

纳米 SiO₂ 粒子与聚烯烃弹性体协同改性聚丙烯的研究

郭刚¹ 于杰² 罗筑² 熊玉竹¹ 涂铭旌¹

(1. 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610065; 2. 贵州省材料技术创新基地, 贵州 贵阳 550003)

摘要: 采用熔融共混法制备了聚丙烯/纳米二氧化硅及聚丙烯/纳米二氧化硅/聚烯烃弹性体两种体系的纳米复合材料, 研究了纳米二氧化硅对聚丙烯/纳米二氧化硅及聚丙烯/纳米二氧化硅/聚烯烃弹性体两种复合体系的力学性能、结晶特性和结晶结构的影响及其特征。结果表明, 在纳米二氧化硅与聚烯烃弹性体的协同作用下, 聚丙烯的结晶速率加快, 结晶温度升高, 球晶均匀、细化, 材料的韧性和强度得到了较大幅度的提高。

关键词: 纳米二氧化硅; 聚烯烃弹性体; 聚丙烯; 结晶; 协同

中图分类号: TQ325.14

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)07-0040-04

Study on modified polypropylene with nanometric silicon dioxide and polyolefin elastomer by cooperative effects

GUO Gang¹, YU Jie², LUO Zhu², XIONG Yu-zhu¹, TU Ming-jing¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Guizhou Materials Technology Innovation Base, Guiyang 550003, China)

Abstract: Polypropylene/nanometric silicon dioxide composites and polypropylene/nanometric silicon dioxide/polyolefin elastomer composites were prepared by melt-blending process. Effect of nanometric silicon dioxide on the mechanical properties, crystalline structure and crystallization of polypropylene/nanometric silicon dioxide composites and polypropylene/nanometric silicon dioxide/polyolefin elastomer composites were studied. It was shown that, with the cooperative effect of nanometric silicon dioxide and polyolefin elastomer, the crystallization temperature and rate of polypropylene have been increased, the spherulite size of polypropylene become finer and equaler, the toughness and strength of polypropylene have been increased to a great extent.

Key words: nanometric silicon dioxide; polyolefin elastomer; polypropylene; crystallization; cooperative effect

聚丙烯(PP)是五大类通用塑料之一,其发展速度自其工业化生产以来一直居于各种塑料之首,我国 2001 年已成为仅次于美国的世界第二大 PP 消费国^[1]。但耐候性差、低温易脆断、缺口冲击强度低等缺点却限制了聚丙烯的扩大应用。聚烯烃弹性体(POE)等橡胶粒子可以以分散结构增韧塑料,但同时往往会导致基体树脂诸如拉伸、弯曲等强度和模量的损失;而无机填料对提高塑料刚性有一定贡献,但由于无机相与有机相的界面结合牢度较差,通常又会使材料韧性下降^[2-4],故二者单独对通用塑料的工程化改性均存在无法两全的缺陷,因此将二者结合起来一直是塑料改性的研究热点^[5-6]。笔者采用无机纳米 SiO₂ 粒子与弹性体 POE 协同改性 PP,在增强的同时使材料的韧性也有一定程度的提高,

通过采用熔融共混法制备了 PP/纳米 SiO₂ 及 PP/纳米 SiO₂/POE 两种体系的纳米复合材料,并且研究了纳米 SiO₂ 对 PP/纳米 SiO₂ 及 PP/纳米 SiO₂/POE 两种复合体系的力学性能、结晶结构和结晶特性的影响及其特征,并从晶体学的角度对纳米 SiO₂ 添加进 PP 中所引起的强韧化机制进行了分析。

1 实验部分

1.1 原料

PP(T30S),湖南长盛石化有限公司;POE,美国 DuPont Dow Elastomers 公司;液体石蜡,市售;表面分散剂,自制;纳米 SiO₂(MN1S-0220),浙江舟山明日纳米材料有限公司,平均粒径 15 nm。

收稿日期:2004-03-05

基金项目:国家“863”计划资助项目(2003AA32X230)

作者简介:郭刚(1976-),男,博士生;涂铭旌(1934-),男,硕士,教授,博士生导师,中国工程院院士,主要从事稀土材料和纳米材料的研究,通讯联系人,028-89555287,guogang1999@etang.com。

1.2 纳米复合材料的制备

先对纳米 SiO₂ 进行一定的表面处理, 再将配比较好的各组分经充分混合后, 于同向双螺杆挤出机 (TSSJ-58 型) 上熔融共混挤出, 切粒; 将制得的改性 PP 粒料在 100℃ 下干燥 12~15 h 后, 在注塑成型机 (CJ80M2-NC II 型) 上注塑成标准测试样条。

1.3 性能测试

在电子显微镜 (日本电子 JEM-2000FX II) 上进行纳米 SiO₂ 粒子的结构表征; 分别依照国标 GB/T 1043-93, GB/T1040-92 和 GB/T9341-2000 在冲击试验机 (XJJ-50 型) 和材料试验机 (英国 INSTRON8501 型) 上进行缺口冲击强度、拉伸强度和弯曲强度的测试, 实验温度为 23℃。

在 DSC-2C 分析仪 (美国 Perkin Elmer) 上进行差热扫描 (DSC) 分析测试: 试样从室温加热到 200℃, 保温 3 min, 以消除热历史; 然后降温至 20℃, 保温 3 min; 再升温至 200℃。升温 and 降温速率均为 10℃/min, 记录降温和第二次升温曲线, 整个测试过程采用氮气保护。

