

纳米二氧化硅增强、增韧聚丙烯的研究^{*}

郭润德 童筱莉 周治国

(浙江工业大学化工材料学院, 杭州 310014)

摘要 研究了纳米二氧化硅改性聚丙烯体系的热处理前后力学性能和加入交联剂、弹性体对该体系的影响。结果表明, 纳米 SiO_2 添加量在2%左右时, 可提高聚丙烯的拉伸强度10%、拉伸弹性模量30%、冲击强度80%。聚丙烯经140℃热处理并加入2.0%~2.4%的DVB交联剂和二次挤出加工, 可以进一步提高该体系的拉伸强度和冲击强度。

关键词 聚丙烯 纳米粒子 二氧化硅 交联剂 改性

由于纳米粒子具有许多特殊的性质^[1], 如表面尺寸效应、体积效应、量子效应等, 引起了科学工作者的广泛兴趣。但是, 纳米二氧化硅(SiO_2)比表面积大, 表面活性极强, 填充到聚丙烯(PP)中, 与PP相容性差, 因为纳米 SiO_2 极易团聚, 所以难以制备出高性能的PP。笔者采用经表面处理的纳米 SiO_2 , 用熔融共混法改性PP, 并对该体系进行了较为系统的研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 扬子石油化工股份有限公司;

纳米 SiO_2 : 浙江舟山明日纳米材料公司;

弹性体A: 牌号4725P, 5%~7%辛烯, 70%乙炔-丙烯共聚, 杭州海一高分子材料有限公司;

弹性体B: 牌号3745, 0.5%辛烯, 70%乙烯-丙烯共聚, 杭州海一高分子材料有限公司;

弹性体C: 牌号POE430, 20%辛烯-丙烯共聚, 杭州海一高分子材料有限公司;

交联剂: 二乙烯苯(DVB), 浙江龙湾助剂总厂。

1.2 设备与仪器

双螺杆挤出机: TE35型, 南京科亚公司;

注塑机: SZ-160/80NB型, 宁波塑料机械厂;

微机控制电子万能材料试验机: CMT5104型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

塑料冲击试验机: CHARPY/XCJ-4型, 吴忠材料试验机有限公司。

1.3 试样制备

PP、纳米 SiO_2 和交联剂等加入高速搅拌机中混合3 min出料, 用双螺杆挤出机挤出造粒, 控制机头温度190~195℃, 螺杆转速200 r/min。用注塑机注射试样, 控制机头温度200℃, 注射时间5 s, 保压时间10 s, 出样冷却待用。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试, 试验速度: 50 mm/min; 冲击性能按GB/T 1043-1993测试。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO_2 含量对复合材料力学性能的影响

图1~图3为纳米 SiO_2 含量与体系力学性能的关系。从图1~图3可以看出, 纳米 SiO_2 含量在0~5%的范围内复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、缺口冲击强度基本上呈先提高后降低的趋势, 唯含橡胶弹性体的试样的拉伸弹性模量基本呈提高趋势, 其原因可能是: 纳米粒子尺寸小、比表面积大、表面的物理化学活性大, 可与PP高分子链发生物理化学结合, 改善了两相之间的结合力^[2], 但是纳

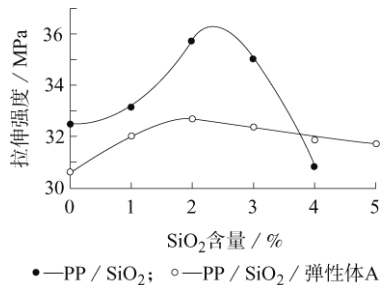


图1 SiO_2 含量与拉伸强度的关系

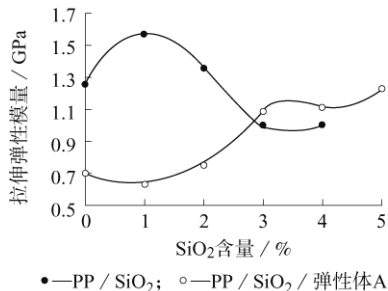


图2 SiO_2 含量与拉伸弹性模量的关系

^{*} 浙江省科技招标项目(011101619)

收稿日期: 2003-07-18

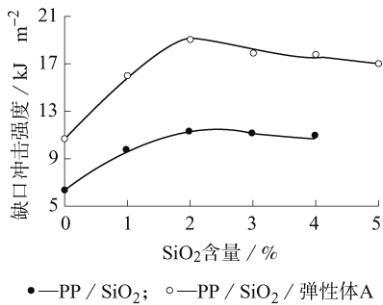


图 3 SiO₂ 含量与冲击强度的关系

米 SiO₂ 含量太高时, 在 PP 熔体中容易团聚, 在受到冲击时, 形成大量的空洞和裂纹, 导致复合材料的综合性能降低; 加入弹性体能大大提高冲击强度, 但对 PP 的拉伸强度和拉伸弹性模量有大的影响, 而只有在纳米 SiO₂ 含量高时, 复合材料拉伸强度降低才并不很大, 相对拉伸弹性模量还有提高的趋势。

