

聚甲醛/纳米 CaCO_3 体系的制备与性能

杜荣昵 高小铃 渠 成

王跃林

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065) (中山大学高分子研究所,广州 510275)

摘要 用纳米 CaCO_3 填充改性聚甲醛(POM),研究了纳米 CaCO_3 的含量、粒径对 POM/纳米 CaCO_3 复合体系力学性能、分散形态等的影响。结果表明,影响复合体系韧性的主导因素是纳米 CaCO_3 在 POM 中的分散形态及其与 POM 间的界面粘结状况;纳米粒子在 POM 中分散均匀,分散相尺寸小,与 POM 间界面粘结好有利于提高复合体系的冲击韧性;纳米 CaCO_3 的增强增韧作用优于微米 CaCO_3 。

关键词 聚甲醛 CaCO_3 纳米 性能

作为结构材料的聚合物,其强度和韧性是两个重要的力学性能指标。弹性体增韧聚合物虽能得到理想的韧性,但却降低了材料的强度和刚性,并使加工流动性变差,因此出现了刚性粒子增韧聚合物的思想^[1]。1991 年 NST 会议上出现的纳米技术^[2],为聚合物的增强增韧提供了新的方法和途径。如将无机刚性纳米粒子加入到聚合物中,使其在基体中得到良好的分散,由于纳米粒子与聚合物间的相界面面积很大,且存在界面间的化学和物理结合,使界面粘结强度大大提高,由此可达到同时提高改性塑料韧性和刚性的目的^[3]。

粒状无机填料 CaCO_3 以其资源丰富、价格低廉之优点早就用来降低材料成本,人们在研究无机刚性粒子增韧增强聚合物的过程中,又发现用 CaCO_3 填充的聚合物复合材料除具有刚性强、收缩率低、热变形温度高等优点外,还具有优良的冲击性能,如纳米 CaCO_3 增强增韧聚丙烯(PP),当纳米 CaCO_3 质量分数仅为 3.5% 时,冲击强度为纯 PP 的 4 倍^[4],这为开发高刚性、高韧性的高分子结构材料开拓了广阔的前景。

用 CaCO_3 填充改性聚甲醛(POM)时,填料与基体间的界面状态是极其重要的,结合良好的界面有利于复合材料性能的提高^[5]。由于无机粒子间的自聚集作用很强,为了获得理想的界面效果,用硬脂酸处理剂对 CaCO_3 粒子进行表面处理,以改善 POM 基体与 CaCO_3 间的界面作用。

笔者着重考察了纳米 CaCO_3 的含量、粒径对 POM/纳米 CaCO_3 体系力学性能、分散形态等的影响,并用理论模型进行了讨论。

1 实验部分

1.1 主要原材料

POM: 1.40 g/cm³, MD90, 云南云天化股份有限

公司;

CaCO_3 : 2.70 g/cm³, 80 nm, DD, 日本白石工业有限公司;

CaCO_3 : 140 nm, TDD, 日本白石工业有限公司;

CaCO_3 : 1 μm , Pd-40, 上海大宏化工公司。

1.2 设备及仪器

双螺杆挤出机: TSSJ-25/32 型, 成都晨光化工研究院;

注塑机: PS40E5ASE 型, 日本日精树脂工业株式会社;

电子式万能材料试验机: AT-10TA 型, 日本岛津制作所;

缺口制样机: XQZ-1 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

悬臂梁冲击试验机: VJ-40 型, 河北承德试验机厂;

扫描电子显微镜(SEM): JEOL JSM-5900LV 型, 日本电子株式会社。

1.3 试样制备

共混前,用适量的硬脂酸处理剂对各种 CaCO_3 粒子进行表面处理,备用。

将 POM 分别与上述经表面处理的纳米 CaCO_3 、亚微米 CaCO_3 、微米 CaCO_3 按表 1 所列比例共混,用双螺杆挤出机在挤出温度 150~190℃、螺杆转速 110 r/min 的条件下挤出、水冷、切粒,挤出粒料于 70℃ 下干燥 3 h。

表 1 POM/ CaCO_3 复合材料的配比

质量分数	POM/ CaCO_3 配比				
	97/3	95/5	90/10	85/15	80/20
体积分数	98.42/1.58	97.34/2.66	94.55/5.45	91.62/8.38	88.50/11.50

