

用超高速混合机及熔融共混法制备 PP/纳米 CaCO_3 复合材料^{*}

王 港 黄 锐 王 旭 张 玲 蔡碧华

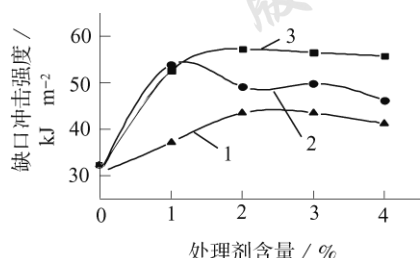
(四川大学高分子材料加工工程系,成都 610065)

摘要 针对目前熔融共混法制备聚合物/纳米无机粒子复合材料研究中存在的纳米粒子分散的难题,采用特殊设计的新型超高速混合机(6000 r/min)可以对纳米无机粒子进行有效的分散处理,即使在纳米 CaCO_3 加入量大(体积分数 12%,质量分数 35%)的情况下,仍能较好地分散,复合材料的微观结构和性能都有较大改善。

关键词 熔融共混 纳米复合材料 表面处理 超高速混合机

1 前言

为了改善聚合物/纳米无机粒子熔融共混复合材料的性能,使无机粒子能在聚合物中以纳米级的原生粒子分散,这就对生产设备提出了新的更高的要求。在笔者工作前期,初步作了一些试验。图 1 为不同混合方法制备的纳米复合材料的冲击强度与处理剂含量的关系。从图 1 看出,对相同的材料配方,采用不同的混合方法(加入一定量的表面处理剂和稀释剂)所制得复合材料的冲击强度不同,其中以采用超声波振荡分散的较好^[1]。在聚氨酯/纳米碳酸钙(CaCO_3)复合泡沫材料中,采用超声波振荡的方法也有很好的效果^[2,3]。但在熔体粘度较高的混合塑化过程中超声波的应用则受到一定限制。



1—湿研磨; 2—高速混合; 3—超声波振荡分散

图 1 不同混合方法制得材料的缺口冲击强度与处理剂含量的关系

针对熔融共混法制备聚合物/纳米无机粒子复合材料研究中存在的纳米粒子分散难题,笔者从高速混合机混合原理^[4]出发,认为采用特殊设计的新型超高速混合机可以对纳米无机粒子进行有效的表面处理,从而达到在聚合物中既可大量添加又能均匀分散的目的。为此笔者与张家港市轻工机械厂有限公司合作,先后制造了两台 10 L 的试验用超高速混合机。第一台转速为 2000/4000 r/min;第二台转速为 3000/6000 r/min,同时在结构和附加装置上也作了改进。经过试验,第二台的分散效果更好。这种新型超高速混合机的结构示意图见图 2,超高速混合机中采用了齿片式上叶轮,其示意图见图 3。

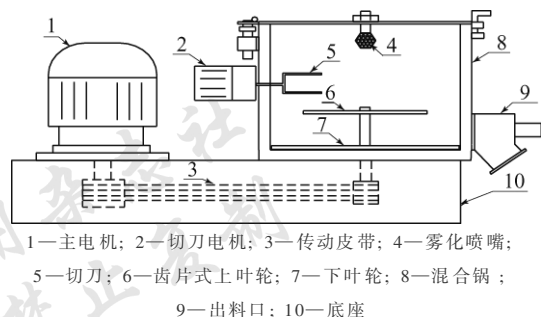


图 2 处理纳米粒子用超高速混合机示意图

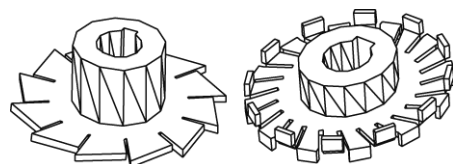


图 3 上叶轮的两种齿片叶轮形式示意图

2 工艺路线

图 4 示出聚丙烯(PP)/纳米 CaCO_3 复合材料制备工艺流程。采用新型超高速混合机分散处理纳米 CaCO_3 时,整个分散处理过程只要 5 min 左右。由于超高速混合机的超强剪切作用,一般高速混合 3~5 min 时,纳米 CaCO_3 的温度即可升至 120℃,不需增加另外的加热装置。

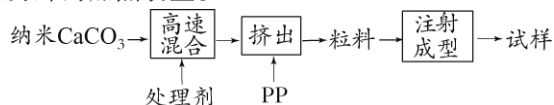


图 4 PP/纳米 CaCO_3 复合材料制备工艺流程图

3 超高速混合机处理对复合材料力学性能及纳米粒子分散形态的影响

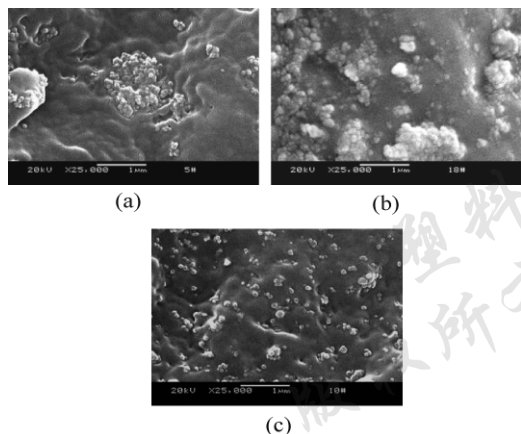
3.1 不同高速混合机分散处理的影响

将 PP(MFR = 5 g/10 min) 均聚物、未处理的纳米级 CaCO_3 (平均粒径约 70 nm, 密度约 2.4 g/cm³)

