

# 供水管用改性聚丙烯/纳米 $\text{CaCO}_3$ 复合材料的研究

邵 军 王运华 李文春 王宝生 李明利 李晓康 袁 君 王现振

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

**摘要** 以改性聚丙烯(PP)为基体、纳米  $\text{CaCO}_3$  为填料,采用直接分散法及两步混炼工艺制备了供水管用改性 PP/纳米  $\text{CaCO}_3$  复合材料。阐述了纳米  $\text{CaCO}_3$  的表面处理、钛酸酯偶联剂含量、纳米  $\text{CaCO}_3$  含量及不同混合工艺对纳米复合材料性能的影响。同时对改性 PP/纳米  $\text{CaCO}_3$  复合材料及其供水管材的制备工艺进行了分析讨论,确定了改性 PP/纳米  $\text{CaCO}_3$  复合材料的配方及其成型工艺参数,并与国内外相关产品的性能进行了比较。

**关键词** 供水管 改性聚丙烯 纳米  $\text{CaCO}_3$  复合材料 直接分散法

纳米材料改性聚丙烯(PP)的研究是近几年才开始的,相关的报道文献很多,但有关供水管用改性 PP/纳米  $\text{CaCO}_3$  复合材料的文献报道极少,且多采用插层技术,然而用此法制备会造成供水管专用料的生产成本过高,不利于推广应用;况且纳米蒙脱土对提高尼龙(PA)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的力学性能和耐热性有显著效果,相对而言,它对 PP 的作用就差一些<sup>[1]</sup>。为了解决现有牌号的 PP 材料力学性能不足、无法满足供水用管材生产的需要,而进口的 PP 供水管专用料价格过高的问题,笔者采用了更接近生产要求的直接分散法,通过适当的化学和物理方法对纳米  $\text{CaCO}_3$  进行表面处理,与 PP 进行熔融共混,先制成母料,再以母料的形式加入到 PP 中,制备出供水管用改性 PP/纳米  $\text{CaCO}_3$  复合材料,从而为供水管的生产提供了一种新型的改性 PP 专用料。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

均聚 PP:1300,北京燕山石化公司;

共聚 PP:1340,北京燕山石化公司;

线性低密度聚乙烯(LLDPE):1002,齐鲁石化股份有限公司;

纳米  $\text{CaCO}_3$ :20~80 nm,上海华明高技术有限公司;

钛酸酯偶联剂:401,南京曙光化工厂;

增容剂:自制;

(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM):美国杜邦公司。

### 1.2 实验仪器、设备

高速搅拌机:GH-10 型,北京塑料机械股份有限公司;

两辊混炼机:SK-160B 型,上海轻工机械股份

有限公司;

双螺杆挤出机:LSM30.34 型,德国莱斯公司;

注塑机:125 g,意大利桑得多公司;

扭矩流变仪:RC-90 型,德国哈克公司;

管材生产机组:65-28 型,山东华冠集团。

### 1.3 改性 PP/纳米 $\text{CaCO}_3$ 复合材料及试样的制备

#### 1.3.1 改性 PP 材料的制备

将适量的均聚 PP、共聚 PP、EPDM、LLDPE 及增容剂等通过混炼、挤出等相关加工方法制得改性 PP 材料。

#### 1.3.2 纳米材料的表面处理

按一定比例称量钛酸酯偶联剂,用试剂级酒精按 1:100 进行稀释,然后缓慢加入高速搅拌机中,使钛酸酯偶联剂与纳米  $\text{CaCO}_3$  充分混合 5~10 min,再放入烘箱中在 95~110℃下烘干 2~4 h,以除去水分和溶剂,即完成纳米  $\text{CaCO}_3$  的表面处理。

#### 1.3.3 纳米复合材料及试样制备

##### (1) 纳米复合材料及试样制备

为了提高纳米  $\text{CaCO}_3$  在 PP 中的分散性,根据无机纳米粒子的性能特征及其在高聚物中直接分散的相关机理和增强增韧的有关理论<sup>[1~3]</sup>,采用两步法的混合分散工艺技术。首先将经表面处理的纳米  $\text{CaCO}_3$ 、改性 PP 及增容剂等放入高速搅拌机中进行充分混合,然后在双螺杆挤出机中混炼制成纳米  $\text{CaCO}_3$  母料。再将此母料与改性 PP、EPDM 等共混挤出制成改性 PP/纳米  $\text{CaCO}_3$  复合材料,其工艺流程见图 1。

