

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.04.001

纳米 CaCO_3 增强增韧 PP / 弹性体复合材料的研究 *

吴磊^{1,2}, 何雪莲^{1,2}, 刘柏平^{1,2}

(1. 华东理工大学化工学院, 上海 200237; 2. 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 采用钛酸酯偶联剂对纳米 CaCO_3 进行了表面接枝改性, 并采用熔融共混法制备了聚丙烯 (PP) / 乙烯-辛烯嵌段共聚物 (OBC) / 纳米 CaCO_3 复合材料, 研究了纳米 CaCO_3 的加入量对复合材料的力学、热力学及流变性能的影响, 并观察了复合材料的断面形貌。结果表明, 当改性纳米 CaCO_3 含量为 2.5% 时, 复合材料的力学性能最佳, 其中拉伸强度达到 27.5 MPa, 冲击强度达到 16.1 kJ/m², 进一步增加纳米 CaCO_3 含量时, 由于纳米粒子之间发生了严重团聚使复合材料力学性能显著下降; 纳米 CaCO_3 的加入对复合材料起到了异相成核的作用, 提高了复合材料的结晶温度和结晶度; 复合材料中纳米粒子的存在使其复合黏度和储能模量同时升高。

关键词: 聚丙烯; 乙烯-辛烯嵌段共聚物; 纳米 CaCO_3 ; 力学性能

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)04-0001-06

Investigations on Nano- CaCO_3 Reinforced and Toughening Polypropylene / Elastomer Composites

Wu Lei^{1,2}, He Xuelian^{1,2}, Liu Boping^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, Shanghai 200237, China;

2. Department of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Titanate coupling agent was adopted for surface grafting modification of nano- CaCO_3 , melt-mixing process was used to prepare polypropylene (PP) / ethylene-octene block copolymer (OBC) / nano- CaCO_3 composites. The effects of nano- CaCO_3 adding amount on mechanical, thermal and rheological properties of the obtained composites were investigated, as well as the fractured surface morphologies. The results show that when the adding amount of modified nano- CaCO_3 reach 2.5%, the maximum values of mechanical properties of the obtained composites appear (tensile strength : 27.5 MPa, impact strength : 16.1 kJ/m²). The serious aggregation effect of nano-particles lead to a sharp degradation in mechanical properties with further increasing the adding amount of nano- CaCO_3 . Nano- CaCO_3 serve as an effect of heterogeneous nucleating agent, increasing the crystallization temperature and crystallinity of the obtained composites. Furthermore, the complex viscosity and storage modulus of the obtained composites has shown an increase as a result of the presence of nano-particles.

Keywords: polypropylene ; ethylene-octene block copolymer ; nano- CaCO_3 ; mechanical property

聚丙烯 (PP) 是最广泛使用的热塑性塑料之一, 具有力学性能优异、易于成型加工、良好的电绝缘性等一系列优点, 但因其冲击性能差限制了它在某些领域 (如汽车保险杠等) 的应用^[1]。乙烯-辛烯嵌段共聚物 (OBC) 是陶氏化学最近开发出的一种新型弹性体, 具有乙烯含量较多的“硬段”和辛烯含量较少的“软段”相互交替形成的嵌段分子结构^[2-3], 与传统的乙烯-辛烯共聚物 (POE) 相比, OBC 具有更优异的抗冲击性能, 更好的压缩变形抵抗力以及更高的耐热温度^[4-6]。利用弹性体共混 PP 是改善 PP 韧性的的重要手段之一, 但是弹性体的加入往往会降低 PP 的刚性^[7-8]。李晨等^[9]利用 OBC 增韧 PP 时发现, 在相同弹性体含量下, PP/OBC 复合材料比 PP/POE 复合材料有着更高的冲击强度,

但同时也对应着更低的拉伸强度, 因此如何对 PP/OBC 复合材料同时实现增强增韧成为了一个值得研究的课题。

无机刚性粒子常被用来增强增韧 PP, 主要是因为当聚合物受力变形时, 刚性粒子可以充当应力集中点, 引发其周围的基体产生屈服, 从而消耗大量能量, 产生增强增韧的效果^[10]。同时无机刚性粒子价格低廉、种类繁多, 用其增强增韧 PP 有着较广阔的应用前景。PP 中 OBC 的加入, 虽然使 PP 的韧性得到提高, 但是以牺牲 PP 的刚性为前提, 因此, 笔者利用纳米 CaCO_3 对 PP/OBC 基体进行增强增韧,

