

超支化聚酯与聚丙烯共混物的结晶及力学性能

樊庆春,段菲红,郭怀兵,吴 田

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:以熔融共混法制备了系列超支化聚酯(HBP)与聚丙烯(PP)的共混物,通过差示扫描量热法(DSC)测试了超支化聚酯用量对共混物的结晶度、结晶速率的影响,利用扫描电镜(SEM)观察了共混物的断面形态,考察了超支化聚酯用量对共混物力学性能的影响.结果表明:HBP在PP熔融冷却过程中起到异相结晶作用,HBP的加入提高了PP的结晶速率,从而提高了PP的结晶度,用量为10%时,结晶度为32.15%,提高了32.63%;低填充量的HBP可提高PP的拉伸强度,用量为2%时,拉伸强度达到最大为36.2MPa,提高了7.10%;PP的冲击强度随HBP含量的增加而增大,用量为10%时,冲击强度为5.80 kJ/m²,提高约12.60%.

关键词:结晶度;增韧;冲击强度

中图分类号:TQ317.3

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.10.013

0 引 言

超支化聚酯(HBP)是具有独特三维结构的高度支化大分子,它不但易于制备,还有不同于线性聚合物的独特性质,可作为热塑性树脂的新型加工助剂、流变学改性剂和增容剂等,具有极大的工业化应用前景^[1].用超支化聚酯改善聚合物的性能是近年来的研究热点之一,蒋玉梅^[2]等采用超支化聚酯与聚硅酸溶胶共混改性环氧树脂的力学性能;王国建^[3]等研究了BOLTORTM型超支化聚酯对硬质聚氯乙烯(PVC)力学及流变性能的影响.本研究利用拟二代超支化聚酯(HBP)与聚丙烯共混,研究其共混体系的结晶行为与力学性能.

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

AB₂型超支化聚酯($M_n=13\ 400$ g/mol),自制^[4];聚丙烯(粉料,PPH-XD-425),工业级,中国石油化工股份有限公司武汉分公司;差热扫描量热仪(DSC):Perkin Elmer Diamond DSC;密炼机:SU-70C型,常州苏研科技有限公司(中国)生产;塑料注射成型机:TY200型,东莞大禹机械有限公司生产;简支梁冲击试验机:XJJ-II型,河北承德

市试验机厂生产;电子万能试验机:CMT6104型,深圳新三思材料检测有限公司生产;扫描电子显微镜:JSM-5510LV型,日本生产.

1.2 性能测试

a. DSC分析:称取试样量约5~10 mg,在氮气氛围下,试样从室温以20 °C/min升温到210 °C,恒温3 min,消除热历史.以20 °C/min降温速率降温至40 °C,再以同样速率升温至210 °C,记录该过程的热焓变化曲线.

b. 力学性能:冲击强度按照GB/T 1834-1996测试,拉伸强度按GB 1040-1992测试.

c. SEM分析:试样经液氮淬断,用扫描电镜观察断面形貌.

1.3 HBP/PP共混物的制备

将不同比例的HBP与PP于密炼机中熔融共混,所得共混物经冷却、粉碎后在塑料注射成型机中注塑成型.样品分别标记为PP、PP/(1%)HBP、PP/(2%)HBP、PP/(5%)HBP、PP/(10%)HBP.

2 结果与讨论

2.1 HBP对PP结晶行为的影响

从图1 PP与HBP/PP共混物的DSC曲线图可见,加入HBP后PP的结晶峰右移,这是由于HBP在PP熔融冷却过程中起到异相结晶作

收稿日期:2012-07-22

基金项目:武汉工程大学青年基金(Q200902)

作者简介:樊庆春(1974-),男,山东郓城人,副教授,博士,硕士研究生导师.研究方向:功能聚合物材料、高性能涂料与工程胶粘剂的制备及应用.

