



## 聚丙烯共混增韧改性研究进展

张永霞<sup>2</sup>, 谢 昕<sup>2</sup>, 王庆涛<sup>1</sup>, 孟 竹<sup>1</sup>, 龚光碧<sup>2</sup>

(1 西北师范大学化学与化工学院, 甘肃兰州 730070;

2 中国石油兰州化工研究中心, 甘肃兰州 730060)

**摘要:** 聚丙烯(PP)作为一种使用广泛的热塑性塑料,对其增韧改性一直是研究的重点,共混改性作为最常用的改性方法之一,受到科研工作者的关注。该文主要从与塑料共混增韧、与橡胶或弹性体共混增韧、与无机纳米粒子共混增韧、与有机/无机纳米材料共混增韧以及与其他材料(如:玻璃纤维、碳纤维、石墨烯、竹粉)共混增韧5个方面综述了近3年PP共混增韧改性的一些研究工作。

**关键词:** 聚丙烯,增韧,共混改性

**中图分类号:** TQ 325.14

**DOI:**10.16584/j.cnki.issn1671-5381.2018.01.017

### Research Progress of Polypropylene Blending Toughening Modification

ZHANG Yong-xia<sup>1</sup>, XIE Xin<sup>2</sup>, WANG Qing-tao<sup>1</sup>, MENG Zhu<sup>1</sup>, GONG Guang-bi<sup>2</sup>

(1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu, China; 2 Petrochemical Research Institute of PetroChina Company Limited, Lanzhou 730060, Gansu, China)

**Abstract:** Polypropylene (PP) as a kind of widely used thermoplastics, the toughening modification has always been the focus of the study. Blending has been one of the most commonly used modification methods, which has attracted the attention of researchers. PP is mainly used to blend with plastic, toughening with rubber or elastomer, toughening with inorganic nano-particles, toughening with organic/inorganic nanomaterials and toughening with other materials (such as glass fiber, carbon fiber, graphene, bamboo powder) from five aspects of PP blending toughening for the recent 3 years research work in this paper.

**Key words:** polypropylene, toughening, blending modification

聚丙烯(PP)作为一种热塑性塑料,因其具有优异的综合性能,普遍应用于包装、纺织及汽车行业等各个领域。但是由于其耐冲击性相对较差,特别是在室温和低温时表现的更为突出,所以很大程度上限制了PP材料的应用和发展。提高其冲击韧性,可以有效扩大其应用范围,所以对其增韧改性一直是研究的重点。

聚丙烯的增韧改性方法主要分为两类:化学方法和物理方法。化学方法主要有共聚改性、接枝改

性以及交联改性等,但是这种方法对设备的要求较高,工艺相对繁琐,所以限制了其进一步的发展。与之相比,物理方法主要有共混改性、填充改性和增强改性等。这些改性方法中由于共混改性方法具有简单易行、效果显著、工业投资较少等优点而成为目前使用最广泛的方法。

共混增韧改性是指将改性材料和PP共混,从而实现增韧PP的效果。常用的改性材料主要有塑料类、橡胶或弹性体、无机纳米粒子、有机/无机纳

米材料以及一些其它材料(玻璃纤维、碳纤维、石墨烯、竹粉)等。

## 1 塑料共混增韧 PP 体系

采用塑料类,如高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LLDPE)、全同聚丁烯-1(PB-1)等作为PP的增韧改性剂,可以达到增韧PP的目的。

### 1.1 PP/PE 共混

如果在聚丙烯基体中引入另外一种超长链聚合物(聚乙烯),使材料在受到外力时,超长分子链在基体中形成的缠结和串锁的骨架结构能够吸收并传递冲击能,从而达到增韧的作用。陈延安<sup>[1]</sup>等将HDPE与乙烯-辛烯共聚物(POE)和高结晶共聚聚丙烯(HCPP)物理共混制备复合材料。结果显示POE以岛状结构分散在PP基体中,加入的HDPE一部分均匀分散在PP基体中,另一部分进入POE颗粒中;处于PP基体中的HDPE使PP的结晶温度和结晶焓明显下降,PP的韧性随着结晶度的下降而提高;进入POE颗粒中的HDPE,一方面使体系的增韧组分体积分数提高;另一方面以HDPE为中心的POE颗粒受冲击时发生形变能吸收更多的能量,两者之间的协同作用明显增韧HCPP材料。