* 国家自然科学基金项目 (51573048)

联系人: 何雪莲, 副教授, 主要从事高分子材料加工方面的研究

收稿日期: 2016-01-27

提升复合材料韧性的同时以部分恢复由于 OBC 的加入所导致的 PP 刚性的降低。

1 实验部分

1.1 主要原材料

均聚 PP: PPH-T03, 熔体流动速率为 3.6 g/(10 min)(230℃, 2.16 kg), 分子量为 4.1×10^2 , 中石化镇海炼化分公司;

OBC: 9100, 熔体流动速率为 1.0 g/(10 min)(190℃, 2.16 kg), 分子量为 1.6×10^2 , 美国陶氏化学公司;

抗氧剂 1010: 德国巴斯夫公司;

纳米 CaCO_3 (经硬脂酸初步处理): 平均粒径 60~80 nm, 广东强大化工有限公司;

钛酸酯偶联剂: HY101, 淮安和元化工有限公司;

异丙醇: 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆挤出机: SHJ-20 型, 螺杆直径 21.7 mm, 长径比为 40, 南京杰亚挤出装备有限公司;

积层压片机: GT-7014-P 型, 台湾高铁检测仪器有限公司;

微型注塑成型机: HAAKE Minijet 型, 德国哈克公司;

万能拉伸试验机: Instron 3367 型, 美国 Instron 公司;

悬臂梁冲击试验机: 9050 型, 意大利 CEAST 公司;

X 射线能谱仪: TEAMEDS 型, 美国 EDAX 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC Q200 型, 美国 TA 公司;

接触角测量仪: OCA20 型, 德国 Dapathysics 公司;

场发射扫描电镜 (FESEM): NOVA Nano SEM450 型, 美国 FEI 公司;

高温流变仪: ARES 型, 美国 TA 公司;

超声波发射器: 宁波新芝生物科技股份有限公司。

1.3 纳米 CaCO_3 的表面改性及复合材料的制备

纳米 CaCO_3 的表面改性: 取适量已烘干的纳米 CaCO_3 加入异丙醇中, 超声分散 5 min 后, 将形成的乳液倒入三口烧瓶中, 加入经异丙醇稀释的钛酸

酯偶联剂 (偶联剂用量为 2.0%), 水浴加热 80℃ 回流, 搅拌, 反应 1 h 后停止, 抽滤, 然后在 100℃ 下烘干, 粉碎待用。

复合材料的制备: 将 PP、OBC、改性纳米 CaCO_3 按一定质量比 (见表 1) 预混, 然后加入 0.2% 的抗氧剂, 混合均匀后经双螺杆挤出机挤出造粒, 干燥后进行性能测试。挤出机一段至七段温度为 170, 180, 190, 200, 200, 195, 190℃, 机头温度 190℃, 螺杆转速 200 r/min, 进料速率 10 r/min。

表 1 不同试样的组分含量

试样编号	PP/%	OBC/%	改性纳米 CaCO_3 /%
1 [#]	90	10	0
2 [#]	90	10	1.0
3 [#]	90	10	2.5
4 [#]	90	10	5.0
5 [#]	90	10	7.5
6 [#]	90	10	10

1.4 性能测试

X 射线能谱测试: 将改性前后纳米 CaCO_3 (改性后的纳米 CaCO_3 须先用异丙醇抽提 10 h) 置于 X 射线能谱仪上测定其能谱图。

拉伸性能测试: 按 GB/T 16421-1996 进行测试, 先利用积层压片机压片制样 (温度 200℃, 压力 8 t), 然后置于万能拉伸试验机上测定材料的拉伸性能, 拉伸速率 20 mm/min。

悬臂梁冲击强度测试: 按 GB/T 1843-2008 进行测试, 先利用微型注塑成型机注塑制样 (注塑温度 200℃, 压力 100 MPa, 保压时间 20 s), 然后置于冲击试验机上测定材料的冲击性能。

