

PVC/超细重质 CaCO_3 复合材料的研究及其在注塑件中的应用

陈昊 王荻

(天津德昊科技开发有限公司, 天津 300457)

高阳 黑毅 王燕

(天津德昊超微新材料有限公司, 天津 300457)

摘要 研究了 2 μm 超细重质 CaCO_3 改性聚氯乙烯(PVC)树脂的力学性能, 并与普通重质 CaCO_3 作了对比。结果表明, 两种粒子在 PVC 注塑件配方中添加份数相同时, 添加超细重质 CaCO_3 的 PVC 材料的力学性能明显优于添加普通重质 CaCO_3 的材料力学性能; 通过扫描电镜照片观察到 2 μm 超细重质 CaCO_3 在 PVC 基体树脂中分散均匀, PVC/超细重质 CaCO_3 在阀门注塑件上使用效果良好。

关键词 聚氯乙烯 超细重质 CaCO_3 力学性能 注塑件

聚氯乙烯(PVC)的改性方法分为化学改性和物理改性。在 PVC 的物理改性中, 改性剂按刚性大小区分有弹性体和非弹性体两类。用弹性体改性 PVC 虽然可取得较为理想的韧性, 提高廉价改性剂的填充量, 却降低了材料的强度、刚性、耐热性及加工流动性, 是以牺牲某种力学性能为代价达到降低成本的目的。而非弹性体增韧则是一种较新的方法, 尤其是近年发展起来的“无机刚性粒子增强、增韧的理论”, 不但可以提高 PVC 的韧性、刚性, 增加尺寸的稳定性, 而且还可使强度、模量、热变形温度、加工流动性得到适当的改善。

“无机刚性粒子增强、增韧的理论”一般认为^[1]: 无机粒子均匀分散在基体树脂中, 当受外力冲击时, 由于无机粒子的存在产生了应力集中效应, 引发周围树脂产生微裂纹, 同时, 粒子之间的基体也产生了塑性变形, 吸收冲击能, 从而达到增韧效果; 无机粒子的存在使基体裂纹扩展受阻和钝化, 最终阻止微裂纹不致发展为破坏性开裂; 随着粒子粒径变小, 粒子的比表面积增大, 粒子与基体接触面积增大, 材料在受冲击时会产生更多的微裂纹和塑性变形, 从而吸收能量。另一种机理认为, 基体与粒子的作用在两极处为拉应力, 在赤道位置为压应力。由于力的作用, 粒子的赤道附近会受压力作用, 有利于屈服出现。此外, 由于两极受到拉应力作用, 当界面粘接性较弱时, 会在两极首先发生界面脱粘, 相当于使粒子周围形成一个空穴, 依据对于空穴的应力分析, 在空穴赤道面上的应力为本体应力的 3 倍。因此, 在本体应力尚未达到基体屈服应力时, 局部点已开始产生屈服, 即同样也促使基体屈服, 综合的效应使基体树脂的韧性提高。

通过对 PVC/ CaCO_3 复合材料性能的研究发现^[2], 在无机刚性粒子不团聚的情况下, 粒径越小,

所得到的复合材料性能越好, 适量的纳米 CaCO_3 粒子的加入会使 PVC 的冲击强度、拉伸强度及断裂伸长率同时得到提高。化学方法改性纳米 CaCO_3 可在 PVC 基体中均匀分散且相互作用增强, 从而导致材料冲击强度、断裂伸长率、拉伸弹性模量均大幅度增加, 而拉伸强度几乎保持不变; 但是粒径越小, 粒子发生二次团聚的现象越严重。虽然理论上填料的粒径越小, 其增强、增韧效果越突出, 但实际上由于纳米粒子极易产生二次团聚, 应用时纳米粒子的真实粒径往往远大于理论粒径, 在实验室环境下尚可控制, 一旦放大到中间试验, 产品的质量不但不能提高反而出现下降的现象。

笔者采用的 2 μm (6 000 目) 超细重质 CaCO_3 , 其中 91.52% 粒子的粒径小于 2 μm , 基本解决了纳米粒子“易团聚、难分散”的缺点, 还研究了在 PVC 阀门注塑件中使用 2 μm 超细重质 CaCO_3 与普通重质 CaCO_3 改性的区别。