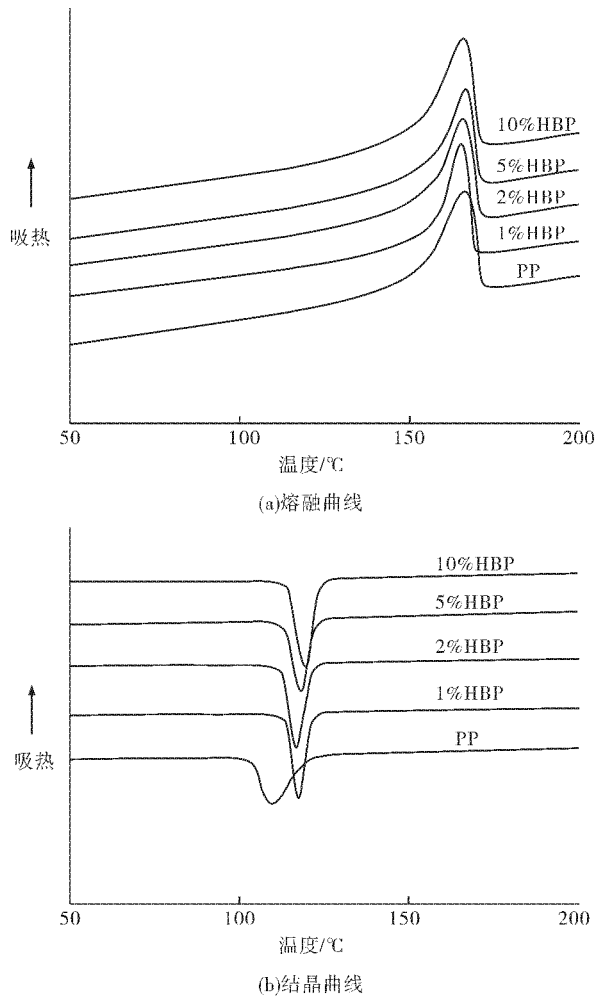


图 1 PP 与 HBP/PP 共混物的 DSC 曲线图

Fig. 1 Differential scanning calorimetric curve of the HBP/PP blend

用^[5]. 与 PP 相比,共混物的结晶峰变得尖而窄,表明加入 HBP 后 PP 的结晶速率提高. 通过差热扫描量热法(DSC)可快速计算出样品的结晶度 X_c 可表示为:

$$X_c = \Delta H_c / \Delta H_0$$

式中, ΔH_c 与 ΔH_0 分别是样品的熔融热和完全结晶 PP 的熔融热, ΔH_0 取值为 209 J/g^[6].

由表 1 可见,加入 HBP 后 PP 的 X_c 增大,这是由于 HBP 在 PP 中起到异相结晶作用,使 PP 的结晶温度升高. 在较高的结晶温度之下,PP 分子链段活动能力更强,形成的晶体比较完善,所以 PP 的结晶度增大.

表 1 不同质量分数 HBP 对 PP 的 X_c 的影响

Table 1 Effect of HBP contain on crystallinity of PP

样品	PP	PP/1% HBP	PP/2% HBP	PP/5% HBP	PP/10% HBP
X_c	24.24	25.05	26.76	29.07	32.15

2.2 HBP 对 PP 力学性能的影响

PP 力学性能的变化可反映 HBP 对 PP 微观

结晶性能的影响. HBP 的添加量对 PP 拉伸性能的影响如图 2 所示. 随着 HBP 填充量的增加,PP 的拉伸强度先增大,当 HBP 填充量为 2% 时,其拉伸强度达到最大为 36.20 MPa,与 PP 相比提高了 7.10%. 这是由于 HBP 相对于 PP 属于小分子,它的加入起到了增塑剂的作用,使得 PP 分子塑性增加,链取向度提高,拉伸强度增大. 随着 HBP 含量的继续增大,拉伸强度下降. 这是因为 HBP 超过一定量时,会增大聚合物间的间隙,在拉伸过程中容易形成空穴(见图 4),降低了拉伸强度.