FESEM 测试: 将试样在液氮中淬断, 并用正庚烷在 50℃ 下刻蚀 4 h, 再经镀铂后于 SEM 上观察断面形貌。

接触角测试: 采用座滴法分别测试基片对水及二碘甲烷 (体积 3 μL) 的静态接触角, 然后利用 Wu 氏方程^[11-12]进行表面能、界面张力及粘附功的计算, 公式如下:

$$(1 + \cos \theta_{\text{H}_2\text{O}}) \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \left(\frac{\gamma_{\text{d}, \text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{d}}}{\gamma_{\text{d}, \text{H}_2\text{O}} + \gamma_{\text{d}}} + \frac{\gamma_{\text{p}, \text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{p}}}{\gamma_{\text{p}, \text{H}_2\text{O}} + \gamma_{\text{p}}} \right) \quad (1)$$

$$(1 + \cos \theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}) \gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2} = 4 \left(\frac{\gamma_{\text{d}, \text{CH}_2\text{I}_2} \gamma_{\text{d}}}{\gamma_{\text{d}, \text{CH}_2\text{I}_2} + \gamma_{\text{d}}} + \frac{\gamma_{\text{p}, \text{CH}_2\text{I}_2} \gamma_{\text{p}}}{\gamma_{\text{p}, \text{CH}_2\text{I}_2} + \gamma_{\text{p}}} \right) \quad (2)$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \left(\frac{\gamma_{\text{d}, 1} \gamma_{\text{d}, 2}}{\gamma_{\text{d}, 1} + \gamma_{\text{d}, 2}} + \frac{\gamma_{\text{p}, 1} \gamma_{\text{p}, 2}}{\gamma_{\text{p}, 1} + \gamma_{\text{p}, 2}} \right) \quad (3)$$

$$W_{12} = 2(\gamma_{\text{d}, 1} \gamma_{\text{d}, 2})^{1/2} + 2(\gamma_{\text{p}, 1} \gamma_{\text{p}, 2})^{1/2} \quad (4)$$

其中, θ 为接触角; γ_1 和 γ_2 分别为 PP、纳米 CaCO_3 和 OBC 中任意两种材料的表面能; γ_{p} 和 γ_{d}

分别为材料表面能中的极性分量和色散分量; γ_{12} 为两相界面张力; W_{12} 为两相粘附功。

DSC 测试: 在 N_2 保护下称取 5 mg 左右的试样放置于样品槽中, 先以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 200°C , 恒温 5 min, 消除热历史, 再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至 40°C , 得到复合材料的结晶曲线, 再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 200°C , 得到复合材料的熔融曲线。

动态流变性能测试: 采用平行板模式测定复合材料的动态流变性能, 剪切频率 $0.05 \sim 100 \text{ rad/s}$, 温度 200°C , 应变控制在 2%, 压片制样 (圆片厚度 2 mm, 直径 25 mm)。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CaCO_3 的表面接枝改性

由于纳米 CaCO_3 表面带有大量的羟基, 极性很强, 容易团聚, 因此在添加到非极性 PP 中之前要先对其进行表面改性, 目前改性剂主要有表面活性剂和偶联剂等, 由于所购置纳米 CaCO_3 仅通过硬脂酸钙进行物理吸附处理^[13], 因此需进一步利用钛酸酯偶联剂对纳米 CaCO_3 进行反应活化处理 (见图 1), 以进一步降低其团聚程度, 减小表面极性, 增强其表面与非极性 PP 的界面相互作用。

