

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.02.001

聚丙烯/稀土氧化物复合材料性能与微观结构*

李珂¹,周健²,盛积飞³,董观秀²

(1. 常州大学材料科学与工程学院,江苏常州 213164; 2. 江苏技术师范学院材料工程学院,江苏常州 213001;

3. 常州一诺塑料科技有限公司,江苏常州 213001)

摘要:以稀土氧化镧(La_2O_3)和氧化铈(CeO_2)为改性剂,聚丙烯(PP)为基体,通过熔融混合挤出制得PP/稀土氧化物复合材料。对该复合材料的力学性能、耐热性、流动性进行了测试和分析,采用扫描电镜对其微观结构进行观察,对稀土氧化物改性PP机理进行了讨论。结果表明, La_2O_3 改性PP比PP基体力学性能、耐热性、流动性均有提升, CeO_2 对PP基体增韧效果明显。稀土氧化物粒子在复合材料中分散均匀、与PP相容性良好,稀土氧化物使PP得到有效增强增韧。

关键词:聚丙烯;氧化镧;氧化铈;力学性能;微观结构

中图分类号: TQ327.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)02-0004-04

Property and Microstructure of Rare Earth Oxide / PP Composites

Li Ke¹, Zhou Jian², Sheng Jifei³, Dong Guanxiu²

(1. The School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213001, China;

2. The School of Materials Engineering, Jiangsu Teachers University of Technology, Changzhou 213001, China;

3. Changzhou Yinuo Plastics Technology Co. Ltd., Changzhou 213001, China)

Abstract: With La_2O_3 and CeO_2 as modifier and Polypropylene (PP) as resin matrix, the rare earth oxide / PP composites were prepared by melt mixing and extrusion. The mechanical, thermal properties and fluidity of the composites were tested and the microstructure of the composites was observed by SEM. The mechanism of PP modified with rare earth oxide was discussed. The results showed that the La_2O_3 / PP composite had better mechanical, thermal properties and fluidity than PP, CeO_2 had the toughening effect in PP evidently. The rare earth oxide had good compatibility and uniformly scattered in PP, the rare earth oxide increased the strength and toughness of PP effectively.

Keywords: PP; La_2O_3 ; CeO_2 ; mechanical property; microstructure

聚丙烯(PP)具有力学性能均衡、电绝缘性能良好、热变形温度高和耐化学药品等优点,且易于加工、价廉,广泛应用于汽车、电器、日用品、家具和包装等制造工业。但PP材料在低温或高应变速率下力学性能和热性能变差,使其应用受到一定的限制,故对PP的改性和功能化的研究受到广泛重视。

稀土元素因其电子结构的特殊性而具有光、电、磁等特性,被誉为新材料的宝库。将稀土元素引入到改性PP中具有重要的发展前景和研究意义,目前国内外对稀土元素在PP等聚合物复合材料中的应用研究已有报道^[1-9]。笔者利用氧化镧(La_2O_3)和氧化铈(CeO_2)对PP进行填充改性,研究稀土氧化物对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 基本原料

PP: J30S, 辽宁华锦化工集团;

La_2O_3 : 微米级, 常州市卓群纳米新材料有限公司;

CeO_2 : 微米级, 常州市卓群纳米新材料有限公司。

1.2 主要仪器和设备

电子万能试验机: WDT-20D型, 长春第二试验机有限责任公司;

微机控制热变形维卡试验机: ZWK1302-2型, 深圳市新三思材料测试有限公司;

塑料摆锤冲击试验机: 1400-1型, 深圳市新三思材料测试有限公司;

熔体流动速率(MFR)试验机: ZRZ1452型, 深圳市新三思材料测试有限公司;

* 国家自然科学基金项目(40973046)

联系人: 周健, 主要从事高分子材料改性加工研究

收稿日期: 2011-12-29

扫描电镜 (SEM): S3400N 型, Hitachi 公司;

双螺杆挤出机: SHJ-30 型, 南京杰亚挤出装备有限公司;

注塑机: K120V 型, 佛山市顺德区凯迪威机械有限公司。

1.3 试样制备

按表 1 配方称取 La_2O_3 , CeO_2 和 PP, 分别放入高速混合机中混合均匀, 加入双螺杆挤出机中挤出, 经水槽冷却、切粒造粒等过程, 分别制得 PP/ La_2O_3 复合材料和 PP/ CeO_2 复合材料粒料。将制得的粒料在 90℃ 下鼓风干燥 10 h 后注射成标准试样。