将干燥后的粒料用注塑机注射成型, 制得标准试样, 注射温度为 170 ~ 195℃, 注射速率取最大注射速率的 12%。

1.4 性能测试

拉伸强度和弹性模量按 GB/T 1040 - 1992 测试, 拉伸速率分别为 50 mm/min 和 5 mm/min;

弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试, 弯曲速率为 2 mm/min;

冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试;

分散形态观察: 将试样在液氮中沿垂直于流动方向脆断、喷金, 用 SEM 观察断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 CaCO₃ 种类及含量对 POM 体系冲击性能的影响

图 1 示出三种不同粒径的 CaCO₃ 含量对 POM 体系冲击强度的影响。从图 1 可以看出, 当纳米 CaCO₃ 含量较低时, POM/纳米 CaCO₃ 复合材料的缺口冲击强度随纳米 CaCO₃ 含量的增加而增大, 并在纳米 CaCO₃ 质量分数为 5% 时达到最大值 (12 kJ/m²), 而后材料的冲击强度随着纳米 CaCO₃ 含量的增加而降低, 特别是当其质量分数超过 10% 后, 由于纳米粒子的团聚使得其冲击强度低于纯 POM, 比如当其质量分数为 20% 时, POM/纳米 CaCO₃ 复合材料的冲击强度仅为 5 kJ/m²。而微米 CaCO₃ 的质量分数在 0 ~ 20% 范围内, 材料的冲击强度变化不大, 当微米 CaCO₃ 质量分数大于 10% 后, POM/微米 CaCO₃ 复合材料的冲击强度明显高于其它两种粒径 CaCO₃ 填充的 POM, 比如其质量分数为 20% 时, 其冲击强度为 7 kJ/m²。从整体上看, 由于亚微米 CaCO₃ 的团聚使得它所填充的 POM 体系的冲击性能最差。

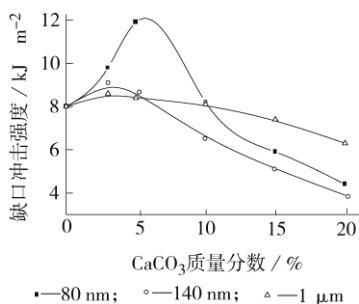


图 1 CaCO₃ 含量对 POM 体系缺口冲击强度的影响

2.2 CaCO₃ 种类及含量对 POM 体系拉伸性能的影响

CaCO₃ 含量及粒径对 POM/CaCO₃ 复合材料拉

伸强度的影响见图 2。由图 2 可见, 不论哪种粒径的 CaCO₃, 其填充 POM 体系的拉伸强度均随着 CaCO₃ 含量的增加而呈线性降低; 且 CaCO₃ 粒径越大, 直线斜率绝对值越大, 即纳米 CaCO₃ 填充材料的拉伸强度最大, 微米 CaCO₃ 的最小, 亚微米级的居中。比如当 CaCO₃ 的质量分数达到 20% 时, 纳米 CaCO₃ 填充 POM 的拉伸强度约为 60 MPa, 亚微米 CaCO₃ 填充 POM 的拉伸强度为 57 MPa, 微米 CaCO₃ 填充的 POM 则为 53 MPa。

通常, 各种 CaCO₃ 的加入均使材料的拉伸强度随其含量的增加而降低, 填充复合材料的相对拉伸强度可用下列方程式^[6]来计算:

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_m} = 1 - aV_f^b \quad (1)$$

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_m} = 1 - aV_f^b + cV_f^d \quad (2)$$

式中: σ_c ——复合材料的拉伸强度;

σ_m ——基体的拉伸强度;

a ——应力集中常数;

V_f ——填料体积分数;

b ——与填料几何尺寸相关的常数;

c, d ——与基体-填料粘结相关的常数。

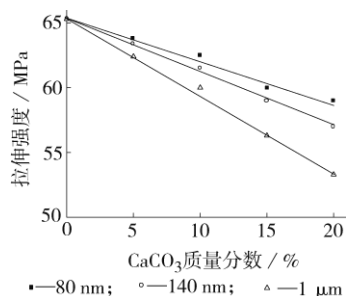
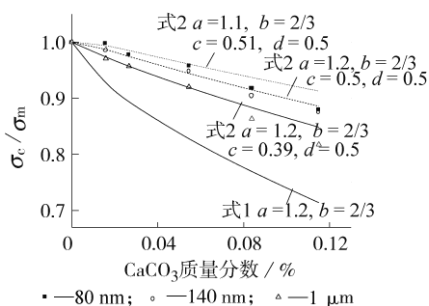