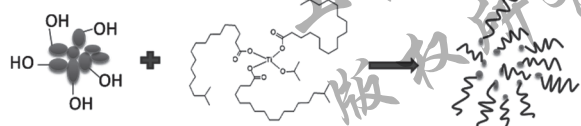


图 1 纳米 CaCO_3 的表面改性机理图

对改性前后的纳米 CaCO_3 表面进行能谱扫描, 能谱图分别见图 2、图 3。

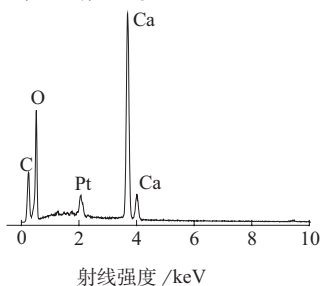


图 2 改性前纳米 CaCO_3 的能谱图

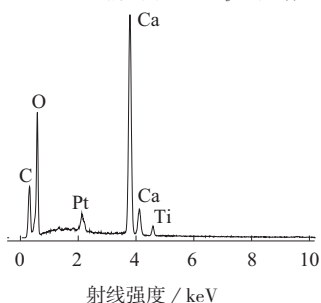


图 3 改性后纳米 CaCO_3 的能谱图

从图 2、图 3 可以看到, 相较于未改性的纳米 CaCO_3 表面, 改性纳米 CaCO_3 的能谱曲线在 4.5 keV 处出现了明显的 Ti 元素特征峰, 由于改性纳米 CaCO_3 经异丙醇抽提, 完全除去发生物理吸附的偶联剂成分, 因此可以推断出钛酸酯偶联剂已与纳米 CaCO_3 之间进行了化学接枝反应。

2.2 纳米 CaCO_3 含量对复合材料力学性能的影响

PP 复合材料的拉伸性能及冲击强度随改性后纳米 CaCO_3 含量的变化关系分别如图 4 和图 5 所示。从图中可以看到, 随着纳米 CaCO_3 含量的逐渐增加, PP 复合材料的拉伸强度和冲击强度呈现先升高后降低的趋势, 在纳米 CaCO_3 含量为 2.5% 时两者均达到最大值, 拉伸强度为 27.5 MPa, 冲击强度为 16.1 kJ/m^2 , 相对于不添加纳米粒子的 PP/OBC 复合材料而言, 拉伸强度提高了 9.3%, 冲击强度提高了 32.0%。这主要是因为经钛酸酯偶联剂改性的纳米 CaCO_3 , 与 PP 的相容性较好, 使其在受力时不易发生脱粘, 从而更好地充当应力集中点, 对 PP/OBC 复合材料起到了增强增韧的作用。与此同时, 纳米粒子的加入降低了 PP 分子链的柔顺性, 使复合材料断裂伸长率逐渐下降。当纳米 CaCO_3 含量超过 2.5% 时, 复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度呈现下降趋势, 这可能是由于纳米粒子分散在复合材料中的浓度较高, 粒子之间发生了较严重团聚, 形成了纳米级和微米级的团聚结构, 这些分散在聚合物中的团聚体在受力时会趋向于形成宏观上的微空洞, 导致材料的力学性能下降。

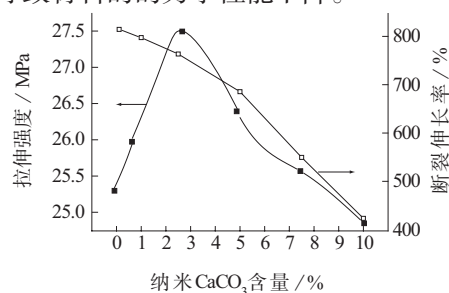


图 4 PP 复合材料的拉伸性能随纳米 CaCO_3 含量的变化关系

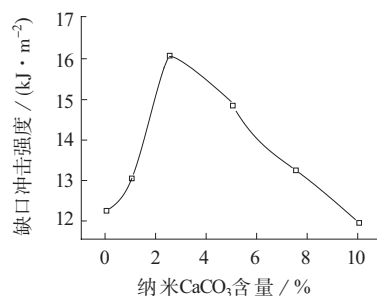


图 5 PP 复合材料的缺口冲击强度随纳米 CaCO_3 含量的变化关系

2.3 纳米 CaCO_3 含量对复合材料断面形貌的影响

为了解析改性纳米 CaCO_3 对 PP/OBC 复合材料增强增韧的机理,对 PP/OBC 及不同含量改性纳米 CaCO_3 的 PP/OBC/改性纳米 CaCO_3 复合材料的断面进行扫描。图 6 为不同复合材料体系断面的 SEM 照片,从图 6 中可以看到,没有添加纳米 CaCO_3 时,PP/OBC 复合材料形成了以 PP 为连续相,OBC 为分散相的海-岛结构,而添加纳米 CaCO_3 粒子后,当含量较低(1%)时,纳米 CaCO_3 几乎完全均匀分散于 OBC 相中,形成了以纳米 CaCO_3 为核,OBC 为壳的核壳包覆结构。当纳米 CaCO_3 含量增加到 2.5% 时,OBC 已无法完全容纳过多的纳米 CaCO_3 粒子(OBC 与纳米 CaCO_3 的质量比为 10 : 2.5),过多的纳米 CaCO_3 粒子开始向 PP 基体扩散,随着纳米 CaCO_3 含量的增加,分散于 PP 基体的纳米 CaCO_3 粒子开始发生明显团聚(如 5%),之后团聚逐渐加重。