1 实验部分

1.1 原材料

PVC: 天津渤天化工有限责任公司;

甲基硫醇锡: 杭州东旭助剂有限公司;

硬脂酸: 上海制皂有限公司;

石蜡: 中国石油大庆炼化公司;

邻苯二甲酸二辛酯(DOP): 天津溶剂厂;

丙烯酸酯类抗冲改性剂(ACR): ZB-1, 山东淄博华星助剂有限公司;

超细重质 CaCO_3 : 天津德昊超微新材料有限公司;

普通重质 CaCO_3 : 粒径约为 15 μm (800 目), 石家庄碳酸钙厂。

1.2 仪器及设备

激光粒度分布测试仪:GSL-101B I型,辽宁仪表研究所;
高速混合机:SHR-10A型,张家港市轻工机械厂;
转矩流变仪:HAAKE Rheomix型,德国哈克公司;
平板硫化机:GT-7014B型,台湾高铁检测仪器有限公司;
万能制样机:GT-7016-H型,台湾高铁检测仪器有限公司;
拉力试验机:GT-7010-AE型,台湾高铁检测仪器有限公司;
简支梁冲击试验机:GT-7045-C型,台湾高铁检测仪器有限公司;
注塑机:HT160X1型,宁波海天注塑机制造有限公司。

1.3 试样制备

(1)采用六偏二磷酸钠作为分散剂,进行超细重质CaCO₃的粒度分布测试。
(2)按配比将PVC、超细重质CaCO₃(普通重质CaCO₃)、稳定剂甲基硫醇锡和其它助剂加入混合机中进行共混,当温度升至115℃时出料,制得PVC/超细重质CaCO₃(PVC/普通重质CaCO₃)混合料。混合料基础配方:PVC树脂100份;稳定剂2份;增塑剂DOP2份;加工助剂1.5份;润滑剂1份。超细重质CaCO₃和普通重质CaCO₃的添加量见表1。

表1 超细重质CaCO₃和普通重质CaCO₃的添加量 份

配方	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
超细重质CaCO ₃	5	10	15	20	25
普通重质CaCO ₃	5	10	15		

(3)将制得的混合料在转矩流变仪上进行混炼,温度设定在180℃,进行流变性能测试。
(4)将混炼后的物料加入平板硫化机,温度设定在180℃,压制5 min,冷却制成约2~4 mm厚的薄片,经万能制样机制成试样。
1.4 性能测试
拉伸强度按GB/T 1040-2000测试;
缺口冲击强度按GB/T 1043-2000测试。

2 结果与讨论

2.1 超细重质CaCO₃的粒径分布

2 μm超细重质CaCO₃的粒径分布见图1。由图1可以看出,其91.52%粒子的粒径小于2 μm。

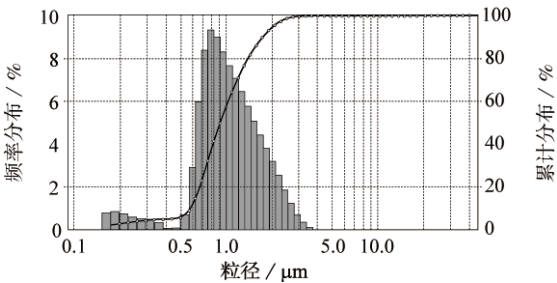


图1 超细重质CaCO₃的粒径分布图

2.2 CaCO₃种类对PVC流变性能的影响

通过对PVC/超细重质CaCO₃和PVC/普通重质CaCO₃混合料在转矩流变仪上的流变性能测试,测得混合料在熔融状态下转矩的变化规律,以及平衡转矩、塑化时间、最大转矩、最小转矩,可以为确定加工条件和评价功率消耗提供参考。

