

纳米 CaCO_3 增韧增强 PP 研究^{*}

胡圣飞 邴华兴 严海彪

(湖北工业大学化工系, 武汉 430068)

摘要 研究了纳米及微米 CaCO_3 对聚丙烯(PP)力学性能的影响,探讨了纳米 CaCO_3 增韧增强 PP 的机理,并用扫描电子显微镜及差示扫描量热仪对改性 PP 进行观察与分析。结果表明,纳米 CaCO_3 改性 PP 的力学性能优于微米 CaCO_3 改性 PP; 纳米 CaCO_3 用量为 10 ~12 份时,改性 PP 综合性能较好; 纳米 CaCO_3 改性 PP 力学性能的提高可用“开关模型”解释并与 β 晶的形成有关。

关键词 聚丙烯 纳米 CaCO_3 增韧 增强

聚丙烯(PP)以价廉、无毒、耐热性好等优点在各行各业中得到广泛应用。但其对缺口冲击敏感,在工程上表现为脆性大,使其应用受到限制。传统改性 PP 的方法是在 PP 中加入橡胶类弹性体,但改性材料的拉伸强度、耐热性能、尺寸稳定性却明显降低。纳米 CaCO_3 填充 PP 在大幅提高 PP 冲击强度的同时能改善其耐热性与尺寸稳定性,并可保持拉伸强度不变^[1~4],使通用塑料工程化,广泛用于汽车、家电行业。笔者在研究纳米 CaCO_3 改性 PP 力学性能基础上对其增韧增强机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 045, 巴陵石油化工有限公司;

立方形 CaCO_3 : 粒径 50 nm, 蒙西高新材料有限公司;

钛酸酯偶联剂: TM-38, 江苏天扬化工厂;

其它助剂: 均为市售工业级。

1.2 主要仪器及设备

开放式炼胶机: SXR-160B $\times$ 330 型, 福建永春轻工机械厂;

平板硫化机: QLB-350 $\times$ 350 $\times$ 2 型, 无锡第一橡塑机械设备厂;

冲击试验机: CPJ-4 型, 河北省承德市材料试验机厂;

拉力试验机: XL-100A 型, 广州试验仪器厂;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-2C 型, 美国 Perkin-Elmer 公司;

扫描电子显微镜(SEM): X-650 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

将纳米 CaCO_3 与部分 PP 经高速混合后在 170 $^{\circ}\text{C}$ 开放式炼胶机上塑炼 4 min, 再加入剩余 PP 于

175 $^{\circ}\text{C}$ 塑炼 8 min, 在平板硫化机上热压成片, 按相应标准裁剪成试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;

冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CaCO_3 对改性 PP 冲击强度的影响

图 1 示出纳米及微米 CaCO_3 含量对改性 PP 冲击强度的影响。从图 1 可以看出, 随着纳米 CaCO_3 含量的增加, 改性 PP 冲击强度提高, 当纳米 CaCO_3 的含量为 12 份时改性 PP 冲击强度达到最大值, 含量继续增加时冲击强度反而下降。微米 CaCO_3 也表现出了使改性 PP 冲击强度提高的趋势, 但效果远小于纳米 CaCO_3 改性 PP。

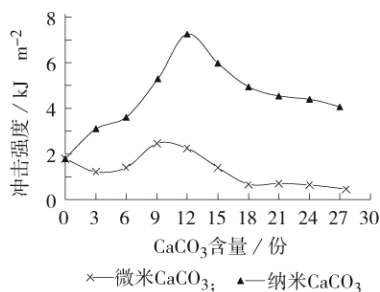


图 1 CaCO_3 含量对改性 PP 冲击强度的影响

图 2 为纳米 CaCO_3 含量为 12 份时, 改性 PP 的 SEM 照片。其中图 2a 为未受冲击试样的断面 SEM 照片, 从图 2 a 可以看出, 纳米 CaCO_3 与 PP 基体结合紧密。其原因是纳米 CaCO_3 改性 PP 熔体冷却到常温时, PP 基体收缩, 对刚性的纳米 CaCO_3 粒子产生抱紧力, 增加了纳米 CaCO_3 与 PP 基体之间的相互

^{*} 湖北省自然科学基金资助项目(2003ABA084)、武汉市科学技术局重大资助项目(20022005132-13)