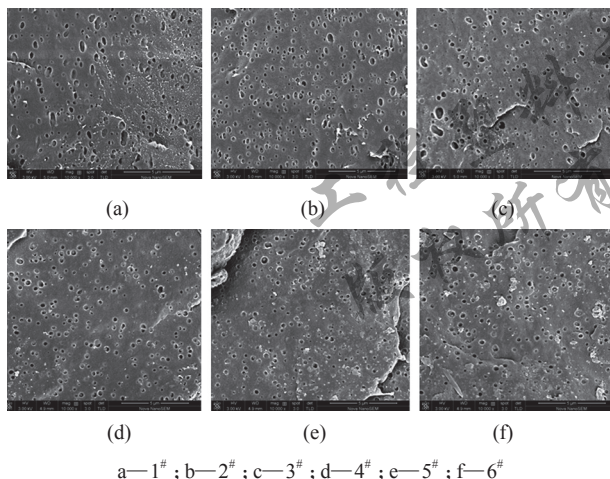


图 6 不同改性纳米 CaCO_3 含量的 PP 复合材料断面形貌

2.4 纳米 CaCO_3 对复合材料的影响机制

为了进一步分析 PP/OBC/改性纳米 CaCO_3 体系的断面形貌的形成机制,笔者测试 PP、OBC、改性及未改性纳米 CaCO_3 的接触角,根据公式(1)和(2)计算了其表面自由能数据,列于表 2。从表 2 可以看到,改性纳米 CaCO_3 与改性之前相比,一方面,表面自由能下降,说明改性纳米 CaCO_3 粒子之间的团聚程度减轻;另一方面,表面自由能极性分量(γ^p)减少,但色散分量(γ^d)明显增加,这说明钛酸酯偶联剂对 CaCO_3 表面的接枝改性极大地增强了其与非极性的 PP 和 OBC 的界面相互作用。表 3 是通过表 2 利用公式(3)和(4)计算得到的 PP/OBC、OBC/纳米 CaCO_3 及 PP/纳米 CaCO_3 的两

相界面张力 γ_{12} 及粘附功 W_{12} 。从表 3 可以看到,一方面,改性纳米 CaCO_3 与非极性 PP 和 OBC 的界面张力(3.4, 1.7 mN/m)明显低于未改性纳米 CaCO_3 (22.7, 20.0 mN/m),同时其与 PP 和 OBC 粘附功(72.8, 76.0 mN/m)明显高于未改性纳米 CaCO_3 (68.8, 74.1 mN/m);另一方面,OBC/改性纳米 CaCO_3 之间的界面张力明显要小于 PP/改性纳米 CaCO_3 之间的界面张力,同时 OBC/改性纳米 CaCO_3 之间的粘附功明显要大于 PP/改性纳米 CaCO_3 之间的粘附功,这说明 OBC 与改性纳米 CaCO_3 具有更强的界面相互作用,此两相界面更容易形成,因此在混炼过程中,纳米粒子更倾向于分散在 OBC 中,这很好地解释了图 6 中 PP/OBC/改性纳米 CaCO_3 体系断面形貌形成的原因。

表 2 不同样品的表面能数据 (mN/m)

试样	γ	γ^d	γ^p
PP	34.7	33.4	1.3
OBC	36.9	34.4	2.5
改性纳米 CaCO_3	40.0	33.7	6.3
未改性纳米 CaCO_3	49.8	25.0	24.8

表 3 不同样品之间的界面张力及粘附功数据 (mN/m)

试样	γ_{12}	W_{12}
PP/OBC	0.4	71.2
PP/改性纳米 CaCO_3	3.4	72.8
PP/未改性纳米 CaCO_3	22.7	68.8
OBC/改性纳米 CaCO_3	1.7	76.0
OBC/未改性纳米 CaCO_3	20.0	74.1