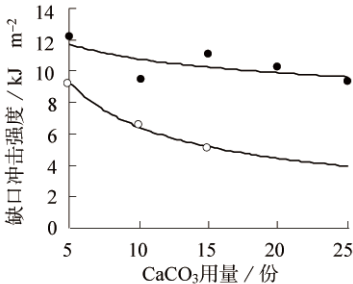
表2列出分别加入15份超细重质CaCO₃与普通重质CaCO₃的PVC的流变性能。由表2可以看出,添加超细重质CaCO₃的塑化时间短,塑化转矩和最大转矩较小,平衡转矩低,这表明超细重质CaCO₃比普通重质CaCO₃流动性好、更易于加工,且能耗少。这可能是由于超细重质CaCO₃的粒径远小于普通重质CaCO₃的粒径,更容易进入PVC分子链间,加工时促使其更易于流动。

表2 CaCO₃种类对PVC流变性能的影响

CaCO ₃ 种类	加工性			
	塑化时间 / s	塑化转矩 / N·m	最大转矩 / N·m	平衡转矩 / N·m
超细重质CaCO ₃	51	24.3	56.4	12.1
普通重质CaCO ₃	63	31.8	66.5	16.0

2.3 CaCO₃种类对PVC冲击强度的影响

图2为同一基础配方中添加不同份数的超细重质CaCO₃和普通重质CaCO₃时的冲击强度曲线。从图2两条曲线的变化来看,添加超细重质CaCO₃的冲击性能明显优于普通重质CaCO₃,这从试验角度证明了无机刚性粒子的增强、增韧理论。由于普



●—超细重质CaCO₃; ○—普通重质CaCO₃

图2 不同份数的超细重质CaCO₃和普通重质CaCO₃对PVC的冲击强度的影响

通重质 CaCO_3 的添加量大于 15 份后, 加工困难且表面状态很差, 故没有列入对比。

2.4 CaCO_3 种类对 PVC 拉伸强度的影响

图 3 为同一基础配方中添加不同份数的超细重质 CaCO_3 和普通重质 CaCO_3 时的拉伸强度曲线。从图 3 两条曲线的变化来看, 添加超细重质 CaCO_3 的拉伸性能优于普通重质 CaCO_3 , 这从试验角度证明了无机刚性粒子增强、增韧理论。

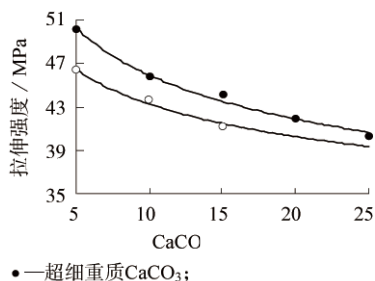


图 3 不同份数的超细重质 CaCO_3 和普通重质 CaCO_3 对 PVC 的拉伸强度的影响

2.5 CaCO_3 种类对 PVC 注塑制品性能的影响

通过造粒机把按特定配方混合好的 PVC/超细重质 CaCO_3 和 PVC/普通重质 CaCO_3 混合料造粒。对分别加入 15 份超细重质 CaCO_3 和普通重质 CaCO_3 的 PVC 粒料进行注射成型试验, 注塑机的加料段至喷嘴的温度依次为: 160、170、180、190、190℃。试验发现添加超细重质 CaCO_3 的 PVC 粒料制得了符合要求的阀门注塑件, 所制得的阀门注塑件外观优于添加普通重质 CaCO_3 的制品。添加量达到 15 份时的 PVC/普通重质 CaCO_3 制品表面出现花斑且加工困难, 而超细重质 CaCO_3 在添加量为 25 份时仍然能加工成型且表面质量较好, 未出现花斑等缺陷。通过应用研究, 由 PVC 树脂、助剂、超细重质 CaCO_3 等按照特定的配方制成了 PVC 阀门专用粒料, 在秦皇岛等地的多家阀门制品厂使用效果良好, 得到了用户的好评。目前该 PVC 阀门专用粒料已实现规模化生产。图 4 中即为由 PVC 阀门专用粒料制成的产品。

2.6 扫描电镜 (SEM) 分析

图 5、图 6 分别示出 PVC/普通重质 CaCO_3 、PVC/超细重质 CaCO_3 混合料试样断口的 SEM 照片。由图 5、图 6 可以看出, 超细重质 CaCO_3 与普通