由于PP与HDPE两相界面相互作用因HDPE对PP球晶有插入、分割的作用而增强,改善PP与柔性聚合物界面的力学作用,使得HDPE对PP力学性能有一定的提高。Lin<sup>[2]</sup>将PP和HDPE熔融共混制备PP/HDPE复合材料。其中SEM结果证明PP和HDPE是不相容的,PP是连续相,HDPE是分散相;偏振光显微镜结果证明HDPE粒子的聚合会导致结构堆垛,再者HDPE和PP球晶之间的相容性较差,因此PP内部具有不完全的球晶形态和较小的球晶;机械性能试验结果表明质量分数为20%的HDPE可以保持一定的抗拉强度和抗弯强度,制备的PP/HDPE共混物的冲击强度提高了47%,显著提高了PP的抗冲击强度。

据资料介绍<sup>[3]</sup>将PP和LLDPE熔融共混制备PP/LLDPE复合材料,结果分析表明LLDPE的加入细化了PP的球晶,从而增加了晶体间的连接,提升复合材料韧性;当PP/LLDPE共混体系中LL-

DPE含量介于40%~70%时,复合材料内部形成互穿的网络结构,所以明显提升了复合材料的冲击强度。

### 1.2 PP/PB-1 共混

高等规聚丁烯-1(PB-1)为结晶性聚合物,具有良好的力学性能,由于PB-1的分子结构与PP极为相似,所以两者具有较好的相容性。王彩霞<sup>[4]</sup>等用PB-1对5种不同结构的PP(PP075、PP8003、PP7726、PP30R、SP179)进行增韧改性,结果表明PB-1对PP具有显著的增韧改性效果,随着共混物中PB-1含量的增长,共混物的断裂伸长率呈现先上升后下降的趋势;冲击强度呈明显上升趋势;当共混体系中PB-1含量为30%时,复合材料冲击强度分别增加了11%到193%不等。

## 2 橡胶或弹性体共混增韧 PP 体系

橡胶/弹性体增韧改性PP是目前研究较多并且增韧效果最明显的一类方法。常用的改性剂主要有乙烯-辛烯嵌段共聚物(OBC)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、三元乙丙橡胶(EPDM)、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、乙烯-辛烯共聚物(POE)和丙烯酸弹性体(丙烯和乙烯的聚烯烃共聚物)等。

### 2.1 PP/不同弹性体共混

利用弹性体来增韧聚丙烯,“多重银纹”理论认为:材料受到冲击时,大量银纹的产生和终止可以将冲击能吸收。“银纹-剪切带”理论则认为:银纹或剪切带的产生和相互之间的作用是增韧聚丙烯的原因。冯芳<sup>[5]</sup>选用聚烯烃类热塑性弹性体(OBC、EPDM、POE)和苯乙烯类热塑性弹性体(SBS、SEBS)作为主增韧剂,加入一定量的高密度聚乙烯(HDPE)与PP进行三元共混,通过双螺杆挤出机制备了五种三元共混物。测试结果表明5种热塑性弹性体(OBC、EPDM、POE、SBS、SEBS)都对PP具有一定程度的增韧作用,在聚烯烃类热塑性弹性体中,POE的增韧效果最为显著,EPDM次之,OBC的加工性能最好;在苯乙烯类热塑性弹性体中,SEBS对PP的增韧效果最好。

