

PP/EPR/纳米 CaCO_3 三元共混体系的研究^{*}

王文一 王国全

陈建峰 曾晓飞

(北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029) (北京化工大学教育部超重力工程研究中心,北京 100029)

摘要 采用双辊混炼和挤出制样的方法制备了 PP/EPR/纳米 CaCO_3 复合材料。采用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)对复合材料进行了断面观察,并测试了复合材料的力学性能。结果表明,对纳米 CaCO_3 进行表面改性和用适当的共混方法,可以显著提高复合材料的冲击强度。对复合材料冲击断面进行 SEM 观察时发现,材料发生了韧性断裂。

关键词 聚丙烯 纳米 CaCO_3 乙烯丙烯橡胶 增韧 复合材料

聚丙烯(PP)作为通用型热塑性树脂,其生产量和消费量一直保持着较快的增长,但是,由于 PP 本身韧性差,限制了其发展和应用。为了克服以上缺点,扩大 PP 的应用领域,PP 的增韧改性研究工作就显得非常重要。目前,对 PP 增韧的主要方法有:①共聚改性,即嵌段共聚聚丙烯(PP-B)和无规共聚聚丙烯(PP-R);②共混改性,即通过和弹性体共混来达到增韧的目的。采用如(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SBS)、乙烯丙烯橡胶(EPR)、(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)等弹性体来进行增韧。这是最为传统的方法,此种方法虽能得到较好的韧性,但材料的强度、刚性、加工流动性及耐热变形性等均有不同程度的下降;③成核剂,用成核剂使 PP 球晶细化并减少其内部缺陷;④刚性粒子增韧,在 PP 中添加刚性粒子对其进行增韧,同时还可以增加材料的尺寸稳定性^[1~4]。

近年来,由于纳米结构材料的进展,结合纳米粒子的优异性能,国内外开始了关于用纳米级无机粒子改性各种聚合物的基础理论和应用的研究,其中包括用蒙脱土、 SiO_2 、 TiO_2 、 CaCO_3 等纳米粒子填充 PP 的研究^[5]。

笔者对 PP/EPR/纳米 CaCO_3 三元共混体系进行了研究,寻找到一种对 PP 的增韧改性行之有效的新方法。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: 粒料,牌号为 1947 和 4220,燕山石化公司;

EPR: 牌号为 EPR2P 和 EPR7P,新加坡纳米材料科技公司;

纳米 CaCO_3 : 平均粒径 30 nm,有表面未经改性和经改性处理两种,北京化工大学教育部超重力工程研究中心。

1.2 设备与仪器

双滚筒炼塑机: SK-160B 型,上海橡胶机械厂;

单螺杆挤出机: SJ-30 型,北京塑料工程公司;

简支梁冲击试验机: XJJ-5 型,河北承德金建检测仪器有限公司;

万能试验机: INSTRON 1185 型,英国 INSTRON 公司;

扫描电镜(SEM): S-250 型,英国剑桥大学;

透射电镜(TEM): H-800 型,日本日立公司。

1.3 制备工艺

PP/EPR/纳米 CaCO_3 复合材料的制备工艺是,将 PP、EPR 和纳米 CaCO_3 按照比例混合,经双辊混炼后,用破碎机破碎,再在单螺杆挤出机上挤出造粒,温度:一段 155℃,二段 170℃,三段 180℃,四段 180℃。所得粒料再挤出制成截面为 10 mm × 4 mm 的试样后进行力学性能测试。

1.4 性能测试

冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试,室温冲击强度在 22℃测试,低温冲击强度在 -22℃测试;拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;断面形态的观察方法是,复合材料试样经冲击后,将冲击端面制样,用扫描电镜进行断面观察;分散状况的观察方法是,试样切片在透射电镜上观察纳米 CaCO_3 粒子的分散情况。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CaCO_3 含量及表面改性对复合材料力学性能的影响

纳米 CaCO_3 含量及表面改性对复合材料力学性能的影响见表 1。

^{*} 863 计划资助项目(715-009-0080)

收稿日期:2003-04-07

表 1 纳米 CaCO₃ 含量及表面改性对复合材料力学性能的影响¹⁾

编号	纳米 CaCO ₃ 含量/份	室温缺口冲击强度 / kJ·m ⁻² (22℃)	低温缺口冲击强度 / kJ·m ⁻² (-22℃)	拉伸强度 / MPa
0	0	28.0	4.5	19.0
1	3(未改性)	21.2	4.4	14.0
2	3(改性)	31.4	4.9	18.0
3	5(未改性)	20.0	4.4	

注: 1) PP/EPR = 100/20。

由表 1 看出, 添加改性过的纳米 CaCO₃ 的复合材料的力学性能比添加未改性纳米 CaCO₃ 的要好, 在同一简单的加工条件(原料一同混合, 先经双辊混炼, 粉碎机粉碎, 再用单螺杆造粒, 挤出试样)下, 改性过的纳米 CaCO₃ 增加了材料的冲击强度, 而未改性的纳米 CaCO₃ 降低了材料的冲击强度。