图 2 CaCO₃ 含量对 POM/CaCO₃ 体系拉伸强度的影响

对球形填料粒子, 当填料粒子与聚合物基体之间无粘结力时, $a = 1.21$, 当二者之间存在粘结作用时, $a < 1.21$; 当 $b = 2/3$ 时, 材料以无规方式断裂; $b = 1$ 时, 材料沿某一方向断裂。

图 3 为用式 (2) 拟合的各种粒径的 CaCO₃ 填充 POM 复合材料的相对拉伸强度与分散相体积分数的关系图 (其中 a, b, c, d 值可随机取值, 这里只用作定性考虑)。

从图 3 可以看出, POM/CaCO₃ 复合材料的相对拉伸强度随着 CaCO₃ 体积分数的增加而降低, 并且随着 CaCO₃ 粒径的增大而降低。这可能是 CaCO₃ 表面包覆的硬脂酸处理剂与 POM 发生物理缠结而形成界面层的缘故, 且 CaCO₃ 粒子的粒径越小, 物

图3 CaCO₃含量对材料相对拉伸强度的影响

理缠结作用越强,但硬脂酸处理剂与POM之间的物理作用主要为范德华力,在受到拉应力时,界面层易受到破坏而形成空洞,不仅承担载荷小,而且还会产生较大的内应力,因而CaCO₃的加入使材料的拉伸强度降低。

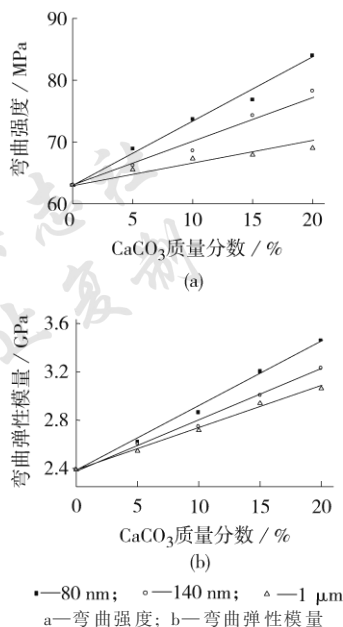
不论填充哪种粒径的CaCO₃,其相对拉伸强度曲线均处于式(1) ($a = 1.21$, $b = 2/3$) 曲线之上,说明表面经硬脂酸处理的CaCO₃与POM基体间均存在界面粘结。当CaCO₃含量较高时,三种粒径的CaCO₃填充POM的相对拉伸强度的实测值均低于用式(2)得到的理论值,这可能是由于当CaCO₃含量较大时,其粒子在POM中局部发生团聚,分散不均匀造成的。当CaCO₃含量低时,式(2)可较好地描述纳米CaCO₃填充POM的相对拉伸强度,此时 $a = 1.1$, $b = 2/3$, $c = 0.51$, $d = 0.5$;当CaCO₃尺寸增大到亚微米级时,其相对拉伸强度可用式(2) ($a = 1.2$, $b = 2/3$, $c = 0.5$, $d = 0.5$) 描述,可以认为随着CaCO₃粒径的增大,粒子的分散相尺寸增大,应力集中效应变大;而微米CaCO₃填充POM的相对拉伸强度也可用式(2)来描述,但此时 $a = 1.2$, $b = 2/3$, $c = 0.39$, $d = 0.5$,说明当CaCO₃尺寸增大到微米级时,较大尺寸的分散相不仅会产生较大的应力集中效应,而且会使CaCO₃与POM基体间的界面粘结力减弱。

上述结果表明,CaCO₃表面经硬脂酸处理后,在基体与CaCO₃间可形成相互作用较强的界面层,使得两相间有界面粘结,且CaCO₃粒径越小,粒子的分散相尺寸越小,则CaCO₃粒子产生的应力集中效应就越小,CaCO₃与POM间的界面粘结力越强,材料的性能越好。

