

聚丙烯共混改性的研究*

赵书兰 刘学和 薛 开 田永安

(哈尔滨工程大学 150001)

摘要 聚丙烯与聚酰胺、乙丙橡胶、天然橡胶进行二元共混或三元共混,探讨主要成分比对共混体系力学性能的影响,并对聚丙烯的增韧机理作了分析。制得的增韧聚丙烯的拉伸强度不低于24MPa、简支梁缺口冲击强度不低于 $9\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 、弯曲模量不低于550MPa、脆性温度比基料聚丙烯降低 10°C 以上。给出了3个主要成分含量影响力学性能的经验公式。

关键词 聚丙烯,聚酰胺,乙丙橡胶,天然橡胶,共混物,接枝

聚丙烯(PP)是一种通用塑料,据1988年统计,全世界PP的生产能力已达到1000万t,成为第三大塑料产品[仅次于聚乙烯(PE)和聚氯乙烯(PVC)]^[1]。PP具有许多优异性能,如密度低($0.89\sim0.91\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)、耐腐蚀、耐热性好等。然而,它也具有脆性大(尤其是低温)、着色性差、耐候性低等缺点,因而限制了它的使用范围。因此,针对PP的某些缺点进行改性研究在国内外已进行了许多工作^[2~8]。我们先后进行了PP/PA(尼龙6),PP/PP-g-MAH(马来酸酐)/PA,PP/EPR(乙丙橡胶),PP/EPR/HDPE(高密度聚乙烯)和PP/天然橡胶(NR)/HDPE等多种共混体系的增韧改性研究。在此基础上,研制出综合性能优良的增韧PP共混新材料。

1 实验部分

1.1 主要设备

本实验使用的主要设备有:CJ-100型开炼机;ST-20型单螺杆挤出机;YSS-1型双速手动液压机;WD-1型电子万能拉力机;XCT-40型简支梁冲击试验机和Instron-4500万能试验机。

1.2 主要原材料

本实验采用的主要原材料为:PA(N-6),

黑龙江省尼龙厂生产的尼龙-6;PP,哈尔滨炼油厂产品;EPR,日本产品;PP-g-MAH,自制。

1.3 试样制备

试样制备工艺过程如下:

原材料准备→挤出机挤出→造粒→开炼机混炼→剪碎或再造粒→模压试片→加工试样→测量试样外形尺寸→性能测试。

1.4 性能测试依据标准

按GB1043—79测试简支梁缺口冲击强度;按GB1040—79测试拉伸强度和扯断伸长率;按GB1042—79测试弯曲强度和弯曲模量;按GB5470—85测试耐冲击脆性温度。

2 结果与讨论

2.1 PP/PA共混体系的研究

2.1.1 力学性能研究

PA-6是一种力学性能优良的塑料,其拉伸强度可达 $60\sim65\text{MPa}$,缺口冲击强度可达 $5\sim7\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。我们选用PA-6作为PP的增韧剂,使PP与PA-6熔融共混。共混体系PP/PA,PP/PP-g-MAH/PA与PP的力学性能比较见表1。

由表1可见,PP/PA-6熔融共混后,共混物的拉伸强度降低了13.8%,而弯曲强度

* 黑龙江省自然科学基金资助项目。

表1 PP/PA-6 共混体与 PP 和 PP/PP-g-MAH/PA-6 的力学性能比较

性能	试样		
	1号 纯PP	2号 PP/PA-6	3号 PP/PP-g-MAH/PA-6
冲击强度 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	1.82	2.72	3.87
拉伸强度 MPa	29.6	25.5	28.8
弯曲强度 MPa	53.6	54.2	56.2

却提高了1.1%、冲击强度提高了49.5%，这说明PA-6对PP有一定的增韧作用。但是，增韧效果并不明显。从结构分析来看，PP属于非极性高聚物，而PA-6属于极性高聚物，两者在结构上差异较大，从溶解度参数 δ 来看， $\delta_{\text{PP}}=8.1$ ，而 $\delta_{\text{PA-6}}=13.6$ ，两者相差也很大，因而不相容。为此，我们选用第3组分，即用中间体改善PP与PA-6的相容性(或界面相容性)，以期取得好的相容性效果。

从表1的3号试样看，其拉伸强度仅比1号降低2.7%，而弯曲强度稍有提高(达1.05倍)，冲击强度却有较大的提高(达2.13倍)，这说明在合适的条件下，PA-6可作为PP的增韧剂，而中间体对PP与PA-6的力学性能提高起到重要作用。其主要成分含量与力学性能之间的关系，可得到下列3个经验公式^[5]。