从表 1 还可看出, 材料的拉伸强度总体上是减小的, 但改性过的纳米 CaCO₃ 对材料的拉伸性能的影响较小。所以对纳米 CaCO₃ 进行表面改性对提高 PP 复合材料的力学性能非常关键。

2.2 混合方法对材料力学性能的影响

混合方法对复合材料力学性能的影响见表 2。

表 2 中, 0 号空白试样和 1 号试样制备方法是原料一同混合, 先经双辊混炼, 得到的样片经粉碎机粉碎后, 再用单螺杆挤出机造粒, 最后再挤出试样。2 号试样是将弹性体和纳米 CaCO₃ 先进行双辊混炼, 然后再加入 PP 混炼制成样片。得到的样片再经过粉碎机粉碎, 然后经单螺杆挤出机造粒, 挤出试样。

表 2 混合方法对复合材料力学性能的影响¹⁾

编号	纳米 CaCO ₃ 含量/份	室温缺口冲击强度 / kJ·m ⁻² (22℃)	低温缺口冲击强度 / kJ·m ⁻² (-22℃)	拉伸强度 / MPa
0	0	28.0	4.5	19.0
1	3(未改性)	21.2	4.4	
2	3(未改性但改变混合方式)	32.8	4.8	16.9

注: 1) PP/EPR = 100/20。

由表 2 看出, 即便是未改性的纳米 CaCO₃ 在合适的混合条件下也可以达到提高材料冲击强度的要求。因此, 不同的混合加工方式对提高材料的力学性能都有很大的影响。

从表 2 还可看出, 即使采用合适的加工工艺, 可以提高材料的冲击强度, 但是材料的拉伸性能降低很多, 原因是合适的加工工艺只能提高纳米 CaCO₃ 粒子在基体中的分散程度, 而不能解决基体和纳米 CaCO₃ 粒子间的界面结合。因此导致材料的拉伸强度降低。经过改性的纳米 CaCO₃ 便可很好地解决

基体和纳米 CaCO₃ 粒子间的界面结合问题。

2.3 纳米 CaCO₃ 粒子在复合材料中的分散状态

纳米 CaCO₃ 具有很大的表面能, 粒子间的结合力很强, 因此在树脂基体中很难分散开。若使用未改性的纳米 CaCO₃ 则更难分散, 并且会由于纳米粒子在基体中团聚而导致材料力学性能降低。经过改性的纳米 CaCO₃ 的分散则较为容易, 与基体也能很好地结合, 因而可以提高材料的力学性能。

图 1 是用经改性的纳米 CaCO₃ 制得的复合材料的 TEM 照片。

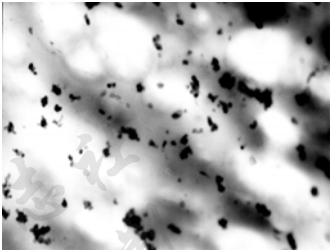


图 1 用经改性的纳米 CaCO₃ 制得的复合材料的 TEM 照片
(PP/EPR/纳米 CaCO₃ = 100/20/3)

由图 1 看出, 纳米 CaCO₃ 在基体中的分散是比较均匀的, 因为是经过双辊混炼, 然后在普通的单螺杆挤出机上造粒, 因此存在少量粒子团聚现象。

2.4 复合材料的冲击断面分析

图 2 是复合材料冲击断面的 SEM 照片。

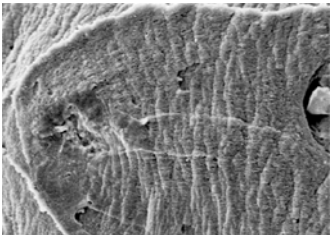


图 2 复合材料冲击断面的 SEM 照片
(PP/EPR/纳米 CaCO₃ = 100/20/3)

从图 2 看出, 基体已发生塑性形变, 因而产生韧性断裂。原因是所用的纳米 CaCO₃ 平均粒径为 30 nm 左右, 由于纳米粒子比表面积大、表层原子数多、表面活性高等特点, 同时, 纳米粒子本身表面经改性处理, 填充到聚合物中, 与聚合物的界面粘接强度高, 因此, 能改善聚合物的力学性能。

3 结论

(1) 采用经表面改性的纳米 CaCO₃ 粒子, 可使纳米 CaCO₃ 粒子在基体中得到较均匀的分散, 且能提高复合材料的冲击强度。

(2) 通过改进混合工艺, 对提高复合材料的冲击强度有很大的影响。

(3) 对冲击断面观察表明, 纳米 CaCO_3 粒子在复合材料中受到冲击时能够诱导基体发生屈服形变, 吸收大量的冲击能, 使材料韧性断裂, 从而提高了复合材料的韧性。

参考文献

1 Wu Chunlei, Zhang Mingqiu, Rong Minzhi, et al. Tensile performance improvement of low mamoparticles filled-polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 2002, 62: 1 327