表 1 实验基本配方

材料	试样编号											%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
PP	100	99.5	99	98.5	98	97.5	99.5	99	98.5	98	97.5	
La_2O_3	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	0	0	0	0	0	
CeO_2	0	0	0	0	0	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	

造粒工艺: 螺杆转速为 45.6 Hz, 进料转速为 19.3 Hz, 机身加热温度分别为: 147, 170, 200, 210, 210, 205℃, 机头温度为 200℃。

注射成型工艺: 射嘴温度 190℃, 一区至三区温度分别为 195, 200, 195℃; 保压时间为 15 s, 冷却时间为 15 s, 注塑压力为 45 MPa。

1.4 测试与表征

拉伸强度按 GB/T 1042-2006 标准测试; 弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

维卡软化温度按 GB/T 8802-2001 测试;

MFR 按 GB 3628-89 标准测试;

冲击试样的断面经表面喷金后用 SEM 观察。

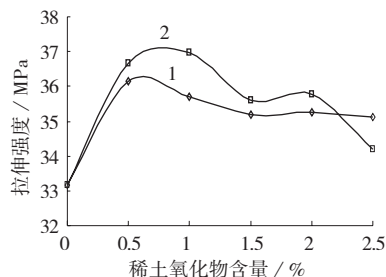
2 结果与讨论

2.1 稀土氧化物含量对 PP 复合材料力学性能的影响

(1) 拉伸性能

图 1 显示了不同稀土氧化物含量对 PP 复合材料拉伸强度的影响。由图 1 可见, PP 与稀土氧化物共混改性后, 拉伸性能均有提高。在 La_2O_3 含量为 0.5% 时, PP/ La_2O_3 复合材料的拉伸强度最高, 随着 La_2O_3 含量升高, 拉伸强度逐渐变小, 但始终大于纯 PP。在 CeO_2 含量为 1% 时, PP/ CeO_2 复合材料的拉伸强度最高, 随着 CeO_2 含量的继续升高, 拉伸强度逐渐变小, 但也始终大于纯 PP。稀土氧化物粒子在复合材料中分散性和界面结合能力较强, 使复合

材料拉伸强度提高, 随着稀土氧化物粒子含量增加, 两相界面结合力下降, 造成拉伸强度下降。

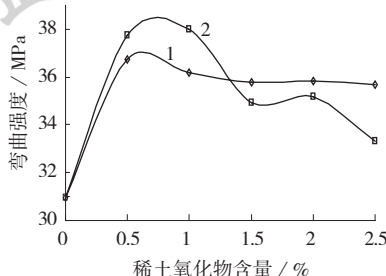


1—PP/ La_2O_3 复合材料; 2—PP/ CeO_2 复合材料

图 1 稀土氧化物含量对 PP 复合材料拉伸性能的影响

(2) 弯曲性能

图 2 示出不同稀土氧化物含量对 PP 复合材料弯曲强度的影响。PP/ La_2O_3 复合材料和 PP/ CeO_2 复合材料弯曲强度与拉伸强度的变化趋势基本相同。随稀土氧化物含量增加, PP/ La_2O_3 复合材料弯曲强度下降程度比 PP/ CeO_2 复合材料更缓和, 在 La_2O_3 含量超过 1.5% 时, PP/ La_2O_3 复合材料弯曲强度已经高于 PP/ CeO_2 复合材料的弯曲强度。

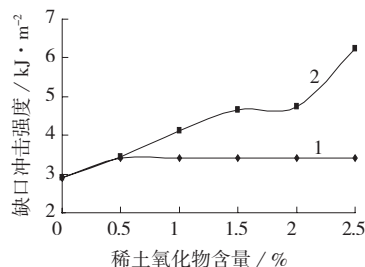


1—PP/ La_2O_3 复合材料; 2—PP/ CeO_2 复合材料

图 2 稀土氧化物含量对 PP 复合材料弯曲强度的影响

(3) 抗冲击性能

图 3 示出不同稀土氧化物含量对 PP 复合材料缺口冲击强度的影响。由图 3 可见, La_2O_3 、 CeO_2 改性 PP 获得的复合材料, 其抗冲击性能比 PP 均有提高。PP/ La_2O_3 复合材料的缺口冲击强度随着 La_2O_3 含量增加变化不大, 而 PP/ CeO_2 复合材料的缺口冲击强度随着 CeO_2 含量增加有线性增长趋势。