2.3 CaCO₃种类及含量对POM体系弯曲性能的影响

图4示出CaCO₃含量对POM/CaCO₃体系弯曲性能的影响。从图4可以看出,不论哪种粒径的

CaCO₃,其填充POM复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量均随着CaCO₃含量的增加而呈线性增大,并且随着CaCO₃粒径的减小而提高。比如,在POM中加入质量分数为20% (体积分数为11.50%) 的微米CaCO₃时,POM/CaCO₃复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量分别为70 MPa和3.0 GPa;而在POM中添加质量分数为20%的纳米CaCO₃时,材料的弯曲强度增至84 MPa,弯曲弹性模量为3.5 GPa,分别比纯POM提高了33%、45%,达到了较好的增强效果。

图4 CaCO₃含量对POM/CaCO₃弯曲强度的影响

2.4 CaCO₃在POM体系中的分散形态

为了考察CaCO₃粒径及含量对其在POM体系中分散形态的影响,以建立形态结构与性能间的定性关系,笔者进行了SEM观察。图5示出不同粒径的CaCO₃ (质量分数均为5%) 在POM体系中的分散形态。从图5可看出,纳米CaCO₃在POM体系中均匀分散,且分散相尺寸较小,平均粒径约为200 nm (见图5a);随着CaCO₃粒径的增大,分散相粒子的团聚现象增加,分散相粒子在POM体系中的均匀性降低,当CaCO₃粒径为140 nm时,其粒子的分散比较均匀,有少量大的团聚体出现,其平均粒径约为600 nm (见图5b);当CaCO₃粒径为微米级时,其粒子在POM体系中的分散极不均匀,大的团聚体的数目增多,且分散相尺寸较大,达到2 μm,其粒子的分散状况变差 (见图5c)。

不同含量的纳米CaCO₃在POM体系中的分散形态如图6所示。从图6可看出,在纳米CaCO₃含

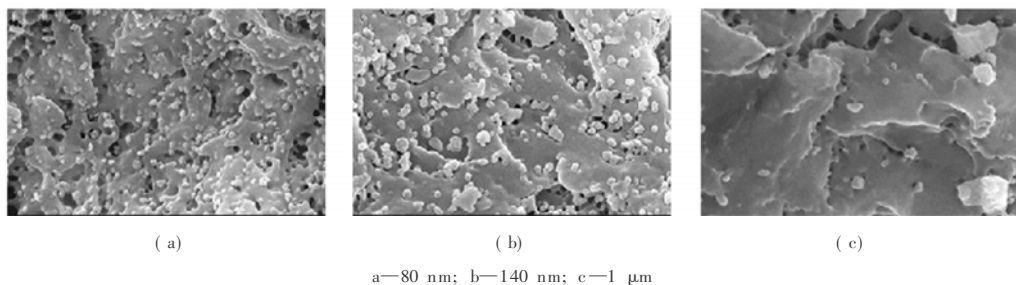


图 5 不同粒径的 CaCO_3 在 POM 体系中的分散形态

量较低时, CaCO_3 粒子可均匀地分散在 POM 中, 仅有少量发生了团聚, 分散相尺寸小(见图 6a); 随着纳米 CaCO_3 含量的增加, 其团聚体开始变多变大, 当纳米 CaCO_3 质量分数为 10% 时, 其分散相尺寸已增大至约 500 nm(见图 6b); 进一步增加纳米 CaCO_3

含量时, 其粒子的团聚现象更为明显, 当纳米 CaCO_3 质量分数为 20% 时, 团聚块尺寸已达到约 $1\ \mu\text{m}$ (见图 6c)。其结果表明, 纳米 CaCO_3 在 POM 体系中的分散尺寸及分布状况随着其含量的变化而发生改变, 从而导致材料性能的变化。

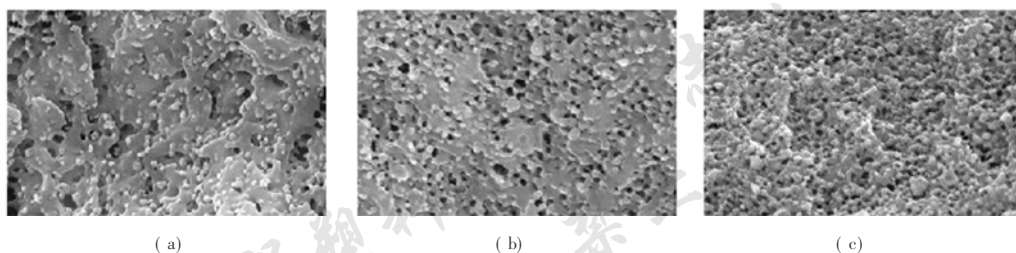


图 6 几种 POM/纳米 CaCO_3 的断面形貌

图 5、图 6 表明, 纳米 CaCO_3 质量分数为 5% 时, 它在 POM 体系中的分散状况最好, 此时 POM 复合材料的缺口冲击强度较高, 同时增强效果明显。

