

纳米 CaCO_3 和玻纤增强 PVC、HDPE、PP 的力学性能研究

李学闯 苏衍良

贾衍才

(济南大学, 济南 250022) (山东省塑料研究中心, 济南 250001)

摘要 对聚氯乙烯(PVC)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)三种通用树脂进行玻璃纤维增强、无机纳米粒子改性制备热塑性树脂基纳米复合材料,可在复合材料与树脂成本基本持平的条件下,使复合材料的力学性能比基体树脂有较大提高,接近甚至达到了工程塑料的水平,为通用塑料工程化探索一行之有效的技术途径。

关键词 通用塑料 热塑性树脂基纳米复合材料 无机纳米粒子 玻璃纤维

我国的塑料工业已取得了举世瞩目的显著成就,塑料制品总产量跃居世界第二位,塑料加工技术与装备、塑料产品的种类及应用领域已步入世界先进行列。据预测,2005 年我国塑料制品产量将达到 2500 万 t, 预计 2015 年塑料制品的产量再翻一番,达到 5000 万 t^[1]。其中,约 70% 以上为以聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)为代表的通用塑料制品。

通用塑料具有价格低、成型方便等特点,应用领域广泛,但其强度、韧性、耐低温性、耐老化性能均难以满足工程化应用的需要^[2]。而且由于中低档通用塑料产品的重复交叉,盲目过度发展,而高新技术产品研发迟缓,致使我国的塑料工业在产品结构方面严重地存在着通用塑料产品多、中低档产品多、高技术含量高附加值产品少、高技术性能产品仍需进口的现象,亟需改进。通过各种技术手段对通用塑料进行增强改性,可使其性能满足工程应用,尤其在全世界树脂价格大幅度攀升的形势下,更应该强调走通用塑料工程化、工程塑料功能化之路。

如何提高通用塑料的力学性能是通用塑料工程化的关键技术之一。笔者通过对 PVC、高密度聚乙烯(HDPE)、PP 三种通用树脂进行玻璃纤维增强、纳米 CaCO_3 改性,使所制备的纳米复合材料的综合力学性能比基体树脂有较大幅度提高,接近甚至达到工程塑料的水平,而成本却与树脂价格基本持平,具有良好的推广应用前景。

1 实验部分

1.1 原材料

PVC: S-700, 中国石化齐鲁股份有限公司;

PP: T30S, 中国石化齐鲁股份有限公司;

HDPE: HD5070, 中国石化盘锦分公司;

纳米 CaCO_3 : NPCCB-800, 比表面积 $25 \text{ m}^2/\text{g}$,

山东盛大科技股份有限公司;

玻璃纤维: 无碱, 无捻粗纱, 泰山玻璃纤维股份有限公司;

液体石蜡: 莱阳康德化工有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 天津市圣滨化工有限公司;

乙醇试剂: 纯度 99%, 南京中山集团公司化工厂;

硬脂酸铅、硬脂酸等助剂: 市售。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出造粒机: SIQ-100 型, 25 mm, 南京科亚塑料机械公司;

高速混合机: GH-10DY 型, 北京市塑料机械厂;

切粒机: SLQ-100 型; 常州第二轻工机械厂;

数控注塑机: SERIE NOVE 285/75 型, 意大利新得罗公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-2500 型, 日本日立公司;

电子万能材料试验机: INSTRON-5596 型, 美国 INSTRON 公司。

1.3 工艺流程

分别将 PVC、HDPE、PP 与纳米 CaCO_3 加入高速混合机混合, 然后与玻纤一起加入到双螺杆挤出机中挤出造粒, 再用注塑机注射成型试样, 进行性能测试。图 1 为纳米 CaCO_3 和玻纤增强 PVC、HDPE、PP 的制备工艺流程。

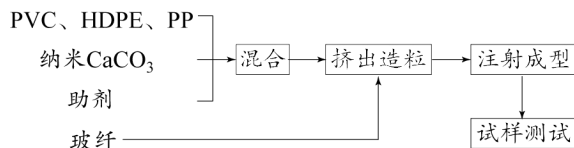


图 1 纳米 CaCO_3 和玻纤增强 PVC、HDPE、PP 的制备工艺流程

1.4 性能测试

弯曲性能按 GB/T 16419 – 1996 测试;
拉伸性能按 GB/T 16431 – 1996 测试;
冲击性能按 GB/T 1043 – 1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CaCO₃ 对复合材料的增强增韧作用

