

超声波对聚合物/纳米 CaCO_3 复合材料性能的影响^{*}

王旭¹ 黄锐² 钱欣¹ 周春晖¹ 濮阳楠¹

(1. 浙江工业大学化工学院, 杭州 310014; 2. 四川大学高分子材料科学与工程系, 成都 610065)

摘要 采用超声波直接振荡聚苯乙烯(PS)/纳米 CaCO_3 复合材料熔体的方法制备了 PS/纳米 CaCO_3 复合材料。TEM 观察表明, 超声波可以显著提高纳米 CaCO_3 在 PS 基体中的分散程度, 在经超声波处理的试样中纳米 CaCO_3 基本上以纳米尺度分散于 PS 中。超声波处理可以使 PS/纳米 CaCO_3 复合材料的弯曲弹性模量提高 25%, 但是超声波作用过度会引起 PS 的降解, 导致复合材料的物理性能下降。对高填充量的聚丙烯(PP)/纳米 CaCO_3 复合材料进行超声波处理, 不仅促进纳米 CaCO_3 在 PP 中的分散, 而且使纳米 CaCO_3 在基体中呈链状分布, 这种结构使 PP 复合材料的弯曲弹性模量提高了约 44%。

关键词 聚苯乙烯 聚丙烯 纳米碳酸钙 超声波

超声波作为一种高效率的能量传递方式在聚合物合成和改性领域受到人们广泛重视。Kruss 等^[1]研究了超声场对苯乙烯单体聚合反应速率和分子量分布的影响; 刘江等^[2]研究了苯乙烯与丙烯酸乙酯的超声共聚反应; H. Xia 等^[3]利用超声波诱导乳液聚合制备了(*n*-丁基丙烯酸酯/苯乙烯)共聚物/纳米 SiO_2 复合材料; Wize Shlomit 等^[4]利用超声波制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/纳米铁粒子复合材料; Imanishi Hideaki 等^[5]研究了超声波对聚氯乙烯(PVC)/ CaCO_3 复合材料中 CaCO_3 分散程度和冲击强度等的影响。在制备聚合物/纳米粒子复合材料时, 纳米粒子在聚合物基体中的分散程度是影响复合材料性能的关键因素。为了制得粒子以纳米尺度分散的聚合物/纳米粒子复合材料, 李小兵等^[6]利用超声波制备了环氧树脂(EP)/纳米 SiO_2 复合材料, 发现超声波可以明显促进纳米 SiO_2 在 EP 中的分散。

笔者在聚苯乙烯(PS)/纳米 CaCO_3 复合材料熔体中直接引入超声波, 以改善纳米 CaCO_3 在 PS 基体中的分散程度和提高纳米 CaCO_3 与 PS 基体的界面粘接强度, 取得了预期的效果。结果表明, 超声波可较大幅度地提高复合材料的性能, 为熔体分散法制备聚合物/纳米粒子复合材料提供了一种新方法。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PS: 666D, 燕山石化公司;

聚丙烯(PP): 1300, 燕山石化公司;

纳米 CaCO_3 : 平均粒径 40 nm, 广平化工公司。

1.2 主要仪器、设备

高速混合机: GH-10, 北京塑料机械厂;

双螺杆挤出机: TE-34, 南京科亚公司;

超声波振荡仪: US1515, 宁波三江超声设备厂;

压力成型机: XLB-50, 湖州宏图机械厂;

万能材料试验机: CMT 5104, 深圳市新三思试验设备有限公司;

高级扩展流变仪: ARES-9A, Rheometric 公司;

透射电子显微镜(TEM): JEM-1200EX, 日本电子公司;

热分析仪: Pyris 1 DSC 型, Perkin-Elmer 公司。

1.3 试样制备工艺及流程

(1) 超声分散 将纳米 CaCO_3 与 PS(或 PP)混合均匀后, 用双螺杆挤出机挤出造粒, 再把粒料放置在容器内熔融, 熔融温度 185℃, 将超声振荡探头置于熔体中, 按一定功率和时间对熔体施加超声作用, 然后制成试样。

(2) 力学性能和流变性能测试试样制备 将经超声波处理的试样粉碎, 在压力成型机中压制试样, PS/纳米 CaCO_3 试样的压制温度为 185℃; PP/纳米 CaCO_3 试样的压制温度为 190℃。力学性能试样规格为 80 mm × 10 mm × 4 mm; 流变性能测试试样尺寸为 25 mm × 1.6 mm。

