

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.06.004

超细硫酸钡对等规聚丁烯-1力学性能的影响^{*}

杨金兴, 乔辉, 史翎, 徐慧

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 比较了5种等规度不同的等规聚丁烯-1的拉伸性能,并以性能较好的等规度为98%,熔体流动速率为0.5 g/10 min的等规聚丁烯-1为例,研究了两种不同粒径的超细硫酸钡对其力学性能的影响。结果表明,当超细硫酸钡298-BT质量分数为7%时,等规聚丁烯-1的缺口冲击强度由49.25 kJ/m²提高到58.44 kJ/m²。通过观察超细硫酸钡粒子形态及其在等规聚丁烯-1中的分散状况及材料断面形态,发现粒径较小的硫酸钡在聚丁烯-1中容易发生团聚,合适的粒径有助于提高聚丁烯-1的缺口冲击强度。

关键词: 聚丁烯-1; 超细硫酸钡; 力学性能; 分散性能

中图分类号: TQ325.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)06-0019-04

Influence of Ultrafine Barium Sulfate on Mechanical Properties of Isotactic Polybutylene-1

Yang Jinxing, Qiao Hui, Shi Ling, Xu Hui

(College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The tensile properties of five kinds of isotactic polybutylene-1 with different isotacticities were compared, and the isotactic polybutylene-1 with its isotacticity being 98 and MFR being 0.5 g/10 min had a best performance. The influences of two ultrafine barium sulfates with different sizes on the mechanical properties of isotactic polybutylene-1 were investigated. The results show that when the mass fraction of ultrafine of barium sulfate 298-BT is 7%, the notched impact strength of polybutylene-1 increases from 49.25 kJ/m² to 58.44 kJ/m². By using scanning electric microscope, the shapes and dispersions of ultrafine barium sulfate, as well as morphologies of the fracture surface, are found that smaller particle size of barium sulfate are prone to reunion in polybutylene-1, suitable particle size distribution are helpful to improve the impact strength of polybutylene-1.

Keywords: polybutylene-1; ultrafine barium sulfate; mechanical property; dispersion performance

随着我国四碳资源产能的不断增长,聚丁烯-1的研究越来越受到人们的重视^[1]。等规聚丁烯-1以其良好的力学性能,突出的抗蠕变性、耐低温流动性和耐环境应力开裂性,被人们誉为“塑料黄金”^[2]。为了能够更加充分地利用聚丁烯-1资源,我国下发了研究聚丁烯-1的国家科技支撑计划,对聚丁烯-1的各项性能进行改进。

超细无机粒子以其优异的性能,低廉的价格成为聚合物改性的主要途径之一。硫酸钡具有化学惰性强,稳定性好,耐酸碱,硬度适中,密度大,高白度,能吸收有害射线等优点^[3-4],已成为超细无机粒子改性聚合物的重要组成部分。

笔者研究了几种等规聚丁烯-1的力学性能,并探究了超细硫酸钡对其力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

等规聚丁烯-1: 牌号 93-0.5, 93.5-0.48, 97.6-1.1, 98-0.5, 98-4.5(前面的数字是等规度,后面的是

熔体流动速率), 粉料, 山东东方宏业化工有限公司;
超细硫酸钡: 牌号为 BS80, 298-BT, 北京金斑马贸易发展有限公司;
复合抗氧剂: 225, 北京极易化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

缺口型制样机: QYJ1251 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;
电子万能拉力机: CMT4204 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;
简支梁冲击试验机: XJJ-5 型, 承德市金建检测仪器有限公司;
双螺杆挤出机: MHS-20 型, 昆山美弧螺杆机械公司;
加硫成型试验机: XH-406 型, 锡华精密检测仪

^{*} 国家科技支撑计划项目(2011BAE26B05)

联系人: 乔辉, 硕士, 副教授, 主要研究聚合物改性、色母粒与功能母粒

收稿日期: 2013-04-12

器有限公司;

超声波清洗器:KQ5200型,昆山市超声仪器有限公司;

