

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.10.004

纳米 CaCO_3 对 PP/ABS 复合材料结构与性能的影响^{*}余俊熹¹, 曾明², 顾花林¹, 王国尧¹, 唐秀兰¹, 张燕¹, 伍高¹, 彭娅¹

(1. 西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039; 2. 重庆市食品药品检验所, 重庆 401123)

摘要:采用熔融共混法制备出纳米碳酸钙(nano- CaCO_3)改性聚丙烯(PP)/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)复合材料,研究了不同 nano- CaCO_3 含量对 PP 和 ABS 相容性以及复合材料性能和结构的影响。结果表明,经表面预处理的 nano- CaCO_3 能与 PP 和 ABS 产生相互作用,增强 PP 和 ABS 之间的相容性,从而使复合材料的形态与性能改变。当 nano- CaCO_3 质量分数为 3% 时,复合材料可获得较好的综合力学性能。

关键词:聚丙烯; ABS; 纳米 CaCO_3 ; 增韧

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)10-0016-04

Effects of Nano- CaCO_3 on Structures and Properties of PP / ABS CompositesYu Junxi¹, Zeng Ming², Gu Hualin¹, Wang Guoyao¹, Tang Xiulan¹, Zhang Yan¹, Wu Gao¹, Peng Ya¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China;

2. Chongqing Institute for Food and Drug Control, Chongqing 401123, China)

Abstract: Polypropylene(PP) / acrylonitrile butadiene styrene(ABS) composites modified by nano- CaCO_3 were prepared through melt blending method. The effects of different weight content of nano- CaCO_3 on the compatibility between PP and ABS, properties and structures of composites were studied. The results reveal that the pretreated nano- CaCO_3 can interact with both PP and ABS and improve compatibility between them, which results into changes of the morphologies and properties of composites. When the weight proportion of nano- CaCO_3 is 3%, the comprehensive mechanical properties of PP / ABS / nano- CaCO_3 are optimal.

Keywords: polypropylene; acrylonitrile-butadiene-styrene; nano- CaCO_3 ; toughening

聚丙烯(PP)具有较好的综合力学性能、良好的化学稳定性,且密度小、价格低,但 PP 的常温尤其是低温冲击韧性差^[1],在一定程度上限制了其应用^[2]。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)具有较高的冲击强度,综合力学性能好^[3],故可采用 ABS 与 PP 制备成共混物以提高 PP 的冲击强度。但 PP 与 ABS 的溶解度参数相差较大[PP 为 33.1~33.9 (J/cm^3)^{1/2}, ABS 为 40.2~41.9 (J/cm^3)^{1/2}]^[4],二者属于不相容体系,所以 ABS 对 PP 的改性作用有限。

纳米 CaCO_3 (nano- CaCO_3) 粒子尺寸小,有较多非配对原子在其表面上,能与聚合物产生较强的结合力^[5],这引起了许多学者的关注^[6-9]。nano- CaCO_3 有望作为“桥梁”同时与 PP 和 ABS 产生结合,促使 PP 与 ABS 的相互作用增强。笔者分析了不同含量的 nano- CaCO_3 对经熔融共混制备的 PP/ABS 复合材料结构与性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: T30S, 中国独山子石化公司;

nano- CaCO_3 : 粒径 80~120 nm, 经硬脂酸表面预处理, 日本日石公司;

ABS: PA-749SK, 镇江奇美化工公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: TSE30A 型, 南京瑞亚弗斯特高聚物装备有限公司;

注塑机: TTI-90F 型, 台湾东华机械有限公司;

冲击试验机: TTI-90 Φ 35 型, 台湾东华机械有限公司;

拉力电子万能试验机: MT-6104 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S3400N 型, 日本 Hitachi 公司;

^{*} 教育部科学技术研究重点项目(210193), 四川省教育厅重点项目(12ZA15), 教育部“春晖计划”科研项目(Z2010093), “西华杯”大学生科技创新项目(2014057)