在不同高速混合机中各分散处理 5 min, 然后经双螺杆挤出造粒, 再经注塑机注塑成试样。

PP/纳米 CaCO_3 复合材料的微观结构及拉伸、冲击性能分别见图 5 ~ 图 7^[5]。由图 5 可以看出, 纳米 CaCO_3 未经硬脂酸处理和经 2000 r/min 或 6000 r/min 高速分散及硬脂酸处理后, 它们在 PP/纳米 CaCO_3 复合材料中的分散状况完全不同。经 6000 r/min 高速分散处理 5 min 后, 较多的 CaCO_3 粒子在 PP 中呈原生粒子状分散, 许多分散粒子的粒径在 100 nm 以下。复合材料的拉伸强度随纳米 CaCO_3 体积含量增加而缓慢下降, 而弹性模量则上升 (见图 6)。

经超高速分散处理后, 在 CaCO_3 体积分数约为



a—未经硬脂酸处理; b—经 2000 r/min 分散处理 5 min;
c—经 6000 r/min 高速分散处理 5 min

图 5 PP/纳米 CaCO_3 ($V/V = 88.3/11.7$)

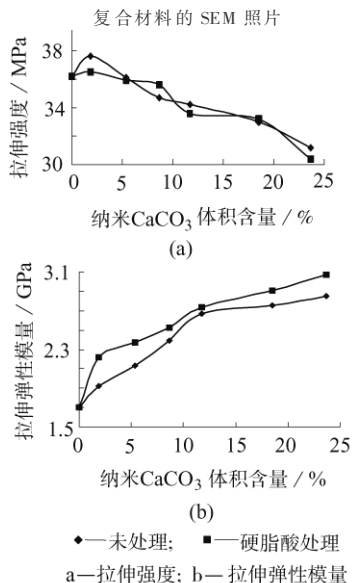
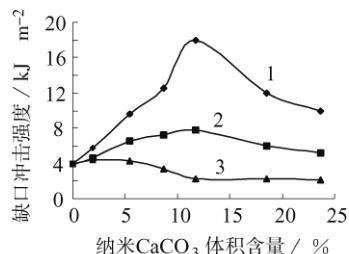


图 6 加入硬脂酸经 6000 r/min 高速分散处理的纳米复合材料的拉伸性能

12% (相当于质量分数 35%) 时, 冲击强度可提高 3 倍多 (见图 7), 实现了纳米 CaCO_3 的大量添加且能显著提高复合材料性能的目的。目前该公司已生产 500 L 的新型超高速混合机在少数企业试用, 这种新型超高速混合机已申请了发明专利。



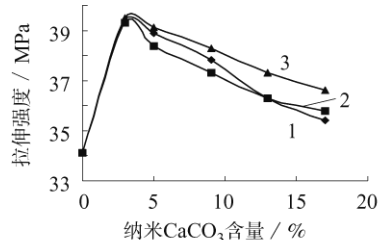
1—转速 6000 r/min; 2—转速 2000 r/min; 3—未处理

图 7 加入硬脂酸采用不同转速分散处理的纳米复合材料的冲击性能

3.2 处理剂用量的影响

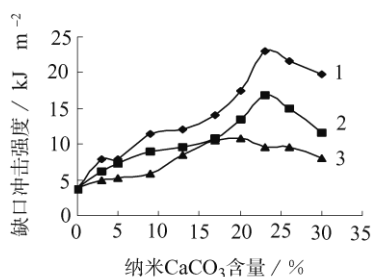
以前对微米级填料填充聚合物体系使用的处理剂用量一般按照单分子层包覆理论来计算。但对于纳米级的粒子, 单分子层理论已不再适用, 据笔者进行的系统研究^[6,7]表明, 如果按照单分子层理论计算, 对于纳米粒子, 处理剂的用量应在 50% 或更多。大量低分子物处理剂的加入必将对复合材料的力学性能造成不良影响。另外, 对于粒径极小的纳米粒子, 处理剂之间的相互作用力和有机长键的位阻效应也不能忽略。

图 8、图 9 是用不同用量硬脂酸分散处理纳米 CaCO_3 后复合材料的力学性能与 CaCO_3 加入量 (质量分数) 的关系。由图 8 可以看出, 纳米 CaCO_3 加入量为 3% ~ 5% 时, 材料的拉伸强度出现最大值, 随着纳米 CaCO_3 用量的加大, 拉伸强度逐渐降低。总体来说, 不同用量硬脂酸处理的纳米 CaCO_3 对材料的拉伸强度无明显的增强作用。图 9 表明, 纳米 CaCO_3 的加入对复合材料的缺口冲击强度影响非常明显, 且硬脂酸不同用量影响也非常显著。使用硬脂酸处理过的纳米 CaCO_3 对材料缺口冲击强度的影