三元乙丙橡胶(EPDM)是一种具有优良耐热性的耐氧化性能的弹性体,用其增韧改性聚丙烯具有

重要研究意义。Banerjee J<sup>[6]</sup>加入 EPDM 来改善 PP 在室温条件下的冲击性能,结果显示在室温下 PP/EPDM 复合材料的冲击性能和断裂韧性随着 EPDM 含量的增加呈现上升趋势,纯 PP 的冲击强度值为  $3.29\text{kJ}/\text{m}^2$ ,当共混体系中 EPDM 含量为 30% 时,复合材料的冲击强度值可以增加至  $50\text{kJ}/\text{m}^2$ ;在共混体系中加入一定量的 PE-g-MA 相容剂后,制备的 PP/EPDM 复合材料与之前未添加相容剂的相比具有更高的冲击强度值。

与应用广泛的 EPDM 相比较,POE 因其内聚能低,无不饱和双键等优点使得与 PP 相容性更好,起到增韧的效果。Wang Feifei<sup>[7]</sup>系统地研究了全同立构聚丙烯(IPP)、乙烯类共聚物弹性体(POE)和  $\beta$ -成核剂( $\beta$ -NA)共混物的机械性能。结果表明加入  $\beta$ -NA 和 POE,制备的 IPP 样品冲击强度增加,并且  $\beta$ -NA 和 POE 对 IPP 基体具有协同增韧作用,效果特别显著。当体系中  $\beta$ -NA 的质量分数达到 0.05%,POE 质量分数为 10% 时,复合材料的冲击强度达到最大,几乎是纯 IPP 的 15 倍。

### 2.2 PP/丙烯酸弹性体共混

丙烯酸弹性体(丙烯和乙烯的聚烯烃共聚物)与丙烯具有优良的相容性,在增韧聚丙烯的同时可以提高材料的抗应力发白的现象。彭志宏<sup>[8]</sup>等分别用 POE 和丙烯酸弹性体两种弹性体对 PP 材料进行增韧改性。结果表明在室温和低温状态下,随着丙烯酸弹性体和 POE 用量的增加,PP 材料的冲击强度呈现明显的上升趋势,且 POE 增韧效果明显优于丙烯酸弹性体,当共混体系中弹性体含量超过 10% 后,POE 的增韧效果更明显;与 POE 相比,丙烯酸弹性体与 PP 具有更好的相容性,所以在增韧 PP 的同时并不影响材料的透明性,并且可以有效改善 PP 材料的应力发白现象。

## 3 无机纳米粒子共混增韧 PP 体系

无机刚性粒子增韧改性 PP 也是近年来研究较多的增韧体系,聚合物材料被施加应力时,基体中的刚性粒子作为应力集中点,周围的材料产生塑性变形,从而消耗大量能量,达到增韧材料的目的。无机填料不仅成本低,并且在提高材料

韧性的同时也可以提高材料的刚性和耐热性,从而降低制品收缩率。常见的无机填料主要有滑石粉、纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子、纳米  $\text{SiO}_2$  粒子以及纳米  $\text{TiO}_2$  粒子等。

### 3.1 PP/滑石粉共混

姚军龙<sup>[9]</sup>等以柠檬酸为改性剂对滑石粉进行表面改性,将改性滑石粉与 PP 采用熔融共混方法制备改性滑石粉/PP 复合材料。由于滑石粉经柠檬酸改性后改善了表面的极性,从而改善滑石粉无机相与 PP 有机相间的相容性,SEM 结果也显示改性的滑石粉颗粒均匀地分散在 PP 基体中,从而提高 PP 复合材料的冲击和拉伸性能,当共混体系中滑石粉含量为 20% 时,复合材料的冲击强度可以达到  $27.6\text{kJ}/\text{m}^2$ ,相比于纯 PP 材料的冲击强度上升了 23.2%。

### 3.2 PP/ $\text{SiO}_2$ 粒子共混

$\text{SiO}_2$  粒子主要是由硅氧四面体这种电价不饱和的结构组成,比表面积大、表面活性强等优势使得其与聚丙烯基体有良好的界面结合,从而增韧聚丙烯。章明秋<sup>[10]</sup>等研究发现,当纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒均匀分散在 PP 基体材料中,这些纳米粒子可以集束无定形区的伸直分子链,当共混体系中纳米  $\text{SiO}_2$  粒子含量达到逾渗阈值时,纳米  $\text{SiO}_2$  粒子在基体中会形成逾渗网络,有利于拉伸条件下无定形区的应力传递。并且纳米  $\text{SiO}_2$  粒子还促进了结晶区在拉伸变形过程中的微纤化。上述两方面的作用充分发挥了 PP 大分子链共价键的高强度作用,从而显著提高了复合材料的韧性。

