

纳米 CaCO_3 的表面特性对 PP/SBS 复合材料力学性能的影响

俞江华 王国全 王文一

陈建峰

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029) (北京化工大学教育部超重力工程研究中心,北京 100029)

摘要 采用浸润速度法表征了 4 种不同纳米 CaCO_3 粒子的表面特性,测定了这 4 种不同纳米 CaCO_3 在乙醇中的浸润速度,并用这 4 种纳米 CaCO_3 分别制备成聚丙烯(PP)/(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SBS)/纳米 CaCO_3 复合材料。结果表明,用浸润速度较大的纳米 CaCO_3 所制 PP/SBS/纳米 CaCO_3 复合材料的力学性能较高。

关键词 浸润速度 纳米 CaCO_3 聚丙烯 (苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物 复合材料 力学性能

近几年来,随着纳米材料技术的不断发展,特别是一些无机纳米粒子的工业化生产,以及纳米粒子表面改性技术的发展,国内外对无机纳米粒子改性各种聚合物的基础理论和应用进行了广泛的研究,包括用蒙脱土、 SiO_2 、 CaCO_3 等纳米粒子填充聚丙烯(PP)的研究^[1~8]。其中涉及对纳米粒子的改性,纳米粒子对复合材料力学性能的影响,以及纳米粒子对结晶性聚合物结晶性能的影响等^[9~12]。然而对纳米粒子本身的一些基本特性及纳米粒子基本特性对复合材料力学性能影响的研究却仅局限于粒径、比表面积、表面活性物含量等因素,对于其它表面特性特别是纳米粒子表面能对复合材料力学性能的影响则很少有文献报道。

众所周知,纳米粒子由于粒径小、比表面积大、表面能高,很容易发生团聚。即使经过双螺杆剪切分散后,在聚合物基体中仍然很难以单个粒子的形式存在,通常以团聚体的形式存在,很难发挥真正意义上的纳米粒子作用。因此对纳米粒子表面能的研究应是无机纳米粒子填充聚合物复合材料研究的重要内容。笔者从研究纳米 CaCO_3 的表面特性入手,测定了 4 种不同纳米 CaCO_3 在乙醇中的浸润性能,并对不同纳米 CaCO_3 填充的 PP/(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SBS)复合材料的性能,尤其是纳米 CaCO_3 的表面特性与 PP 基复合材料力学性能之间的关系进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料

PP: 4220, 无规共聚物,熔体流动速率(MFR)小于等于 0.7 g/10 min,北京燕山石化公司;

SBS: YH-801, 岳阳石化总厂;

纳米 CaCO_3 : 编号 A、B、C、D, 表面经过相同改性剂改性处理,北京化工大学教育部超重力工程研究中心;

无水乙醇: 分析纯,北京化工厂。

1.2 主要设备仪器

单螺杆挤出机: SJ-30 型,北京塑料工程公司;

双螺杆挤出机: TE-20 型,南京科亚公司;

简支梁冲击试验机: XJJ-5 型,承德金建检测仪器制造厂;

万能试验机: Instron 1185 型,英国 Instron 公司;

透射电子显微镜(TEM): Hitachi-800 型,日本日立公司;

超声波清洗器: KQ-100 型,昆山市超声仪器有限公司;

真空干燥箱: ZK-82B 型,上海实验仪器四厂;

马福炉: ECFI-6-14 型,上海康太高温元件电炉厂。

1.3 PP/SBS/纳米 CaCO_3 复合材料的制备

先用双螺杆挤出机制备高纳米 CaCO_3 含量的 PP 母料,再将 PP、SBS 和 PP 母料按一定的配比在双螺杆挤出机中挤出造粒,将所得粒料用单螺杆挤出机挤成截面为 10 mm × 4 mm 的试样。

1.4 性能测试

(1) 纳米 CaCO_3 颗粒形态观察 先将纳米 CaCO_3 样品置于无水乙醇中,在超声波清洗器中振荡 20 min,再用吸管吸出滴于铜网上。采用 TEM 对颗粒进行观察并拍照。