2.2 热处理对复合材料力学性能的影响

图 4 是热处理对复合材料(PP/SiO₂)力学性能的影响。由图 4 可以看出, 随着热处理温度的提高, 复合材料的拉伸强度呈提高趋势, 缺口冲击强度先提高后降低, 特别是热处理温度大于 140℃时, 变化十分明显。可能的原因是: ①试样经热处理后, PP 原来的结晶不断完善, 其中一部分出现了新的次级结晶, 导致材料的结晶度增大; ②在不同的热处理温度(*T*)下, α、β晶相生长速度存在差异, 当 *T* 小于 140℃时, β相的生长速度较大, α相的生长速度较小, 当 *T* 大于 140℃时, α相的生长速度大于 β相的生长速度^[3]; ③热处理工艺还有可能影响晶粒尺寸的大小及其分布。以上三种因素综合作用导致拉伸强度呈现上述规律。

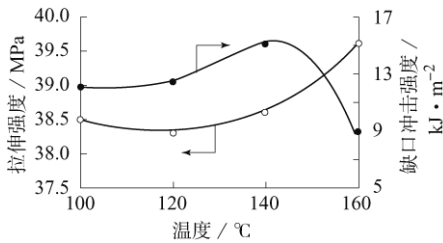


图 4 热处理对复合材料(PP/SiO₂)力学性能的影响

2.3 弹性体对复合材料力学性能的影响

表 1 是弹性体种类对复合材料性能的影响。

从表 1 可以看出, 弹性体的加入能够明显提高复合材料的缺口冲击强度, 但是导致拉伸强度、拉伸弹性模量明显下降。弹性体 A 对拉伸弹性模量和拉伸强度影响较小, 而弹性体 C 可提高复合材料的缺口冲击强度。这可能与弹性体的分子结构和门尼

表 1 弹性体种类对复合材料力学性能的影响

项 目	纯 PP	弹性体		
		A	B	C
拉伸强度 /MPa	32.46	27.11	21.82	23.70
拉伸弹性模量 /GPa	1.25	0.87	0.74	0.83
弯曲强度 /MPa	33.72	23.52	17.73	18.98
弯曲弹性模量 /GPa	0.84	0.59	0.44	0.47
缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	6.25	15.60	12.50	17.40

注: PP 弹性体 SiO₂ = 100 15 2。

粘度有关, 弹性体的分子结构影响纳米 SiO₂ 与 PP 的相容性, 而门尼粘度影响纳米 SiO₂ 在 PP 基体中的分散性, 从而影响复合材料的力学性能^[4]。

图 5 为弹性体 A 含量对复合材料力学性能的影响。从图 5 可以看出, 随着弹性体 A 含量的增加, 拉伸强度持续降低, 缺口冲击强度明显提高, 这也说明加入弹性体和纳米粒子后可进一步提高复合材料的冲击性能。

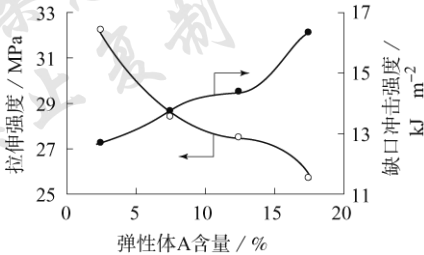


图 5 弹性体 A 含量对复合材料力学性能的影响

2.4 共混工艺对复合材料力学性能的影响

为了提高纳米材料的分散性, 将高含量纳米 SiO₂ 与 PP 通过挤出机先制成母料, 然后再与 PP 混合进行二次造粒, 制样。表 2 列出共混工艺对复合材料力学性能的影响。从表 2 可以看出, 母料法制备的复合材料的力学性能明显优于一步法, 这是因为母料法使得纳米 SiO₂ 在 PP 基体中得到了二次分散, 增加了纳米 SiO₂ 分散的均匀性, 从而提高了复合材料的力学性能。

表 2 共混工艺对复合材料力学性能的影响

项 目	一步法	母料法
拉伸强度 /MPa	28.36	32.79
拉伸弹性模量 /GPa	1.00	1.08
弯曲强度 /MPa	23.06	34.26
弯曲弹性模量 /GPa	0.59	0.86
缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	13.80	17.90

2.5 交联剂对复合材料力学性能的影响

图 6 示出交联剂含量对复合材料力学性能的影响。从图 6 可以看出, 随着交联剂含量的增加, 复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度均呈现先提高后降低的趋势。这主要是因为: 随着交联剂含量的增加,

PP 分子链的规整性被破坏,降低了结晶度,使得缺口冲击强度提高,相互交联的 PP 增加了高分子链之间的相互作用,使高分子链间不易发生滑移,导致高分子链间作用力增大,从而增加了高分子链的刚性和强度。但是,当交联剂增加到一定程度后,随着三维空间网状结构的增大,PP 大分子自由基与交联剂接触的机会越来越小,而且,交联剂易发生自聚反应,其稳定 PP 大分子自由基的能力逐渐减弱,影响了 PP 的交联效率^[5],致使 PP 的拉伸强度和冲击强度有所下降。