激光光散射粒度仪:Zeta plus型, Brook Haven 仪器公司。

1.3 结构表征及性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;

选用超细硫酸钡质量分数为 7% 的两种试样冷脆断面进行 SEM 观察并拍照。

1.4 试样制备

将两种硫酸钡分别以质量分数 1%, 3%, 5%, 7%, 10% 的比例加入等规聚丁烯-1 中, 再加入质量分数 0.2% 的抗氧化剂进行初混, 其转速为 720 r/min, 时间为 10 min, 然后将混合物通过双螺杆挤出机进行挤出造粒, 双螺杆挤出机各区温度为: 一区 170℃, 二区 175℃, 三区 185℃, 四区 185℃, 机头 180℃; 将造好的粒料, 在平板硫化仪上压片, 其条件为: 温度为 175℃, 热压 10 min, 冷压 5 min。然后裁切成标准试样。

2 结果与讨论

2.1 不同等规度的聚丁烯-1 的拉伸性能

首先对不同等规度的等规聚丁烯-1 的拉伸性能进行了研究, 结果见图 1, 图 2。

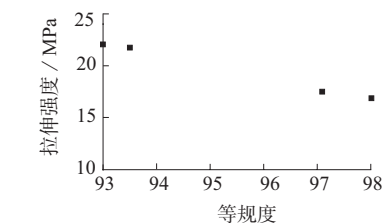


图1 不同等规度聚丁烯-1 的拉伸强度

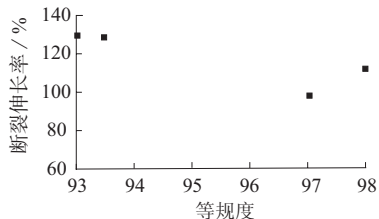


图2 不同等规度聚丁烯-1 的断裂伸长率

由图 1, 图 2 可知, 随着等规聚丁烯-1 等规度的增加, 共混物的拉伸强度和断裂伸长率总体呈减

小的趋势。这是由于等规度越高, 分子链越规整, 形成的结晶就越完善, 结晶度也相应越高^[5]。虽然对于一般的结晶聚合物, 提高结晶度可以使结晶粒子增多, 这些粒子在聚合物中成为物理交联点, 从而使拉伸强度提高。但由于聚丁烯-1 的相对分子质量太低, 当等规度超过 90% 时, 由于结晶度太大, 使原料丧失韧性, 拉伸时出现脆性断裂, 拉伸强度降低, 断裂伸长率下降^[6-7]。根据实验结果, 实验选择等规度为 93%, MFR 为 0.5 g/10 min 的等规聚丁烯-1 进行进一步研究。

2.2 不同粒径硫酸钡对聚丁烯-1 性能的影响

图 3 示出两种超细硫酸钡的粒径分布。由图 3 可看出, 超细硫酸钡 298-BT 的粒径主要分布在 500 ~ 650 nm 之间, 而 BS80 的粒径主要分布在 220 ~ 260 nm 之间, 且 298-BT 的粒径分布较宽。