- 2 方少明, 周立明, 白宝丰, 等. SBS/EVA 改性 PP 力学性能的研究. *弹性体*, 2001, 11(6): 9
- 3 孟季茹, 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
- 4 Zhang Ling, Wang Zhenghua, Huang Rui, et al. PP/elastomer/calcium carbonate composite: effect of elastomer and calcium carbonate contents on the deformation and impact behavior. *Journal of Materials Science*, 2002, 37: 2 615
- 5 王国全, 王秀芬. 聚合物改性. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 83

STUDY ON POLYPROPENE/EPR/NANO- CaCO_3 COMPOSITE

Wang Wenyi, Wang Guoquan

(Institute of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Chen Jianfeng, Zeng Xiaofei

(High Gravity Engineering and Technology Center, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT PP/EPR/nano- CaCO_3 composite has been prepared by melt-blending. The mechanical properties of the composite and the dispersion of nano- CaCO_3 were investigated by means of SEM, TEM and mechanical properties test. The results showed that the surface modification and appropriate blending of nano- CaCO_3 could greatly increase the impact strength of the composite. TEM showed that nano- CaCO_3 was uniformly dispersed in the composite at a nanometer scale. Analysis of fractured surface proved that the toughening of the composite was due to the stress yielding of the matrix.

KEYWORDS polypropylene, nano- CaCO_3 , EPR, toughening, composite

聚碳酸酯主导光盘市场

聚碳酸酯(PC)是随着 CD 的发明和面市才真正享有盛名的。用 PC 制成的光盘仅重 6 g, 厚 1.2 mm, 直径 12 cm。PC 是目前最主要的光盘基板用树脂, 在整个光盘成本结构中所占比重最大, 很大程度上, 光盘性能的好坏取决于光盘基板材料的性能。正因为如此, 生产企业对 PC 不断进行改进, 推动了整个光盘业的迅猛发展。

业界一直对 PC 评价很高, 它是一种综合性能优良的非晶型热塑性树脂, 以其光转移性高、韧性与耐磨损性出众而为人瞩目。特别用这种材料制作的光盘具有良好的光学特性, 且张力超强, 即便在高温、高湿情况下也不容易变形, 不仅确保了刻录品质, 更延长了光盘的使用及保存年限。音乐或其它数字信息被储存在 CD 上约 40 亿条细凹槽之中, 利用注塑工艺, 将这些标记放在 CD 上需要的时间还不到 4 s, 这种变革完全归结于 PC 超群的熔体流动速率。

目前, PC 已成为增长速度最快的通用工程塑料之一。据统计, 2001 年全球生产的 190 万 t PC 材料中有 43 万 t 用于制造光盘, 相当于总产量的 22%。毫无疑问, 这种高性能树脂材料无可替代地成为制造光盘的首选材料。现在, 随着光盘级 PC 研究的不断深入, 它的应用范围已远远超出了制作 CD 光盘基板。

面对日益增长的市场需求, PC 有着无可限量的市场前景。据统计, 今后我国 PC 需求年均增长率为 9% ~10%, 届时最大的消费领域将是光盘市场。目前, CD 唱盘、影碟和 CD-R 仍控制着约 90% 的光盘市场, 而光盘级 PC 全世界年消耗量正在以 29% 的速率增长。

我国正在成为 PC 最大的消费市场, 国内市场对 PC 的需求量迅速增加, 特别是国内光盘生产能力近年来得到迅速增长, 直接拉动了光盘级 PC 的需求。据不完全统计, 国内现有光盘生产线 200 余条, 年需用 PC 达 3 万 t, 预计到 2005 年将达 5 万 t。

不过国内 PC 的生产状况比起迅猛增长的市场需求显得有些力不从心。尽管我国于 1965 年开始工业化生产 PC, 是对这一材料开发最早的国家之一, 但由于生产工艺落后、生产原料受限、产品质量不高等诸多因素, 近年来国内 PC 业不仅没有发展, 产量反而逐年萎缩, 目前正常生产的厂家为数甚少, 产量和规模远远落后于国外。特别是目前我国光盘级 PC 生产仍属空白, 只得依靠大量进口。因此, 如何适应全球市场的发展趋势, 开发高性能 PC, 改变国外产品一统天下的局面, 是国内 PC 企业必须面对的严峻课题。(彭丽)

德研制成功新型挤出模头

德国塑料挤出机械厂 K-M 公司最近推出一种新的挤出机模头系统, 使塑料管材生产厂可完全不停车在线调节管材直径和壁厚。这种名叫 Quick Switch 的模头系统用一个可以沿轴向移动的锥型芯模调节模头间距, 并配有一个专用组合定径套调节管材的最终直径, 能充分发挥该系统作用, 是专门为此类模头开发的自动控制技术。该系统可用于新的管材挤出生产线, 也可用于现有设备。据介绍, 一条 160 ~250 mm 的管材生产线配有这种全新模头后, 每年可节省成本 20 万欧元, 因为缩短了停工时间, 从而降低了人工成本和产品库存量, 并减少了废料, 对提高管材厂生产效益十分明显。(刘建国)