综上分析,对于改性纳米 CaCO_3 对 PP/OBC 体系增强增韧的机理解释如下:由于纳米 CaCO_3 经钛酸酯偶联剂进一步处理,偶联剂亲水端的烷氧基与纳米 CaCO_3 表面的自由质子发生化学接枝反应,一方面,降低了其表面自由能极性分量;另一方面,其非极性疏水烷基长链的枝状结构更容易与 PP 和 OBC 的非极性长链发生缠结,增强了其表面自由能色散分量。因此,接枝改性增强了纳米 CaCO_3 与非极性 PP 和 OBC 的界面相互作用,改善了其界面相容性。由于 OBC 的分子链较 PP 的规整结构更为柔软,所以其与纳米 CaCO_3 粒子的界面相互作用相对较强,导致纳米 CaCO_3 优先分散于 OBC 相中。

图 7 是 PP/OBC/改性纳米 CaCO_3 体系的断面形貌形成机理图。从图 7 可以看到,当纳米 CaCO_3 含量较低时(小于 1%),纳米 CaCO_3 完全分散于 OBC 相中,对 OBC 起到较好的增强作用,但对断裂伸长率和冲击强度影响不大,即起到了一定的增强效果,但对复合材料韧性影响较小。但当

其含量增加到 2.5% 时, OBC 已无法完全容纳过多的纳米 CaCO_3 粒子, 过多的纳米 CaCO_3 粒子开始向 PP 基体扩散, 其在 PP 和 OBC 中的分散仍然较为均匀, 分散相粒径较小, 纳米 CaCO_3 粒子不仅起到增强 OBC 的效果, 而且对 PP 基体的强度和韧性提升也起到了正面效应, 这体现在复合材料的拉伸强度和冲击强度都获得了明显提高。但是如果纳米 CaCO_3 粒子浓度过高 (大于 2.5%) 时, 出现较严重的自团聚现象, 微米级别的纳米 CaCO_3 团聚体与 PP 和 OBC 的界面相互作用较弱, 形成应力缺陷, 以致在外力作用下, 极易被拔出 PP 表面, 降低复合材料的强度和韧性。

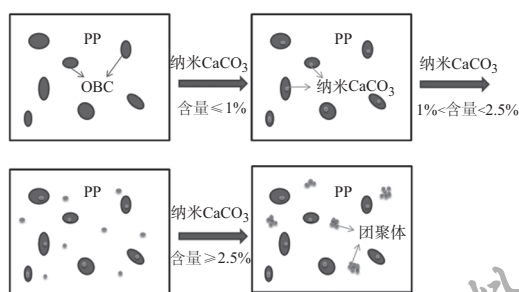


图 7 PP/OBC/改性纳米 CaCO_3 体系的断面形貌形成机理图

2.5 纳米 CaCO_3 含量对复合材料加工性能的影响

为了研究复合材料的加工性能, 考察了改性纳米 CaCO_3 的加入对 PP 复合材料流变性能和热性能的影响。图 8 和图 9 是 PP 及其复合材料的复合黏度 η^* 及储能模量 G' 随剪切频率 ω 的变化曲线。从图 8 可以看到, 随着剪切频率的增大, PP 复合材

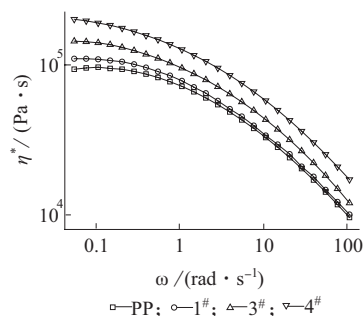


图 8 PP 及其复合材料的 η^* 随 ω 的变化曲线

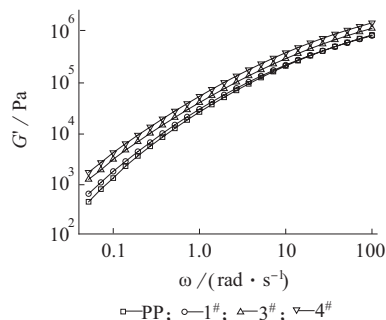
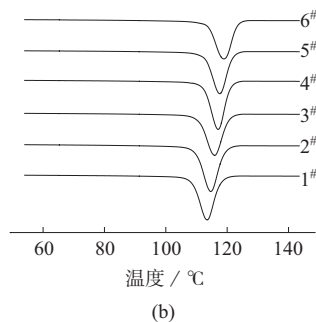
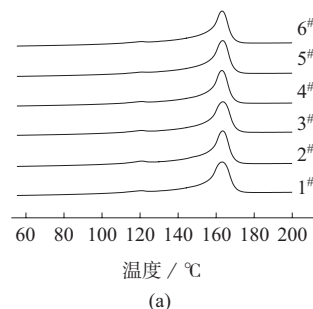