联系人: 彭娅, 教授, 主要从事高分子材料合成及聚合物共混改性研究

收稿日期: 2014-07-17

偏光显微镜 (PLM): XP203 型, 上海立光精密仪器有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 测定仪: 高铁检测仪器 (东莞) 有限公司。

1.3 复合材料制备

固定 ABS 的质量为 PP 总量的 10%, 分别加入质量分数为 0, 1%, 3%, 5%, 7% 的 nano- CaCO_3 , 采用双螺杆挤出机共混熔融制得料粒, 然后注塑得到标准试样。

1.4 性能测试

MFR 按 GB/T 36822-2000 测试。

冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试, 温度分别为 20℃ 和 -20℃。

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率为 50 mm/min。

PLM 分析: 将试样置于玻片上, 熔融压片, 在 PLM 下观察形貌。

SEM 分析: 将被液氮脆断过的试样放入丙酮中刻蚀掉 ABS, 然后断面喷金, 采用 SEM 观察断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 断面形貌

图 1 示出不同 nano- CaCO_3 含量时 PP/ABS 复合材料的 SEM 照片。由图 1 可知, 未加 nano- CaCO_3 时, 被刻蚀掉的 ABS 所留下的孔洞较大且分散不均匀; 当加入 3% 的 nano- CaCO_3 时孔洞变小且分散较为均匀, 原因是经过硬脂酸处理后, nano- CaCO_3 表面接枝的长链烯烃与 PP 和 ABS 产生相互作用^[10], 促进了 nano- CaCO_3 均匀分散在 PP 基体中, 也使得 ABS 以更小的尺寸均匀分散在 PP 基体中; 当 nano- CaCO_3 质量分数为 5% 时, 其分散的均匀性较 3% 时有所减弱, 是因为在被刻蚀的 ABS 孔洞周围形成了 nano- CaCO_3 团聚体。

2.2 球晶形貌

图 2 为不同 nano- CaCO_3 含量时 PP/ABS 复合材料的球晶 PLM 照片。由图 2 可知, 在 nano- CaCO_3 质量分数从 1% 增加到 5% 的过程中, 晶粒尺寸逐渐变小, 得到了细化, 这是因为 nano- CaCO_3 在体系中充当了成核剂, 有利于 PP 的异相成核^[11], 当 nano- CaCO_3 含量增加时, 使得成核点增加。但加入的 nano- CaCO_3 质量分数达到 7% 以后, 晶粒尺寸没有再次减少, 是因为过量的 nano- CaCO_3 造成较多团聚使成核点减少, 晶粒尺寸略有增大。