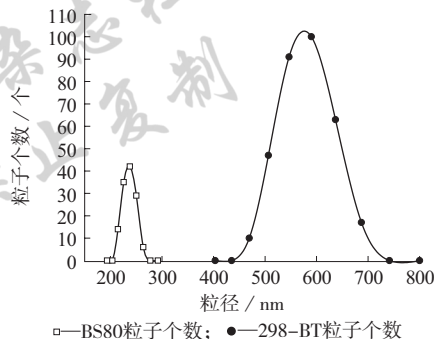


图3 两种超细硫酸钡粒径分布

图 4 ~ 图 6 分别是这两种超细硫酸钡对等规聚丁烯-1 力学性能的影响。

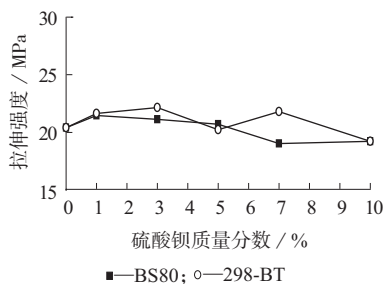


图4 硫酸钡添加量对拉伸性能的影响

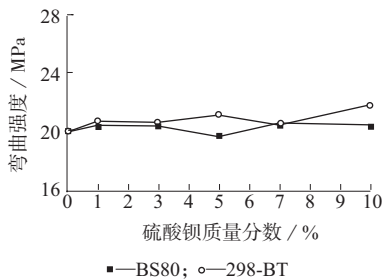


图5 硫酸钡添加量对弯曲性能的影响

从图 4 和图 5 可以看出, 两种超细硫酸钡的含

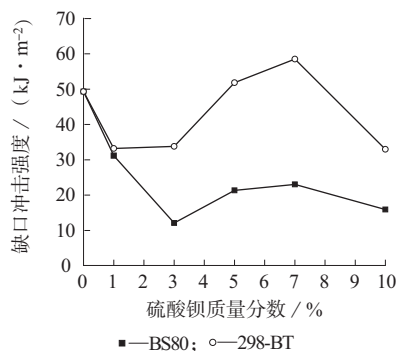


图6 硫酸钡添加量对冲击性能的影响

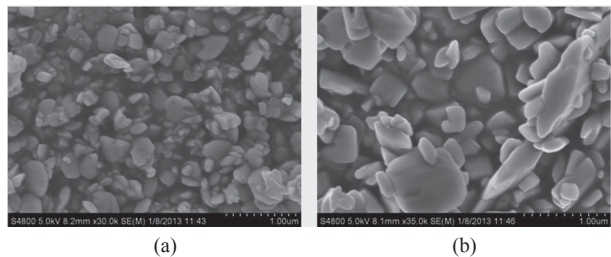
量对等规聚丁烯-1的拉伸性能和弯曲性能影响不大。从图6可看出,两种超细硫酸钡对等规聚丁烯-1的冲击性能有较大影响。超细硫酸钡BS80使等规聚丁烯-1的冲击性能下降明显,而随着超细硫酸钡298-BT含量增加,等规聚丁烯-1的缺口冲击强度先下降后上升,并在质量分数为7%时达到最大值,冲击强度由49.25 kJ/m²提高到58.44 kJ/m²。

这是因为等规聚丁烯-1的结晶度较高,当向其中加入少量超细硫酸钡时,超细硫酸钡作为小分子物质,破坏了等规聚丁烯-1的结晶;随着超细硫酸钡的增加,由于其在物料中的分散性很好,起到了晶核的作用,使等规聚丁烯-1的结晶度增加,使体系的缺口冲击强度增加;当硫酸钡的添加量进一步增加,由于粒子表面能较高,粒子间会趋向于团聚,团聚粒子在复合材料中容易成为断裂薄弱点,从而导致原料的韧性和强度随之降低^[8]。所以缺口冲击强度呈先下降后上升最后又下降的趋势。而BS80由于其粒径较小,表面能较大,故其在浓度很小的情况下就发生了团聚,从而使其冲击性能大大降低。

2.3 超细硫酸钡粒子形态及其在等规聚丁烯-1中的分散情况

(1) 超细硫酸钡粒子形态。

图7为超细硫酸钡BS80和298-BT的SEM照片。由图7可看出,超细硫酸钡BS80的粒径比298-BT的粒径小,且BS80的团聚现象较多。



a—BS80; b—298-BT

图7 超细硫酸钡的SEM照片

按DLVO理论,超细粒子之间的相互作用能与范德华力和静电力有关。范德华力表现为引力;而超细粒子表面的双电层使粒子间的静电力表现为斥力。超细粒子间的相互作用能可由式(1)表示:

$$E = E_a + E_r \quad (1)$$

式中: E ——粒子之间总的相互作用能;

E_a ——粒子之间的引力势能,决定于范德华力;