### 3.3 PP/ $\text{CaCO}_3$ 粒子共混

碳纳米管(CNT)和 PP 共混制备的 PP/CNT 二元复合材料虽然具有优异的导电性,但是 CNT 的存在使复合材料具有较差的韧性,从而限制了它们的实际应用。Li Xinghua<sup>[11]</sup>为了增韧 PP/CNT 二元复合材料,将改性的  $\text{CaCO}_3$  无机纳米颗粒与 PP 和 CNTs 熔融共混,制得 PP/CNT/ $\text{CaCO}_3$  三元纳米复合材料。通过引入改性的  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒使 PP 基体发生大量塑性形变,有利于增韧 PP/CNT 纳米复合材料。测试结果也显示当共混体系中  $\text{CaCO}_3$  含量为 30% 时,制备的三元复合材料的缺口冲击强度从  $16.0\text{kJ}/\text{m}^2$  增加到

33.  $1\text{kJ}/\text{m}^2$ 。

### 3.4 PP/不同无机粒子/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 共混

因为磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子和无机填料极性相似, 所以两者之间存在较强相互作用, 并且磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子与加工机械的金属部件间存在磁性作用, 在共混过程中, 除剪切力场外, 相当于又外加了一定的磁力扰动场, 因此可以进一步提高无机填料粒子在 PP 基体中的分散程度。侯海龙<sup>[12]</sup> 选用滑石粉、碳酸钙、二氧化钛和二氧化硅四种无机填料, 磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子作为助分散剂, 通过向 PP/无机填料复合体系内加入磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子制备了一系列的不同的 PP/无机填料/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合材料。结果表明磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子的加入虽然降低了 PP/ $\text{CaCO}_3$ 、PP/ $\text{TiO}_2$  和 PP/ $\text{SiO}_2$  复合体系的力学性能, 但是明显改善了 PP/滑石粉复合材料的综合性能。

## 4 有机/无机纳米材料共混增韧 PP 体系

纳米材料是指结构尺寸单元介于  $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ , 介于宏观物质和原子簇之间的粒子。纳米材料具有尺寸小、结构复杂和相互作用力强等特点, 引起人们极大的关注, 将纳米材料与 PP 材料共混可能会产生意想不到的物理化学变化, 很多研究工作也表明有机/无机纳米材料对 PP 进行增韧改性取得了很好的效果。

### 4.1 PP/纳米 $\text{SiO}_2$ 粒子/SBS 共混

纳米  $\text{SiO}_2$  因其表面氢键之间的相互作用而容易发生团聚现象, 常对其进行表面处理以提高与聚丙烯的相容性, 将热塑性弹性体苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)与纳米  $\text{SiO}_2$  共同添加到 PP 中, 起到协同增韧聚丙烯的作用。蔺海兰<sup>[13]</sup> 等将 SBS 和纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒同时添加到 PP 中, 制备了 PP/SBS/纳米  $\text{SiO}_2$  复合材料。形貌结果表明在熔融共混过程中纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒均匀地分散于 PP 基体中, 复合材料在室温冲击下可以发生明显塑性变形, 力学性能结果也表明纳米  $\text{SiO}_2$  与 SBS 对 PP 具有明显的协同增强增韧作用。当共混体系中纳米  $\text{SiO}_2$  的含量为 3.84% 时, PP/SBS/纳米  $\text{SiO}_2$  复合材料的综合性能最佳, 在