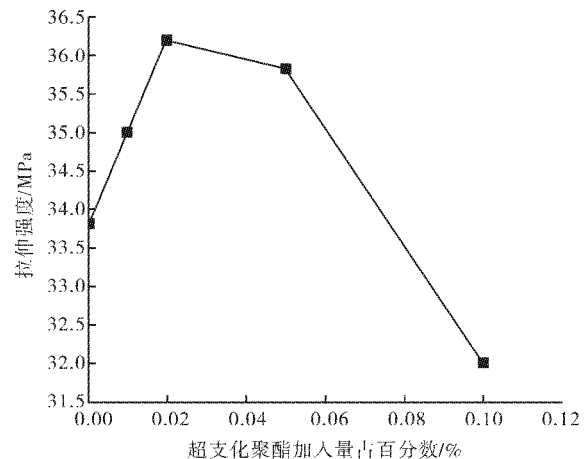


图 2 超支化聚酯加入量对 PP 拉伸强度的影响

Fig. 2 Effect of HBP contain on tensile strength of PP

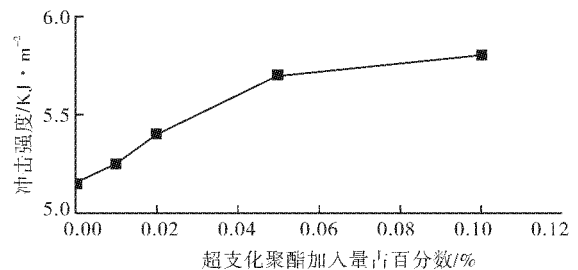


图 3 超支化聚酯加入量对 PP 冲击强度的影响

Fig. 3 Effect of HBP contain on impact strength of PP

超支化聚酯添加量对 PP 冲击性能的影响如图 3 所示. 随着超支化聚酯添加量的增加,PP 的冲击强度不断增大,加入量为 10% 时,冲击强度为 5.80 kJ/m²,比 PP 的冲击强度提高了 12.60%. PP/HBP 共混物的高断裂韧性主要归功于界面附近聚合物基体的空化(见图 4c,d). 在冲击过程中,超支化聚酯成为应力集中点,引起其与 PP 聚合物之间的界面脱粘,形成空洞,吸收更多的冲击能量,所以 PP/HBP 共混物的冲击强度提高.

2.3 扫描电镜分析

利用 SEM 可观察共混物的断面形貌. 由图可知 HBP 以分散相的形式存在于 PP 中,在图 4(c), (d) 可看到明显的空穴现象,混合材料的冲击强度有所提高,说明超支化聚酯起到了增韧 PP 的作用.

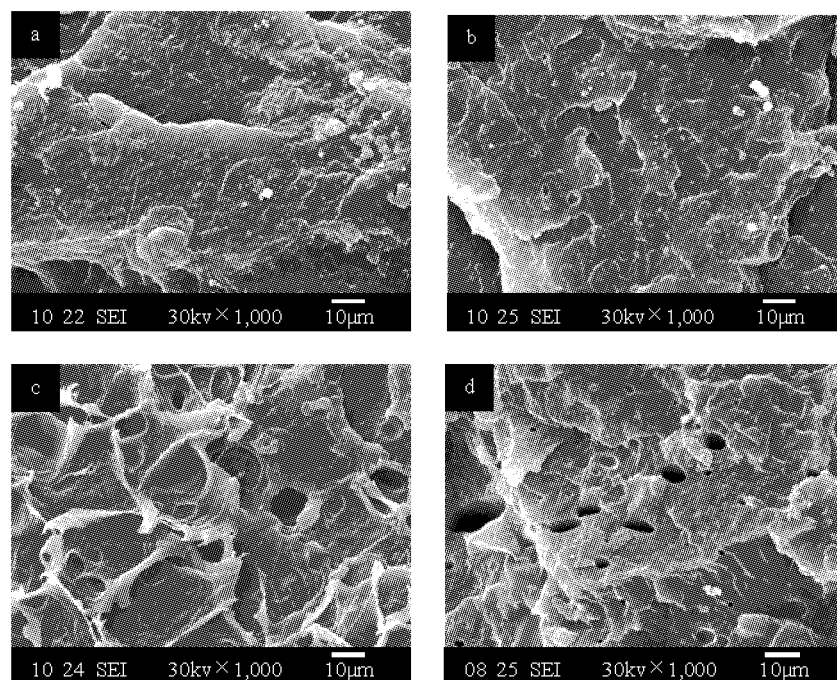


图 4 聚丙烯/超支化聚酯的断面形貌

Fig. 4 Fracture surface of PP/HBP

注: (a)PP/1%HBP;(b)PP/2%HBP;(c)PP/5%HBP;(d)PP/10%HBP.