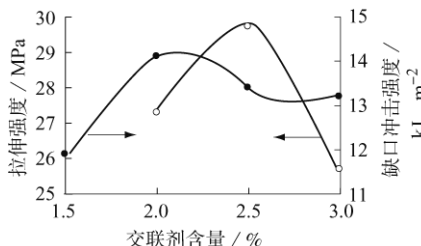


图 6 交联剂含量对复合材料力学性能的影响

3 结论

(1) 纳米 SiO₂ 可以明显提高 PP 的力学性能,

添加 2% 的 SiO₂ 可使 PP 的拉伸强度提高 10%, 拉伸弹性模量提高 30%, 冲击强度提高 80%。

(2) 加入 2.0% ~2.4% DVB 交联剂并经 140℃ 热处理, 可以提高 PP/纳米 SiO₂ 的综合力学性能。

(3) 弹性体的加入可明显提高 PP/纳米 SiO₂ 复合材料的冲击强度, 但不能同时提高其拉伸强度。

(4) 采用母料法二次分散纳米 SiO₂, 可进一步提高复合材料的力学性能。

参考文献

- 1 黄锐, 王旭, 李忠. 纳米塑料——聚合物/纳米无机物复合材料研制、应用与进展. 北京: 中国工业出版社, 2002.
- 2 Rong Minzhi, Zhang Mingqiu, Zheng Yongxiang, et al. Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism. *Polymer*, 2001, 42: 3301
- 3 Xie Fei, Zhang Xiangfu, Zhang Yinxi. Effect of nucleating agent on the structure and properties of polypropylene/poly(ethylene-octene) blends. *European Polymer Journal*, 2002, 38: 1
- 4 Long, Robert A, Shanks. PP-elastomer-filler hybrids: processing, microstructure, and mechanical properties. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61: 1877
- 5 沈静姝, 刘松林. 聚丙烯的交联. *高分子通报*, 1992(9): 170

STUDY ON THE REINFORCING AND TOUGHENING OF POLYPROPYLENE WITH SiO₂ NANO-PARTICLES

Wu Runde, Tong Xiaoli, Zhou Zhiguo

(Chemical Engineering Institute, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

ABSTRACT The mechanical properties of the polypropylene/nano-SiO₂ composite before and after heating treatment were discussed and the effects of the crosslinking agent and the elastomer on the mechanical character of the nano-composite were explored. The results showed the tensile strength, tensile modulus and impact strength of the material increased respectively by a factor of 10%, 30% and 80% comparing with that without nano-SiO₂. The tensile and impact strength of the composite has been further improved after heating treatment at 140℃, adding 2.0% ~2.4% crosslinking agent DVB and by twice extrusion process.

KEYWORDS polypropylene, nano-particle, SiO₂, crosslinking agent, modification

新型复合材料挤出机

在日前举办的美国 2003 年全国塑料展览会 (NPE 2003) 上各大公司展示了塑木复合材料加工机械的最新技术和动向, 其中包括能直接挤出木纤维和玻璃纤维两种填充材料的新型塑木复合型材挤出机。一般复合材料中, 常常加木纤维作为增量剂, 或加玻璃纤维作为增强剂, 至今还未见既加木纤维又加玻璃纤维的复合材料报道。几个同向双螺杆挤出机生产厂家在 NPE 2003 上讨论了既加木纤维又加长玻璃纤维的挤出系统的试验及其结果。Coperion (前德国 W&P) 公司正在试验一种新的组合方法, 如拉挤长竹纤维塑木复合材料和拉挤高填充玻纤配混料。Coperion 公司在美国推出的塑木配混制备过程为: 未干燥木纤维进入同向双螺杆挤出机的加料口后经挤出机前 4 ~6 个加热机筒脱水后, 从挤出机侧部加入树脂、着色剂和添加剂 (可包括玻璃纤维), 木纤维和这些材料混合后进入串联的单螺杆熔体泵。

Coperion 公司在德国采用了相反的加料次序, 先加塑料, 由双螺杆挤出机熔融塑料, 在机头前才加入木纤维 (1 ~5 μm)。因为美国生产塑木复合材料时, 把木纤维作为填料而不是增强剂, 故不考虑木纤维在挤出过程中会发生断裂。而在德国, 长木纤维作用为提高冲击强度, 所以加入位置接近机头, 以防止木纤维断裂, 加入量为 40% ~60%, 加入量取决于要求的性能。Extrusion Milacron 公司则首创了异向锥型和平行双螺杆挤出机直接挤出配混木纤维填充型材。该公司采用垂直加料式物料输送系统, 连续预混各种原料, 靠预混热排除残存的水分, 然后加入到锥型或平行双螺杆挤出机。目前他们又在锥型双螺杆挤出机机筒上增设了第二个排气口, 改进脱水效果, 提高产量。该公司工艺为首先熔融塑料, 然后加入木纤维, 玻璃纤维则在靠近机头处加入。目前正在试验玻纤含量 0.5% ~10%、木纤维 30% ~70% 的塑木材料制品。

(毅佳)