

聚丙烯/硫酸钙晶须复合材料的研究*

周 健 唐己琴

孟海兵 俞进见

(江苏技术师范学院化学化工学院,常州 213001) (常州市改性塑料厂有限公司,常州 213001)

摘要 采用活性硫酸钙晶须、增韧剂(乙烯/辛烯)共聚物(POE)和其它助剂与共聚聚丙烯(PP)通过熔融挤出共混制得PP/硫酸钙晶须复合材料。讨论了硫酸钙晶须含量对PP/硫酸钙晶须复合材料力学性能和热性能的影响,并探讨了硫酸钙晶须增强PP的机理,观察了PP/硫酸钙晶须复合材料的微观结构。结果表明,硫酸钙晶须在PP中分布均匀,能起到明显的增强作用。

关键词 硫酸钙晶须 改性 共聚聚丙烯 力学性能 热性能

硫酸钙晶须是一种新型针状、白色度高、填充量大的填料,其结晶形式为纤维状单晶,且尺寸稳定,平均长径比约为80,晶体内部几乎无缺陷,具有强度与模量高、耐热与隔热性好等优良特性。另外,由于其特殊的外形,用其增强塑料时与基体树脂的相容性好,可以改善制品的加工性能,提高力学性能,赋予制品光滑表面和耐高温、耐化学腐蚀、耐磨耗、电绝缘性好等优点。笔者以共聚聚丙烯(PP)为基体,采用硅烷偶联剂对硫酸钙晶须进行表面处理,并加入增韧剂(乙烯/辛烯)共聚物(POE),通过合理的配方设计和共混工艺试验,制备出综合性能优异的PP/硫酸钙晶须复合材料。

1 实验部分

1.1 原料

共聚PP: K8303,北京燕山石化有限公司;
硫酸钙晶须: NP-W008,上海峰竺晶须有限公司;
润滑分散剂: TAS-2A,虎丘牌,苏州兴泰国光化学助剂有限公司;
抗氧剂: 1010,天津力生化工厂;
POE: 2001,美国DOW化学公司;
硅烷偶联剂: KH-550,仪征天扬化工厂。

1.2 设备与仪器

高速混合机: SHR-10A型,张家港市万塑机械有限公司;
熔体流动速率(MFR)仪: μ PXRZ-400A型,吉林大学科教仪器厂;
单螺杆挤出机: 65型,上海挤出机厂;
注塑机: BOLE125/80A-I型,宁波双马机械厂;
电子万能试验机: WDT-200型,长春第二试验机有限责任公司;

简支梁冲击试验机: MZ-2054型,江都明珠试验机机械厂;

扫描电子显微镜(SEM): S3400N型,日本日立公司;

热变形温度测定仪: ZWK1302-2型,深圳市新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

(1) 硫酸钙晶须表面处理

将硫酸钙晶须在90~100℃下干燥5h,将其与质量分数0.5%的硅烷偶联剂KH-550在高速混合机中高速混合3min,使硅烷偶联剂均匀包覆在硫酸钙晶须表面。

(2) PP/硫酸钙晶须复合材料制备

按表1配方准确称取PP、经表面处理的硫酸钙晶须、POE和其它助剂,加入高速混合机中进行高速搅拌。物料在高速搅拌下产生摩擦热而升温,待润滑分散剂全部熔化使粉状物料均匀包裹在PP颗粒的表面,当物料温度达到80~90℃时,即可出料,冷却待用。

表1 实验基本配方 %

材 料	编 号								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
PP	100	88.8	83.8	78.8	73.8	88.8	83.8	78.8	73.8
处理硫酸钙晶须	0	5	10	15	20				
未处理硫酸钙晶须						5	10	15	20
POE	0	3	3	3	3	3	3	3	3
分散剂	0	3	3	3	3	3	3	3	3
抗氧剂	0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

将混合均匀的物料用单螺杆挤出机在Ⅰ区140~150℃、Ⅱ区160~180℃、Ⅲ区180~200℃,螺杆转速870r/min下挤出,所得料条经空气冷却、牵

* 国家自然科学基金资助项目(40743017)

