

加工工艺对 PP/纳米 CaCO_3 复合材料性能的影响^{*}

严海彪 胡圣飞 邴华兴

(湖北工学院化工系,武汉 430068)

摘要 研究了不同工艺对 PP/纳米 CaCO_3 复合材料力学性能的影响。结果表明,加工工艺不同,复合材料力学性能不一样,在超声波作用下的纳米 CaCO_3 在 PP 中有良好的分散性,复合材料力学性能最好,母料法效果次之,直接填充法效果最差。

关键词 聚丙烯 纳米 CaCO_3 加工工艺 分散

在研究聚合物/纳米 CaCO_3 复合材料的过程中,纳米 CaCO_3 自身的分散程度直接决定了纳米 CaCO_3 在聚合物中的分散及其制品力学性能的优劣,为此研究纳米 CaCO_3 粉体在聚合物中的分散具有重要的意义。笔者采用超声波分散法、母料法和直接填充法 3 种加工工艺对比分析纳米 CaCO_3 在聚丙烯 (PP) 中微观分散状态和制品宏观力学性能,以获得力学性能优异的 PP/纳米 CaCO_3 复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: PP-045, 粉状, 巴陵石油化工有限责任公司;

纳米 CaCO_3 : 50 nm, 立方形, 蒙西高新材料有限公司;

其它助剂: 均为工业级, 市售。

1.2 仪器及设备

开放式炼胶机: SXR-160B 型, 福建永春轻工机械厂;

平板硫化机: QLB-350 型, 无锡第一模型机械设备厂;

冲击试验机: CPJ-4 型, 河北永德材料试验机厂;

拉力试验机: XL-100A 型, 广州试验仪器厂;

扫描电子显微镜: X-650 型, 日本日立公司。

1.3 加工工艺及试样制备

(1) 直接填充法, 又称一步法。将纳米 CaCO_3 与粉状 PP 经高速混合后在开炼机上于 175°C 塑炼 8 min, 在平板硫化机上热压成片并根据国标制备试样。

(2) 母料法, 又称两步法。将纳米 CaCO_3 与部分粉状 PP 经高速混合后在开炼机上于 170°C 塑炼 4 min, 再加入剩余 PP 在 175°C 塑炼 8 min, 在平板硫化机上热压成片并根据国标制备试样。

(3) 超声波分散法。①将 PP: 二甲苯 = 1:7 (体积比) 置于三口烧瓶中, 于 135°C 在氮气保护下回流搅拌, 使 PP 溶于二甲苯。②将纳米 CaCO_3 加入一定量 PP 的二甲苯溶液中并在超声波下作用 20 min, 使纳米 CaCO_3 在超声波作用下充分分散。③将步骤②所得倒入步骤①所得中继续搅拌 30 min, 冷凝回收二甲苯, 此时体系粘度升高, 待体系为粘流态时即可倒出, 真空干燥, 再在开炼机上炼片, 并用平板硫化机热压成片, 然后根据国标制样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试;

微观结构观察: 取冲击断口制成 2 mm^2 大小的试样, 用导电胶粘于载物台上, 然后真空溅射镀金后用扫描电子显微镜 (SEM) 观察。

2 结果与讨论

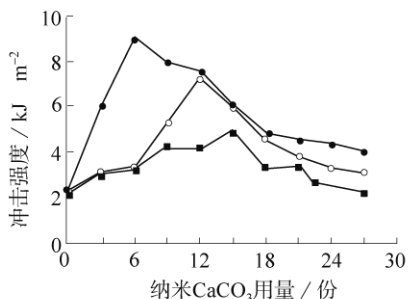
2.1 加工工艺对 PP/纳米 CaCO_3 复合材料力学性能的影响

通常微米级无机填料填充聚合物时, 只要无机粒子本身表面经过处理, 一般都可以通过双辊混炼机一次完成混合分散过程。对于纳米粒子, 由于其表面能高、容易团聚, 采用一步混炼法不容易达到理想的分散效果。为了使纳米 CaCO_3 能在树脂中均匀分散, 考察了不同加工方法制得的 PP/纳米 CaCO_3 复合材料的力学性能。

图 1 是采用超声波分散法、母料法、直接填充法分别得到的 PP/纳米 CaCO_3 复合材料冲击强度随纳米 CaCO_3 用量的变化曲线。从图 1 可以看出, 采用超声波作用下的溶液分散法, 在较少纳米 CaCO_3 用

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

收稿日期: 2003-09-06

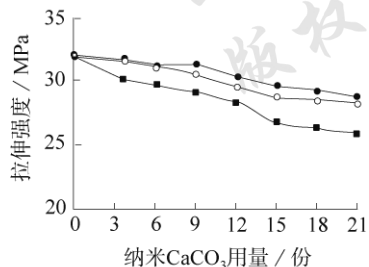


●—超声波分散法; ○—母料法; ■—直接填充法

图1 加工工艺对 PP/纳米 CaCO₃ 复合材料冲击强度的影响

量时复合材料的冲击强度迅速提高(6份时为8.8 kJ/m²);其次是母料法,直接填充法制得的 PP/纳米 CaCO₃ 复合材料的冲击强度提高并不明显。在纳米 CaCO₃ 用量较大时,复合材料的力学性能波动较大,这可能是纳米 CaCO₃ 在 PP 基体中分散性差所致。