作用力。图 2b 为受冲击试样的断面 SEM 照片, 从图 2 b 可以看出, 在纳米 CaCO_3 粒子与 PP 基体周围存在明显空穴, 即改性 PP 在受到冲击时 CaCO_3 与 PP 基体结合薄弱部位像“常闭开关”一样开启形成“空穴”。而开关开启形成空穴的过程是冲击能被大量吸收的过程, 同时开关开启时, 基体受拉伸而屈服, 同样吸收冲击能。图 2c 是图 2b 中方框内一团聚的纳米 CaCO_3 粒子的进一步放大 SEM 照片, 从图 2c 可清楚看出, CaCO_3 粒子周围存在环状“空穴”或“开启的开关”, PP 基体与 CaCO_3 颗粒之间存在韧性联结带。当改性 PP 再次受热后, 在热作用下“空穴”闭合, 因此称之为“开关模型”。

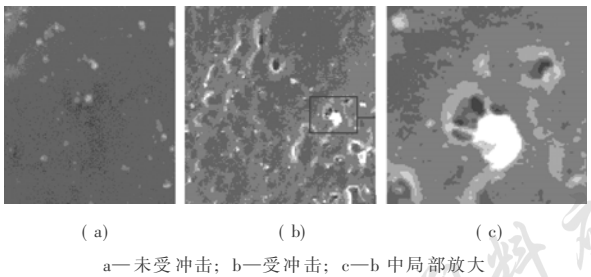


图 2 纳米 CaCO_3 改性 PP 的 SEM 照片

王建民等^[5]研究了刚性有机粒子聚苯乙烯 (PS) 对聚氯乙烯 (PVC) 的增韧机理, 认为 PS 与 PVC 的不良相容性致使在熔融混合冷却后因收缩不同而在 PS 与 PVC 间产生“空穴”。当体系受到外力作用时, “空穴”产生形变而吸收能量。基体韧性提高使得“空穴”更易形成, 且形变更易形成能吸收更多能量的丝条状结构。而纳米 CaCO_3 作为一种刚性无机粒子与 PS 有着不同的特性, 熔融混合冷却后 PP 基体收缩而纳米 CaCO_3 不收缩, 因而产生抱紧力, 使 PP 与纳米 CaCO_3 良好结合(见图 2a)。

2.2 纳米 CaCO_3 对改性 PP 拉伸强度的影响

图 3 示出纳米及微米 CaCO_3 含量对改性 PP 拉伸强度的影响。随着纳米 CaCO_3 含量的增加, 改性 PP 的拉伸强度呈下降趋势, 但在纳米 CaCO_3 含量为

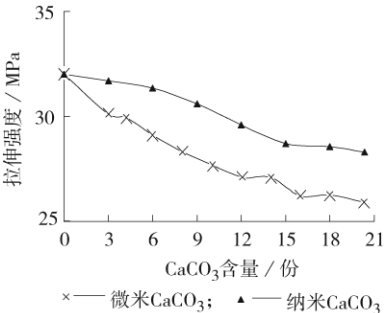


图 3 CaCO_3 含量对改性 PP 拉伸强度的影响

9 份时改性 PP 拉伸强度下降幅度仍不大。而微米 CaCO_3 使改性 PP 的拉伸强度下降幅度更大。

图 4 是纳米及微米 CaCO_3 (含量均为 12 份) 改性 PP 拉伸试样的 SEM 照片。从图 4 可以看出, 在拉伸力作用下, PP 基体沿拉伸方向屈服, 对于微米 CaCO_3 , 在粒子两极出现脱粘, 呈现伸长的“空洞”, 这些伸长的“空洞”互相贯穿, 引起改性 PP 拉伸强度降低。而对于纳米 CaCO_3 , 则很难看到拉伸后粒子两极出现脱粘的现象。用模型表示拉伸机理, 见图 5。