E_r ——粒子之间的斥力势能,决定于静电力。

对于球形粒子,由范德华力产生的引力势能 E_a 可由式(2)表示:

$$E_a = \frac{AR}{12L} \quad (2)$$

式中: A ——Hamaker常数;

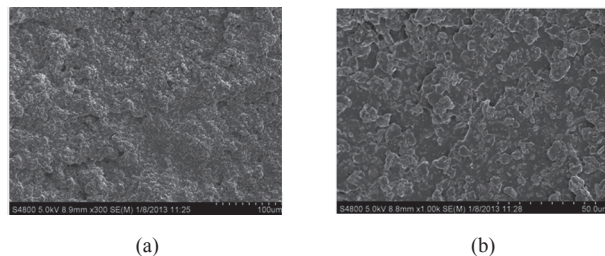
R ——粒子的半径;

L ——粒子间的距离。

由式(2)可以看出,当粒子间的距离很小时, E_a 的数值会很大。由于超细硫酸钡粒子比表面积大、表面能大,处于能量的不稳定状态,因能量趋低而有团聚倾向,导致粒子间彼此接近;粒子接近后,范德华力使粒子间引力大幅度增加,更促进了团聚。因此,粒子粒径越小越趋向于团聚^[9]。

(2) 超细硫酸钡在等规聚丁烯-1中分散情况。

图8、图9分别为填充超细硫酸钡BS80、298-BT的聚丁烯-1试样冷脆断SEM照片。由图8可看出,其断面较为平整,且有许多硫酸钡粒子以团聚状态存在。在硫酸钡粒子的周围虽然有银纹,但是由于粒子处于团聚状态,它所引发的银纹最终导致呈断裂纹,使冲击性能下降。由图9可看出,其断面非常粗糙,有许多凹坑,超细硫酸钡和周围基体界面引发银纹,表明基体发生了大面积的塑性形变,塑性形变的产生吸收了大量的冲击能,从而使体系的韧性得以提高^[10]。