公式(1):

$$\text{冲击强度 } X = \frac{A/B}{0.114(A/B) + 3.26} + X_c$$

式中 A/B ——PP/PA-6 的重量比；

X_c ——中间体组分含量 C 的函数。

当 $C=1$ 份时， $X_c=0$ ； $C=2$ 份时， $X_c=0.01$ ；当 $C=3$ 份时， $X_c=0.32$ 。

公式(2):

$$\text{弯曲强度 } Y = [45.44 + 4.38(A/B) - 0.36(A/B)^2] + Y_c$$

式中 A/B ——PP/PA-6 的重量比；

Y_c ——中间体组分含量 C 的函数。

当 $C=1$ 份时， $Y_c=0$ ；当 $C=2$ 份时， $Y_c=3.04$ ；当 $C=3$ 份时， $Y_c=1.67$ 。

公式(3):

$$\text{拉伸强度 } Z = \frac{A/B}{0.0347(A/B) + 0.0163} + Z_c$$

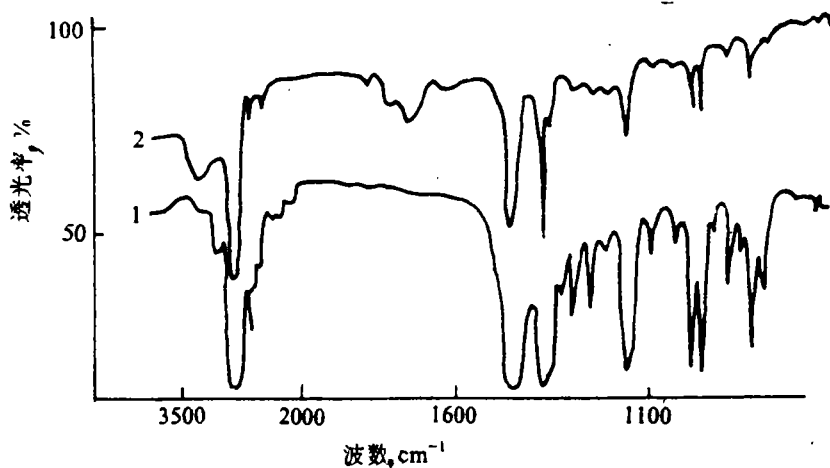
式中 A/B ——PP/PA-6 的重量比；

Z_c ——中间体组分含量 C 的函数。

当 $C=1$ 份时， $Z_c=0$ ；当 $C=2$ 份时， $Z_c=1.43$ ；当 $C=3$ 份时， $Z_c=2.83$ 。

2.1.2 PP-g-MAH 的测定

我们用溶液法进行聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)，用丙酮纯化。取一定量的PP-g-MAH制成溴化钾压片，进行红外光谱分



附图 PP-g-MAH 的红外光谱图

1—纯PP压片；2—PP-g-MAH压片

析,光谱图如附图所示。由附图可见,在 $1650-1850\text{cm}^{-1}$ 处有 $C=O$ 的特征吸收峰,这证明MAH已接枝到PP上了。

2.2 PP/EPR 共混体系

用EPR作为PP的增韧剂,PP/EPR共混体系的力学性能如表2所示。由表2可见,在PP中加入9.4%(重量比)的EPR,可使PP/EPR共混体系的简支梁缺口冲击强度提高3.5倍,弯曲模量超过550MPa。此外,测定共混体系脆性温度比基体低 10°C 以上。实验表明,随着EPR含量的增加,共混体系的冲击强度增加,但其它力学性能都有所降低。

表2 PP/EPR与PP的力学性能对比

项 目	试 样 号	
	1	2
主要组成(重量),%		
PP	100	85
EPR	0	9.4
拉伸强度,MPa	31.81	24.55
冲击强度, $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	2.76	9.82
弯曲强度,MPa	66.85	57.13
弯曲模量,MPa	615.13	579.50

注:表中PP的力学性能与表1不同,这是由于加工工艺不同所致。

由表2中还可看出,2号试样比PP的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量分别降低

22.8%,14.5%和5.8%,这是由于PP是高度结晶的高聚物,分子间排列紧密,因此其拉伸强度、弯曲强度都高,而冲击强度低。当在PP中加入无定形的EPR后,破坏了PP链的规整性,使PP的结晶度降低,因而使共混体系的拉伸强度和弯曲强度降低,但弹性提高,从而提高了冲击强度和耐寒性(脆性温度降低)。对冲击强度影响很大的因素是球晶结构,由于EPR的加入,细化了PP的球晶结构,故提高了共混体系的冲击强度。加入EPR后,共混物受到拉伸时,因EPR变形大,在单位面积上承受拉力的PP分子数减少了,所以拉伸强度降低了。