##### (2) 试样的制备工艺条件

为便于测定改性 PP/纳米  $\text{CaCO}_3$  复合材料的物理力学性能,将研制的复合材料经注射成型制成标

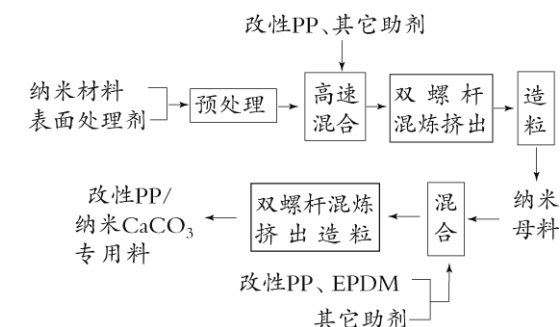


图1 改性PP/纳米CaCO<sub>3</sub>复合材料制备工艺流程  
准试样,其注塑工艺参数见表1。

表1 标准试样的注塑工艺参数

| 料筒温度/℃   | 喷嘴温度/℃ | 螺杆转速/<br>r·min <sup>-1</sup> | 注塑压力/<br>MPa | 保压压力/<br>MPa | 保压时间/s | 总周期/s  |
|----------|--------|------------------------------|--------------|--------------|--------|--------|
| 170 ~220 | 200    | 30 ~50                       | 50 ~90       | 40 ~70       | 10 ~30 | 30 ~60 |

### 1.3.4 改性PP/纳米CaCO<sub>3</sub>复合材料管材的挤出工艺条件

根据PP供水管的综合使用性能要求,利用无规聚丙烯(PP-R)管材成型机组将研制的改性PP/纳米CaCO<sub>3</sub>复合材料挤出成型制得PP供水管材,其挤出成型工艺参数见表2。

表2 改性PP/纳米CaCO<sub>3</sub>复合材料管材挤出工艺参数

| 挤出机温度/℃  |          |          | 模头温度/℃   | 螺杆转速/<br>r·min <sup>-1</sup> | 牵引速度/<br>r·min <sup>-1</sup> |
|----------|----------|----------|----------|------------------------------|------------------------------|
| 加料段      | 中段       | 后段       |          |                              |                              |
| 160 ~180 | 180 ~210 | 190 ~220 | 200 ~230 | 30 ~100                      | 500 ~1500                    |

### 1.4 性能测试

熔体流动速率(MFR)按GB/T 3682-2000测定;

拉伸强度和断裂伸长率按GB/T 1040-1992测定;

简支梁冲击强度按GB/T 1043-1993测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米CaCO<sub>3</sub>表面处理及偶联剂用量对材料性能的影响

影响纳米CaCO<sub>3</sub>在PP基体中分散效果的主要因素有纳米粒子间的团聚力、纳米粒子与PP基体的浸润性、纳米粒子在分散过程中所受的力及其类型,以及PP熔体传递给纳米CaCO<sub>3</sub>的分散能量密度等。要使纳米CaCO<sub>3</sub>直接分散于PP基体中,必须通过必要的化学预分散和物理机械分散的方法来打开纳米粒子的团聚体。为使纳米粒子表面获得足够的活性,偶联剂必须适量,为确定复合材料体系中偶联剂的适宜用量,进行了不同偶联剂用量对材料力学性能影响的对比试验,其结果见图2。

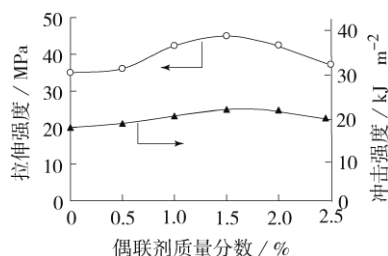


图2 偶联剂用量对复合材料力学性能的影响

由图2可看出,当复合材料体系中偶联剂的质量分数为1%~2%时,纳米CaCO<sub>3</sub>表面获得足够的活性中心,复合材料的力学性能较高,因此确定偶联剂的最佳质量分数为1.5%。