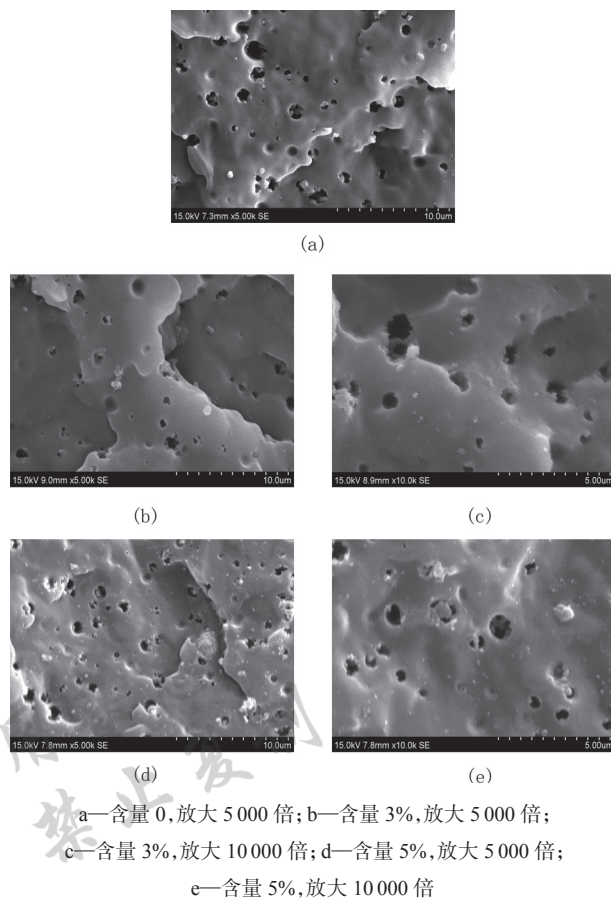


图 1 不同 nano- CaCO_3 含量时复合材料的 SEM 照片

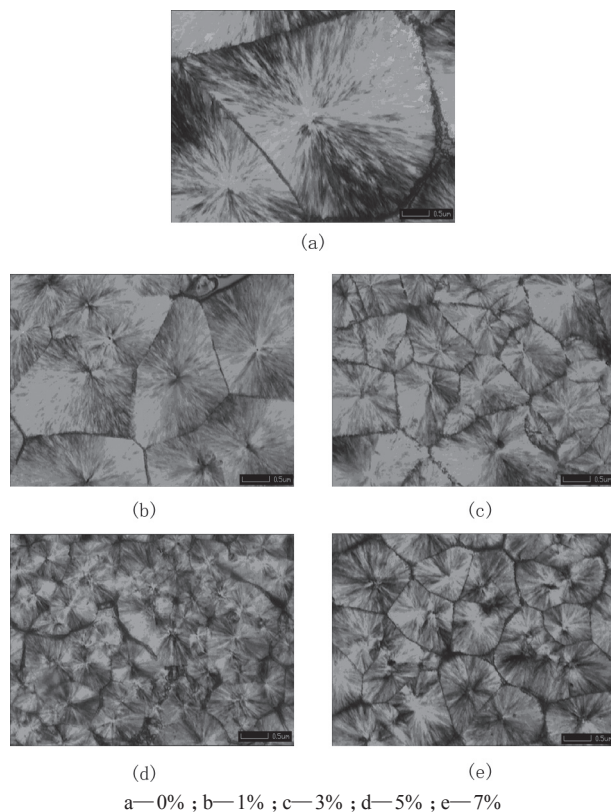


图 2 不同 nano- CaCO_3 含量时复合材料的球晶 PLM 照片

2.3 熔体流动性能

图3示出不同 nano-CaCO₃ 含量时 PP/ABS 复合材料的 MFR。由图3可知,随着 nano-CaCO₃ 含量的增加,PP/ABS 复合材料的 MFR 下降,当 nano-CaCO₃ 质量分数超过 5% 后 MFR 略有上升但变化不大。原因是 nano-CaCO₃ 的加入使 PP 分子链的自由运动受到限制,当 nano-CaCO₃ 含量增加时,PP 分子链的运动难度加大,MFR 降低。当 nano-CaCO₃ 含量由 5% 增加到 7% 时会形成团聚,因此 nano-CaCO₃ 对 PP 运动的阻碍减弱,MFR 没有继续下降。

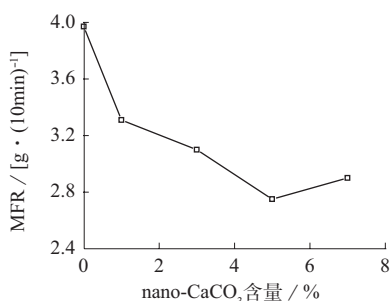


图3 不同 nano-CaCO₃ 含量时复合材料的流动性

2.4 冲击性能

图4示出不同 nano-CaCO₃ 含量时 PP/ABS 复合材料的常温 (20℃) 和低温 (-20℃) 冲击强度。由图4可看出,在常温 and 低温冲击情况下,复合材料的冲击强度随 nano-CaCO₃ 含量增加先上升后下降,并且在 nano-CaCO₃ 质量分数为 3% 时达到最大。原因是 3% 的 nano-CaCO₃ 在 PP 基体中分散均匀,形成应力集中中心,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;同时由 SEM 断口形貌可知,ABS 在 PP 基体中的尺寸变小并且分散更均匀,由于 ABS 中柔性链段能够吸收能量,所以使得冲击强度提高。另外由球晶形貌可知,nano-CaCO₃ 的引入可促使晶粒细化,也能提高复合材料的冲击强度。但当 nano-CaCO₃ 含量继续增加