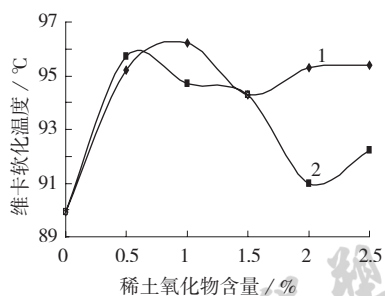


1—PP/ La_2O_3 复合材料; 2—PP/ CeO_2 复合材料

图 3 稀土氧化物含量对 PP 复合材料缺口冲击强度的影响

2.2 稀土氧化物含量对 PP 复合材料耐热性的影响

图 4 显示了不同稀土氧化物含量对 PP 复合材料维卡软化温度的影响。由图 4 可见,经过稀土氧化物填充改性后的 PP 复合材料,其维卡软化温度都有所提高。这反映了 La_2O_3 , CeO_2 作为无机刚性颗粒,分散于 PP 基体中,起到了增强作用。但 La_2O_3 , CeO_2 含量对 PP 复合材料维卡软化温度的影响不同。PP/ La_2O_3 复合材料的维卡软化温度随着 La_2O_3 含量增加而显著增加,但 PP/ CeO_2 复合材料在 CeO_2 含量为 1.0% 时达到最高,随着 CeO_2 含量继续增加,维卡软化温度变小,在 2.5% 时维卡软化温度又回升。

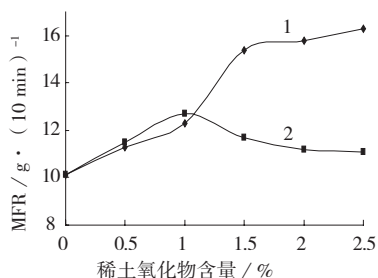


1—PP/ La_2O_3 复合材料; 2—PP/ CeO_2 复合材料

图 4 稀土氧化物含量对 PP 复合材料维卡软化温度的影响

2.3 稀土氧化物含量对 PP 复合材料 MFR 的影响

图 5 显示了不同稀土氧化物含量对 PP 复合材料 MFR 的影响。由图 5 可知,随着 La_2O_3 含量的增加,PP/ La_2O_3 复合材料的 MFR 不断增加,且 MFR 与 La_2O_3 含量近似呈线性关系,这表明加入 La_2O_3 可显著改善 PP 的流动性,且 La_2O_3 含量越高,PP/ La_2O_3 复合材料流动性越好。混炼中, La_2O_3 均匀分布在 PP 中,有利于 PP 分子的流动,起到润滑作用,从而大大提高了 PP/ La_2O_3 复合材料流动性。随着 CeO_2 含量的增大,PP/ CeO_2 复合材料的 MFR 先提高,在 CeO_2 含量为 1% 时其 MFR 达到最大值。

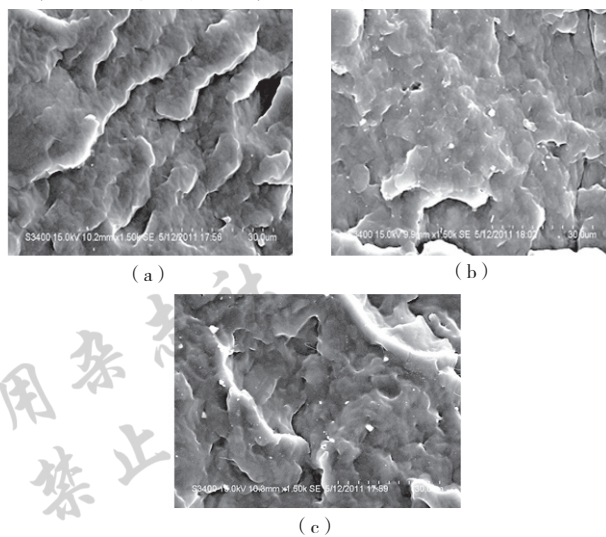


1—PP/ La_2O_3 复合材料; 2—PP/ CeO_2 复合材料

图 5 稀土氧化物含量对 PP 复合材料 MFR 的影响

2.4 PP / 稀土氧化物复合材料的微观结构及增韧机理

图 6 为纯 PP 及 PP / 稀土氧化物(含量为 2.5%)复合材料的冲击断口形貌。由图 6 可知,纯 PP 的断面较为光洁,经 X 射线小角散射分析,其表面分数维值接近 2,表面光滑,呈脆性断裂特征。而复合材料的断面较为粗糙,表面分数维值在 2~3 之间,表面起伏较大^[10],呈延性断裂特征。