室温和  $-20^\circ\text{C}$  条件下相比于纯 PP 基体材料, 复合材料的缺口冲击强度分别提高了 51.5% 和 66.7%。

### 4.2 PP/纳米 $\text{CaCO}_3$ 粒子/有机聚合物共混

纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子因其尺寸小, 表面存在大量非配对原子, 使得其与聚合物之间结合力较强, 其在聚丙烯基体中的分散会使丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)与 PP 之间的相互作用变强。余俊熹<sup>[14]</sup> 等将粒子与 PP/ABS 复合材料熔融共混法制备 PP/ABS/纳米  $\text{CaCO}_3$  三元复合材料, 探究纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子含量对复合材料性能的影响。SEM 结果显示经硬脂酸处理的纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子均匀分散在 PP 基体中, 增强了 PP 和 ABS 之间的相容性, 能够引发裂纹从而吸收部分冲击能量, 并且能够及时终止裂纹的扩展, 同时促使 ABS 在 PP 基体中分散更均匀且粒子的尺寸变得更小, 并且 ABS 中的柔性链段能够吸收能量, 所以使得冲击强度提高。当共混体系中纳米  $\text{CaCO}_3$  含量为 3% 时, 对复合材料有明显的增韧增强效果, 可获得较好的综合力学性能。

将纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子进行表面处理改性, 提高其在聚丙烯基体中的分散性, 从而降低粒子的团聚程度, 减小粒子表面的极性, 增强  $\text{CaCO}_3$  粒子与 PP 基体的相容性, 为增韧聚丙烯研究起到重要研究作用。吴磊<sup>[15]</sup> 等首先用钛酸酯偶联剂对纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子进行表面接枝改性, 再将纳米  $\text{CaCO}_3$  粒子与 PP 和乙烯-辛烯嵌段共聚物(OBC)熔融共混制备 PP/OBC/纳米  $\text{CaCO}_3$  三元复合材料, 研究改性纳米  $\text{CaCO}_3$  加入量对复合材料性能的影响, 结果表明改性纳米  $\text{CaCO}_3$  对 PP/OBC 复合材料有较好的增强增韧作用。当共混体系中改性纳米  $\text{CaCO}_3$  含量为 2.5% 时, 复合材料的拉伸强度可以达到  $27.5\text{MPa}$ , 冲击强度可以达到  $16.1\text{kJ}/\text{m}^2$ 。王慧卉<sup>[16]</sup> 用钛酸酯偶联剂处理的无机  $\text{CaCO}_3$  粒子填充进乙烯-辛烯共聚物(POE), 再将其与聚丙烯 PP 共混制得复合材料, 相比于三者直接共混制备的复合材料, 前者的性能更优异, 试验结果证明当 PP/ $\text{CaCO}_3$ /POE 的质量比为 70:20:10 时, 制得的共混材料的力学性能最优。

当  $\text{CaCO}_3$  作为分散相和 PP 作为连续相时, 界面相容性因相容剂的添加而增强。袁军<sup>[17]</sup> 等用

CaCO<sub>3</sub>粒子和乙烯-辛烯共聚物(POE),加入适量相容剂马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)对废旧的聚丙烯塑料进行增强增韧改性,通过熔融共混法制备了PP/CaCO<sub>3</sub>、PP/CaCO<sub>3</sub>/POE两种复合材料。结果表明CaCO<sub>3</sub>和POE对PP都有良好的增韧效果,加入相容剂PP-g-MAH时改善了CaCO<sub>3</sub>粒子在基体中的分布状态,对PP复合材料的力学性能有增强作用,并且加入适量的POE能进一步提高无机粒子CaCO<sub>3</sub>在PP基体中的分散性,两者之间的协同作用对复合材料起到良好的增韧效果。

因ABS与全同立构聚丙烯(IPP)具有适当的相容性,从而有效地增韧PP基体;CaCO<sub>3</sub>纳米颗粒引入PP基质不仅可以增加材料刚度也能够提高材料的抗冲击性。Omid Momen<sup>[18]</sup>同时引入ABS和CaCO<sub>3</sub>纳米颗粒改善(IPP)的性能,制备PP/ABS/CaCO<sub>3</sub>三元复合材料。通过探究PP/ABS和PP/CaCO<sub>3</sub>二元体系力学性能,阐明ABS和CaCO<sub>3</sub>组分对PP/ABS/CaCO<sub>3</sub>三元复合材料的贡献,因此PP/ABS/CaCO<sub>3</sub>三元复合材料的冲击韧性远远大于PP/ABS共混体系和PP/CaCO<sub>3</sub>共混体系。