图 4 由 PVC 阀门专用粒料制成的蝶形阀门产品

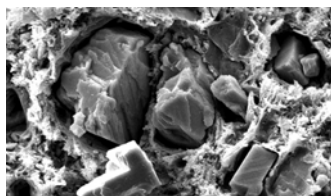


图 5 PVC/普通重质 CaCO_3 混合料试样断口的 SEM 照片

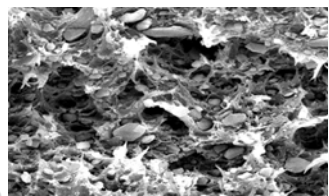


图 6 PVC/超细重质 CaCO_3 混合料试样断口的 SEM 照片

重质 CaCO_3 相比, 超细重质 CaCO_3 在 PVC 树脂中分散均匀且与基体树脂结合得更紧密, 而普通重质 CaCO_3 的粒径较大且与基体树脂的结合很差, 有较大的缝隙。这一情况决定了超细重质 CaCO_3 性能优于普通重质 CaCO_3 。

3 结论

(1) 超细重质 CaCO_3 在 PVC 基体树脂中的分散和与基体树脂的结合均优于普通重质 CaCO_3 。

(2) 超细重质 CaCO_3 改性 PVC 的流变性能优于普通重质 CaCO_3 , 该材料更易于加工且能耗低。

(3) 添加份数相同时, PVC/超细重质 CaCO_3 的力学性能优于 PVC/普通重质 CaCO_3 。

(4) 在 PVC 阀门注塑制品中, 添加超细重质 CaCO_3 的 PVC 混合料所制得的阀门注塑件外观优于添加普通重质 CaCO_3 的制品, 且未出现花斑、加工困难等缺陷。

参考文献

- [1] 李恩军. 刚性粒子增韧机理研究进展[J]. 上海氯碱化工, 2004 (5): 18-22.
- [2] 胡圣飞. 纳米级 CaCO_3 粒子对 PVC 增韧增强研究[M] // 黄锐, 王旭, 李忠明. 纳米塑料. 北京: 中国轻工业出版社, 2002: 245-249.

STUDY ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND APPLICATION OF PVC/HYPER FINE CaCO_3 COMPOSITES IN INJECTION MOLDING

Chen Hao, Wang Huo

(Tianjin Dehao Sciences & Technology Development Co. Ltd, Tianjin 300457, China)

Gao Yang, Hei Yi, Wang Yan

(Tianjin Dehao Ultra Micron New Materials Co. Ltd, Tianjin 300457, China)

ABSTRACT The mechanical properties of PVC modified by hyper fine CaCO_3 were studied and compared with those of PVC modified by general CaCO_3 . The results showed that PVC/hyper fine CaCO_3 composites had better mechanical properties, more uniform dispersion observed by SEM than PVC/general CaCO_3 composites. The application of PVC/hyper fine CaCO_3 composites in injection molding for valve fitting exhibited good results.

KEYWORDS PVC, hyper fine CaCO_3 , mechanical property, injection molding part

塑料市场发展呈现新趋势

1 改性塑料在行业中的地位日益突出

改性塑料是在塑料中加入一定成分,改变塑料的性质,适应生产不同产品的需要。目前全世界改性塑料年产量达到 2000 万 t 以上,主要应用于汽车、家电、通信、计算机等领域。

目前我国汽车、家电、通信、高档工具等对改性塑料的需求量非常大。首先是汽车工业,特别是轿车工业对塑料专用料的需求较大。以 2004 年为例,我国汽车总产量达 400 万辆,对改性塑料的需求量为 30 万 t。其次是家电行业。目前,各种家电产品中都使用塑料专用料,预计对各种塑料的年需求量为 70 万 t,其中对改性塑料的需求量为 20 万 t。第三是通信和计算机领域,目前,移动电话和家用电脑的用户急剧增加。以 2004 年为例,当年手机消费量为 1.5 亿部,需要用改性塑料 6 万 t;各种电脑对改性塑料的需求达 10 万 t。第四,各种电动工具的生产也需要大量改性塑料,2004 年该行业对改性塑料的需求为 5 万 t。第五,2004 年其它行业对改性塑料的需求量也在 15 万 t 以上。