图 9 PP 及其复合材料的 G' 随 ω 的变化曲线

料的复合黏度逐渐下降, 表现出典型的假塑性流体的流动行为, 这主要是因为 PP 与 OBC 大分子处于缠结的拟网状结构, 在高的剪切频率下, 分子链解缠速率增加, 缠结结构逐渐被破坏, 导致其复合黏度随着剪切频率的增大而不断下降。在 PP 基体中添加 OBC 后, 由于 OBC 分子含有较多支链, 添加到 PP 中使其分子链缠结程度增强, 黏度增大。随着纳米 CaCO_3 含量的增加, 复合材料的复合黏度逐渐上升, 这是由于纳米粒子之间及与聚合物分子链之间相互作用产生了流动阻力, 使复合材料的流动性下降, 黏度升高。虽然纳米粒子的加入使复合材料的黏度有所上升, 但在纳米粒子添加量较少 (2.5%) 时, 黏度上升不大, 对其加工性能影响较小。

从图 9 可以看到, PP 复合材料的储能模量随着剪切频率的增大而增大, 这是因为随着剪切频率的增大, 材料松弛时间相对缩短, 表现出更多的弹性, 导致储能模量升高。PP/OBC 复合材料的储能模量在低频处明显高于纯 PP, 这是由于 OBC 分子中存在支化结构, 添加到 PP 中使其分子链缠结程度增强, 低频剪切下松弛时间较长, 储能模量较高。纳米 CaCO_3 的加入进一步增加了复合材料储能模量, 由于纳米粒子经过表面改性, 其末端枝状分子链结构增加了与 PP 大分子的缠结性, 形成物理缠结点, 增加了 PP 拟网状结构缠结密度, 从而储能模量升高, 在一定程度上有利于提高复合材料的熔垂性能。

图 10 是 PP 复合材料的熔融和结晶曲线。



a—熔融曲线; b—结晶曲线

图 10 PP/OBC/改性纳米 CaCO_3 复合材料的熔融和结晶曲线

从图 10 可以看到,随着纳米 CaCO_3 的加入量逐渐增大,复合材料的熔融温度 (T_m) 变化不大,而结晶温度 (T_c) 和结晶度呈现逐渐上升的趋势,其中结晶温度从 113.2°C 升至 118.0°C ,结晶度从 49.2% 上升到 51.8% (见表 4),这主要是因为钛酸酯偶联剂对纳米碳酸钙的改性,减轻了纳米粒子之间的团聚,减小了分散相尺寸,并增强了 PP 与纳米粒子的界面相互作用,纳米 CaCO_3 起到异相成核作用,使得 PP 在纳米粒子表面结晶,结晶度提高,结晶温度上升,结晶能力增强。这种异相成核作用可使得复合材料在较高温度下结晶,有利于其成型加工。

表 4 PP/OBC/改性纳米 CaCO_3 复合材料的热力学性能数据

试样编号	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
1 [#]	113.2	162.5	49.2
2 [#]	114.3	162.8	49.7
3 [#]	115.3	162.8	50.2
4 [#]	116.3	162.1	50.4
5 [#]	116.8	162.4	50.8
6 [#]	118.0	162.5	51.8

3 结论

(1) 改性纳米 CaCO_3 对 PP/OBC 复合材料有较好的增强增韧作用,当纳米 CaCO_3 添加量为 2.5% 时,复合材料的拉伸强度达到 27.5 MPa,冲击强度达到 16.1 kJ/m^2 ,相对于 PP/OBC 复合材料,拉伸强度提高了 9.3%,冲击强度提高了 32.0%。当纳米 CaCO_3 添加量超过 2.5% 时,由于纳米粒子之间发生了较为严重的团聚,导致力学性能逐渐下降。