### 2.2 纳米CaCO<sub>3</sub>含量对材料力学性能的影响

根据无机纳米粒子对高聚物的增强增韧理论,刚性纳米CaCO<sub>3</sub>表面缺陷少,表面活性中心较多,与PP结合牢固,并且经表面活化处理使纳米CaCO<sub>3</sub>获得了良好的表面活性,与PP基体的结合力加强,相容性更好,能与PP更好地结合。当受到外力作用时,纳米粒子不易与PP脱离,而且由于应力场的相互作用,在PP基体内产生很多的微变形区,吸收大量的能量,同时,刚性纳米粒子的存在使得PP基体裂纹扩展受阻和钝化,发生脆-韧转变,从而避免了局部应力集中而产生的裂纹,以达到增韧补强效果<sup>[2,4]</sup>;纳米CaCO<sub>3</sub>对PP的结晶也有明显的异相成核作用,使材料的结晶速率、结晶温度、熔点和热变形温度提高,力学性能也得到提高<sup>[2]</sup>。

#### 2.2.1 纳米CaCO<sub>3</sub>含量对材料拉伸性能的影响

纳米CaCO<sub>3</sub>含量对复合材料拉伸性能的影响见图3。

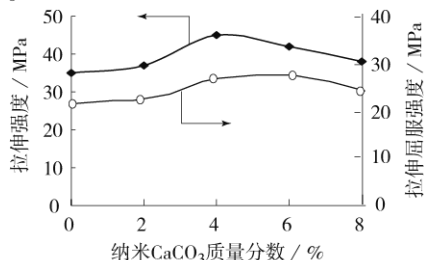


图3 纳米CaCO<sub>3</sub>含量对材料拉伸、拉伸屈服强度的影响

从图3可以看出,改性PP/纳米CaCO<sub>3</sub>复合材料的拉伸强度随着纳米CaCO<sub>3</sub>含量的增加呈现出先升后降的趋势;在纳米CaCO<sub>3</sub>质量分数大于4%时,复合材料的拉伸强度逐渐降低。

从图3还可看出,随着纳米CaCO<sub>3</sub>含量的增加,材料的拉伸屈服强度上升,达到一最大值后则开始降低。

2.2.2 纳米CaCO<sub>3</sub>含量对材料冲击强度的影响

不同纳米CaCO<sub>3</sub>含量对复合材料冲击强度的影响见图4。从图4可以看出,纳米CaCO<sub>3</sub>对复合材料冲击强度的影响非常明显。当纳米CaCO<sub>3</sub>质量分数为4%时,复合材料的冲击强度达到最大值,而材料的缺口冲击强度达到最大值时的纳米CaCO<sub>3</sub>质量分数为6%。

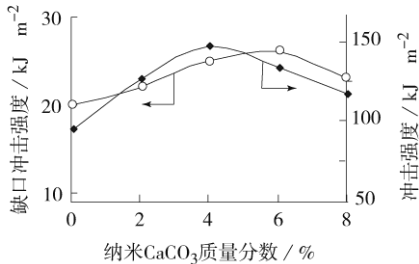


图4 纳米CaCO<sub>3</sub>含量对材料冲击强度的影响

综上所述,少量的纳米CaCO<sub>3</sub>对改性PP有着明显的增强和增韧效果,而当纳米CaCO<sub>3</sub>含量超过一定数值后,因纳米粒子含量过多,其颗粒极易形成团聚体,并在复合材料体系中形成应力集中点,导致材料的力学性能降低。所以,在制备改性PP/纳米CaCO<sub>3</sub>复合材料中纳米CaCO<sub>3</sub>的用量要结合产品的综合使用性能要求及纳米CaCO<sub>3</sub>对基体树脂的改性效果来确定。

2.3 混合工艺对材料力学性能的影响

通常微米级无机填料填充聚合物时,只要无机粒子经过表面处理,一般都可通过双螺杆挤出机一次完成混合分散过程。而对于纳米级粒子,由于其表面能较高,加之在复合材料中的含量相对较少,若采用一次双螺杆挤出,不易达到理想的分散效果,所以笔者采用了二步法混合工艺,以提高纳米CaCO<sub>3</sub>在体系中的分散性。表3列出纳米CaCO<sub>3</sub>质量分数均为6%时一步法和二步法制备的纳米复合材料的力学性能比较情况。