由于下游对改性塑料有大量需求的行业大多属于消费性行业,随着消费升级、内需启动,这些行业都会高速增长,从而带动对改性塑料的大量需求。目前,我国对改性塑料的年需求量已超过 100 万 t。

除市场看好外,国家对改性塑料产业的发展也在政策上给予大力扶持。国务院批准公布的《当前国家重点鼓励发展的产业、产品和技术目录(2000 年修订)》和科学技术部颁布的《当前优先发展的高新技术产业化重点领域指南(2001 年度)》中均指出:“工程塑料及通用塑料的高性能化生产”是当前国家鼓励发展的重点产业化领域,近期的产业化重点是“对 PP、PE、ABS、PS、PVC 等通用塑料进行改性,建设万吨级专用材料生产线等”。

另外,科技部、财政部和国家税务总局联合公布的《中国高新技术产品目录》也在“有机高分子材料及制品”一栏中列举多种改性塑料产品。

2 塑料建材和新型包装材料将成塑料增长的主要领域

如今化学建材被称为钢材、木材和水泥之后的第四代建筑材料,而塑料建材是化学建材的主要组成部分。塑料建材主要包括塑料管、塑料门窗、建筑防水材料、隔热保温材料、装饰装修材料等,塑料建材在建筑工程、市政工程、工业建设中用途广泛。

房地产业和建筑业是我国国民经济的支柱产业,尽管由于房价上涨过快国家不断出台相关的宏观调控政策,但管理层支持住宅产业健康发展的态度没有改变;随着中国经济逐步进入全面小康社会,居民改善住房状况的强大需求仍然旺盛;北京奥运会和上海世博会场馆的建设也会刺激对建筑业发展的需求。在这种情况下,国家化学建材领导小组也相继制定出台有关化学建材生产和推广应用的若干意见、纲要和办法,为塑料建材的稳定发展提供政策保证。

中国塑料建材产品有巨大的市场空间。以塑料管材市场为例,目前发达国家的塑料管材市场占有率为 50%,而中国只有 25%。建设部预计,未来 10 年国内塑料管道市场需求将高达 8000 亿元。

除建筑材料之外,新型包装材料是塑料市场增长的又一引擎。中国水泥、化肥产量位居世界首位,目前水泥包装 30% 以上使用复合编织袋;而矿产品、化工产品、合成树脂、原盐、食糖、棉花和羊毛等产品的包装,以塑料包装作为主要包装材料是必然趋势。

此外,中国是粮食生产大国,需要大量塑料包装材料。随着消费升级趋势的推进,食品、饮料、药品、洗涤用品、化妆品等行业迅速发展,对复合膜、包装膜、容器、周转箱等塑料包装制品有很大需求。

3 塑料在家电行业 and 汽车行业的应用空间广阔

在家电行业,洗衣机和洗碗机中大量使用聚丙烯塑料,每台洗衣机平均用聚乙烯 4 kg,每台洗碗机平均使用聚乙烯 7 kg。干燥机中主要使用工程塑料(如尼龙和聚甲醛等)做机械部件。在家电领域通用热塑性塑料的消费增长率超过家电用材料的平均增长率。

家电生产厂家为满足消费者日益增长的审美要求,正在追求更高的设计灵活性。由于家电的原始设备制造商基本上都可以提供相似的功能,实际上家电的设计已成为零售市场的主要差别化因素。新的环境意识和新法规对产品的规格也有影响。塑料的良好功能使其能够满足家电行业不断提出的新要求。

塑料在汽车行业的应用前景同样看好。目前世界上不少轿车的塑料用量已经超过 120 kg/辆,个别车型还要高,德国奔驰高级轿车的塑料使用量已经达到 150 kg/辆。国内一些轿车的塑料用量也已经达到 90 kg/辆。可以预见,随着汽车轻量化进程的加速,塑料在汽车中的应用将更加广泛。