2.3 PP/EPR(或NR)/HDPE 共混体系

为了获得综合性能良好的增韧PP,我们又作了许多试验,其中有代表性的结果列于表3。从表3可以看出:①PP/EPR/HDPE和PP/NR/HDPE的冲击强度都高于纯PP的;②当共混体配比相同时,EPR与NR相比,PP/EPR/HDPE共混体系的冲击强度普遍高于PP/NR/HDPE的。

试样脆性温度的测定结果表明,PP/EPR/HDPE和PP/NR/HDPE的脆性温度都比PP低 10°C 以上。

从表3中还可看出,EPR含量为10份

表3 PP/EPR/HDPE和PP/NR/HDPE共混体系与PP的力学性能对比

试样号	主要成分,份		中间体及用量 份	冲击强度 $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	拉伸强度 MPa	弯曲强度 MPa	弯曲模量 MPa
	PP	HDPE					
1	100	0	无	2.76	31.81	66.85	598.10
2	70	10	NR 5	4.27	26.09	53.21	597.80
3	70	10	EPR 5	9.53	25.71	53.43	593.70
4	70	20	NR 5	2.81	26.07	49.23	585.30
5	70	20	EPR 5	8.20	21.06	51.28	603.40
6	70	10	NR 10	7.86	23.69	47.02	554.00
7	70	10	EPR 10	17.51	22.04	44.54	516.60
8	70	20	NR 10	4.05	23.04	44.93	575.30
9	70	20	EPR 10	8.75	16.60	41.60	493.30

左右时,其共混物的综合力学性能较好;3号试样的EPR含量为5.9%,其冲击强度是纯PP的3.5倍,而拉伸强度为25.71MPa(降

低了19.2%),弯曲强度为53.43MPa(降低了20%),弯曲模量为593.70MPa(降低了0.7%)。可见,3号试样配方也是一种综合力

学性能和增韧效果都比较好的配方。

材料。

3 结论

(1)在 PP/EPR 共混体系中,当 EPR 含量在 9.4%时,是一种增韧效果较好的共混新材料。

(2)在 PP/PP-g-MAH/PA-6 共混体系中的 3 种主要成分含量与力学性能的关系可用经验公式表示,PP-g-MAH 是提高 PP, PA-6 界面结合的重要因素。

(3) PP/EPR, PP/EPR/HDPE 和 PP/NR/HDPE 都可以提高 PP 的冲击强度, EPR 比 NR 的增韧效果更为明显。

(4)在 PP/EPR/HDPE 共混体系中,主要成分 PP:EPR:HDPE=14:1:2 时,共混体系的冲击强度是基体 PP 的 3.5 倍,弯曲模量为 593.70MPa,脆性温度降低了 10℃ 以上,因而也是一种增韧效果较好的共混新

参考文献

- 1 李玉贵等. 液相本体法聚丙烯生产及应用. 第一版, 北京: 中国石油化工出版社, 1992: 10
- 2 Shyu Wen Bin *et al.* Process for grafting maleic anhydride or styrene-maleic anhydride onto polyolefins. EP 225,186(A2,1987):6
- 3 Hlgashitsul K *et al.* Flame-Retardant synthetic resin composition. EP 293,531 A2(1987):3
- 4 Decal Yang *et al.* Morphology and properties of blends of polypropylene with ethylene-propylene rubber. J. Polym. Sci., 1984;24(8):612
- 5 赵书兰等. 对 PP-PA 共混高分子材料力学性能的研究. 化学与粘合, 1993; (3):148
- 6 赵书兰等. 聚丙烯三元共混体力学性能的研究. 哈尔滨船舶工程学院学报, 1994;15(2):57—63
- 7 宋恩兰等. 中国高分子科学与应用专题文摘第二卷(聚丙烯分册). 北京: 中国科学院化学研究所信息中心, 1994:21

收稿日期 1994-09-07

Study on Polypropylene Modified with Blending

Zhao Shulan, Liu Xuehe, Xue Kai and Tian Yongan

(Haerbin Engineering University 150001)

Abstract The influence of blending ratio of polypropylene with polyamide, EPR or NR on the mechanical properties of their binary or ternary blend was investigated. The toughening mechanism of polypropylene was analysed. For the toughened polypropylene, the tensile strength was not less than 24 MPa, the simple beam impact strength not less than 9 kJ · m⁻², bending modulus not less than 550 MPa, the brittle temperature was lower than that of basic polypropylene by more than 10℃. An experimental formula was given to evaluate the influence of levels of main components on the mechanical properties of the blend.

Keywords polypropylene, polyamide, EPR, NR, blend, graft