#### 4.3 PP/纳米MgO粒子/POE共混

MgO纳米颗粒经表面改性能对复合材料的形貌和力学性能有一定影响。Zhou-Yao<sup>[19]</sup>首先用硅烷偶联剂KH550对纳米MgO粒子进行表面改性,增强MgO粒子与PP基体的相容性,再将纳米MgO粒子与PP和乙烯-辛烯共聚物(POE)熔融共混制备PP/POE/MgO三元复合材料,SEM结果表明改性的MgO纳米颗粒均匀地分散在PP基质中;X射线衍射表明,复合材料中PP的结晶相发生变化, $\beta$ 相显著增加,这有利于改善复合材料机械性能;拉伸试验证明同时引入POE和改性MgO纳米颗粒对PP具有协同增韧作用。

## 5 其他共混增韧PP体系

近年来使用其它增强剂增韧PP材料也受到广泛关注。比如纤维类增强剂不仅能够保留基体原有的主要特性,而且还可以获得原组分所不具备的性能,纤维类增强剂主要包括玻璃纤维、碳纤维、天然纤维等。还有另外一些增强剂,例如石墨

烯、竹粉等。

### 5.1 玻璃纤维(GF)/PP共混

玻璃纤维(GF)具有高强度、高刚度、高尺寸稳定性、使用寿命长以及耐蠕变的优点,用来增韧聚丙烯是重要技术途径之一。刘太闯<sup>[20]</sup>等将GF和PP共混制备PP/GF复合材料,加入马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MA)相容剂改善PP和GF之间的相容性,使GF对聚丙烯的拉伸性能具有增强作用,随着玻璃纤维与聚丙烯的质量比增大,拉伸强度不断增大。当PP-g-MAH、PP和GF的质量比为15:75:25时,复合材料具有优异的力学性能,其拉伸强度可以达到50.5MPa,冲击强度达到4.3kJ/m<sup>2</sup>。

$\beta$ 成核剂的使用可以减小聚丙烯基体的球晶尺寸,当受到外力冲击时可以起到应力分解的作用,从而达到增韧效果。周满<sup>[21]</sup>等将GF、 $\beta$ 成核剂(TMB-5)和PP共混制备PP/GF/TMB-5三元复合材料。用硅烷偶联剂对纳米GF进行表面改性,改善了GF与PP基体之间的相互作用力,两者之间的结合更紧密,有利于增韧材料; $\beta$ 成核剂的加入促使基体中生成了 $\beta$ 晶体,显著提高了复合材料韧性。利用两者的协同增韧作用,制备了高韧性的PP复合材料,其冲击强度可达到13kJ/m<sup>2</sup>。

Yu Bowen<sup>[22]</sup>为了研究提高聚合物复合材料耐冲击性能的两种机理的关系,将GF加入到PP中用于外部增韧,同时加入弹性体和退火用于固化增韧。实验结果表明GF通过有效的载荷转移和外增韧机理可以提高PP的刚度、拉伸强度和耐冲击性,弹性体还可以通过固有增韧机制提高复合材料的韧性,并且不影响外在增韧机理的作用。

### 5.2 碳纤维/PP共混

闫溥<sup>[23]</sup>等公开了一种活性碳纤维改性聚丙烯复合材料及其制备方法,制备的复合材料的拉伸强度、弯曲强度以及热变形温度均优于未改性的材料。

### 5.3 石墨烯/PP共混

石墨烯作为一种单层碳原子以六方晶格排布的二维蜂窝状新型碳材料,具有优异性能,可用其改善聚丙烯力学性能等其它性能。Hagh-negahdar M<sup>[24]</sup>将石墨烯、三元乙丙橡胶(EPDM)

