三元乙丙橡胶(EPDM):Mooney 黏度为 25,第三单体为 ENB,陶氏化学;PP:牌号 8303/7726,北京燕山石化生产。异丙苯过氧化氢(DCP)、三烯丙基异三聚氰酸酯(TAIC):上海方锐达化工有限公司生产。抗氧剂 168,化学名称为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯,抗氧剂 1010,化学名称为四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯;瑞士 BASF 公司生产。

1.2 实验用仪器与设备

同向双螺杆挤出机,型号为 SHJ-36,南京诚盟化工机械有限公司。注射机,型号为 JPH-50,广东泓利机械有限公司。万能制样机,河北省承德试验机厂。悬臂梁冲击试验机,型号为 XJU-22,承德试验机有限公司。万能试验机,型号为 WDW-20,深圳凯强利机械有限公司。

1.3 样品制备以及试样力学性能分析

取一定量的牌号为 7726 的聚丙烯和牌号为 8303 的聚丙烯在同向双螺杆挤出机中共混,共混温度 190 ℃,转速 160 r/min,然后置于真空干燥箱中在 96 ℃的条件下约干燥 3 h。取出共混好的聚丙烯注射成型,注射的温度为 210 ℃左右并分别进行断裂伸长率、抗拉力、拉伸强度、冲击强度等力学性能的测试和熔融指数的测定。拉伸性能按标准 GB1040-92,熔体流动速率按 GB/T3682-2000 测定,缺口冲击采用国标 GB/T1843-1996。本文主要考虑断裂伸长率,熔融指数,低温缺口冲击这三

收稿日期:2010-06-22

作者简介:严 康(1986-),男,湖北仙桃市人,硕士研究生。研究方向:聚合物加工改性。

指导老师:吴璧耀,男,教授。研究方向:高分子材料。*通信联系人

个方面的力学性能。

通过实验测试,比较 7726 牌号聚丙烯和 8303 牌号聚丙烯在不同比例共混下的综合力学性能,选出合适的聚丙烯共混比例进行第二步的实验,然后再通过改变橡胶的用量,找到合适的橡塑比后进行第三步实验,第三步实验主要研究超支化聚合物含量的变化对共混物的力学性能的影响。总体来说,第一步是确定不同牌号 PP 之间的比例,第二步是确定橡胶的含量,第三步是确定超支化聚合物的含量,最终确定当可以达到合适的综合力学性能时组分的最优比例。在第二步第三步实验中,为保证充分共混和硫化,挤出工艺采用先加入 PP,EPDM,TAIC,抗氧剂,超支化聚合物挤出一,然后再加入 DCP 挤出一。通过分析比较此时共混挤出温度仍然为 190 ℃。

注:笔者预期的综合力学性能达到最佳是指断裂伸长率达到 150% 以上,熔融指数达到 0.8 g/min 以上,低温缺口冲击能量能达到 15 kJ/M² 以上,这三者要同时满足。

2 结果与讨论

2.1 拉伸实验

将这两种不同牌号的聚丙烯共混对材料的拉伸性能的影响如表 1 所示,拉伸速率为 50 mm/min,温度为常温 5 ℃。

表 1 材料对比对共混聚丙烯拉伸性能的影响

Table 1 Influence of materials ratio on the tensile properties of polypropylene blends

8303: 7726	断裂伸长率/%	抗拉力/N	拉伸强度/(N·mm ⁻²)
10: 0	540	1064.4	26.6
10: 1	166	1097.5	27.2
10: 2	174	1106	27.2
10: 3	220	1078.5	27.3
10: 4	100	1161.3	29.2
10: 5	156	1171.5	29.6
10: 6	108	1141	28.1
纯 7726	0	1112.8	27.5

表 1 的数据表明:纯的 7726 牌号聚丙烯的断裂伸长率是 0,纯的 8303 牌号的聚丙烯的断裂伸长率达到了 540%。而随着共混物中 7726 聚丙烯的增加,试样抗拉力和拉伸强度基本上没有多大变化,抗拉力大约都保持在 1 100 N 左右,拉伸强度都保持在 28 MPa 左右,但断裂伸长率却随着 7726 牌号聚丙烯的量的增大却发生了很明显的变化,当试样比例为 10: 3 时,断裂伸长率可以达到最大,如果此时再次增加 7726 牌号聚丙烯的用量,断裂伸长率会下降。造成这种现象的原因可能是由于两种聚丙烯分子之间连结方式不同,8303