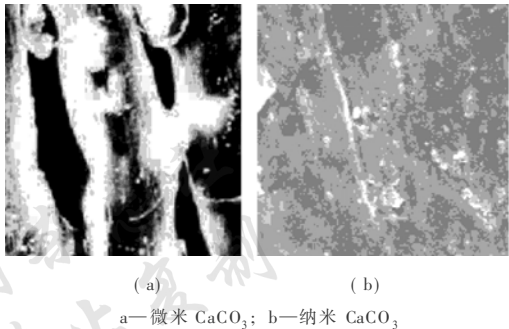


图 4 CaCO_3 改性 PP 拉伸试样的 SEM 照片

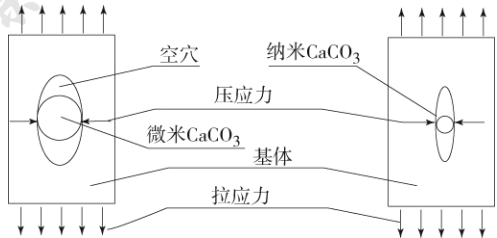


图 5 纳米及微米 CaCO_3 改性 PP 的拉伸模型

由于纳米 CaCO_3 使 PP 基体的应力集中发生改变, 若将纳米 CaCO_3 简化为球形, 在拉应力场中, 变形初始阶段(界面脱粘以前)单个填料粒子周围的应力如图 5 所示, 基体对填料的作用在“两极”为拉应力, 在“赤道”位置为压应力, 由于力的相互作用球粒“赤道”附近位置基体在横向上会受到填料压应力作用, 由 Inoue 等人提出的 Mises 屈服判据:

$$(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2 = 6K^2 \quad (1)$$

式中: σ_x 、 σ_y 、 σ_z ——分别为沿直角坐标 3 个轴向的应力;

K ——材料系数。

当三个轴向应力既有拉应力, 也有压应力时, 特别有利于基体屈服。由于“两极”是拉应力作用, 当界面粘结较弱时, 会在“两极”首先发生界面脱粘, 然后扩大到填料的大部分界面。界面脱粘后, 填料周围便相当于形成了一个空穴。由单个空穴的应力分析可知, 空穴“赤道”位置的基体在纵向上受到的

拉应力大小是本体应力的 3 倍^[6]。

根据 Griffith 理论,复合材料的强度可表示为:

$$\sigma = (2E\gamma/\pi C)^{1/2} \quad (2)$$

式中: σ ——强度;

E ——杨氏模量;

γ ——裂纹单位表面积的表面能;

C ——有效缺陷尺寸。

其中,有效缺陷尺寸主要指填料粒子与聚合物界面剥离而导致的空洞大小,其值取决于填料的粒径。填料的粒径越小则界面剥离导致的空洞越小,即 C 值越小。因此,纳米 CaCO₃ 与微米 CaCO₃ 粒子填充 PP 后,改性 PP 的拉伸强度不同。在同样条件下,粒径小的 CaCO₃ 的增韧增强效果明显优于粒径大的。对于微米 CaCO₃,可以认为由于粒径相对较大,填料只起增量的作用,当填充量较大、填料分布比较均匀时,产生应力集中效应,导致微开裂,且不向裂纹扩展方向发展,起到一定的增强作用。对于纳米 CaCO₃,随着填料的微细化,粒子的比表面积增大,因而填料与基体接触面积增大。此外随着填料的尺寸减小,对基体造成的损伤程度降低,且与基体之间界面的粘结更好,从而使改性 PP 的拉伸强度相应提高。但若填料用量过大,粒子之间过于接近,微裂纹易发展成为宏观开裂,体系性能会变差。

2.3 DSC 分析

图 6 是纯 PP 与纳米及微米 CaCO₃ 改性 PP 的 DSC 曲线。CaCO₃ 使 PP 熔融峰温度稍有提高。图 6 中 168℃ 左右为 PP 的 α 晶典型熔融峰,153℃ 附近的小峰为 PP 的 β 晶熔融峰,而纯 PP 及微米 CaCO₃ 改性 PP 则没有此峰存在。说明纳米 CaCO₃ 导致 PP