a—纯 PP; b—PP/ La_2O_3 ; c—PP/ CeO_2

图 6 纯 PP 及 PP / 稀土氧化物复合材料冲击断口形貌

由于本研究中,复合材料中稀土氧化物的含量较低,其在 PP 基体中分散均匀,两相界面的粘结良好,整个体系为立体网状结构。 La_2O_3 , CeO_2 颗粒在 PP 基体产生应力集中效应。当该 PP 复合材料受到冲击时, La_2O_3 , CeO_2 颗粒引发周围 PP 基体产生大量银纹,同时 La_2O_3 或 CeO_2 颗粒间的基体也产生塑性变形,吸收冲击功,使 PP 基体银纹的扩展受到阻碍和钝化,阻止银纹发展成破坏性裂纹,从而吸收更多的变形功,使 PP / 稀土氧化物复合材料的韧性提高。

另外, PP / 稀土氧化物复合材料体系相界面粘结坚固,在复合材料成型冷却的过程中,稀土氧化物和 PP 的收缩率不同,两相产生界面应力,干扰了 PP 基体球晶的形成和结晶速率,而稀土氧化物本身就具有一定的成核剂作用,PP 的结晶行为改变,致使链段发生了扩张、互穿,整个体系形成网络结构,有利于吸收形变能,有效提高了 PP / 稀土氧化物复合材料的韧性。

3 结论

(1) La_2O_3 , CeO_2 改性 PP 获得的复合材料的综

合力学性能、热性能和流动性均优于纯 PP。

(2) La_2O_3 在提高 PP 复合材料的刚性、耐热性和熔体流动性能方面优于 CeO_2 , 而 CeO_2 增韧 PP 的效果优于 La_2O_3 , 当 CeO_2 含量为 2.5% 时, PP/ CeO_2 复合材料的缺口冲击强度比纯 PP 提高 115%。

(3) La_2O_3 粒子、 CeO_2 粒子在 PP 基体中没有团聚现象, 分散性好, 对 PP 基体具有增强增韧作用。

参考文献

- [1] 刘力, 张立群. 稀土高分子复合材料的研究进展[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(3): 193-199.
- [2] 柴振中, 郭绍辉, 冯嘉春, 等. 稀土 β 成核剂对 PPR 非等温结晶动力学影响[J]. 现代塑料加工应用, 2007, 19(2): 40-44.
- [3] 朱连超, 唐功本, 石强, 等. 稀土氧化物 PP-g-MAH 结晶行为的影响[J]. 应用化学, 2005, 22(7): 715-721.
- [4] 林轩, 张兰. 稀土氧化物/MC 尼龙纳米复合材料的制备及性能研究[J]. 材料导报, 2008, 22(6): 124-126.
- [5] 冯嘉春, 陈鸣才. 稀土偶联剂在无机刚性粒子增韧聚丙烯体系中的应用[J]. 塑料, 2004, 33(2): 66-69.
- [6] 徐德增, 崔丽, 郭静. 稀土镧改性 PP 流变性能的研究[J]. 合成纤维工业, 2008, 31(1): 9-11.
- [7] 王文治. PP 晶型及稀土类 PP 晶型改性剂[J]. 塑料, 2004, 32(2): 173-176.
- [8] 李红山. 氧化镧对不同聚合物热稳定性的影响[J]. 广东化工, 2008, 35(12): 7-11.
- [9] Yang Shuyan, Liu Lan, Jia Zhixin, et al. Structure and mechanical properties of rare-earth complex La-GDTC modified silica/SBR composites[J]. Polymer, 2011, 52: 2701-2710.
- [10] 徐培苍, 李如璧, 孙建华, 等. 硅酸盐熔体分子网络分数值的高温拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(4): 721-725.