的分子间连接性要好于 7726,所以 8303 在添加了一点 7726 以后,分子的连结方式遭到了破坏,分子间的连接性降低,其断裂伸长率一下子会降到很小,可是随着 7726 的增多,8303 和 7726 的分子之间互相交错,此时分子连结性提高变好,断裂伸长率反而提高,当 7726 过多时,8303 的分子间连结性彻底被破坏,所以断裂伸长率降到了最低。

2.2 共混对材料熔融指数的影响

7726 是一种分子量比较低的无规聚丙烯,当它掺入高分子量的聚丙烯 8303 中时会对共混材料的熔融指数(MI)产生影响。其测试结果如图 1 所示。

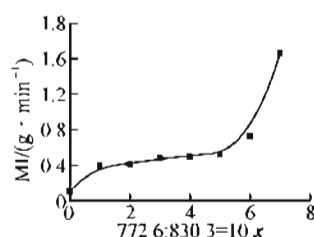


图 1 材料对比对共混聚丙烯熔体流动速率的影响

Fig. 1 Influence of materials ratio on melt flow rate of polypropylene blends

从图 1 可以看出,随着 7726 牌号聚丙烯用量的增大,其熔融指数也在逐渐增大,可能是因为 8303 分子之间的连结性要大大的好于 7726,所以分子间的润滑性就大大的差于 7726,随着 7726 的增多,8303 分子间插入了许多 7726 分子,这样导致了分子间的润滑性变好,7726 越多,其分子就充斥在 8303 的分子之间,熔融指数越来越大。

2.3 低温缺口冲击

不同配比的共混聚丙烯材料对悬臂梁冲击性能的影响如图 2 所示。

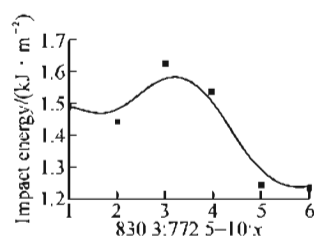


图 2 材料对比共混聚丙烯对冲击性能的影响

Fig. 2 Influence of materials ratio on impact properties of polypropylene blends

图 2 表明:随着 7726 聚丙烯的用量增大,冲击能量会在 3 到 4 之间达到最大值,对比以上的数据,发现冲击能量会先增大后减小,特别是在 8303 和 7726 的比例在 10: 3 和 10: 4 时达到最大值。这是由于聚合物分子连结性越高,其刚性也就越好,7726 刚加入一瞬间,8303 的分子连结性受到

严重破坏,所以刚性变的非常差,7726 的量增大时,慢慢的两种分子之间形成交错,连结性反而变好,刚性就变好了,当 7726 的量过多时,连结性又变差,刚性就又变差了,所以冲击能量才会有这样的趋势。

2.4 橡胶含量对共混材料力学性能的影响

经过筛选发现当两者比例在 10: 3 时,其各项力学性能(如断裂伸长率、冲击强度)可以达到比较好的指标,所以从中选出 10: 3 这个比例制备 PP/EPDM 热塑弹性体,其结果如表 2 所示。

表 2 EPDM 用量对 PP/EPDM 热塑弹性体性能的影响
Table 2 Influence of the amount of EPDM on PP / EPDM thermoplastic elastomer properties

	橡胶质量分数 为 5% 的 TPE	橡胶质量分数 为 8% 的 TPE
断裂伸长率/%	120	180
抗拉力/N	1 088	1 016
抗拉强度/(N · mm ⁻²)	26.8	24.9
缺口冲击强度/(kJ · M ⁻²)	11.85	15.00

比较表 2 的数据可以发现:随着材料中橡胶含量的增加,综合力学性能会有提高。

2.5 超支化聚合物对共混物力学性能影响

研究表明超支化聚合物的用量对这种热塑性弹性体的力学性能会有明显的影响。在研究中先用本实验室合成的一种超支化树脂,考察其用量对共混材料性能的影响,其结果如表 3 所示。

表 3 超支化树脂的用量对共混材料性能的影响
Table 3 Influence of HBP content on the properties of blends

超支化聚合物占总量的质量分数	0.003	0.005	0.007
断裂伸长率/%	180	75	40
抗拉力/N	1 016	1 019.5	931.6
抗拉强度/(N · mm ⁻²)	24.9	26.22	23.7
熔融指数/(g · min ⁻¹)	0.724 8	1.629	1.957
低温缺口冲击/(kJ · M ⁻²)	15.00	16.23	17.44

注:EPDM8 份,PP12 份(8303: 7726 = 10: 3),其它助剂适量

表 3 表明:超支化聚合物含量的不同也会对其力学性能产生很大的影响。当超支化聚合物的含量增多时,断裂伸长率会随着超支化含量的变大而减小,熔融指数和冲击能量会增大,此时降低或增大超支化的含量都会影响其力学性能。这是由于超支化聚合物在共混物中起着刚性小球的作用,使其分子之间变得润滑。随着超支化聚合物含