(2) 纳米 CaCO_3 表面活性物含量的测定 用电子天平(精确至 0.001 g)称 2 g 纳米 CaCO_3 样品于称量瓶中,在真空干燥箱中烘干至恒重。再将其置于预先恒重的坩埚中,在马福炉内于 $(300 \pm 10)^\circ\text{C}$ 下灼烧 8 h。按(1)式计算活性物质的含量:

$$W = \frac{m - (m_1 - m_2)}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W ——活性物质的质量分数, %;

m ——试样质量, g;

m_1 ——灼烧后坩埚和试样的质量, g;

m_2 ——坩埚质量, g。

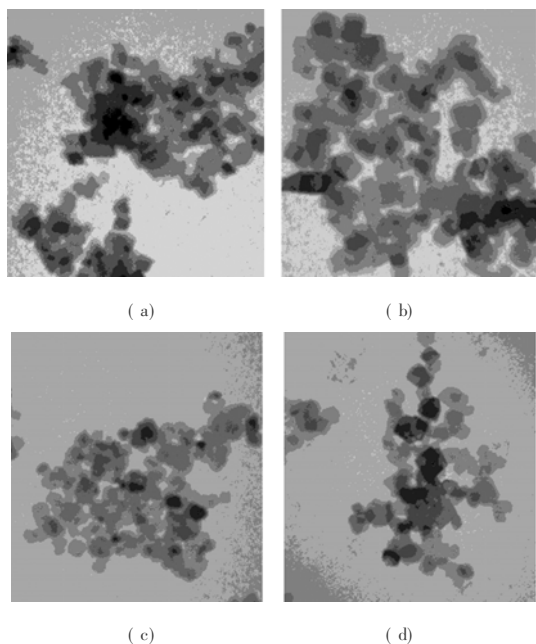
(3) 纳米 CaCO_3 粒子浸润性能的测定 先将装有一定量乙醇的烧杯置于铁架台上, 再将干燥后的纳米 CaCO_3 装填到直径为 3.2 mm 的玻璃管中, 然后将玻璃管的上端悬吊固定, 玻璃管底端则刚好浸入液面。纳米 CaCO_3 间的毛细现象会使烧杯中的乙醇浸润玻璃管中的粒子, 并在玻璃管中上升。记录浸润时间与玻璃管中液面上升的高度, 就可得到乙醇对纳米 CaCO_3 粒子浸润速度的数据。

(4) PP/SBS/纳米 CaCO_3 复合材料力学性能测试 冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试, 拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试, 弯曲弹性模量按 GB 1042-1979 测试。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CaCO_3 的颗粒形态

图 1 为 A、B、C、D 4 种不同纳米 CaCO_3 颗粒的 TEM 图。由图 1 可知, 4 种纳米 CaCO_3 都呈立方体型, 但平均粒径大小不同, 样品 A 颗粒的平均粒径约为 55 nm, 样品 B 颗粒的平均粒径约为 74 nm, 样品 C 颗粒的平均粒径约为 59 nm, 样品 D 颗粒的平均粒径约为 50 nm, 即纳米 CaCO_3 粒子的平均粒径大小顺序为 $B > C > A > D$ 。



a—A 颗粒; b—B 颗粒; c—C 颗粒; d—D 颗粒

图 1 4 种不同纳米 CaCO_3 颗粒的 TEM 图

2.2 4 种不同纳米 CaCO_3 的浸润性能比较

浸润现象是固体表面结构与性质、液体表面与界面性质及固液两相分子间相互作用等微观特性的宏观表现。浸润性能的好坏可以通过接触角来判定, 通常用浸润速度法来测定。其基本原理是固体粒子间的间隙相当于毛细管, 毛细作用使液体浸润固体粒子, 并渗透到粉体柱中。由于毛细作用取决于液体的表面张力和对固体的接触角, 故可通过测定已知表面张力、液体在粉体柱中的浸润速度来确定该液体对粒子的接触角。接触角通常使用 Washburn 动态法^[9,10]进行测定。根据 Washburn 方程:

$$h^2 = -\frac{r \gamma \cos \theta}{2 \eta} t \quad (2)$$

式中: h ——液体浸润粉末的高度, m;

t ——浸润时间, s;

r ——等效毛细半径, m;

γ ——液体的表面张力, $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$;

η ——液体的粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;