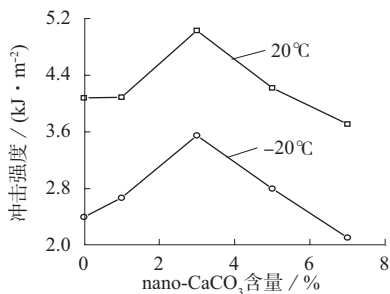


图4 不同 nano-CaCO₃ 含量时复合材料的冲击强度

时,纳米粒子形成团聚体,团聚粒子产生应力集中,使复合材料冲击强度下降^[12]。

2.5 拉伸性能

图5示出不同 nano-CaCO₃ 含量时 PP/ABS 复合材料的拉伸性能。由图5可以看出,拉伸强度随 nano-CaCO₃ 含量的增加先略有上升后下降,略有上升的原因是 nano-CaCO₃ 的加入起到异相成核的作用,可使共混物的结晶度增加,此外由于 nano-CaCO₃ 粒子尺寸小,有较多非配原子在其表面,与聚合物具有较强的结合能力,当基体 PP 受到外力作用时,nano-CaCO₃ 与 PP 分子链相互缠结,阻碍 PP 分子链的运动,因此拉伸强度提高了。但当 nano-CaCO₃ 含量继续增多时 nano-CaCO₃ 会形成团聚体,从而增加了相界面的缺陷,相界面强度会减少^[13],从而使复合材料的拉伸强度下降。

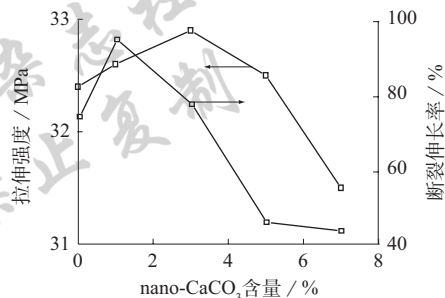


图5 不同 nano-CaCO₃ 含量时复合材料的拉伸性能

断裂伸长率在 nano-CaCO₃ 质量分数为 1% 时达到最大。当 nano-CaCO₃ 质量分数为 3% 时则与无 nano-CaCO₃ 时的水平相差不大,这是因为 nano-CaCO₃ 能充当应力集中中心吸收一定外界能量从而提高断裂伸长率,同时结晶度的增加又使断裂伸长率下降。当 nano-CaCO₃ 质量分数为 5% 与 7% 时,断裂伸长率均明显下降,这是纳米粒子形成了团聚体而造成缺陷点所致。

3 结论

在复合体系中,材料的冲击强度、拉伸强度和断裂伸长率等都会随 nano-CaCO₃ 含量的增加先提高后降低。当 nano-CaCO₃ 质量分数为 3% 时,对复合材料有明显的增韧增强效果,这是因为此时 nano-CaCO₃ 可均匀分散在基体中,改善了 PP 和 ABS 之间的相容性,使得 ABS 以更小的尺寸均匀分散且使 PP 的球晶细化。

参考文献

- [1] 王德禧. 聚丙烯实用化技术进展 [J]. 塑料工业, 2004, 32(2): 1-5.