表3 不同工艺的纳米复合材料性能比较

| 项 目                       | 一步法  | 二步法  |
|---------------------------|------|------|
| 拉伸强度/MPa                  | 40   | 42   |
| 拉伸屈服强度/MPa                | 29.6 | 33.1 |
| 断裂伸长率/%                   | 320  | 450  |
| 缺口冲击强度/kJ·m <sup>-2</sup> | 23   | 26   |

从表3可看出,二步法混合工艺制备的纳米复合材料的力学性能明显优于一步法工艺制备的材料。这主要是由于采用一步法工艺时纳米粒子在混合过程中混合不均匀,并且在进入挤出机的过程中极易与改性PP分离,最终造成纳米CaCO<sub>3</sub>分散不

均匀,部分形成团聚体,而团聚体对于提高力学性能没有贡献。由此可见,合适的加工工艺可以提高纳米CaCO<sub>3</sub>在PP基体中的分散性,进而改善材料的力学性能。

2.4 供水管用改性PP/纳米CaCO<sub>3</sub>复合材料及其管材的制备工艺

2.4.1 复合材料加工工艺的试验过程分析

由于改性PP/纳米CaCO<sub>3</sub>管材专用料的粘度随温度升高而下降。若温度过高,易引起降解,对制品带来不利影响;若温度过低,专用料不能完全熔融造成管材质量下降,其强度降低;若提高螺杆转速,剪切应力增大,专用料的粘度下降,虽然有利于材料的成型加工,但剪切速率过高,易引起熔体破裂而影响管材质量。试验结果表明,该改性PP/纳米CaCO<sub>3</sub>管材专用料在200~230℃范围内比较稳定,其加工工艺的控制与普通PP的工艺类似,但由于所选用的PP分子量较高,加之该专用料的粘度较大,所以其管材加工温度比普通PP管材高些为宜。

2.4.2 管材的制备

根据大量的基础试验及小批量应用研究结果,通过不同配方的纳米复合材料管材的试制,以及对产品质量和综合使用性能的对比试验,最终确定了较佳的材料改性配方,并按照表4的工艺参数将此改性PP/纳米CaCO<sub>3</sub>复合材料用PP-R管材机组挤出成型管材,完全满足了正常的批量生产及其供水管的综合使用性能要求。

2.5 不同PP供水管材专用料的性能比较

现将研制的改性PP/纳米CaCO<sub>3</sub>复合材料与国内采用插层法制备的改性PP及进口的PP-R供水管专用料(牌号RA130E)的相关性能对比列于表4。由表4可看出,改性PP/纳米CaCO<sub>3</sub>复合材料的性能与RA130E的性能接近;与国内的插层法改性PP相比,其拉伸强度和拉伸屈服强度均有明显提高。

表4 不同PP供水管专用料的相关性能比较

| 项 目                         | 改性PP/纳米CaCO <sub>3</sub> 材料 | 插层法改性PP <sup>[5]</sup> | RA130E <sup>(1)</sup> |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------|
| MFR/g·(10min) <sup>-1</sup> | 0.24                        | 0.24                   | 0.25                  |
| 拉伸强度/MPa                    | 45                          | 33                     | 48                    |
| 拉伸屈服强度/MPa                  | 33.1                        | 30                     | 25                    |
| 断裂伸长率/%                     | 750                         |                        | 770                   |

注:1) 北欧化工公司产。

3 结论

(1) 利用钛酸酯偶联剂对纳米CaCO<sub>3</sub>进行表面处理,可使纳米CaCO<sub>3</sub>形成良好的表面活性中心,

偶联剂的最佳质量分数为 1.5%。

(2) 采用直接分散的两步法, 实施改性聚丙烯/纳米  $\text{CaCO}_3$  复合材料的成型加工工艺路线, 可以明显地提高纳米  $\text{CaCO}_3$  在改性聚丙烯中的分散性, 进而改善复合材料的力学性能, 达到良好的增强增韧效果。