图2是采用超声波分散法、母料法、直接填充法得到的 PP/纳米 CaCO₃ 复合材料拉伸强度随纳米 CaCO₃ 用量的变化曲线。由图2可以看出,采用超声波作用下的溶液分散法,制得的复合材料的拉伸强度在纳米 CaCO₃ 用量低于9份时几乎不下降,母料法次之,而直接填充法制得的纳米复合材料的拉伸强度明显降低。



●—超声波分散法; ○—母料法; ■—直接填充法

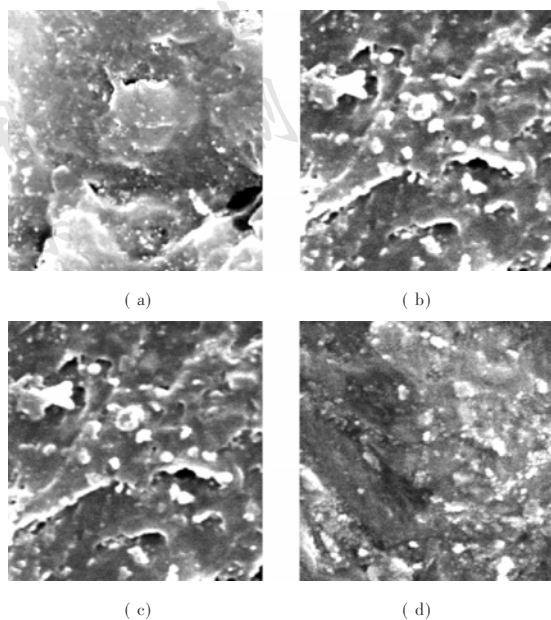
图2 加工工艺对 PP/纳米 CaCO₃ 复合材料拉伸强度的影响

超声波是一种机械波,它可以在介质中传播。将纳米 CaCO₃ 在二甲苯溶液中进行超声波处理时,会在混合液中产生空穴或气泡,空穴或气泡迅速增长,然后突然闭合,在液体的局部区域产生极高的压力,导致液体分子剧烈运动,这种压力和液体分子运动使得机械搅拌无法分离的纳米 CaCO₃ 粒子团聚体得到分散,当再加入到有二甲苯的 PP 溶液中时,已分散好的纳米 CaCO₃ 在搅拌力作用下的分散性优于普通的机械塑炼,从而使得复合材料力学性能得到提高^[1,2]。

2.2 加工工艺对纳米 CaCO₃ 在 PP 中分散的影响

超声波作用下的溶液分散法制备的 PP/纳米 CaCO₃ 复合材料的 SEM 照片如图 3a 所示,由图 3a

可以清楚地看出,纳米 CaCO₃ 呈单一分散状态,点阵状分布。母料法与直接填充法制备的 PP/纳米 CaCO₃ 复合材料的 SEM 照片如图 3b、图 3c、图 3d 所示。母料法制备的复合材料(图 3b)中纳米粒子的分散基本呈单一分散状态,且总体看来比较均匀。直接填充法制备的复合材料(图 3c)中纳米粒子分散不均匀,有许多粒子呈团聚状,得不到纳米尺度上的均匀分散,往往是纳米颗粒团聚成几百纳米甚至微米尺度,从而使纳米颗粒的特有功能和作用丧失。同时,在母料法中若填充纳米 CaCO₃ 份数达到 25 份时(图 3d),复合材料中纳米 CaCO₃ 的团聚增加,这是因为随着填充量增大,粒子间距减小,聚集度增大。



a—12 份纳米 CaCO₃, 超声波分散;
b—12 份纳米 CaCO₃, 母料法分散;
c—12 份纳米 CaCO₃, 直接混炼分散;
d—25 份纳米 CaCO₃, 母料法分散

图3 不同加工工艺制备的 PP/纳米 CaCO₃

复合材料断面 SEM 照片

由图3可看出,改性 PP 时,共混工艺对纳米 CaCO₃ 在 PP 中的分散有重要影响,因而其复合材料的力学性能也有很大差别。纳米 CaCO₃ 在 PP 中以点阵状分布最好,同种工艺条件下纳米 CaCO₃ 填充量过多时易发生团聚,这可能也是纳米 CaCO₃ 填充量增加时材料冲击强度下降的重要原因。

