

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.10.024

纳米碳酸钙对 PP/SEBS 结晶和力学性能的影响^{*}

王扬丹,彭履瑶,王莹,余俊熹,雷欢,彭娅

(西华大学材料科学与工程学院,成都 610039)

摘要:将氢化苯乙烯—丁二烯—苯乙烯 (SEBS)/ 纳米碳酸钙 (nano-CaCO₃) 加入聚丙烯 (PP) 中进行熔融共混,制备 PP/SEBS/nano-CaCO₃ 复合材料。采用扫描电子显微镜、差示扫描量热仪以及力学性能测试等研究 nano-CaCO₃ 含量对三元复合体系力学性能、微观形态结构以及结晶性能的影响。结果表明,一定量 nano-CaCO₃ 的加入不仅能改善 SEBS 在基体中的分散,而且可使 PP 的结晶温度和结晶度均下降,球晶尺寸逐渐减小;复合材料冲击强度有明显增高,而拉伸强度略有下降。当 SEBS 含量为 10%,同时加入 4% 的 nano-CaCO₃ 时,复合材料可获得较好的综合力学性能。

关键词:聚丙烯; SEBS; 纳米碳酸钙; 力学性能; 结晶

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)10-0101-04

Effects of Nano-CaCO₃ on Crystal Properties and Mechanical Properties of PP/SEBS Composites

Wang Yangdan, Peng Lyuyao, Wang Ying, Yu Junxi, Lei Huan, Peng Ya

(School of materials science and engineering of Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: PP/SEBS/nano-CaCO₃ composites were prepared by simultaneously adding styrene-ethylene/butylene-styrene triblock copolymers (SEBS) and nanometre calcium carbonates (nano-CaCO₃) into polypropylene (PP) through blending. The effects of different content of nano-CaCO₃ on mechanical properties, morphology and crystal properties of PP/SEBS/nano-CaCO₃ composites were studied by SEM, DSC, mechanical testing etc. The results show that the addition of nano-CaCO₃ can improve the dispersion of SEBS in PP matrix and make crystallization temperature, crystallinity and the size of spherulite of PP matrix decrease, which cause impact strength increase significantly while the tensile strength decline slightly. When the weight proportion of SEBS is 10% and the mass content of nano-CaCO₃ is 4%, the comprehensive mechanical properties of PP/SEBS/nano-CaCO₃ is optimal.

Keywords: polypropylene; SEBS; nano-CaCO₃; mechanical property; crystallization

聚丙烯 (PP) 具有优良的性能,已广泛应用于各个领域。但是其抗冲击性能较差,在一定程度上限制了其应用^[1]。橡胶微粒可用于增韧塑料,但不可避免地会大幅度降低材料的刚性和强度;单独采用纳米无机填料虽能提高聚合物的强度和刚度,但提高韧性能力有限。

故采用弹性体和无机纳米粒子共同结合对聚合物进行改性,能提高被改性塑料的韧性,同时强度变化不大,这已成为当前研究热点^[2-5]。

笔者采用弹性体氢化苯乙烯—丁二烯—苯乙烯 (SEBS) 共混改性和无机纳米粒子 CaCO₃ 同时填充改性来改进 PP 的性能。以 PP/SEBS/nano-CaCO₃ 三元共混体系为研究体系,固定 SEBS 含量,考察 nano-CaCO₃ 的不同配比对 PP/SEBS/nano-CaCO₃ 的结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: T30S, 新疆独山子石化有限公司;

SEBS: G1654, 美国科腾公司;

nano-CaCO₃: CCR, 经脂肪酸表面处理, 粒径 80~120 nm, 日本日石公司。

1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆挤出机: TSE-30A 型, 南京瑞亚弗斯特有限公司;

注塑成型机: TT1-90Φ35 型, 东华机械公司;

^{*} 教育部科学技术研究重点项目 (210193), 四川省教育厅重点项目 (12ZA15) 教育部“春晖计划”科研项目 (Z2010093), 西华大学大学生科技创新“登峰计划”项目。

联系人: 彭娅, 教授, 主要从事高分子材料合成及聚合物共混改性研究

收稿日期: 2013-08-02

万能试验机: CMT6104 型, 深圳市新三思有限公司;

冲击试验机: GT-7045-MDL 型, 高铁检测仪器有限公司;

偏光显微镜 (PLM): XP-203 型, 上海立光有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S3400N 型, 日本 Hitachi 公司;