(2) 当改性纳米 CaCO_3 含量较少 ($\leq 1\%$) 时,纳米粒子几乎完全均匀分散在 OBC 相中,对 OBC 相起到了很好的增强作用,随着纳米 CaCO_3 含量的增加,多余的纳米 CaCO_3 开始溢出 OBC 表面而分散在 PP 基体中,从而对 PP 进行增强增韧,当纳米 CaCO_3 含量达到 5% 时,其在 PP 中开始发生较为严重的团聚,使得复合材料力学性能逐渐下降。

(3) 复合材料的复合黏度均随剪切频率的增加而减小,表现出剪切变稀现象。纳米 CaCO_3 的加入,使复合材料的复合黏度虽然有所上升,但在纳米 CaCO_3 添加量较少 (如 2.5%) 时,对其加工性能影响较小。纳米 CaCO_3 的加入对 PP/OBC 复合材料起着异相成核的作用,使得复合材料的结晶度和结晶温度同时上升。

综上所述,纳米 CaCO_3 的加入对 PP/OBC 基体的力学性能有较大改善,同时对其加工性能影响不大,有着工业化应用的前景。

参考文献

- [1] 李平,韩琛,汪家宝. 汽车用聚丙烯材料研究进展及应用[J]. 塑料工业,2011,39(S1):26-29.
Li Ping, Han Chen, Wang Jiabao. Research development and application in polypropylene materials in automobile [J]. China Plastics Industry, 2011, 39(S1):26-29.
- [2] Arriola D J, Carnahan E M, Hustad P D, et al. Catalytic production of olefin block copolymers via chain shuttling polymerization[J]. Science, 2006, 312(5774):714-719.
- [3] Lin Yijian, Marchand G R, Hiltner A, et al. Adhesion of olefin block copolymers to polypropylene and high density polyethylene and their effectiveness as compatibilizers in blends[J]. Polymer, 2011, 52(7):1635-1644.
- [4] Wang H P, Chum S P, Hiltner A, et al. Comparing elastomeric behavior of block and random ethylene-octene copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(5):3236-3244.
- [5] Lin Yijian, Yakovleva V, Chen Hongyu, et al. Comparison of olefin copolymers as compatibilizers for polypropylene and high-density polyethylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(3):1945-1952.
- [6] Dias P, Lin Y J, Poon B, et al. Adhesion of statistical and blocky ethylene-octene copolymers to polypropylene[J]. Polymer, 2008, 49(12):2937-2946.
- [7] Du Hainan, Zhang Yu, Liu Hong, et al. Influence of phase morphology and crystalline structure on the toughness of rubber-toughened isotactic polypropylene blends[J]. Polymer, 2014, 55(19):5001-5012.
- [8] Geng Chengzhen, Su Juanjuan, Han Songjia, et al. Hierarchical structure and unique impact behavior of polypropylene/ethylene-octene copolymer blends as obtained via dynamic packing injection molding[J]. Polymer, 2013, 54(13):3392-3401.
- [9] 李晨,范宏,鲁列,等. 新型聚烯烃弹性体 OBC 增韧共聚 PP 的研究[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(5):813-818.
Li Chen, Fan Hong, Lu Lie, et al. Research on toughening modification of copolymerized polypropylene using polyolefin elastomers[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2009, 23(5):813-818.
- [10] Zhang Ling, Li Chon-zhong, Huang Rui. Toughness mechanism of polypropylene/elastomer/filler composites[J]. Journal of Polymer Science:Part B: Polymer Physics, 2005, 43(9):1113-1123.
- [11] Wu Sou-heng. Polymer interface and adhesion[M]. M.Dekker, 1982.
- [12] Li Lanpeng, Yin Bo, Zhou Yan, et al. Characterization of PA6/EPDM-g-MA/HDPE ternary blends: The role of core-shell structure[J]. Polymer, 2012, 53(14):3043-3051.
- [13] 舒均杰. 纳米碳酸钙表面改性及其机理研究[D]. 湘潭:湘潭大学, 2007:34-39.
Shu Junjie. Study on the surface activity and mechanism of nano-calcium carbonate[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2007:34-39.