和 PP 熔融共混制备 PP/EPDM/石墨烯三元复合材料。研究了石墨烯和动态硫化对共混体系显微组织和断裂韧性的影响。SEM 结果显示石墨烯均匀分散在 PP 相中,对于硫化样品,石墨烯在分散相中产生纳米空穴和空化具有较高的空隙应力,上述两种效应协同作用使复合材料的韧性得到很大的提升。

#### 5.4 竹粉/PP 共混

竹粉(BF)作为一种新型节能环保原料,作为聚丙烯填充助剂时,有利于耗散冲击能量和有效传递应力。朱小龙<sup>[25]</sup>将聚丙烯(PP)、竹粉与马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH)共混制备了 BF/PP 和 POE-g-MAH/BF/PP 复合材料。结果证明添加柔顺性的 POE-g-MAH 链段增强了 BF 与 PP 基体之间的界面相容性,改善了 BF 在 PP 基体中的分散性。当共混体系中 BF 的含量为 30%、POE-g-MAH 的含量为 2.5% 时,制备的 POE-g-MAH/BF/PP 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度和弯曲弹性模量分别为 19.6MPa、36.1MPa、5.2kJ/m<sup>2</sup>和 1862.3MPa。

## 6 结语

PP 的共混增韧改性研究一直备受关注,已经具有很多共混体系,来提高 PP 的韧性。但是,各个共混体系既有优势也有劣势,所以在实际应用中经常是多种体系的组合运用。此外,还应关注该领域新型增韧改性技术的发展,及时运用到生产实际中。

### 参考文献

[1] 陈延安,陈桂吉,孙刚,等. HDPE/POE 协同增韧改性聚丙烯[J]. 上海塑料,2016(4): 35-39.

[2] Lin J H, Pan Y J, Liu C F, et al. Preparation and compatibility evaluation of polypropylene/high density polyethylene polyblends[J]. Materials, 2015 8(12): 8850-8859.

[3] 佚名. 聚丙烯与低密度聚乙烯的共混改性[J]. 塑料制造,2016(7): 66-67.

[4] 王彩霞,邵华锋,贺爱华. 聚丙烯与聚丁烯-1 共混体系的力学性能[J]. 塑料,2015 44(1):

40-42.

[5] 冯芳. 聚丙烯/聚乙烯/弹性体三元共混改性的研究[D]. 长春工业大学,2014.

[6] Banerjee J, Soliya P, Pallavi M B, et al. Impact Modification of isotactic polypropylene with ethylene-propylene diene monomer rubber[J]. International Polymer Processing, 2016, 31(2): 188-197.

[7] Wang F, Du H, Liu H, et al. The synergistic effects of  $\beta$ -nucleating agent and ethylene-octene copolymer on toughening isotactic polypropylene[J]. Polymer Testing 2015 45: 1-11.

[8] 彭志宏,唐昌伟,张旭文. 丙烯酸弹性体对聚丙烯增韧改性的研究[J]. 合成材料老化与应用, 2015 44(5): 11-14.

[9] 姚军龙,胡强,高琳. 改性滑石粉增强增韧聚丙烯研究[J]. 江汉大学学报:自然科学版,2014(2): 45-48.

[10] 章明秋,阮文红,容敏智. 纳米二氧化硅粒子增强聚丙烯的研究[C]//全国高分子材料科学与工程研讨会学术. 2014.

[11] Li X H, He Y, Li X, et al. Simultaneous enhancements in toughness and electrical conductivity of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites by incorporation of electrically inert calcium carbonate nanoparticles[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(10): 2783-2788.

[12] 侯海龙. PP/无机粒子/助分散剂复合材料制备及性能研究[D]. 西南石油大学,2014.

[13] 蔺海兰,李常青,蒋少强,等. SBS 和纳米 SiO<sub>2</sub> 协同增韧增强 PP 复合材料的研究[J]. 工程塑料应用,2014(11): 11-16.

[14] 余俊熹,曾明,顾花林,等. 纳米 CaCO<sub>3</sub>对 PP/ABS 复合材料结构与性能的影响[J]. 工程塑料应用,2014(10): 16-19.