(3) 制备工艺流程

聚合物/纳米 CaCO_3 复合材料制备工艺流程见图 1。

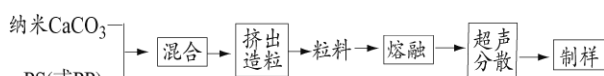


图 1 聚合物/纳米 CaCO_3 复合材料制备工艺流程

^{*} 浙江省科技招标项目(011101619), 宁波市科技计划项目(OJJ 20100-58)

1.4 性能测试

(1) 弯曲弹性模量 按 GB 9341 - 88 测试, 加载速度 2 mm/min;

(2) 玻璃化转变温度(T_g) 从经超声波处理的复合材料中直接取样约 5 mg, 升温速率 20℃/min, 氮气氛, 用 DSC 测试;

(3) 流变性能 采用直径 25 mm 的平行板夹具, 平行板间隙为 1.6 mm, 应变为 1%, 频率扫描范围为 0.01 ~100 rad/s, PS/纳米 CaCO₃ 复合材料的测试温度为 170℃;

(4) TEM 观察 从经超声波处理的试样上直接用超薄切片机切片, 厚度为 100 ~120 nm。PP/纳米 CaCO₃ 复合材料试样需液氮冷冻切片。用 TEM 观察纳米 CaCO₃ 粒子在基体中的分散程度。

2 结果与讨论

2.1 超声波对 PS/纳米 CaCO₃ 复合材料分散效果的影响

图 2 是超声波处理前后 PS/纳米 CaCO₃ 复合材料的 TEM 照片。从图 2 可看出, 在 PS/纳米 CaCO₃ (94/6) 复合材料的熔体中引入超声波后, 可以显著改善纳米 CaCO₃ 在 PS 中的分散效果, 而且 CaCO₃ 团聚体的取向更加明显。

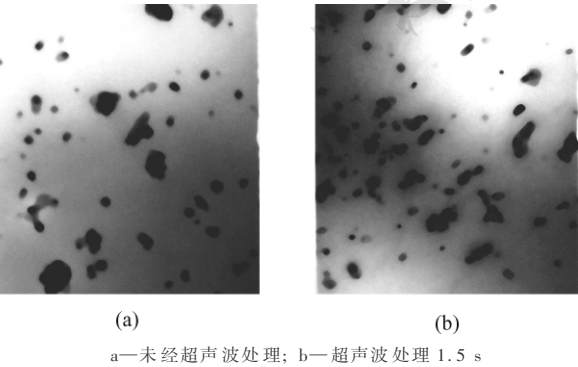


图 2 PS/纳米 CaCO₃ 的 TEM 照片(×30 000)

2.2 超声波对 PS/纳米 CaCO₃ 复合材料性能的影响

表 1 列出超声波对几种 PS 材料 T_g 的影响。由表 1 可知, 在 PS 中加入纳米 CaCO₃ 可以提高 PS 的 T_g 。在 PS 复合材料熔体中引入超声波, 虽然可以促进纳米 CaCO₃ 在 PS 中的分散, 但是由于作用在熔体中的超声波能量密度极高, 也会引起 PS 降解, 导致复合材料的 T_g 下降。

图 3 示出超声波处理时间对 PS/纳米 CaCO₃ 复合材料弯曲弹性模量的影响。由图 3 可知, 随超声波作用时间的延长, 复合材料的弯曲弹性模量呈先

表 1 超声波对几种 PS 材料 T_g 的影响

项目	PS	超声波处理的 PS	PS/纳米 CaCO ₃	超声波处理的 PS/纳米 CaCO ₃
T_g /℃	97.5	96.3	98.5	97.4

升后降的趋势, 当超声波作用时间较短时, 由纳米 CaCO₃ 分散效果改善和 CaCO₃ 团聚体取向引起的复合材料弯曲弹性模量提高占主导地位, 经计算, 其弯曲弹性模量值比未经超声波处理的材料提高了 25%; 在超声波功率一定的情况下, 超声波对复合材料中 CaCO₃ 的分散效果改善存在最大值, 当达到该值后, 随超声波作用时间的延长, PS 的降解程度增加, 最终导致复合材料的弯曲弹性模量降低。这与 DSC 和 TEM 的研究结果相一致。