差热扫描量热仪 (DSC): Netzsch DSC 200 F3 型, 德国耐驰公司。

1.3 复合材料制备

按照不同比例 (分别为 0, 2%, 4%, 6%, 8%) 将 nano-CaCO₃ 加入 PP/SEBS (SEBS 质量比为 10%) 中熔融共混。切料后干燥, 再注塑得到标准试样。

1.4 性能测试

SEM 分析: 将试样进行低温脆断后放入环己烷中刻蚀后, 喷金, 采用 SEM 观察形貌。

PLM 分析: 取少量试样于玻片上, 加热熔融, 压片, 在 PLM 下观察 PP 晶体的形貌。

力学性能测试: 冲击强度按照 GB/T 1843-1996 测试, 温度为 (23 ± 2) °C; 拉伸强度按照 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率为 50 mm/min。

DSC 测试: 先迅速升温至 200 °C, 保温 10 min 后, 按 10 °C/min 降温至 50 °C, 再按 10 °C/min 升温至 200 °C, 采用 N₂ 作为保护气。

2 结果与讨论

2.1 断口形貌分析

图 1 为不同含量纳米 CaCO₃ 复合材料的断口形貌 SEM 照片。

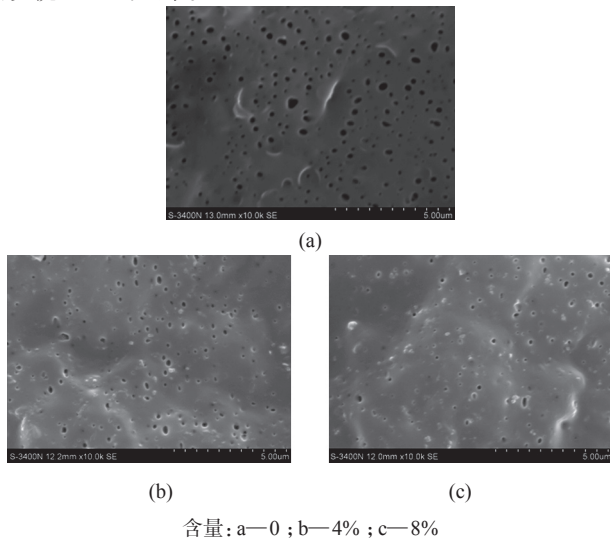
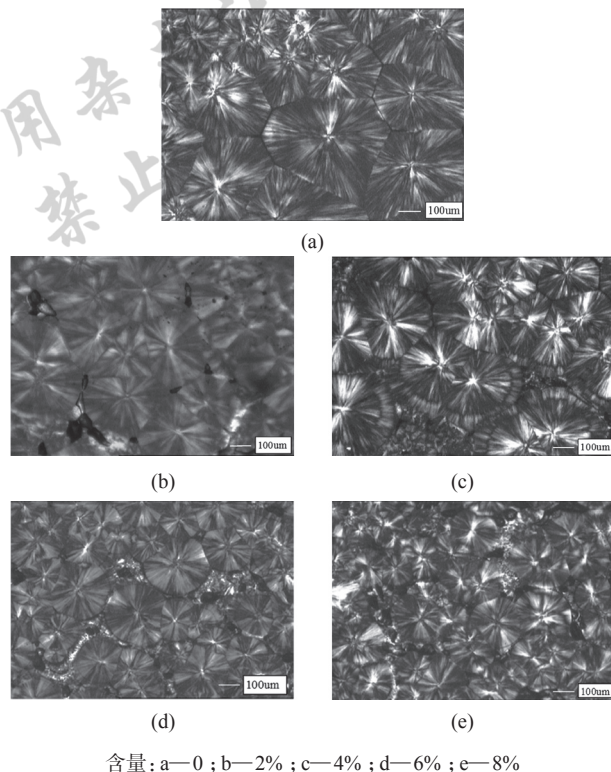


图 1 不同含量 nano-CaCO₃ 复合材料的 SEM 断口形貌 (×10 000)