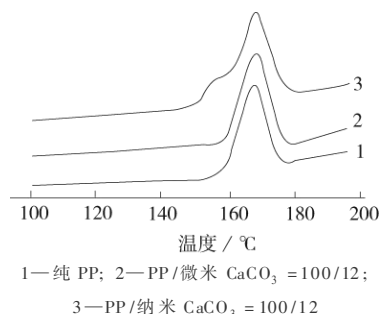


图 6 纯 PP 与纳米及微米 CaCO₃ 改性 PP 的 DSC 曲线

在此条件下既可生成 α 晶又可生成 β 晶,这可能是因一方面纳米 CaCO₃ 对 β 晶结晶起诱导作用,造成异相成核,促进了 β 晶的形成;另一方面纳米 CaCO₃ 对 PP 分子链重新排序起阻隔作用,使 β 晶向 α 晶的转化速率降低,从而导致改性 PP 表面上 β 晶的形成。中国科学院长春应用化学研究所用粒径 20 nm 的氧化钇填充 PP 时^[17] 提高了 β 晶的含量。扬子石化与四川大学用纳米 CaCO₃ 改性 PP 时也发现纳米 CaCO₃ 对 PP 的 β 晶有促进作用,并指出粒径更细的纳米 CaCO₃ 更易诱导 β 晶的生成^[8]。通常 β 晶的生成有利于提高 PP 的冲击强度。

3 结论

(1) 纳米及微米 CaCO₃ 都能提高 PP 的冲击强度,但纳米 CaCO₃ 改性 PP 更有效,纳米 CaCO₃ 改性 PP 的增韧机理可用“开关模型”来解释。

(2) 纳米 CaCO₃ 改性 PP 的拉伸强度高于微米 CaCO₃ 改性 PP, CaCO₃ 改性 PP 在受到拉应力时在粒子“两极”产生拉伸空穴,粒子粒径越小,空穴越小,改性 PP 的拉伸强度越高。

(3) 纳米 CaCO₃ 改性 PP 既生成了 α 晶又生成了 β 晶, β 晶的生成有利于提高 PP 的冲击强度。

参考文献

- 1 张玉澎,宁晓燕,付卫东. 我国纳米级 CaCO₃ 粒子对塑料的增强增韧研究现状. 现代塑料加工应用, 2001, 13(6): 44
- 2 Chan Chiming. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. Polymer, 2002(43): 2981
- 3 Labour T, Gauthier C, Ségur R. Influence of β crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO₃-filled polypropylene. Polymer, 2001, 42: 7127
- 4 Khunova V, Hurst J, Janigova. Plasma treatment of particulate polymer composites for analyses by scanning electron microscopy. II. A study of highly filled polypropylene/calcium carbonate composites. Polymer Testing, 1999, 18(7): 501
- 5 王建民,李凤岭. 基体韧性对 PS 改性 PVC 体系性能的影响. 中国塑料, 1997, 11(5): 33
- 6 李东明,漆宗能. 碳酸钙增强聚丙烯复合材料的断裂韧性. 高分子材料科学与工程, 1991(2): 18
- 7 叶春民. 超细氧化钇填充 PP 的结晶行为. 塑料工业, 1994, 22(5): 45
- 8 吴建国,任显成. 纳米碳酸钙改性 PP 的结晶行为. 现代塑料加工应用, 2001, 13(4): 1

TOUGHENING AND STRENGTHENING OF PP WITH NANO-CaCO₃

Hu Shengfei, Li Huaxing, Yan Haibiao

(Department of Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

ABSTRACT The effects of nano-CaCO₃ and micro-CaCO₃ on the mechanical properties of PP are studied. The toughening and

strengthening mechanism of nano- CaCO_3 on PP is discussed, and the composites were analyzed with scanning electronic microscope (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC). The results show that the mechanical properties of nano- CaCO_3 particle filled PP are better than those of micro- CaCO_3 filled PP. The properties of composites are the best when nano- CaCO_3 is 10–12 phr. The rise of mechanical properties of nano- CaCO_3 filled PP can be explained with switch model, and it is connected with the formation of β crystal-line phase.