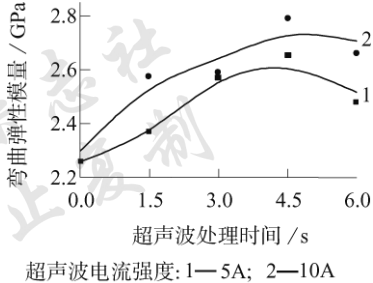


图 3 超声波处理时间对 PS/纳米 CaCO₃ 复合材料弯曲弹性模量的影响(170℃)

图 4 示出超声波处理时间对 PS/纳米 CaCO₃ 复合材料熔体粘度的影响。从图 4 可看出, 在超声波处理初期, 随超声波处理时间的延长, 纳米 CaCO₃ 的团聚体尺寸减小, CaCO₃ 粒子与 PS 的接触面积增大, 导致复合材料的熔体粘度增大。

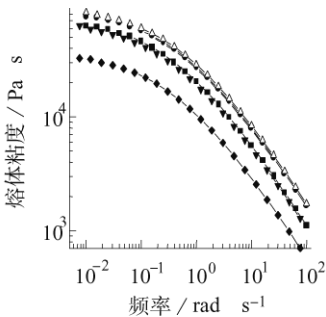


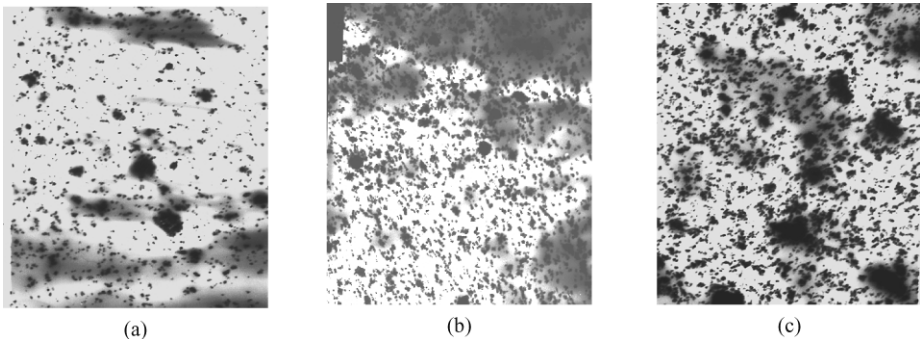
图 4 超声波处理时间对 PS/纳米 CaCO₃ 复合材料熔体粘度的影响

2.3 超声波对 PP/纳米 CaCO₃ 复合材料性能的影响

以前的研究结果表明^[7], 当 PP 复合材料中纳米 CaCO₃ 含量较高时, 由于纳米 CaCO₃ 的团聚, 使 PP 复合材料的性能有较大的降低。为了改善纳米 CaCO₃ 高填充量时在 PP 基体中的分散情况, 我们对

纳米 CaCO₃ 质量分数为 20% 的 PP/纳米 CaCO₃ 复合材料先用双螺杆挤出机挤出造粒,然后将所得的粒料熔融并对熔体进行超声波振荡。图 5 示出超声

波对 PP/纳米 CaCO₃ 复合材料熔体处理前后纳米 CaCO₃ 在 PP 中的分散情况。从图 5 可看出,在未经超声波处理的复合材料中,部分 CaCO₃ 以团聚体的



a—未经超声波处理; b—超声波处理 1 次; c—超声波处理 2 次
图 5 超声波处理前后 PP/纳米 CaCO₃ 复合材料的 TEM 照片

形式存在于 PP 基体中,呈近球状;经超声波处理后,团聚体粒径均有所减小,而且大部分团聚体呈链状排列。这种链状结构对提高复合材料弯曲弹性模量的贡献要大于球状结构。表 2 列出超声波对 PP/纳米 CaCO₃ 复合材料弯曲弹性模量的影响。由表 2 可知,经超声波处理后,复合材料的弯曲弹性模量提高了约 44%。从表 2 还可预见,在该复合材料的成型加工过程中,随着熔融塑化和螺杆的剪切,这种存在于复合材料中的纳米 CaCO₃ 团聚体的链状结构会受到一定程度的破坏,材料的高模量在成型后将有所降低。但是,如果在板材、管材、型材等挤出加工过程中,直接在挤出模头内引入超声波振荡,不仅可以促进纳米 CaCO₃ 在 PP 基体中的分散,而且还可使 PP/纳米 CaCO₃ 复合材料中 CaCO₃ 团聚体的链状结构保持在制品中,对提高制品的刚性是有益的。