量的增大,熔融指数也变大,由于这种刚性小球连结着共混物分子,所以分子的刚性变好,冲击性能也会由于刚性的变好而增大,相反的断裂伸长率会降低。我们发现当熔融指数和低温缺口冲击性能上升时,断裂伸长率在下降。综合整体的力学性能考虑,选用超支化聚合物含量为 0.003。

3 结 语

a. 改变橡胶的含量,改变聚丙烯不同牌号共混的情况,或是改变超支化聚合物的含量,都会对其共混物的力学性能产生影响。其影响程度是超支化聚合物 > 橡胶 > 聚丙烯,通过调整超支化聚合物的含量来达到我们的最终目标。

b. 选择适当的橡塑比(本论文里选用的是 8% 的橡胶含量)、合适的聚丙烯比例(本论文选择的是 8303: 7726 = 10: 3 的比例)、适当的超支化聚合物的含量(本论文选择的是 0.003),所得的共混合其力学性能可以达到最佳。

参考文献:

- [1] 瞿金平. 聚合物挤出成型的新方法与新设备[J]. 中国塑料,1997,11(3):69-73.
- [2] 张德明,王松,陈小敏. 使用流变仪对聚合物加工性能进行研究[J]. 塑料科技,2000(3):23-27.
- [3] 曹民干. 注射工艺条件与 PP 成型收缩率的关系[C]//2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集. 郑州:工程塑料应用,2001:100-102.
- [4] 霍尔登 G,莱格 N R,夸克 R,等. 热塑性弹性体[M]. 北京:化学工业出版社,2000:58-92.
- [5] 李俊山,杨艳平,申会杰. 动态硫化 EPDM/PP 共混型热塑性弹性体的流动性[J]. 特种橡胶制品,2003,27(4):1-5.
- [6] 徐晓冬,刘建清,高秀敏. 聚丙烯类共混型热塑性弹性体的研究进展[J]. 化工新型材料,2004,36(6):9-12.
- [7] 吴建国,杨晓华. 动态硫化聚丙烯复合材料的制备[J]. 塑料,2001,30(1):48-51.
- [8] 段群丰,何和智. 动态硫化 EPDM/PP 热塑性弹性体的研究进展[J]. 塑料科技,2003(5):62-65.
- [9] 赵辉,罗运军. 超支化聚合物在塑料中的应用[J]. 塑料工业,2007,35(6):33-35.

Study on influence of blend on mechanical properties of polypropylene

YAN Kang, WU Bi-yao

(School of Material Science Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: After blending different grades of polypropylene, the mechanical properties of the blends were studied. Using DCP as an curing agent, TAIC as an vulcanization accelerator and hyperbranched polyester as an fluid accelerator, an PP/EPDM thermoplastic elastomer was prepared by dynamic vulcanization technology. Experimental results showed that the amount of high melt index PP and EPDM rubber and hyperbranched polyester in blends has great influence on the mechanical properties and high temperature fluidity of the blends.

Key words: PP; EPDM; dynamic vulcanization technology

本文编辑: 龚晓宁

☆

(上接第 57 页)

[3] Wills B A. MINERL PROCESSING TECHNOLOGY [M]. Great Britain; OXFORD AUCKLAND BOSTON JOHANNESBURG MELBOURNE NEW DELHI, 2001;

237-258.

[4] 彭儒, 罗廉明. 磷矿选矿[M]. 武汉: 武汉测绘科技大学出版社, 1992.

Study on milling flowsheet of middle and low grade phosphorite ore in Yichang

LI Dong-liang, ZHANG Yang

(School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Milling flow of middle and low grade phosphorite ore in Yichang is studied. When the fluid medium has a separate density of 2.7 g/cm^3 , 17.35% gangue is removed. Only using froth flotation after DMS, the high quality concentration ($\text{P}_2\text{O}_5\% > 30\%$, recovery $> 80\%$, $\text{MgO}\% < 0.8\%$) is gained. But the direct-reverse floatation processing is used directly. The high quality concentration ($\text{P}_2\text{O}_5\% = 31.49\%$, recovery $= 83.75\%$, $\text{MgO}\% < 0.52\%$) is gained easily. It shows that technological and economic date of direct-reverse floatation processing is better than that after dense medium separation (DMS). Natural mineral resources can be exploited rationally and effectively.

Key words: middle and low grade phosphorite ore; dense medium separation (DMS); direct-reverse floatation processing

本文编辑: 龚晓宁