表 1 为纳米 CaCO₃ 及玻纤对 PVC、HDPE、PP 力学性能的影响。

表 1 纳米 CaCO₃ 及玻纤对 PVC、HDPE、PP 力学性能的影响

试样	拉伸强度 /MPa	拉伸弹性模量 /MPa	弯曲强度 /MPa	冲击强度 / kJ · m ⁻²
纯 PVC	45.98	1748.01	67.83	15.2
PVC + 5% 纳米 CaCO ₃	47.36	1800	84.11	30.3
PVC + 10% 纳米 CaCO ₃	49.90	1782	83.43	28.7
PVC + 14% 玻纤	66.2	2515.6	99.7	14.3
PVC + 21% 玻纤	69.43	2639.5	109.8	13.8
PVC + 14% 玻纤 + 2% 纳米 CaCO ₃	74.94	3752.16	128.78	28.7
纯 HDPE	25.63	856.33	31.51	8.0
HDPE + 2% 纳米 CaCO ₃	28.03	929.97	32.43	16.0
HDPE + 5% 纳米 CaCO ₃	34.76	1061.84	37.28	2.7
HDPE + 20% 玻纤	52.97	1618.5	44.11	
HDPE + 30% 玻纤	51.2	1711.8	55.25	
HDPE + 20% 玻纤 + 2% 纳米 CaCO ₃	56.6	1890.88	60.08	8.75
纯 PP	32.11	1122.86	50.02	13.75
PP + 2% 纳米 CaCO ₃	35.55	1173.4	51.17	15.4
PP + 5% 纳米 CaCO ₃	32.82	1121.84	66.06	
PP + 23% 玻纤	38.18	1335.1	64.18	12.0
PP + 36% 玻纤	43.15	1509	66.58	
PP + 23% 玻纤 + 2% 纳米 CaCO ₃	92.17	3224.1	70.48	17.25

由表 1 可见,在纯 PVC 中加入 5% 纳米 CaCO₃,复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、冲击强度分别为纯 PVC 的 103%、103%、124%、199%;而加入 10% 纳米 CaCO₃ 后则分别为纯 PVC 的 108.5%、102%、123%、189%。在纯 HDPE 中加入 2% 纳米 CaCO₃ 后复合材料的拉伸弹性模量为纯 HDPE 的 108.6%,弯曲强度为 103%,冲击强度为 200%;加入 5% 纳米 CaCO₃ 后复合材料的拉伸弹性模量为纯 HDPE 的 124%,弯曲强度为 118.3%,但冲击强度仅为纯 HDPE 的 33.9%,呈降低趋势;在纯 PP 中加入 2% 的纳米 CaCO₃ 后复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、冲击强度分别为纯 PP 的 110.7%、104.5%、102.3%、112%。上述数据表明,纳米 CaCO₃ 对 PVC、HDPE、PP 树脂均有一定

的增强增韧作用。

相对而言,纳米 CaCO₃ 对冲击强度的提高作用最明显,对弯曲强度的增强作用居中,而对拉伸强度的贡献最小^[3]。对同一种基体树脂,纳米粒子加入量低时其增强增韧作用优于加入量高时。这充分说明由于纳米粒子粒径很小,比表面积很大,与塑料复合会产生很强的界面相互作用,既可有效地提高裂纹延伸所需断裂功,阻止裂纹增长,又可有效抵抗大分子的移动、错位,发挥良好的增强增韧效用。

但是纳米 CaCO₃ 的加入量是有限度的,当纳米粒子含量较低时,其复合材料的强度随纳米粒子含量增加呈提高趋势,在达到最大值后,其强度随着纳米粒子含量的增加而降低。这是由于随纳米粒子含量加大,出现分散不均匀、团聚的必然后果。据报道,当纳米 CaCO₃ 质量分数为 3.5% 时,其改性 PP 的冲击强度为纯 PP 的 4 倍^[4]。

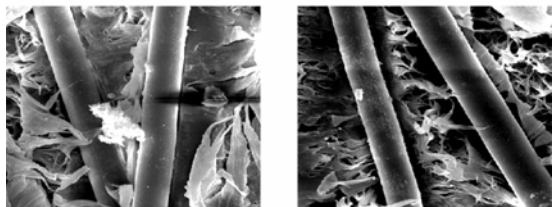
2.2 玻纤对复合材料力学性能的影响

由表 1 可以看出,玻纤对 PVC 的增强效果最明显,加入质量分数为 14% 的玻纤后复合材料的拉伸强度、弯曲强度比纯 PVC 分别提高了 44%、47%,而加入质量分数为 21% 的玻纤后,复合材料的拉伸强度、弯曲强度则比纯 PVC 分别提高了 51%、62%,但冲击强度有不同程度的降低。在纯 HDPE 中加入 20% 玻纤后,弯曲强度增加了 40%,拉伸弹性模量增加了 106.7%;加入 30% 玻纤后,弯曲强度增加了 75.3%,拉伸弹性模量增加了 99.8%。随着玻纤的加入量的增加,复合材料的力学性能有了显著的提高,而冲击强度仅略有提高。在 PP 中加入质量分数为 23% 玻纤复合材料的拉伸强度、弯曲强度分别比纯 PP 提高了 18.9%、28.3%,冲击强度略有提高;玻纤质量分数为 36% 的拉伸强度、弯曲强度比纯 PP 分别提高了 34.4%、33.1%,然而冲击强度降低了。

试验中玻纤增强效果不平衡、不显著的主要原因在于纤维长度受工艺设备制约,基本为定长值。因为不同树脂与同种偶联剂处理的玻纤间的界面粘结强度不相等,而纤维长度不能按照 PVC、HDPE、PP 与玻纤之间的界面粘结强度值分别进行调节,这势必出现不同基体树脂基复合材料间的力学性能增强效果不平衡。界面粘结强度高者,其增强效果就好,反之就差些。