收稿日期: 2008-08-15

引、切粒得到 PP/硫酸钙晶须复合材料粒料。同法制得硫酸钙晶须未经表面处理的 PP/硫酸钙晶须复合材料粒料。

(3) 注塑标准试样

分别将两种复合材料粒料加入注塑机的料斗中, 在机筒 I 区 160 ~170℃、II 区 170 ~180℃、III 区 180 ~200℃、注塑压力 4 MPa 下, 注塑成标准试样。

1.4 性能测试

MFR 按 GB 3628-1989 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;

冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

热变形温度按 GB/T 1634.2-2004 测试。

2 结果与讨论

硫酸钙晶须属于无机材料, PP 属于有机高分子材料。两者共混物界面表面张力大, 互不相容。为了改善硫酸钙晶须与 PP 基体之间的相容性, 采用硅烷偶联剂 KH-550 对硫酸钙晶须进行表面处理, 以提高其与有机高分子材料界面层的相容性。在 POE、分散剂质量分数均为 3% 的条件下, 分别考察了经表面处理的硫酸钙晶须和未经处理的硫酸钙晶须含量对 PP 复合材料的拉伸性能、弯曲性能、冲击强度和耐热性的影响。

2.1 硫酸钙晶须含量对复合材料拉伸性能的影响

图 1 为硫酸钙晶须含量对 PP/硫酸钙晶须复合材料拉伸强度的影响。

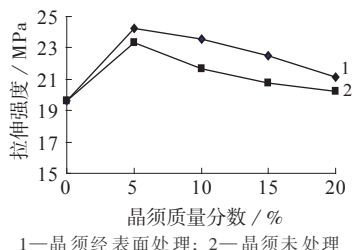


图 1 硫酸钙晶须含量对 PP 复合材料拉伸强度的影响

由图 1 可见, 当硫酸钙晶须质量分数约为 5% 时, 两种复合材料的拉伸强度都达到最大值, 经表面处理硫酸钙晶须改性的复合材料比未处理硫酸钙晶须改性的复合材料高, 比纯 PP 增加了 19%。其原因是硫酸钙晶须经硅烷偶联剂处理后, 硅烷偶联剂分子的烷基部分与有机大分子链有较好的相容性, 在熔融共混过程中, 与 PP 大分子链产生了一定的缠绕作用, 导致 PP/硫酸钙晶须复合材料的拉伸强度比硫酸钙晶须未处理的复合材料高。但随着硫酸

钙晶须含量的继续增加, 复合材料的拉伸强度有所降低。其原因可能是硫酸钙晶须质量分数超过 5% 后, 硫酸钙晶须与 PP 基体界面存在的缺陷增多, 导致其拉伸强度有所降低。

图 2 为硫酸钙晶须含量对 PP/硫酸钙晶须复合材料断裂伸长率的影响。

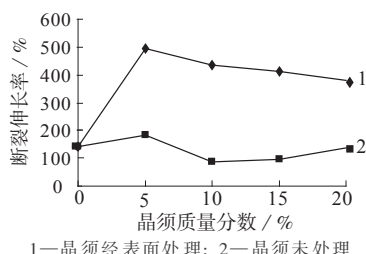


图 2 硫酸钙晶须含量对 PP 复合材料断裂伸长率的影响

由图 2 可见, 在硫酸钙晶须质量分数约为 5% 时, 两种复合材料的断裂伸长率也都达到最大值。经表面处理的硫酸钙晶须比未处理硫酸钙晶须增强对复合材料的断裂伸长率的贡献大得多, 比纯 PP 增加了 230%。其主要原因可能是硅烷偶联剂在晶须和 PP 分子界面之间产生较好的缠结作用, 加之 POE 的增韧作用所致。随着硫酸钙晶须含量的继续增加, 断裂伸长率有所下降。