θ ——液体与粉末的接触角, ($^\circ$)。

如果在粉末柱接触液体后立即测定上升液体的高度 h 随时间 t 的变化, 绘制 $h^2 - t$ 图, 在一定温度下可得到一直线。直线的斜率大小可以反映不同粉末与液体之间浸润性能的差异, 斜率越大, 浸润速度越大, 即浸润性能越好。

图 2 为 4 种纳米 CaCO_3 在乙醇中的 $h^2 - t$ 关系图。其中 A 的斜率最大, 为 0.644 4, D 的最小, 为 0.281 4, B 和 C 的分别为 0.561 0、0.397 8, 即浸润速度的大小顺序为: $A > B > C > D$ 。

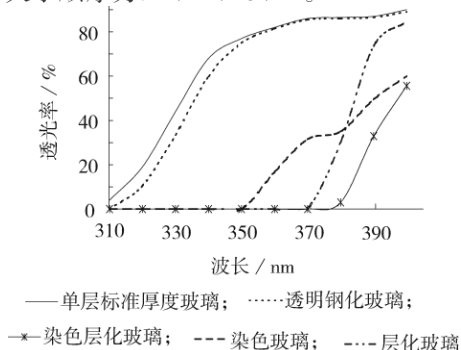


图 2 4 种纳米 CaCO_3 在乙醇中的 $h^2 - t$ 关系图

2.3 4 种不同纳米 CaCO_3 的表面特性比较

影响纳米 CaCO_3 浸润性能的因素是多方面的。纳米 CaCO_3 的粒径大小、表面改性的效果、颗粒的堆积密度(表观密度)等因素都会影响纳米 CaCO_3 对乙醇浸润的 $h^2 - t$ 关系线的斜率。

4 种纳米 CaCO_3 颗粒形态相近, 且都呈立方体

型。但由 TEM 图可知, 4 种颗粒的粒径有所不同。根据测得的表观密度值可知, 纳米 CaCO_3 的表观密度也不同。此外, 颗粒的表面活性物含量也不同。这些因素都会对纳米 CaCO_3 的浸润性能(表面特性)产生影响。

纳米 CaCO_3 的浸润速度取决于两方面的因素: 其一, 与纳米 CaCO_3 的表观密度有关, 表观密度越大, 说明颗粒堆积得越紧密, 颗粒间的空隙也越小, 即空隙体积越小, 则等效毛细半径越小, 毛细现象越显著, 浸润速度就越大; 其二, 与纳米 CaCO_3 的表面性能有关, 由于纳米 CaCO_3 都是经过表面改性处理的, 其外面包覆有一定的表面改性剂, 而表面改性剂的量可以用表面活性物含量来表征, 表面活性物含量越高, 说明表面改性得越好, 其表面极性也越低, 与乙醇的接触角也越小。由拉普拉斯方程可知, 与乙醇的接触角越小, 毛细现象越显著, 浸润速度也越大。在考虑浸润速度时还应考虑粒子粒径的大小。粒径不同, 粒子的比表面积也不同, 单位表面的活性物含量就不同, 也会影响浸润速度。

4 种不同纳米 CaCO_3 的颗粒特性和表面特性如表 1 所示。由表 1 可知, 表面活性物含量的大小顺序为 $A > B > C$, 浸润速度的大小也为 $A > B > C$, 这 3 种纳米 CaCO_3 的浸润速度随表面活性物含量增加而增大。C 的表面活性物含量虽然小于 D, 但是 D 的粒径小于 C, 比表面积大于 C, 因而就单位表面的活性物含量而言, 还是 C 大于 D, 所以 C 的浸润速度要比 D 大。纳米 CaCO_3 的表观密度的大小顺序为 $A > C > D > B$, 其中, A、C、D 3 种纳米 CaCO_3 的浸润速度随表观密度增大而增加。B 的表观密度小于 C 和 D, 但浸润速度却比 C 和 D 的大, 这是因为 B 的颗粒粒径明显大于 C 和 D, 且其表面活性物含量比 C 和 D 大, 故 B 颗粒单位表面积上的活性物含量要明显大于 C 和 D 的表面活性物含量, 而导致 B 的浸润速度大于 C 和 D 的浸润速度。