(3) 纳米  $\text{CaCO}_3$  改性 PP 的最佳质量分数为 4% ~6%, 可明显提高聚丙烯的力学性能。

(4) 所研制的改性聚丙烯/纳米  $\text{CaCO}_3$  复合材料的性能与进口的无规共聚聚丙烯供水管专用料 (RA130E) 接近; 与国内的插层法改性聚丙烯相比,

其拉伸强度和拉伸屈服强度均有明显提高。

### 参考文献

- 1 郑德, 李杰. 塑料助剂与配方设计技术. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- 2 黄锐. 纳米塑料. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.
- 3 吴培熙, 张留成. 聚合物共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.
- 4 孟秀茹, 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
- 5 陆玉本, 吴兆权, 姜苏俊, 等. 聚丙烯/粘土纳米复合材料研究进展. 中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集. 中国工程塑料工业协会加工应用专委会, 2001.

## STUDY ON MODIFIED POLYPROPYLENE/NANO- $\text{CaCO}_3$ COMPOSITE FOR WATER-SUPPLY PIPE

Shao Jun, Wang Yunhua, Li Wenchun, Wang Baosheng, Li Mingli, Li Xiaokang, Yuan Jun, Wang Xianzhen

(Institute 53 of China's Ordnance Industry Group, Jinan 250031, China)

**ABSTRACT** With the modified polypropylene (PP) as the matrix, nano- $\text{CaCO}_3$  as the filler, the modified PP/nano- $\text{CaCO}_3$  composite for water-supply pipe was prepared by direct dispersion method and two step milling technique. The influence of nano- $\text{CaCO}_3$  surface-treatment technique, nano- $\text{CaCO}_3$  content and different blending technique on the properties of nanocomposite was introduced. The manufacture process of modified PP /nano- $\text{CaCO}_3$  composite and the water-supply pipe was discussed. The modified PP /nano- $\text{CaCO}_3$  composite formulation and its manufacture technique were determined. And the composite was compared with other interrelated materials at home and abroad.

**KEYWORDS** water-supply pipe, modified polypropylene, nano- $\text{CaCO}_3$ , composite, direct dispersion

## 关于举办“2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会”并征集论文的通知

各有关单位:

为推动我国工程塑料加工应用技术进步, 根据中国工程塑料工业协会的工作计划, 中国工程塑料工业协会加工应用专委会将于 2004 年 9 月 25 日 ~30 日在成都举办“2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会”。会议期间将进行学术、技术和市场信息交流, 科研成果发布, 技术转让洽谈, 四川大学高分子材料科学与工程学院应届毕业生供需双方信息交流, 并将组织代表到四川大学高分子材料国家重点实验室等多处参观。会议将出版一本内容丰富、印刷精美的《论文集》, 并向论文作者支付稿酬。特向国内外从事工程塑料研究、生产、加工、应用, 设备制造等工作的领导、专家、企业家、工程技术人员征集论文, 征集科研成果, 并诚邀大家踊跃参加会议。现将有关事项通知如下:

1. 学术交流主题: 优化塑料性能与成型加工控制

2. 学术交流及讲座内容: (1) 材料性能及评价; (2) 材料改性技术进展; (3) 塑料成型加工控制新技术; (4) 塑料模具设计加工新技术; (5) 工程塑料应用最新成果。

3. 征文范围: 有关工程塑料的合成、改性、增强、增韧、共混、着色、配混、生产、加工、应用、测试、模具、加工设备、文献综述、供需市场及预测等方面的技术(学术)论文。

4. 征集论文截至 2004 年 7 月 31 日为止。论文打印排版格式请参照《工程塑料应用》杂志, 《论文集》中的优秀论文将在协会会刊《工程塑料应用》上发表。应征论文请尽快寄至或发 E-mail 至《工程塑料应用》杂志社。

5. 会议报到时间: 2004 年 9 月 25 日, 报到地点: 成都珠峰宾馆(成都上西顺城街 107 号)。

联系人: 李桂珍 电话: 0531-5816706-802 5930478-6057 传真/电话: 0531-5947355

通讯地址: 山东省济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031 E-mail: master@engplastics.net

中国工程塑料工业协会加工应用专委会

四川大学高分子材料科学与工程学院

2004 年 3 月 10 日