图 2 为玻纤与 PVC 及 PP 界面结合状况。由图 2 可见,PVC 与玻纤界面结合状况良好,而 PP 与玻

纤维界面结合较差有间隙。这就是造成两种复合材料纤维增强效果不同, 力学性能有较大差异的根本原因。



(a) (b)
a—PVC/玻纤; b—PP/玻纤

图2 玻纤与 PVC 及 PP 界面结合状况

2.3 纳米 CaCO_3 和玻纤共混对复合材料力学性能的影响

由表 1 可发现, 玻纤增强纳米改性复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度均明显地高于单一纤维增强复合材料和纳米改性复合材料, 但是其冲击强度高于基体树脂、高于纤维增强复合材料, 却均低于同一基体树脂的纳米含量较低的改性树脂。分析其原因是, 用适量的纳米 CaCO_3 粒子对树脂基体进行改性之后, 其强度、模量、冲击韧性比纯树脂均有明显的提高, 而再对其进行玻纤增强后, 复合材料的强度、模量继续大幅度提高, 但模量的提高幅度高于强度的提高幅度, 致使复合材料的断裂伸长率减小, 冲击韧性、冲击强度呈降低趋势, 所以玻纤增强纳米复合材料的冲击强度高于纯树脂, 高于玻纤增强复合材料但低于纳米改性树脂。另外, 由于纯树脂的强度、韧性、模量均低于纳米改性树脂, 所以玻纤增强纳米改性复合材料的各项力学性能均优于同一种基体树脂、相同玻纤含量的玻纤增强复合材料。

2.4 玻纤增强纳米改性对通用塑料工程化的作用

通过对 PVC、HDPE、PP 进行玻纤增强、纳米粒子改性, 加入质量分数仅 2% ~5% 的纳米 CaCO_3 和小于 30% 的玻纤便可大幅度提高其力学性能, 同时还可有效改善其耐温性能、抗老化性能、降低热导率和线胀系数^[6], 为通用塑料工程化提供了有利的技术依据。当前合成树脂的成本成倍增长, 而相比之下玻纤、无机纳米粒子的售价均已低于树脂, 在不高于基体树脂成本的前提下运用玻纤增强纳米改性方法完全能够获得高性能热塑性复合材料, 且其性价比要比通用塑料成倍提高。

3 结论

(1) 在 PVC 中加入 5% 纳米 CaCO_3 , 在 HDPE、PP 中分别加入 2% 纳米 CaCO_3 , 可使改性树脂的拉伸、弯曲、冲击性能均有明显提高, 但当纳米 CaCO_3 用量超过一定值, 其力学性能降低, 这是由于纳米粒子量大, 分散不均匀出现团聚所致。

(2) 适量的短玻纤对 PVC、HDPE 和 PP 有明显的增强效果, 其拉伸、弯曲性能随玻纤含量的增加而提高, 而冲击强度则随玻纤含量的增加而呈降低趋势。

(3) 在 PVC、HDPE、PP 中同时加入纳米 CaCO_3 和玻纤, 其强度、模量显著提高。

参考文献

- 1 廖正品. 我国塑料工业现状及近远期发展目标. 北京: 2000 中国工程塑料加工应用技术研讨会, 2000.
- 2 吴春芝. 塑料工程化研究进展. 工程塑料应用, 2004, 32(1): 64
- 3 杜荣呢, 高小玲, 渠成, 等. 聚甲醛/纳米 CaCO_3 体系的制备与性能. 工程塑料应用, 2004, 32(3): 9
- 4 张金柱, 汪信, 路陆德. 纳米无机粒子在塑料高性能改性中的应用. 工程塑料应用, 2001, 29(5): 44
- 5 赵渠森. 复合材料. 北京: 国防工业出版社, 1979.

STUDY ON MECHANICAL PROPERTIES OF PVC, HDPE, PP REINFORCED BY NANO- CaCO_3 AND GLASS FIBER

Li Xuemin, Su Yanliang

Jia Yancai

(Jinan University, Jinan 250022, China) (Shandong Plastics Institute, Jinan 250001, China)

ABSTRACT Three general resins including PVC, HDPE and PP were reinforced by glass fiber and nano- CaCO_3 , and the corresponding nanocomposites were obtained. The costs of these composites were equal to those of the resins, while the mechanical properties of the composites increased by 30% - 100% than those of the resins. The research could supply an effective technical way for engineering of general plastics.

KEYWORDS general plastic, nanocomposite, inorganic nanoparticle, glass fiber

型材专利产品

山西长治中德塑钢型材有限公司日前成功开发出了毛塑共挤(四密封)新型专利产品, 并投放市场。该产品在塑

胶共挤(双密封)产品提高塑窗水密性、气密性、渗透性的基础上, 使密封条、型材共挤, 解决了窗扇搭接处不严、密封性差等缺点。
(陈保国)