表 1 4 种不同纳米 CaCO_3 的颗粒特性和表面特性

项 目	纳米 CaCO_3 样品编号			
	A	B	C	D
平均粒径 /nm	55	74	59	50
表观密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.69	0.54	0.67	0.61
表面活性物含量 /%	4.33	4.14	3.75	4.04
$h^2 - t$ 线斜率	0.64	0.56	0.40	0.28

2.4 PP/SBS/纳米 CaCO_3 复合材料的力学性能

采用上述 4 种纳米 CaCO_3 与 PP 及 SBS 共混制

备了 PP/SBS/纳米 CaCO_3 复合材料, 其力学性能如表 2 所示。从表 2 可以看出, SBS 与纳米 CaCO_3 之间存在明显的协同增韧作用, 加入纳米 CaCO_3 后不但复合材料的缺口冲击强度均有所提高, 从 52.1 kJ/m^2 提高到 58.6 kJ/m^2 , 提高了 12.5%, 而且复合材料的弯曲弹性模量也均有明显提高, 从 0.7127 GPa 提高到 0.8410 GPa, 提高了 18%。另外, 除 5[#] 试样外, 复合材料的拉伸强度也均有所提高或基本保持不变, 由 25.7 MPa 提高到 29.0 MPa, 提高了 12.8%。结果表明, 纳米 CaCO_3 如能在聚合物中分散得好, 不仅可以增韧聚合物, 而且可以增强聚合物。

表 2 PP/SBS/纳米 CaCO_3 复合材料的力学性能

编号	纳米 CaCO_3		缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	拉伸强度 /MPa	弯曲弹性模量 /GPa
	类型	用量 /份			
1 [#]			52.1	25.7	0.7127
2 [#]	A	8	56.4	28.0	0.8410
3 [#]	B	8	58.6	29.0	0.7894
4 [#]	C	8	56.1	25.6	0.8023
5 [#]	D	8	55.7	19.9	0.8227

注: PP 为 100 份, SBS 为 10 份。

2.5 PP/SBS/纳米 CaCO_3 复合材料的力学性能与纳米 CaCO_3 表面特性的关系

由表 2 可知, 不同纳米 CaCO_3 以相同的质量分数填充到 PP/SBS 复合材料中所制复合材料的力学性能有明显的不同, 说明 4 种纳米 CaCO_3 存在着一定的差别。故笔者用浸润速度法表征了 4 种纳米 CaCO_3 的表面特性。结果发现, 用浸润速度较大的纳米 CaCO_3 所制复合材料的力学性能较高。

纳米 CaCO_3 的浸润速度越大, 其表面能越低, 越有利于其在树脂基体中的分散, 相应地所制复合材料的力学性能也越高。

吴唯等^[1] 通过对比 PP/(乙烯/丙烯/二烯) 共聚物(EPDM) 复合材料和 PP/EPDM/纳米 SiO_2 复合材料发现, 纳米 SiO_2 可以和 EPDM 协同增韧 PP; 另外, 江涛等^[2] 研究了 PP/聚烯烃弹性体(POE)/纳米 SiO_2 复合材料, 结果表明纳米 SiO_2 和 POE 也有明显的协同效应。王文一^[8] 比较了 PP/乙丙烯橡胶(EPR) 复合材料和 PP/EPR/纳米 CaCO_3 复合材料的性能, 并通过偏光显微镜观察发现, 纳米 CaCO_3 的加入有利于 EPR 在 PP 基体中的分散, 使 EPR 在 PP 中分散得更小、更均匀, 从而发生协同增韧效应, 即在 EPR 含量相同的条件下, PP/EPR/纳米 CaCO_3 三

元复合材料的冲击性能明显优于PP/EPR二元复合材料。

表面能越低的纳米CaCO₃在PP基体中的分散性越好,越有利于SBS在PP中分散得更小、更均匀;另一方面,SBS在PP基体中分散得更好,使基体层厚度变小,有利于相邻平面应力球间发生关联,使粒子间剪切应力的叠加效果更加明显,使基体层更加容易发生剪切屈服,从而增韧效果更加显著^[11~13]。