表 2 超声波对 PP/纳米 CaCO₃ 复合材料弯曲弹性模量的影响

项 目	超声波处理	未经超声波处理
弯曲弹性模量/GPa	2.02	1.40

3 结论

- (1) 在聚合物/纳米 CaCO₃ 复合材料熔体中直接引入超声波作用,可以显著促进纳米 CaCO₃ 在基体树脂中的分散,而且超声波作用会使纳米 CaCO₃ 团聚体形成取向的链状结构。
- (2) 在复合材料熔体中直接引入超声波作用,

可以明显提高复合材料的弯曲弹性模量,如在挤出板材、管材、型材等制品的生产过程中利用超声波振荡分散,有可能生产出高强度、高模量的纳米复合材料制品。

(3) 在复合材料熔体中直接引入超声波作用,会使聚合物产生一定程度的降解,降低材料的玻璃化转变温度,过度的超声波作用还能引起复合材料力学性能的降低。

参 考 文 献

1 颜家华,彭玉成. 高聚物的超声波合成研究进展. 高分子材料科学与工程,1998,14(5):20

2 刘江,陈克强,李志莉. 超声波辐照下苯乙烯与丙烯酸乙酯共聚反应的研究. 四川大学学报(工程科学版),2000,32(2):67

3 Xia H, Zhang C, Wang Q. Study on ultrasonic induced encapsulating emulsion polymerization in the presence of nanoparticles. Journal of Applied Polymer Science, 2001,80(8):1130

4 Wizel Shlomit, Prozorov Ruslan, Cohen Yair, et al. Preparation of metal-polymer composite materials using ultrasound radiation. Journal of Matrials Research, 1998,13(1):211

5 Imanishi Hideaki, Yamaguchi Tomohiro, Fukuda Norio. Improvement of impact strength of poly(vinyl chloride) filled with calcium carbonate. Japanese Journal of Polymer Science and Technology, 2000,57(9):590

6 李小兵,刘竟超. 超声波在制备 nmSiO₂/环氧树脂复合材料中的应用. 热固性树脂,1999(2):19

7 王旭,黄锐,等. PP/弹性体/纳米 CaCO₃ 复合材料的研究. 中国塑料,2000,14(6):34

EFFECT OF ULTRASONIC WAVE ON POLYMER/NANO-CaCO₃ COMPOSITE

Wang Xu¹, Huang Rui², Qian Xin¹, Zhou Chunhui¹, Pu Yangnan¹

1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. Department of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT Polystyrene/nano- CaCO_3 composites were prepared by directly acted ultrasonic wave on melted granule prepared by twin-screw extruder. Effect of ultrasonic wave on polystyrene/nano- CaCO_3 composites was studied. The result indicated, after ultrasonic action, size of nano- CaCO_3 dispersed in polymeric matrix was decreased markedly. Flexural module of polystyrene/nano- CaCO_3 acted with ultrasonic wave was increased by 25%. With prolonging ultrasonic action time, glass transition temperature (T_g) of polystyrene and viscosity of composites melt were decreased. These results indicated ultrasonic action could make polystyrene degradation in some extent. The results of research of polypropylene/nano- CaCO_3 acted with ultrasonic wave indicated ultrasonic action could promote dispersion of nano- CaCO_3 in matrix and increase flexural module of polypropylene/nano- CaCO_3 composite by 44%.

KEYWORDS polystyrene, polypropylene, nano- CaCO_3 , ultrasonic wave

我国改性聚苯醚市场前景广阔

近两年来,改性聚苯醚(MPPO)的市场需求与发展速度有了较大幅度的增长,具有优良综合性能的 MPPO 材料在汽车、建材、抗静电包装材料等方面广泛应用。

在世界 MPPO 的消费结构中,电子电气及家用电器、办公设备与运输机械约占 80% 以上。美国在运输机械方面的消费量最大,约占其消费量的 30%;欧洲在汽车等运输机械及电气工程中所占比例分别为 30% 及 50%;日本是办公自动化设备及电子电气与家用电器最发达的国家,2000 年所占比例分别达到 44% 及 35%,而在汽车方面只占 12%。

目前,我国 MPPO 的消费主要集中在电子电气与家用电器领域,约为 65%,在办公自动化设备领域为 15% 左右,在汽车工业领域不到 6%。今后,随着 MPPO 应用技术的发展和社会环保意识的增强,其市场发展前景将更加广阔。