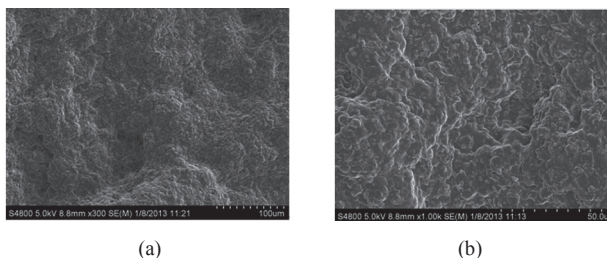


a—放大300倍; b—放大1000倍

图8 填充超细硫酸钡BS80的冷脆断SEM照片

3 结论

(1) 当等规度超过90%后,随着等规度的提高,



(a) (b)
a—放大 300 倍; b—放大 1000 倍

图9 填充超细硫酸钡 298-BT 的冷脆断 SEM 照片

聚丁烯-1 的拉伸强度和断裂伸长率总体呈下降趋势。

(2) 超细硫酸钡 298-BT 有利于提高等规聚丁烯-1 的力学性能,并在其质量分数为 7% 时缺口冲击强度达到最大值。

(3) 粒子粒径越小,团聚情况越严重。粒度适中的超细硫酸钡能提高等规聚丁烯-1 的冲击性能;粒度过小的超细硫酸钡在等规聚丁烯中容易形成团聚,使冲击性能下降。

参考文献

- [1] 王秀峰,黄宝琛. 聚丁烯-1 结构、性能研究 [D]. 青岛:青岛科技大学,2007.
Wang Xiufeng, Hang Baochen. Structure and properties of polybutene-1 [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2007.
- [2] 王军,黄宝琛. 聚丁烯-1 膜用材料的探索研究 [D]. 青岛:青岛科技大学,2009.
Wang Jun, Hang Baochen. Study of polybutenyl-1 film [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2009.
- [3] 张振涛,沈春银,刘学习,等. PET/纳米硫酸钡复合材料性能研究 [J]. 工程塑料应用,2008,36(2):8-11.
Zhang Zhentao, Shen Chunyin, Liu Xuexi, et al. Performance of PET/nano barium sulfate composite material [J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(2):8-11.
- [4] 刘学习,庄辉,张大陆,等. 纳米硫酸钡增强 PET 复合材料研究 [J]. 塑料工业,2007,35(4):21-23.
Liu Xuexi, Zhuang Hui, Zhang Dalu, et al. Study of property of nano-meter BaSO₄ reinforced PET composite [J]. Plastics Industry, 2007, 35(4):21-23.
- [5] Acierio S, Grizzuti N, Winter H H. Effects of molecular weight on the isothermal crystallization of poly(1-butene) [J]. Macromolecules, 2002, 35:5 043-5 048.
- [6] 王秀峰,赵永仙,毕福勇,等. 全密度聚丁烯-1 的结构与性能-(I) 全同含量与聚丁烯-1 性能的关系 [J]. 高分子材料科学与工程,2008,24(7):66-69.
Wang Xiufeng, Zhao Yongxian, Bi Fuyong, et al. The structure and properties of poly(butylene-1)-(I) relationship of isotactic degree and polybutylene-1 performance [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(7):66-69.
- [7] Luciani L, Sepp L, L Fgren B. Poly-1-butene: Its preparation, properties and challenges [J]. Progress in Polymer Science, 1988, 13(1):37-62.
- [8] 赵红英,王国全,张华,等. 纳米 CaCO₃ 增韧聚丙烯的研究 [J]. 塑料工业,2002,30(4):23-24+32.
Zhao Hongying, Wang Guoquan, Zhang Hua, et al. Study of nanometer CaCO₃ toughening polypropylene [J]. Plastics Industry, 2002, 30(4):23-24+32.
- [9] 王国全. 聚合物共混改性原理与应用 [M]. 北京:中国轻工业出版社,2008:200-201.
Wang Guoquan. Principle and application of polymer blending modification [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2008:200-201.
- [10] 李蕾,陈建峰,邹海魁,等. 纳米碳酸钙作为环氧树脂增韧材料的研究 [J]. 北京化工大学学报,2005,32(2):1-4.
Li Lei, Chen Jianfeng, Zou Haikui, et al. Study of nanometer calcium carbonate toughening epoxy resin [J]. Journal of Beijing University of Chemical Industry, 2005, 32(2):1-4.

塑料需求进入淡季

在宏观方面,中美日经济继续好转,但速度放缓;欧元区经济继续萎缩。我国今年 3 月制造业 PMI 分项中,购进价格指数从 55.5 下降到 50.6,原材料库存指数从 49.5 下降到 47.5,产成品库存从 46.6 上升到 50.2。这些数据说明,终端消费不振导致产成品库存上升;产成品库存上升加上原材料价格下跌使得企业被动去库存。这个状况在二季度预计不会有所改变。

欧元区无好转,美国经济继续扩张,但增速放缓。3 月份新增非农就业仅 8.8 万人,大大低于去年三季度至今月均 18.7 万人的幅度,就业参与率也降到 63.3% 的新低;虽然房价仍在上升,但全美住宅建造商协会活动指数已经连续 2 个月回落;美国银行贷款增速 1 月起再次回落,特别是其中的

抵押贷款部分。因此在美国的强制减赤法案的影响下,美国的增长动力正在消失。

货币政策方面,央行会尽量减少利率/存准率的调整,而是继续正/逆回购来维持整体流动性的调节。在通胀压力不大的情况下,市场资金预计继续处于平衡状态。

从原油库存,原油 CFTC 持仓看,都面临着上行的压力。而且近期三大原油机构相继下调今年原油需求预期。三大机构对于后市需求都不看好。因此原油面临下行压力。PE 供需方面:进入 4 月份,国内石化企业装置检修情况将陆续增加,但若 4 月份大庆石化开车,将削减一部分供应面的利好。需求方面,目前下游企业开工率尚可,第二季度为传统需求淡季,下游厂家按需采购。预计期货价格经过两个月的下跌后预计会触底反弹。
(中国色母粒网)