由图 1 可知, 未加入 nano-CaCO₃ 时, SEBS 颗粒较大, 且分散并不均匀, 加入 nano-CaCO₃ 后可观察到 SEBS 较均匀地分散在 PP 基体中, 分散性较好, 但随着 nano-CaCO₃ 含量的增加, nano-CaCO₃ 出现了团聚现象。nano-CaCO₃ 经过表面处理, nano-CaCO₃ 同时在 PP 基体和弹性体 SEBS 的界面产生相互作用, 不仅促进 nano-CaCO₃ 在 PP 基体中均匀分散, 而且 nano-CaCO₃ 与 SEBS 的界面相互作用有助于 SEBS 以更小尺寸在 PP 基体中均匀分散。随着 nano-CaCO₃ 的含量增加, 过多的 nano-CaCO₃ 的团聚效应使得 nano-CaCO₃ 产生富集, 不能进一步均匀分散于 PP 基体中。

2.2 球晶形貌分析

图 2 为不同含量 nano-CaCO₃ 复合材料的晶体形貌。



含量: a—0; b—2%; c—4%; d—6%; e—8%

图 2 不同含量 nano-CaCO₃ 复合材料的晶体 PLM 形貌

由图 2 分析可知, 在 nano-CaCO₃ 的含量从 2% 增加到 6% 的过程中, PP 球晶尺寸逐渐变小, 晶粒得到细化。但加入的 nano-CaCO₃ 达到 6% 以后, 球晶尺寸并没有明显再减小。晶粒尺寸减小是由于 nano-CaCO₃ 的加入充当了成核剂, 有利于 PP 的异相成核, 促进了 PP 成核点的增加。由断口形貌分析可知, 当 nano-CaCO₃ 含量为 8% 时, 复合材料中的 nano-CaCO₃ 出现了明显的团聚行为, 表明增

加的 nano-CaCO₃ 未能再充当成核剂,不能促进 PP 球晶的增加^[6],因而 nano-CaCO₃ 含量从 6% 增加为 8%,球晶尺寸变化不大。

2.3 DSC 分析

图 3、图 4 分别为不同含量 nano-CaCO₃ 复合材料的结晶和熔融 DSC 曲线。表 1 为不同含量 nano-CaCO₃ 复合材料的 DSC 数据。

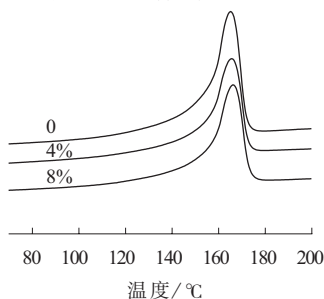


图 3 不同含量 nano-CaCO₃ 复合材料的熔融 DSC 曲线

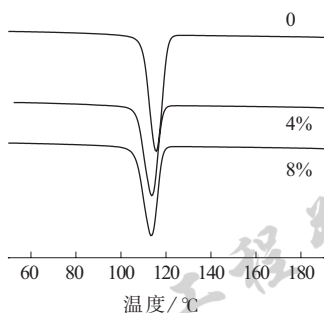


图 4 不同含量 nano-CaCO₃ 复合材料的结晶 DSC 曲线

表 1 不同含量 nano-CaCO₃ 复合材料的 DSC 数据

nano-CaCO ₃ 含量 / %	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
0	115.5	165.2	87.75	36.5
4	113.7	165.7	79.42	33.0
8	113.0	166.3	81.83	34.0

由图 3、图 4 和表 1 分析可知,当加入 nano-CaCO₃ 后,结晶温度 (T_c) 下降,熔融温度 (T_m) 略有上升,结晶度 (X_c) 下降。复合材料中加入 nano-CaCO₃ 后,由 SEM 分析可知,SEBS 分散得更为均匀,增强了与 PP 间的相互作用,同时 nano-CaCO₃ 与基体的界面相互作用影响了 PP 链的运动。为了克服 SEBS 和 nano-CaCO₃ 与 PP 基体的相互作用,使 PP 排入晶格进行结晶,就需要较大的过冷度,因此随 nano-CaCO₃ 含量的增加,结晶温度降低。nano-CaCO₃ 粒子对 PP 链的运动和规整度排列也有一定的抑制作用,且 nano-CaCO₃ 的异相成核点增多使得 PP 球晶生长受限,故共混物的结晶度降低^[7]。随着 nano-CaCO₃ 的增加,逐渐出现团聚现象,有效成核点并未增加很多,所以 nano-CaCO₃ 含量为 8%

的共混物结晶度没有比 nano-CaCO₃ 含量为 4% 时的结晶度增加很多。根据球晶分析, nano-CaCO₃ 含量较多时,球晶尺寸未明显减小,所以复合材料的熔点变化不大。