KEYWORDS polypropylene, nano- CaCO_3 , toughening, strengthening

上海新型封装树脂受欢迎

由上海富晨化工有限公司研制生产的 898 高交联密度乙烯基树脂日前成功地应用于瞬时高温 300℃ 的电热器绝缘封装, 并获得了用户的高度评价。

这种材料具有耐热温度高、防腐性能好等特点, 可以有效地适用于耐 SF6、耐高温、耐高压等场合, 配以合适的填料可以耐 300℃ 的高温。专家介绍, 898 树脂的不少性能指标都优于进口同类树脂, 能替代进口产品封装各种电器产品。

(钟信)

聚酯保鲜瓶阻隔保鲜效果好

最近, 美国科学家发明一种聚酯控氧保鲜瓶, 即用等离子体蒸气沉淀技术在塑料瓶外形成一层柔软的聚酯薄膜, 能够使瓶内包装的食物保持新鲜。

这种塑料表面镀层技术能够有效阻隔空气, 使氧气的渗透减少 10% 以上。这种镀层类似石英, 厚度小于 3 mm, 而且这一技术的另一优势在于该塑料瓶不需要作特殊处理就可

以进行回收, 大大降低了回收费用。

(张林)

高密度光盘推动 PC 业发展

全球聚碳酸酯(PC)主要的供应商——日本帝人公司、德国拜耳公司分别开发出高密度光盘专用 PC, 为 PC 业发展开辟广阔市场, 目前 PC 在光盘上的增长很大一部分来自专用高密度光盘。

用于生产这类介质的传统材料是双酚 A 型 PC, 日本帝人、德国拜耳公司满足了人们强烈希望开发出一种可用于生产高密度 MO 盘及高密度随机存取 DVD 盘(DVD-RAM)之类介质的全新材料的愿望, 从而可以达到很高的记录密度。

业内人士预计, 全世界 2004 年可写光盘(CD-R)需求量约为 50 亿盘, 需求的急剧增加要求企业尽快扩大生产。三菱公司已把可写光盘的日产量从 1700 万件增加到 5000 万件, 还将把中国台湾省分公司的日产量从 1000 万件提高到 4000 万件, 同时计划在新加坡和爱尔兰的工厂总产量增加到 3000 万件/日。

(王雄伟)

关于举办 2004 亚洲塑料加工研讨会的通知

近年来, 大多数的亚洲国家都建立了自己的塑料原材料生产基地, 美国和欧洲的塑料跨国公司也不断将其工厂向亚洲转移。为建立亚洲各国间在聚合物加工领域的研究与开发的协作, 中国工程塑料工业协会、日本塑料成型加工协会、中国华东理工大学和日本长冈技术科技大学 COE 推进委员会将联合主办 2004 年亚洲塑料加工研讨会。研讨会将为聚合物加工领域近期的发展提供交流与讨论的平台, 欢迎亚洲各国从事聚合物成型加工的科研人员及工程技术人员参会。

研讨会将于 2004 年 11 月 4 ~7 日在余姚市太平洋大酒店召开, 由中国工程塑料工业协会和华东理工大学承办, 余姚市政府提供支持。会议费用: 中国代表为 1500 元/人; 日本代表为 20000 日元/人; 其他国家代表为 200 美元/人。

会议日程安排:

11 月 4 日 国外代表报到, 地点为上海市园林宾馆(上海市白色路 100 号)。

11 月 5 日 国外代表参观华东理工大学、塑料加工及模具企业, 赴余姚; 国内代表报到, 地点为余姚太平洋大酒店。

11 月 6 日 上午 研讨会开幕式, 下午 专题报告与讨论。

11 月 7 日 专题报告与讨论。

11 月 8 日 游览(地点待定)。

会议安排的大会报告有:

中国塑料加工现状与展望 华南理工大学聚合物加工国家工程中心 瞿金平

中国塑料模具与装备现状与展望 郑州大学橡塑模具国家工程研究中心 申长雨

中国塑料与制品现状与展望 中国工程塑料工业协会 郑恺

日本塑料加工现状与展望

日本塑料模具与装备现状与展望

日本塑料与制品现状与展望

会议继续征集论文, 目前已收到国内投稿二十余篇、日本投稿二十余篇, 欢迎业内同行踊跃投稿。内容包括: 塑料加工、模具与装备、材料与制品。语言要求为中文、日文(附英文摘要)。

应征论文要求寄送激光单面打印原件及复印件各 1 份(勿折), 寄至: 上海市梅陇路 130 号华东理工大学材料学院张喜亮收, 邮编: 200237。同时将论文电子版发送至: xlzh@ecust.edu.cn。会议网页: www.wilab.com/2004awppc.htm。

联系人:

张喜亮 电话: 021-64252569 传真: 021-64252569

何翔 电话: 010-64413726 传真: 010-64450969