1—2% 硬脂酸; 2—5% 硬脂酸; 3—未处理

图 8 硬脂酸不同用量处理纳米 CaCO_3 对复合材料拉伸强度的影响



1—2%硬脂酸; 2—5%硬脂酸; 3—未处理

图9 硬脂酸不同用量处理纳米 CaCO_3 对复合材料缺口冲击强度的影响

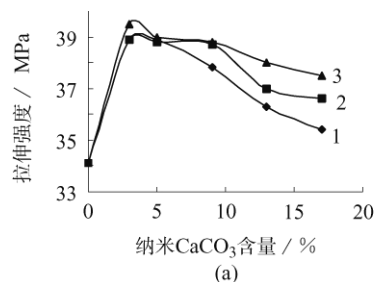
响表现出同样的规律:加入2%或5%硬脂酸的材料缺口冲击强度都是在纳米 CaCO_3 加入23%左右时出现最大值,分别比纯PP提高4倍和2倍。从上面的试验结果可以看出,经超高速分散处理的纳米 CaCO_3 的加入,可获得较好性能的复合材料。

3.3 处理剂种类的影响

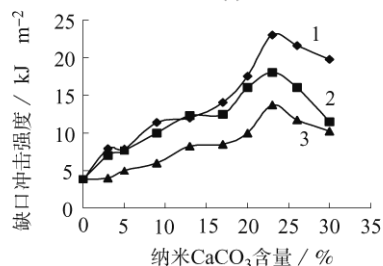
为研究不同种类处理剂处理纳米 CaCO_3 对PP/纳米 CaCO_3 复合材料性能的影响,使用了钛酸酯NDZ 201和硬脂酸-聚乙烯蜡进行试验。图10示出不同处理剂处理对复合材料力学性能的影响。由图10a可知,其对材料拉伸强度影响并不明显,呈现的规律与图8所示相似。由图10b可知,材料的缺口冲击强度随纳米 CaCO_3 含量(质量分数)的变化规律也与图9相似,都是在纳米 CaCO_3 加入23%左右出现最大值,效果由好到差的次序为:硬脂酸好于硬脂酸+聚乙烯蜡好于钛酸酯NDZ 201。

4 结论

熔融共混法制备聚合物/纳米无机粒子复合材料时,采用特殊设计的超高速混合机对纳米粒子进行适当的分散处理,可显著地促进纳米粒子在聚合物基体中的分散。对于PP/纳米 CaCO_3 复合体系,通过超高速混合机分散处理,纳米 CaCO_3 对PP有较好的增强增韧作用,并可降低成本,具有较好的工



(a)



(b)

1—2%硬脂酸; 2—2%硬脂酸+2%聚乙烯蜡; 3—2% NDZ 201

a—拉伸强度; b—缺口冲击强度

图10 不同处理剂处理纳米 CaCO_3 对复合材料力学性能的影响

业应用前景。

参考文献

- 黄锐,王旭,李忠明. 纳米塑料. 北京: 中国轻工业出版社, 2002. 191
- 芦艾,黄锐,王建华,等. 纳米 CaCO_3 对聚氨酯泡沫塑料力学性能的影响. 中国塑料, 2001, 15(8): 28
- 芦艾. 超细粒子/RPUF的制备及结构性能研究: [博士学位论文]. 成都: 四川大学, 2002.
- 王港,黄锐,陈晓媛,等. 高速混合机的应用及研究进展. 中国塑料, 2001, 15(7): 11
- Wang Gang, Chen Xiaoyuan, Huang Rui, et al. An effective method to achieve nano- CaCO_3 /polypropylene composite with ultra-high-speed mixer. J Mater Sci Lett, 2002, 21: 985
- 罗忠富,黄锐,芦艾,等. 表面处理对HDPE/Nano- CaCO_3 复合材料性能的影响. 中国塑料, 1999, 13(11): 47
- 王旭. 聚合物基纳米粒子复合材料的研究: [博士学位论文]. 成都: 四川大学, 2001.

NANO- CaCO_3 /POLYPROPYLENE COMPOSITE PREPARED BY USING MIXER AND MELT BLENDING METHOD

Wang Gang, Huang Rui, Wang Xu, Zhang Ling, Cai Bihua

(Department of Polymer Materials Processing Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT In order to resolve the problem of nano-particle dispersing in nano-particle/polymer Composite, a ultra-high-speed mixer was designed to do surface treatment on nano-particle. With this new mixer, nano- CaCO_3 /PP composite was obtained by means of directly dispersing nano- CaCO_3 to molten PP. From the results of SEM, it is clear that nano- CaCO_3 particles are in a good dispersing condition. Even though nano- CaCO_3 content is 12vol%, particles disperse mostly in PP with original size (about 50 ~70 nanometers) and no agglomeration.

KEYWORDS melt blending, nano-composite, surface treatment, ultra-high-speed mixer