2.4 冲击性能

图 5 为不同 nano-CaCO₃ 含量复合材料的缺口冲击强度曲线。

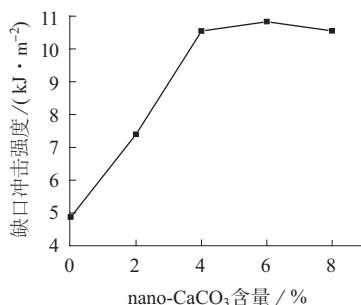


图 5 不同 nano-CaCO₃ 含量复合材料的缺口冲击强度曲线

由图 5 可知,随着 nano-CaCO₃ 的加入,PP/SEBS/nano-CaCO₃ 体系的缺口冲击强度大幅升高,当 nano-CaCO₃ 含量达到 4% 后无明显变化。加入少量经表面处理的 nano-CaCO₃ 时,其表面活性高,与 PP 的界面粘接良好,引发裂纹吸收部分冲击能量,及时终止试样在受到冲击时的裂纹,有利于冲击强度的提高^[8]。由球晶形貌分析可知,随着 nano-CaCO₃ 含量的增加,球晶尺寸减小,晶粒得到细化;从断口形貌分析可知,由于 nano-CaCO₃ 的加入,SEBS 以更小尺寸在基体中均匀分散,橡胶粒子增韧效应增大,复合材料的韧性得到明显提高。但当 nano-CaCO₃ 加入量增加后产生了较大尺寸的团聚体,其团聚体的负效应与前两种增强作用相互抵消,所以在加入 nano-CaCO₃ 含量大于 4% 以后,复合体系的冲击强度保持平缓状态。

2.5 拉伸性能

图 6 为不同 nano-CaCO₃ 含量复合材料的拉伸强度。

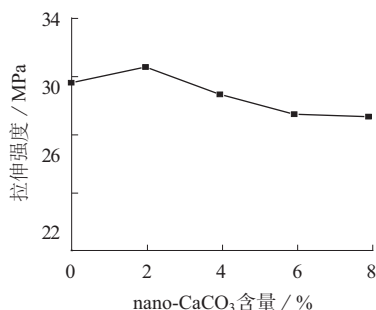


图 6 不同 nano-CaCO₃ 含量复合材料的拉伸强度曲线

由图 6 可以看出,随着 nano-CaCO₃ 含量的增

加,PP/SEBS/nano-CaCO₃共混物的拉伸强度先略有增加再逐渐降低。由于少量 nano-CaCO₃ 的加入能引发大量银纹剪切带,吸收能量,使得共混物的拉伸性能提升。由断口形貌分析可知,当 nano-CaCO₃ 含量增多后,产生了团聚;同时由球晶分析和 DSC 分析可知,加入 nano-CaCO₃ 后球晶尺寸减小,结晶度下降,这些都导致复合材料的强度下降。但纳米粒子能改善与基体界面结合的问题^[9],一定程度上弥补了以上缺陷,从而使拉伸强度降低得不多。

3 结论

在复合体系中,加入一定量表面处理的 nano-CaCO₃ 时, nano-CaCO₃ 粒子与 PP 和 SEBS 界面相互作用强,不仅促使 SEBS 以更小尺寸在基体中均匀分散,而且细化了 PP 晶粒, SEBS 和 nano-CaCO₃ 两者的协同作用使得 PP 实现了较好的增韧效果。当 SEBS 含量为 10%、加入的 nano-CaCO₃ 含量为 4% 时,复合材料达到最好的综合力学性能。