17. Wang Dexi. Advance in practical technology of polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2004, 32(2):1-5, 17.
- [2] Tabtiang A, Venables R. The performance of selected unsaturated coatings for calcium carbonate filler in polypropylene[J]. European Polymer Journal, 2000, 36(12):137-148.
- [3] 傅伟宁, 张云灿, 韦亚兵, 等. ABS/石墨/NBR 导热复合材料性能的研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(7):95-98.
- Fu Weining, Zhang Yuncan, Wei Yabing, et al. Performance study of ABS/Graphite/NBR thermal conductive composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(7):95-98.
- [4] 徐亮成, 张枝苗, 谢新萍. ABS 与 PP 共混研究进展[J]. 国外塑料, 2007, 25(6):70-71, 76.
- Xu Liangcheng, Zhang Zhimiao, Xie Xinping. Advance in the research of ABS and PP blends[J]. World Plastics, 2007, 25(6):70-71, 76.
- [5] 吴建国, 杨晓华, 郭峰, 等. 纳米碳酸钙改性聚丙烯的结晶行为[J]. 现代塑料加工应用, 2001, 13(4):1-4.
- Wu Jianguo, Yang Xiaohua, Guo Feng, et al. Crystallization of nano- CaCO_3 modified PP composite[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2001, 13(4):1-4.
- [6] Lin Yong, Chen Haibin, Chan Chi-Ming, et al. The toughening mechanism of polypropylene / calcium carbonate nano-composites[J]. Polymer, 2010, 51(14):3 277-3 284.
- [7] Rocha M C G, Silva A H M F T, Coutinho F M B, et al. Study of composites based on polypropylene and calcium carbonate by experimental design[J]. Polymer Testing, 2005, 24(8):1 049-1 053.
- [8] 童荣柏, 彭娅, 王燕, 等. PP/PP-g-MA/ CaCO_3 共混物的制备与力学性能研究[J]. 西华大学学报: 自然科学版, 2008, 27(4):67-68, 76.
- Tong Rongbo, Peng Ya, Wang Yan, et al. Study on preparation and mechanical property of PP/PP-g-MA/ CaCO_3 [J]. Journal of Xihua University:Natural Science, 2008, 27 (4):67-68, 76.
- [9] 童荣柏, 彭娅, 伍增勇, 等. 纳米 CaCO_3 含量对 PP/SBS/ CaCO_3 复合材料力学性能的影响[J]. 弹性体, 2010, 20(2):16-20.
- Tong Rongbo, Peng Ya, Wu Zengyong, et al. Effects of nano- CaCO_3 content on the mechanical properties of PP/SBS/ CaCO_3 composites[J]. China Elastomerics, 2010, 20 (2):16-20.
- [10] 毋伟, 查留锋, 曾晓飞, 等. 纳米 CaCO_3 复合微粒增韧增强 PC/ABS 合金[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(6):220-223.
- Wu Wei, Zha Liufeng, Zeng Xiaofei, et al. Study on nano- CaCO_3 composite particles toughening and enhancing PC/ABS blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(6):220-223.
- [11] 马传国, 容敏智, 章明秋. 纳米碳酸钙及其表面处理对等规聚丙烯结晶行为的影响[J]. 高分子学报, 2003(3):381-386.
- Ma Chuanguo, Rong Minzhi, Zhang Mingqiu. Influence of nano- CaCO_3 and surface modification on the crystallization behavior of isotactic polypropylene[J]. Acta Polymerica Sinica, 2003(3):381-386.
- [12] 王扬丹, 彭履瑶, 王莹, 等. 纳米碳酸钙对 PP/SEBS 结晶和力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(10):101-104.
- Wang Yangdan, Peng Lyuyao, Wang Ying, et al. Effects of nano- CaCO_3 on crystal properties and mechanical properties of PP/SEBS composites[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(10):101-104.
- [13] 高岩磊, 阚海丽, 任蕾, 等. PP/nano- CaCO_3 /POE 复合材料性能研究[J]. 塑料科技, 2013, 42(3):33-36.
- Gao Yanlei, Yun Haili, Ren Lei, et al. Study on properties of PP/nano- CaCO_3 /POE composite[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 42 (3):33-36.

优惠销售 2000 ~ 2014 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000 ~ 2014 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 15 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 2004 ~ 2014 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 350 元/套。

2. 2000 ~ 2014 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元/盘。本光盘除收录上述 15 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2 900 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市田庄东路 3 号杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>