日本触媒将扩大在华吸水性树脂产能

日本触媒将扩大在华吸水性树脂生产规模, 计划已在江苏省设立的工厂增资 40 亿日元, 新建 1 座吸水性树脂生产线, 预计 2014 年 7 月正式投产, 该工厂的吸水性树脂年生产能力提高 2 倍, 达到 6 万 t。

日本触媒认为, 随着中国国民收入的不断提高, 利用一次性纸尿裤的群体迅速增多, 吸水性树脂作为生产纸尿裤的主要材料, 在中国具有很大的市场潜力, 2011 年中国吸水性树脂需求约为 14 万 t, 是全球需求量的 8%, 今后将以每年 2 成的速度增加。

同时, 日本触媒也计划扩大在印尼的生产规模, 计划 2013 年在印尼增设年产 9 万 t 吸水性树脂生产线, 届时, 日本触媒全球生产能力从目前的 47 万 t 提高到 59 万 t。目前, 日本触媒的吸水性树脂占全球市场份额的 30% 左右, 是全球最大的吸水性树脂生产企业。(中聚网)

2011 年中国乙烯产量位居全球第二

2011 年 12 月, 中国生产乙烯 134.5 万 t, 同比增长 8.8%。2011 年 1~12 月, 中国生产乙烯 1527.5 万 t, 同比增长 7.4%。我国乙烯产量再创新高, 继续稳居全球第二位。(慧聪网)

2011 年中国塑料薄膜产量同比增长

与日用塑料制品相同, 2011 年中国塑料薄膜的产量也呈增长趋势。2011 年, 中国塑料薄膜的产量达 843.6 万 t, 同比增长 11.17%。其中, 12 月份生产塑料薄膜 90 万 t, 同比增长 11.53%。

从薄膜种类来看, 2011 年中国农用薄膜产量为 146.78 万 t, 占总产量的 17.4%。从各省市的产量来看, 中国塑料薄膜全年生产总量居前三省的是浙江、广东和江苏, 分别占总产量的 30.87%、16.17% 和 11.19%。(慧聪网)

陶氏与 Teknor Apex 公司联合生产柔性 PVC

材料生产巨头陶氏化学公司和 Teknor Apex 公司正在

联手生产基于陶氏生物基增塑剂的柔性 PVC 复合材料。

总部设在美国罗德岛州 Pawtucket 的 Teknor 公司现已获得基于陶氏增塑剂的柔性 PVC 复合材料在北美的独家销售权, 此类材料被冠以 Ecolibrium 品牌名在市场上销售。

(慧聪网)

SABIC 为 Brite Pointe 提供 LED 灯具塑料解决方案

日前, 沙特基础工业公司的沙伯基础创新塑料部门为固态 LED 灯具和固定装置制造商 Brite Pointe 公司提供由高性能 Cycoloy 和 Lexan 树脂制成的新型 LED 照明设备。

这些高性能树脂具有质量轻、性能卓越以及设计自由度高优势。与高压气体放电灯(HID)固定装置及荧光灯相比, Brite Pointe 商用和公共建筑的 HyBeem 工矿 LED 筒灯可能将能耗降低 65%, 寿命延长 5 倍, 从而降低维护成本。

其中, Brite Pointe 为直径两英尺的散热器线圈壳选用了灰色的 Cycoloy C6600 聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(PC/ABS)树脂, 可为 HyBeem 灯具散热, 并为固定装置顶盖提供透明的 Lexan FXD PC 树脂。Cycoloy 树脂的设计灵活性使 Brite Pointe 能够采用内置到灯具固定装置的热管理技术(正在专利申请中)的精密解决方案。模内着色使公司能够避免二次着色带来的成本和环境影响。在此应用程序中选择 Lexan FXD 树脂表明 PC 可用于新的 LED 应用中, 例如镜头、盖子和反射镜。(慧聪网)

2011 年中国初级形态的塑料产量达 4798 万 t

2011 年 12 月份, 我国生产初级形态的塑料 440.7 万 t, 同比下降 2.08%。中商情报网数据显示, 2011 年 1~12 月, 全国初级形态的塑料的产量达 4798 万 t, 同比增长 9.28%。

从各省市的产量来看, 2011 年 1~12 月, 我国初级形态的塑料生产的前三省市是江苏、广东和浙江, 分别占总产量的 12.48%、10.69% 和 10.27%。(慧聪网)