参考文献

- [1] 朱德钦,生瑜,王剑峰. PP/EPDM/CaCO₃ 三元复合材料的相结构及力学性能研究[J]. 高分子学报,2008,11(11):1061-1067.
Zhu Deqin, Sheng Yu, Wang Jianfeng. Study on phase structure and mechanical properties of PP/EPDM/CaCO₃ ternary composites[J]. Acta Polymerica Sinica,2008,11(11):1061-1067.
- [2] 王旭,黄锐,金春洪,等. PP/弹性体/纳米 CaCO₃ 复合材料的研究[J]. 中国塑料,2002,30(12):2-4.
Wang Xu, Huang Rui, Jin Chunhong, et al. Study on PP/Elastomerics/nano-CaCO₃ composites[J]. China Plastics,2002,30(12):2-4.
- [3] Zhang Ling, Wang Zhenghua. PP/elastomer/calcium carbonate composites: effect of elastomer and calcium carbonate contents on the deformation and impact behavior[J]. J Mater Sci,2002,37(13):2615-2621.
- [4] Torre L, Kenny J M. Processing and properties of recycled polypropylene modified with elastomers[J]. Plastics, Rubber and Composites,2003,32(8):357-367.
- [5] Yu Demei, Guo Xiusheng. Effect of nanoparticle surface treatment on nonisothermal crystallization behavior of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites[J]. Polymer Plastics Technology and Engineering,2008,47(4):433-442.
- [6] 王珊,曹蕾,曹皎,等. 纳米碳酸钙/聚丙烯复合材料的研究进展[J]. 皮革与化工,2009,26(4):23-27.
Wang Shan, Cao Lei, Cao Jiao, et al. Research progress in nanometer calcium carbonate/polypropylene compound materials[J]. Leather and Chemicals,2009,26(4):23-27.
- [7] Avella M, Errico M E, Martelli S, et al. Preparation methodologies of polymer matrix nanocomposites[J]. Applied Organometallic Chemistry,2001,15(5):435-439.
- [8] 童荣柏,彭娅,伍增勇,等. 纳米 CaCO₃ 含量对 PP/SBS/CaCO₃ 复合材料力学性能的影响[J]. 弹性体,2010,20(2):16-20.
Tong Rongbai, Peng Ya, Wu Zengyong, et al. Effects of nano-CaCO₃ content on the mechanical properties of PP/SBS/CaCO₃ composites[J]. China Elastomerics,2010,20(2):16-20.
- [9] 滕艳华,周晨,薛长国. 纳米 CaCO₃ 改性聚合物基复合材料研究进展[J]. 化工时刊,2008,22(3):54-57.
Teng Yanhua, Zhou Chen, Xue Changguo. Advances in research on polymer/nano CaCO₃ composites[J]. Chemical Industry Times,2008,22(3):54-57.

塑料管材应用于饮水输送领域势在必行

长期以来,住宅供水主要采用钢、铁镀锌管,因其内壁易生锈、结垢、滋生细菌和微生物等有害杂质,使自来水在管道输送中造成“二次污染”。日常生活中,饮用水的水质及水管的安全性是人们关注的焦点。金属管有 4 大致命弱点:易生锈、易腐蚀、易渗漏、易结垢。镀锌钢管被腐蚀后将滋生各种微生物,污染管道中的自来水。这些受污染的自来水中携带的细菌像无形的杀手,时时威胁着人们的健康。近 10 多年来,一些工业发达国家已先后立法或建立行业规章,禁止使用镀锌钢管作为饮水输送管,并提出全面使用以绿色管道为主体的不锈钢、无腐蚀、无渗漏、无结垢的优质管材。

在“十二五”两会期间,全国人大代表也提出了“关于全面推广新型节能环保绿色管材,促进节能减排和循环经济发展”的建议。“禁止使用冷镀锌钢管及各种复合铸铁供水管材,限制使用热镀锌管,推广使用各类新型塑料管及塑料复合管等绿色管材势在必行。”据悉,有关人员建议国家有关部门出台财政补贴等一系列政策措施,全面推广类似 PE-HD 的新型节能环保绿色管材。

据有关建材专家介绍,我国生产的绿色管材主要有聚乙烯(PE)管、聚丙烯(PP)管、聚丁烯(PB)管及铝塑复合(PAP)管,这些管材 80% 以上用于建筑给水和辐射采暖。相对于其它塑料管材,其更适合用作室内小口径供水管及辐射采暖、地板采暖、室内低压燃气用管等。

市场调查显示,1997 年以后,由于绿色管材市场需求升温,各地一哄而上,曾导致市场很不稳定,质量、产量和价格大起大落,市场竞争很激烈。对此,国际模具及五金塑胶产业供应商协会秘书长罗百辉介绍道,目前我国塑料管材市场竞争较为激烈,较大规模的塑料管材生产企业超 3 000 家,年生产能力超 1 500 万 t,年生产能力 1 万 t 以上企业达 300 家,有 20 多家年产能超过 10 万 t。

但经过几年的市场激烈竞争和行业整合,一些装备水平差、生产线小、质量低的小厂已先后退出市场,新的竞争者又少有机会进入。预计今后几年 PE 管、PP 管、PB 管及 PAP 管等管材市场将保持平稳发展态势。环保型塑料管材给水管材与镀锌钢管相比,因具有对人体无害、耐腐蚀、导热系数小等优点,而越来越受到都市人的青睐。(中国聚合物网)