从材料的冲击强度来看, 低含量的纳米 CaCO_3 可使 POM 复合材料的缺口冲击强度得到提高, 当纳米 CaCO_3 含量较高时反而会使材料的冲击性能降低。

通过 SEM 可以发现, 出现上述现象的原因可能是由于 POM 的缺口冲击强度与纳米 CaCO_3 在 POM 中的分散状况有关。当纳米 CaCO_3 含量较低(质量分数小于 10%) 时, 分散较为均匀, 团聚粒子很少, 平均分散相尺寸小, 与 POM 的界面粘结性好, 在外加载荷下, 应力较为分散; 当进一步增加其含量时, 团聚体变多, 分散相尺寸变大, 当受到外力冲击时, 尺寸大的分散相粒子易成为应力集中点, 引起材料断裂。

3 结论

(1) 纳米 CaCO_3 的含量和粒径对聚甲醛复合材料的力学性能有较大影响。低含量的纳米 CaCO_3 可使聚甲醛复合材料的缺口冲击强度提高, 继续增加其含量反而使材料的冲击性能降低; 各种粒径 CaCO_3 的加入均使材料的拉伸强度随其含量的增加

而降低; 纳米 CaCO_3 的加入使材料的弯曲弹性模量提高。

(2) 纳米 CaCO_3 含量较低时, 它在聚甲醛中的分散较为均匀, 团聚较少, 且分散相尺寸不大; 当其含量进一步增加时, 团聚体变多, 分散相尺寸变大。

(3) 聚甲醛/纳米 CaCO_3 复合材料的性能主要与纳米 CaCO_3 在聚甲醛体系中的分散形态及其与聚甲醛间的界面粘结状况有关。纳米 CaCO_3 粒径引起的应力集中效应较小, 其粒子在聚甲醛中分散均匀、团聚较少, 分散相尺寸小, 与基体间的界面粘结好, 材料的性能较好。当纳米 CaCO_3 质量分数为 5% 时, 其缺口冲击强度达到 $12\ \text{kJ/m}^2$; 其质量分数为 20% 时, POM 复合材料的弯曲强度增至 84 MPa, 弯曲弹性模量为 3.5 GPa, 分别比纯聚甲醛提高了 33%、45%, 达到了较好的增强效果。

参考文献

- 1 Kucauchi T, Ohta T. Energy absorption in blends of polycarbonate with ABS and SAN. J Mater Sci, 1984, 19: 1699
- 2 Eric Drexler. Unbounding the Future: The Nanotechnology Revolution. New York: William Morrow and Company Inc, 1991.
- 3 郝丽华, 宁荣昌, 孔杰. 纳米粒子在聚合物增强增韧中的应用. 工程塑料应用, 2001, 30(4): 53
- 4 王旭. PP/纳米级 CaCO_3 复合材料性能研究. 中国塑料, 1999, 13

(10):22

5 于建. 聚甲醛的合金化及复合增强研究. 工程塑料应用, 2001, 29

(7):47

6 Fu Q, Wang G H. Polyethylene toughened by CaCO_3 particle: The interface behavior and fracture mechanism in high density polyethylene/ CaCO_3 blends. Polymer, 1995, 36: 2397

PREPARATION AND PROPERTY OF POM/NANO- CaCO_3 COMPOSITE

Du Rongni, Gao Xiaoling, Qu Cheng

(College of Polymer Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Wang Yuelin

(Institute of Polymer Materials, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

ABSTRACT By compounding nano- CaCO_3 with polyoxymethylene (POM), the influence of nano- CaCO_3 content, diameter on the mechanical properties, dispersion morphology of POM/nano- CaCO_3 composites was investigated. The results show that the major factors effecting the toughness are the nano- CaCO_3 dispersion morphology in matrix and the interfacial adhesion. A better toughening effect is observed when the dispersion of particles is homogenous, the dispersion size is small and the adhesion between filler and matrix is strong. The toughening and reinforcing effect of nano- CaCO_3 is better than that of micro- CaCO_3 .