众所周知,颗粒填充聚合物复合材料的拉伸性能与两相界面相互作用的本质关系密切,并可通过应力传递和诱导基体剪切屈服而影响材料的整体行为。普通的无机颗粒填充聚合物中基体树脂在受拉力截面上的面积必然小于纯树脂构成的材料,若无机颗粒与基体的界面粘结较差,在外力作用下基体树脂易从填料颗粒表面被拉开,因承受外力的总面积减小,所以通常填充塑料的拉伸强度均较未填充时有所降低。而在纳米CaCO₃填充量较少、分散良好的情况下,由于纳米CaCO₃颗粒小、比表面积大、表面能高,与树脂之间的界面粘结强度高,在外力作用下不易发生脱粘,从而可以提高复合材料的拉伸强度,真正发挥纳米粒子的功效。同样,如果纳米CaCO₃在基体中分散得不好,在有较大的团聚现象的情况下也会导致复合材料的拉伸强度降低。

3 结论

(1) 用浸润速度法表征了4种(A、B、C、D)不同纳米CaCO₃的表面特性,纳米CaCO₃在乙醇中的浸润速度大小为:A>B>C>D。

(2) 将4种不同纳米CaCO₃以相同的质量分数填充到PP/SBS复合材料中时,浸润速度较大的纳米CaCO₃所制PP/SBS/纳米CaCO₃复合材料的力学性能较高。

(3) SBS和纳米CaCO₃同时增韧PP时存在明显的协同增韧效应,其主要原因是纳米CaCO₃的加入可以使SBS弹性体细化,分散得更加均匀。

(4) 在纳米CaCO₃充分分散的情况下,既可增韧聚合物也可增强聚合物,复合材料的冲击强度由52.1 kJ/m²提高到58.6 kJ/m²,提高了12.5%;拉伸强度由25.7 MPa提高到29.0 MPa,提高了12.8%;弯曲弹性模量由0.7127 GPa提高到0.8410 GPa,提高了18%。

参考文献

- 1 吴唯,徐种德.纳米刚性微粒与橡胶弹性微粒同时增强增韧聚丙烯的研究.高分子学报,2000(1):99
- 2 江涛,王旭,金日光,等.PP/纳米SiO₂/POE复合材料的研究.塑料,2002(6):11
- 3 孟季茹,梁国正,赵磊,等.聚丙烯增韧改性研究的最新进展.塑料科技,2000(1):41
- 4 Zhang Ling, Huan Run, Wang Zhenghua, et al. PP/elastomer/calcium carbonate composites: effect of elastomer and calcium carbonate contents on the deformation and impact behavior. Journal of Materials Sciences, 2002(37):2615
- 5 Chan Chiming, Wu Jingshen, Li Jianxiong, et al. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. Polymer, 2002(43):2981
- 6 邹海魁,陈建峰,刘润静,等.纳米CaCO₃的制备、表面改性及表征.中国粉体技术,2001(5):15
- 7 张华,陈建峰,王国全,等.纳米碳酸钙表面改性及其对聚丙烯复合材料增韧的研究.北京化工大学学报,2002,29(5):8
- 8 王文一.纳米CaCO₃/PP复合材料的制备及性能的研究:[硕士论文].北京:北京化工大学,2003.
- 9 金士中,王霞,余云照.动态毛吸法测定纤维表面能.复合材料学报,1994(2):69
- 10 李凤生.超细粉体技术.北京:国防工业出版社,2000.
- 11 黄瑞,张玲,王旭,等.聚合物/弹性体/无机粒子三元复合体系的逾渗规律.塑料,2003(4):1
- 12 张云灿,陈端珠,郑海宁,等.PP/EPDM/CaCO₃三元共混体系的脆韧转变研究.高分子材料科学与工程,1998(5):128
- 13 王国全,王秀芬.聚合物改性.北京:中国轻工业出版社,2000.

EFFECTS OF NANO-CaCO₃ SURFACE PROPERTY ON THE MECHANICAL PROPERTY OF PP/SBS COMPOSITE

Yu Jianghua, Wang Guoquan, Wang Wenyi

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

Chen Jianfeng

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The surface properties of four kinds of nano-CaCO₃ were characterized through soakage velocity method, and the wetting velocity in ethanol was determined. The four different nano-CaCO₃ was filled in PP/SBS blend separately and the mechanical property of composites was studied. The results showed that the mechanical property was improved when using nano-CaCO₃ of high wetting velocity.

KEYWORDS wetting velocity, nano-CaCO₃, PP, SBS, composite, mechanical property