3 结 语

a. 超支化聚酯在聚丙烯中起到异相成核的作用,超支化聚酯的加入提高聚丙烯的结晶速率,并且结晶度随着超支化聚酯含量的增加而增大.

b. 低含量超支化聚酯的加入使聚丙烯的拉伸强度稍有增加,当超支化聚酯加入量为 2% 时,共混物的拉伸强度达到最大,与 PP 相比提高了 7.10%. 聚丙烯的冲击强度随超支化聚酯加入量的增加而增大,当超支化聚酯加入量为 10% 时,共混物的冲击强度达到最大,与 PP 相比提高了 12.60%.

参考文献:

[1] 王兴元,罗运军,夏敏,等. 超支化聚酯在树脂改性中的应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(3):158-161.

[2] 蒋玉梅,陆绍荣,张晨曦,等. 环氧树脂/超支化聚酯/纳米 SiO₂ 复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(3):134-137.

[3] 王国建,王长明,李岩,等. 新型超支化聚酯对 PVC 力学及流变性能影响的研究[J]. 塑料, 2006, 35(6): 15-19.

[4] 张书文,焦会云,刘广田,等. AB₂ 型超支化聚(胺-酯)活性端羟基与乙酸酐的功能化反应[J]. 高分子学报, 2002, 15(3):286-290.

[5] FAN Qing Chun, DUAN Fei Hong, et al. Isothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene and Hyperbranched Polyester Blends [J]. Advanced Materials Research, 2012, 396-398:1688-1691.

[6] Avella M, Dell' Erba R, Martuscelli E, et al. Influence of Molecular Thermal Mass, Treatment and Nucleating Agent on structure and Fracture Toughness of Isotactic Polypropylene[J]. Polymer, 1993, 34:2951-2958.

Mechanical properties and crystallization of polypropylene and hyperbranched polyester blends

FAN Qing-chun, DUAN Fei-hong, GUO Huai-bing, WU Tian

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor & Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Blends composed of AB₂ type hyperbranched polyester (HBP) and polypropylene (PP) were prepared by melt blending method. Effects of amounts of HBP on crystallinity and crystallization rate of blends were investigated by differential scanning calorimetry (DSC). Fracture surface of the blends was observed by scanning electron microscopy (SEM). The influence of the content of HBP on the mechanical properties of the blends was studied. The results show that HBP acts as a nucleating agent for PP during crystallization; The crystallization rate and the crystallinity of PP are increased with hyperbranched polyester added. When the content of hyperbranched polyester is 10%, the crystallinity is 32.15% and increases by 32.63%. The tensile strength is improved with low amounts of HBP. When the content of hyperbranched polyester is 2%, the tensile strength reaches a maximum 36.2 MPa and increases by 7.10%. The maximum impact strength of PP is 5.80 kJ/m² and increases by about 12.60% when the content of hyperbranched polyester is 10%.

Key words: crystallinity; toughening; impact strength

本文编辑:张 瑞



(上接第 5 页)

Regularity and mechanism of ground pressure in Yichang phosphate mine

ZHOU Chun-mei^{1,2}, ZHANG Xu², WANG Zhang-qiong³

(1. Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China;

2. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

3. Graduate School, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Based on field investigation to the characteristic of strata behaviors in Yichang phosphate mining area, such as Shennong, Zhangcunping, Taopinghe, the regularity of ground pressure behaviors was summarized that irregular block caving, tabular caving, fossa caving and roof subsidence are usually in the roof, spalling, splitting, shearing and the combination of these failure modes are usually in the ore pillar, and bulging, cracking in the floor. Failure mechanism of appearance of Yichang Phosphate Mine was analyzed, combined with the field engineering geological condition by using 3DEC. The results show that the reasons caused strata behaviors can conclude and summarize as two aspects, namely internal and external causes; ground pressure condition of rock mass occurrence, geological structure and rock mass structure are internal causes that determine the regularity of ground pressure; mining activities and underground water are external causes that control the activity forms and extent of ground pressure regularity. It is suggested that appropriate exploitation mode should be adopted according to local conditions and the monitoring pressure and deformation of ground should be strengthened.

Key words: phosphate mine in Yichang; ground pressure; failure mechanism

本文编辑:龚晓宁