2.3 纳米 CaCO₃ 增韧机理探讨

由于纳米粒子的细微化,其比表面积增大,表面能高,显著地区别于一般的颗粒与块体材料。它一

般以两种形式存在,即单分散性的初级粒子和团聚的次级粒子,初级粒子处于激发状态,有极高的反应能力,次级粒子处于相对稳定状态。因此,在PP中单分散的纳米CaCO₃粒子必定与PP基体有更大的接触面积和更大的相互作用力,界面缺陷减少,在外力作用下引发粒子周围基体银纹化,吸收冲击能,提高了复合材料的力学性能。若填料量过大,粒子之间过于接近,分散也更加困难,银纹易发展为宏观开裂而使复合材料性能变差。因此对于纳米粒子改性聚合物的研究很大程度上是纳米粒子在聚合物中的分散性能的研究。同样质量份的纳米CaCO₃改性PP,超声波作用下的溶液分散法所制备的复合材料性能最好,究其原因就是超声波作用下纳米CaCO₃在PP中分散性最好。

3 结论

(1)不同的加工工艺对纳米CaCO₃在PP中的

分散效果不一样,超声波分散法与母料法都是将纳米CaCO₃在PP中分散的良好方法,用这两种方法制备的复合材料中的纳米CaCO₃粒子在PP中呈点阵状分布。

(2)超声波分散法制备的PP/纳米CaCO₃复合材料的力学性能最好,母料法次之。

(3)CaCO₃在PP中的分散越好,复合材料的力学性能越高。因此纳米无机颗粒如何获得纳米级分散是聚合物基无机纳米复合材料制备的技术难点与关键。

参考文献

- 1 李小兵,刘竞超.超声波在制备nm SiO₂/环氧树脂复合材料中的应用.热固性树脂,1999(2):19
- 2 Wang Qi, Xia Hesheng, Zhang Chuhong. Preparation of polymer/inorganic nanoparticles composites through ultrasonic irradiation. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80: 1478

EFFECT OF THE PROCESSING METHOD ON THE PERFORMANCE OF PP/NANO-CaCO₃ COMPOSITES

Yan Haibiao, Hu Shengfei, Li Huaxing

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

ABSTRACT The effect of the different processing methods on the mechanical properties of PP/nano-CaCO₃ composites were investigated. The results showed that the mechanical properties of the composites varied with the change of the processing methods that nano-CaCO₃ could be equably dispersed in PP by ultrasonic wave, and the mechanical properties of the composites were best, the masterbatch dispersion of nano-CaCO₃ took the second place, and direct filling of nano-CaCO₃ were worst.

KEYWORDS PP, nano-CaCO₃, processing method, dispersion

德国PET瓶回收市场潜力十分巨大

日前德国两家资源回收厂商Freudenberg与Rethmann宣布合资成立FirstPET公司,专门回收PET饮料空瓶。因为由PET再生之原料在工业上利用价值仍很高,所以此环保市场的发展潜力极大。

德国PET饮料瓶的需求日渐上升,但尚远不及美日两国。据统计,全球每年PET塑料瓶的回收量高达90万t,而FirstPET设在Kaiserslautern的工厂,每年约可回收再生约2万t PET瓶。基于全球该业市场规模每年约有10%的增长率,所以Freudenberg发言人表示,预计新成立的FirstPET日后营业将欣欣向荣,并计划不久的将来,陆续进军美国与中国市场。

FirstPET公司将PET塑料瓶压缩成400g的实心球,再经过洗涤、剪裁、浮选等程序做成粒料,可用来加工成鞋垫、车顶内垫、地毯防滑垫、滤纸等,其用途十分广泛。(中化)

德国巴斯夫开发成功挤出级硬PUR-T

德国巴斯夫(BASF)公司开发出新牌号挤出级硬聚氨酯弹性体(PUR-T),其特点为在保持了PUR-T固有性能优点

的同时,又克服了老牌号硬PUR-T难于挤出加工的缺点。新牌号硬PUR-T可以长时间挤出,熔体粘度不下降,机头和螺杆上不沉积PUR-T结晶物。

BASF公司认为,新材料的推出给管材生产厂家提供了新的选择原料,因其性能不下降,并能给厂家带来经济效益,用新牌号硬PUR-T制成的管厚度可以减薄,用料少。另外,新牌号硬PUR-T管爆破压力高,适用范围广,同时仍保持软PUR-T的性能优点,包括软PUR-T的透明性。(中化)

高密度聚烯烃制药用塑料瓶

中外合资湖南吉田医药包装有限公司引进美国最新LI 3506-3V注吹成型机及模具,近日常生产出方形、圆形高密度聚烯烃药用塑料瓶。由于采用电脑程控技术生产,产品精密、新颖豪华,多种理化指标高于国家行业标准,符合美国药典21版要求。

该药用瓶瓶身经特殊处理,可直接印刷商标、药名和服用方法;瓶身尺寸准确,更适合自动灌装生产线;瓶盖与瓶底设有密封环,密封性良好;瓶盖设有保险环,能有效地防止药品假冒。(中塑)