2.2 硫酸钙晶须含量对复合材料冲击强度的影响

图 3 为硫酸钙晶须含量对 PP/硫酸钙晶须复合材料冲击强度的影响。

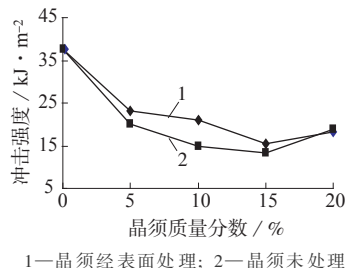


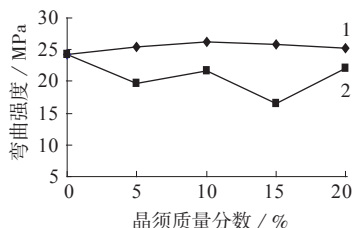
图 3 硫酸钙晶须含量对 PP 复合材料冲击强度的影响

由图 3 可见, 随着硫酸钙晶须含量的提高, 复合材料的冲击强度呈下降趋势。这是因为作为分散相的硫酸钙晶须是刚性的, 不能在受到冲击力时变形, 也不能终止裂纹或产生银纹吸收冲击能。虽然该复合材料体系中含有质量分数为 3% 的 POE, 由于晶须的刚性效应大于 POE 的韧性效应, 从而导致复合材料的脆性增加, 冲击强度降低。由图 3 还可看出, 经表面处理的硫酸钙晶须对复合材料冲击性能的贡献明显好于未处理的硫酸钙晶须。这是因为前者能够与 PP 基体粘得相对较好, 可减少填料造成的冲击强度降低幅度。但该种 PP 复合材料的冲击强

度比纯 PP 低。

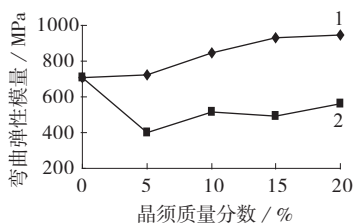
2.3 硫酸钙晶须含量对复合材料弯曲性能的影响

图4、图5分别为硫酸钙晶须含量对PP/硫酸钙晶须复合材料弯曲强度、弯曲弹性模量的影响。



1—晶须经表面处理; 2—晶须未处理

图4 硫酸钙晶须含量对复合材料弯曲强度的影响



1—晶须经表面处理; 2—晶须未处理

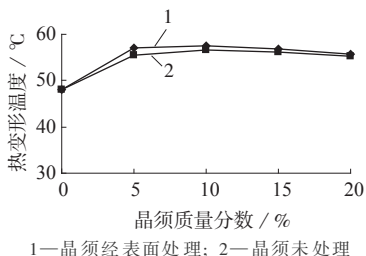
图5 硫酸钙晶须含量对复合材料弯曲弹性模量的影响

由图4、图5可以看出,当表面处理的硫酸钙晶须含量增加时,对复合材料的弯曲强度影响不大,而使复合材料的弯曲弹性模量有所增加;而未表面处理的硫酸钙晶须增强复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量有所下降。本研究表明,硫酸钙晶须填充在PP基体中时,如果硫酸钙晶须与PP基体界面之间的结合力不强时,使复合材料中各相界面之间产生缺陷,导致复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量下降。反之,经表面处理的硫酸钙晶须与PP界面之间有一定的结合力,当复合材料受到弯曲应力时,弯曲应力通过PP基体传递给具有极高强度的硫酸钙晶须,使复合材料表现出具有较高的抗弯曲应变能力^[1]。

2.4 硫酸钙晶须含量对材料热变形温度的影响

图6是硫酸钙晶须含量对PP/硫酸钙晶须复合材料热变形温度的影响。从图6可以看出,随硫酸钙晶须含量的增加,复合材料的热变形温度明显提高,在硫酸钙质量分数为5%时,达到一个峰值。其原因是硫酸钙晶须均匀分散于PP基体后,虽然会降低PP的结晶度,但在外界弯曲应力施加于复合材料后,硫酸钙晶须在PP基体中呈现出能承受弯曲应力作用,使复合材料抵抗外界弯曲变形应力的能力增加,导致其热变形温度提高。经表面处理硫酸钙晶须增强PP复合材料的耐热性要优于未处理