[15] 吴磊,何雪莲,刘柏平. 纳米 CaCO<sub>3</sub>增强增韧 PP/弹性体复合材料的研究[J]. 工程塑料应用,2016 44(4): 1-6.

[16] 王慧卉. POE 改性 PP 汽车保险杠专用料的研制[D]. 苏州大学,2015.

(下转第 136 页)

装、汽车集装箱涂装等领域具有广泛应用。

该项目计划总投资 15 亿元,建成后可实现年产值 30 亿元,预计 2018 年建成投产。项目建

成后,将成为全球品种最全、规模最大的水性涂料产业基地,成为引领世界光固化水性涂料产业龙头。

DOI:10.16584/j.cnki.issn1671-5381.2018.01.039

## 扬子石化生产磁性材料专用 HDPE

4 月 18 日,扬子石化首次成功生产氯化聚乙烯(CPE)磁性材料专用高密度聚乙烯(HDPE)树脂新产品 60 多吨,产品质量合格,达到了进口产品的质量标准。

CPE 是由 HDPE 经氯化而制得的一种氯化聚合物。其中,磁性材料是由磁粉、CPE 和其他添加剂等组成。磁性材料的应用领域非常广泛,主要用于冰箱、讯息告示架、将物件固定于金属体以用作广告等方面的紧固件,主要应用于微特电机、电冰箱、消毒柜、橱柜、玩具、文具、广告等行业。据估计,当前市场需求量 1.0 万~1.5 万吨/年。

然而,受工艺技术限制,目前,国内客户生产 CPE 磁性材料所需要的 HDPE 原料只能依靠国外进口。为了替代进口产品,从 2016 年 10 月份开始,扬子石化研究院开始了 CPE 磁性材料专用 HDPE 的研发。他们调查市场上的现有产品,并对产品进行技术分析,根据客户的需求,制定了工业化生产方案。4 月 18 日,扬子石化成功试生产出了 CPE 磁性材料用 HDPE 新产品,探索出了一条氯化聚乙烯专用树脂开发的特色化道路,实现了氯化聚乙烯专用 HDPE 树脂的多样化、系列化、差异化开发。

(以上信息由郑宁来作者提供)

(上接第 90 页)

- [17] 袁军,刘明,陈威,等. 碳酸钙和乙烯-辛烯共聚物对废旧聚丙烯塑料的改性[J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37(3): 9-14.
- [18] Momen O, Mehrabi-Mazidi M, Jahangiri N. Iso-tactic polypropylene (PP) modified by ABS and CaCO<sub>3</sub> nanoparticles: effect of composition and compatibilization on the phase morphology, mechanical properties and fracture behavior [J]. Polymer Bulletin, 2015, 72(11): 2757-2782.
- [19] Zhou Y, He J, Hu J, et al. Surface-modified MgO nanoparticle enhances the mechanical and direct-current electrical characteristics of polypropylene/polyolefin elastomer nanodielectrics [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(1).
- [20] 刘太闯, 靳玲, 徐冬梅, 等. 玻璃纤维增强聚丙烯的力学性能研究[J]. 上海塑料, 2014(1): 26-29.
- [21] 周满, 米大山, 张杰. 改性玻璃纤维增韧 PP 复合材料的性能研究[J]. 现代塑料加工应用, 2016, 28(3): 8-11.
- [22] Yu B, Geng C, Zhou M, et al. Impact toughness of polypropylene/glass fiber composites: Interplay between intrinsic toughening and extrinsic toughening [J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 92: 413-419.
- [23] 闫溥, 王刚, 李荣群. 一种活性碳纤维改性聚丙烯复合材料及其制备方法: CN, 105061902A [P]. 2015.
- [24] Haghnegahdar M, Naderi G, Ghoreishy M H R. Fracture toughness and deformation mechanism of un-vulcanized and dynamically vulcanized polypropylene/ethylene propylene diene monomer/graphene nanocomposites [J]. Composites Science and Technology, 2017, 141: 83-98.
- [25] 朱小龙. 竹粉/聚丙烯复合材料结构与性能的研究[D]. 西南石油大学, 2015.