KEYWORDS polyoxymethylene, CaCO_3 , nanometer, property

无卤阻燃聚酰胺将快速增长

聚酰胺(PA)是电子电气工业用量最大的工程塑料之一,占该行业全部塑料用量的5%以上,其增长速度很快,1998~2003年PA在电子电气行业用量的年均增长率在7%以上。随着电子电气行业的发展,今后几年无卤阻燃PA将继续保持快速增长。

据预测,在未来几年内阻燃PA的发展趋势是更多地采用无卤阻燃体系,促进阻燃PA的无卤化进程,同时提高阻燃效率,减少阻燃对基材性能的负面影响;提高阻燃PA的热稳定性,使其能承受更高的加工温度(如在300~310℃下加工),具有更高的热变形温度,且又能承受高的应力,因此阻燃剂不应产生过高的增塑作用。为了实现元器件的微型化和薄壁化,适应新的PA加工工艺,阻燃PA采用的阻燃剂不应恶化而应改善PA的流动性,赋予阻燃PA更好的加工性能。另外,塑料的回收和再生利用已成为迫在眉睫的问题,并已成为选择塑料的原则之一,所以PA用阻燃剂必须稳定且能耐受多次加工,并有快速方法测定回收塑料中的阻燃剂含量,以便为机械法回收和再利用提供条件。显然,对环境兼容的无卤阻燃PA将具有市场竞争优势。目前使用的PA中一部分为阻燃产品,其中包括两类阻燃PA:一类是卤-锑体系阻燃的;另一类是无卤体系阻燃的。前一类由于热降解及燃烧时产生大量的腐蚀性有毒气体及烟尘,污染环境,因此全球很多制造商都提倡采用无卤阻燃PA。一些阻燃剂生产商也在研究新型的PA无卤阻燃剂,以满足制造业特别是电子电气行业的需求。另外,在要求阻燃PA无卤化的同时,现在有不少元器件要求小型、薄壁、轻质且制造快速,这更为新的无卤阻燃PA提供了机遇。(钱伯章)

塑料建材驶入“高速路”

塑料建材不仅能大量代钢代木,而且还具有节能节材、保护生态环境、提高建筑功能和质量、降低建筑自重等优越性。

塑料建材在建筑工程、市政工程及工业建设中的用途十分广泛,其节能效益好,建筑塑料制品仅为钢材、铝材生产能耗的25%和12.5%,即使硬质PVC制品的生产能耗也仅为铸铁管和钢管的30%~50%,并可回收和再生。以塑料管材为例,预计到2010年全国新建住宅室内排水管的80%将采用塑料管,城市供水管网的50%采用塑料管。这无疑为塑料管材生产厂家提供了巨大的市场商机。现在每年全国竣工的建筑面积超过10亿 m^2 。专家预测,“十五”期间,各种建筑塑料管和塑料门窗在全国建筑市场平均占有率将分别达到45%和20%,需要各种塑料管与门窗型材约100万t,加上高分子防水材料、装饰材料、保温材料及其它建筑用塑料制品,总需求量约为400万t。因此,塑料建材必然会有更广阔的市场前景。

(国信)

环氧树脂产业发展提速

2003年我国环氧树脂(EP)行业发展迅速,结构调整、产品升级换代加快,万吨级已成为规模企业的基本特征。如陶氏张家港工厂的生产能力为4.1万t/a,广州宏昌公司的生产能力为6.5万t/a等。与此同时,其工艺技术有了长足进步。许多企业纷纷引进国外先进技术,如陶氏张家港工厂采用的是陶氏技术;大连齐化、广州宏昌、昆山国都等公司采用的是日本技术;蓝星公司用的是自主知识产权的国内技术,产品档次也不断提高。如蓝星新材料无锡树脂厂的凤凰牌环氧树脂作为“神舟五号”的配套材料,进一步提升了它作为国内企业第一品牌的地位,产品长期脱销。

与此同时,我国EP消费规模增长显著,年消费量超过48万t,预计2004年EP的消费量将达到55万t左右,21世纪头5年的年均增长率将达到9%以上,远远高于全球水平。目前EP业受益于下游需求的拉动,特别是电子、胶粘剂、涂料、建筑等行业对EP的需求量越来越大。我国EP业已开始进入一个外资带动内资、结构调整、产业升级、规模增长的新时期。(钱伯章)