硫酸钙晶须增强PP复合材料。



1—晶须经表面处理; 2—晶须未处理

图6 硫酸钙晶须含量对复合材料热变形温度的影响

2.5 PP/硫酸钙晶须复合材料的微观结构分析

图7为硫酸钙晶须的SEM照片。图8为PP/硫酸钙晶须复合材料的SEM照片。

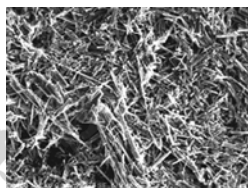


图7 硫酸钙晶须的SEM照片

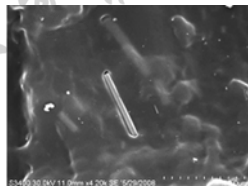


图8 PP/硫酸钙晶须复合材料的SEM照片

由图7可以看出,硫酸钙晶须是一种长短不一的针状晶体。由图8可以看出,针状硫酸钙晶须均匀分布于PP基体中,但有些晶须由于受到共混剪切作用而被折断。这些晶须在复合材料中的排列没有规律,这对其增强PP有一定的影响。因为PP基体作为连续相,硫酸钙晶须作为分散相,当复合材料受到外界的应力作用时,晶须就不能完全发挥相应抵抗应力的作用。图8还表明,硫酸钙晶须与PP界面比较模糊,说明硫酸钙晶须经KH-550处理后能够被PP基体浸润,使得硫酸钙晶须与PP基体间有良好的界面层,有利于提高复合材料的综合力学性能。

2.6 偶联剂对PP/硫酸钙晶须复合材料的影响

通常硫酸钙晶须与PP是难以相容的。PP基体与硫酸钙晶须间的不相容性会使复合材料难以达到最佳的性能。范德华力和氢键理论认为,对晶须表面进行偶联剂处理使其与聚合物表面性质相近是一种非常好的办法。偶联剂分子一端可以通过化学键进入聚合物的大分子中,另一端与晶须分子形成较强的氢键,在晶须与基体之间形成粘接良好的有效

界面层,从而大大改善晶须与聚合物的亲和程度,甚至使界面强度高于基体强度^[2]。图 1 ~图 6 的实验结果证明了这些理论。

3 结论

(1) 当硫酸钙晶须质量分数为 5% 时,PP/硫酸钙晶须复合材料的拉伸强度和热变形温度均有明显提高。

(2) 经 KH - 550 处理的硫酸钙晶须对 PP 的增强作用明显优于未处理的硫酸钙晶须。

参 考 文 献

[1] 魏玉坤,王浩江,庞纯.不同晶须改性聚丙烯的性能研究[J].合成材料老化与应用,2006,35(1):12 - 15.
[2] 陈尔凡,陈东.晶须增强增韧聚合物基复合材料机理研究进展[J].高分子材料科学与工程,2006,22(2):20 - 24.

STUDY ON PP/CALCIUM SULFATE WHISKER COMPOSITE

Zhou Jian, Tang Jiqin

(The School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213001, China)

Meng Haibing, Yu Jinjian

(Changzhou Plastic Modification Co. Ltd., Changzhou 213001, China)

ABSTRACT Using calcium sulfate whisker as the reinforcer, POE as the toughener, other additives and copolymerization PP, the PP/modified calcium sulfate whisker composites was prepared by melt mixed extrusion. The mechanical and thermal properties of the composites were tested, the influence of the content of calcium sulfate whisker on mechanical and thermal properties of the composites and the toughening mechanism of PP modified by calcium sulfate whisker were discussed, and the microstructure of the composites was observed. The results showed that calcium sulfate whisker had good effect on enhancing mechanical property of modified PP.

KEYWORDS calcium sulfate whisker, modification, copolymerization PP, mechanical property, thermal property

高 效 纳 米 成 核 剂

- 属稀土类纳米材料,能在较高温下诱导高分子结晶,晶核的生成速度快,晶核细小。
- 提高高分子材料的综合性能,使材料的韧性、抗冲击性、拉伸强度、耐高低温性、耐磨性、气密封性等得到较大提高;脱模快,提高加工效率。
- 产品具有用量少、脱模快、效率高、效果好、无毒无味的优点(仅用 0.1% ~0.5%), 将给用户带来高质量的产品和良好的经济效益。
- 适用于结晶型高分子材料,如 PA6、PET、PBT、PP、PLA、POM 等。

免费样品 欢迎试用

广东惠州瑞尔化学科技有限公司

电话:0752 - 3619845, 13902628056 传真:0752 - 3619845, 2533855 <http://www.rare-chem.com>

欢 迎 查 询 有 关 广 告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____ 邮政编码 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ E-mail: _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031