电子电气及家电领域 传统电器、电子部件用的骨架材料等将继续使用各种品级的 MPPO。MPPO 具有较大增长及竞争优势的应用领域主要表现为以下几个方面:电脑磁盘与光盘驱动装置及其小型壳体材料将继续使用 MPPO,其需求量将处于旺盛的上升势头;笔记本型商用微机、手机等电子信息终端产品对 MPPO 的需求十分旺盛;电源适配器、充电器及二次锂离子电池外装盒等使用大量的 MPPO 材料;TV、CRT 及数码相机等消费的增长为 MPPO 带来了持续消费的活力。MPPO 在电子电气及家电应用领域的另一具有巨大发展潜力的市场是高频印制电路板基板材料,由于热固性 PPO 合金具有优异的介电特性、较低的成本、良好的成型性及耐溶剂性能,预计在该领域将占有很大的市场份额。

办公自动化设备领域 MPPO 优异的物理性能、力学性能、阻燃性及低密度、尺寸稳定性与高精度的特点,将在打印机、复印机、传真机、商用电脑等大型壳体材料中大量使用。但由于价格低廉、耐光性更加优良的阻燃 PC/ABS 合金的使用,使 MPPO 遇到 PC/ABS 合金的挑战。然而,在耐光性要求相对较低的背面壳体材料上,MPPO 低密度的特点仍将保持其应用的竞争优势。此外,新一代具有隔音阻尼特性的 MPPO 的问世,对于开发高档静音型办公自动化设备将有较大的吸引力。

汽车工业应用领域 随着“十五”期间我国汽车工业的发展,MPPO 的需求量将显著增长。目前,以 PPO/PS 合金作为汽车仪表板材料已得到欧美及日本等国家和地区汽车制

造商的认同,尽管受到低成本及环保性好的改性 PP 的影响,但随着新一代隔音性能良好的 MPPO 的出现,以及 MPPO 优良的耐热循环特性,将逐步巩固 MPPO 在该产品上的使用份额。MPPO 除在汽车散热器、车轮罩盖、保险杠、车门及立柱护舷板、中央门锁等部件上仍保持竞争优势外,在汽车外板材料及前灯反射体等方面将有强劲的增长势头。在汽车用充电电池等部件上也有较大的应用潜力。以北京市化工研究院开发的高耐热前灯反射体材料为例,与传统的铸铝、SMC 材料相比,其成型周期缩短了 75%~90%,件重减轻了 1/3~1/2,经真空镀铝光洁性高,反光性大大改善,总成本降低了 30% 以上。

其它市场需求方面 MPPO 优异的耐热、耐水性能将在给排水系统、化工用管道、阀门以及市政工程等领域继续保持增长的势头;MPPO 具有良好的阻燃性,又适合于环保发展方向,在阻燃类工程塑料产品(如无卤合金电子材料与电缆材料等)中具有极强的竞争优势;MPPO 的密度小、成型性好,成型收缩率低且恒定,可使制品尺寸精密,因此常用于制造精密产品部件,如摄像机、照相机、手机、软磁盘驱动装置、钟表、仪器仪表、医用外科手术器械、军工产品等的部件。

我国是 MPPO 最有发展潜力的市场之一。据估计,随着电子电气与家用电器工业的进一步发展及“十五”期间汽车工业产量与档次的提高,MPPO 的使用量将以每年 20% 以上的速度增长,产品的消费结构将发生较大的变化,其中在汽车工业中所占比例将有较大幅度的提高。(罗道友)

间规聚丙烯树脂实现商业化生产

AtoFina 石化公司最近开始商业化规模生产间规聚丙烯,其中包括 3 种薄膜和片材树脂、1 种注塑品级,牌号为 Finaplas,采用其专利的茂金属催化剂生产。

据介绍,这种间规聚丙烯比普通等规聚丙烯的熔点低(129°C)、结晶度低,同时还具有优异的柔软性、透明度和光泽度,萃取物含量低、耐刮伤和划痕性能好。Finaplas 1251 和 1471 为高熔体强度片材和薄膜品级;Finaplas 1751 为注塑品级。该公司期望新品级能拓宽收缩薄膜的应用范围,改进容器的成型性,提高流延和取向膜的透明度。间规聚丙烯还能与热塑性聚烯烃及其它聚合物共混,能使色母料中颜料分散更好,进一步开发的用途将是消毒医疗领域的高熔点产品,以替代软质 PVC 的低熔点产品。挤出泡沫品级具有消音性及良好的回弹性等特点。(高歌)