在偏光显微镜 (德国 Leitz II POL-BK 型) 进行材料球晶观察和摄影。采用熔融压片法制备试样, 在与 DSC 测试的同一试样、同一部位上取样, 并切成极细小的微粒放在两片载玻片之间并施加一定压力, 在 230℃ 下熔融压成薄片后取出空冷至室温以模拟其非等温结晶过程。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 粒子的透射电镜分析

首先将纳米 SiO₂ 粒子以乙醇为载体进行超声波分散, 然后悬滴观察。利用高分辨透射电镜对样品的形态进行分析。结果表明纳米 SiO₂ 粒子为非晶球形结构, 粒度分布均匀, 平均粒径约为 15 nm。

2.2 纳米 SiO₂ 对复合体系力学性能的影响

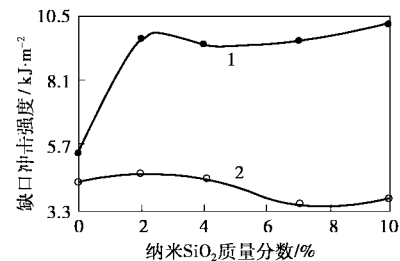
由图 1 发现, 由于弹性体 POE 的引入, PP 材料的强度下降, 但韧性提高。PP/纳米 SiO₂/POE 体系的缺口冲击强度在纳米 SiO₂ 质量分数为 2% 左右时即达到最高, 冲击强度增加了 1 倍左右, 随后则变化不大, 而单纯添加纳米 SiO₂ 对 PP 韧性的影响则没有 PP/POE 体系大; 随着纳米 SiO₂ 含量的增加, 两体系的弯曲强度都有较大程度的提高, 但拉伸强度则提高不大。

2.3 纳米 SiO₂ 对复合体系结晶性能的影响

PP 是典型的结晶聚合物, 它的许多宏观材料性能与其结晶特性和结构有着密切的关系^[7]。PP 经

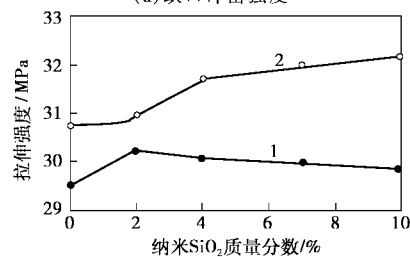
纳米 SiO₂ 改性后, 其结晶特性会发生一定程度的变化。

文献[8]对于由非等温结晶过程得到的各种参数所能体现的结晶过程的各种因素作了详细的说明。结晶峰的峰温 T_p 和结晶转变温度 T_{onset} 能很好地说明体系的非等温结晶动力学过程。 T_p 若向高温方向移动, 则体系非等温结晶的过冷度降低, 这意味着该体系的结晶速度加快, T_{onset} 的情况与 T_p 类似。对于整个体系结晶过程的总速率, 可以用 $(T_{onset} - T_p)$ 值表示, $(T_{onset} - T_p)$ 越小, 则结晶速率越快。结晶焓 (ΔH) 则可以表征聚合物的结晶度。



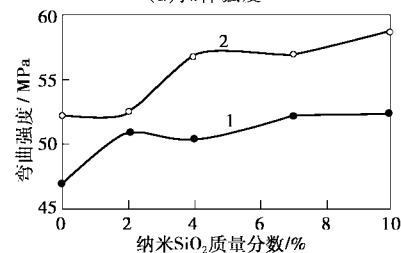
1—PP/SiO₂/POE (含 POE 质量分数 5%); 2—PP/SiO₂

(a) 缺口冲击强度



1—PP/SiO₂/POE (含 POE 质量分数 5%); 2—PP/SiO₂

(b) 拉伸强度



1—PP/SiO₂/POE (含 POE 质量分数 5%); 2—PP/SiO₂

(c) 弯曲强度

图 1 纳米 SiO₂ 含量对复合体系力学性能的影响

2.3.1 复合体系的结晶特性

表 1 和表 2 分别是 PP/纳米 SiO₂ 及 PP/纳米 SiO₂/POE 体系的 DSC 降温曲线的结晶数据。可看出随纳米 SiO₂ 含量的增加, 结晶转变温度 T_{onset} 和结晶峰温度 T_p 先增大后减小。纳米 SiO₂ 质量分数约为 2%~4% 时, 改性 PP 的 T_p 达到最大值; 改性 PP 的 T_p 都大于纯 PP 和 PP/POE 材料; POE 的引入使

得 PP 的 T_{onset} 和 T_p 增大。以上说明填充纳米 SiO_2 使聚丙烯及聚丙烯/弹性体体系的结晶温度升高,提高了复合材料的加工性能。由表 2 还可看出,在 PP/纳米 SiO_2 /POE 体系中,随着纳米 SiO_2 含量的增加, T_{onset} 与 T_p 之差先显著减小后有所增加,也是在纳米 SiO_2 质量分数为 4% 时出现最大值。纳米 SiO_2 对 PP 的结晶有异相成核作用,使 PP 结晶过程的成核和结晶速率增大,晶粒粒径分布变窄。

表 1 PP/纳米 SiO_2 复合材料结晶过程参数

纳米 SiO_2 质量分数/%	0	2	4	7	10
结晶转变温度 (T_{onset})/K	392.09	399.07	398.21	397.37	397.47
结晶峰顶温度 (T_p)/K	385.99	394.88	393.95	393.63	394.15
结晶总速率 ($T_{\text{onset}} - T_p$)/K	6.10	4.19	4.26	3.74	3.32
结晶焓 (ΔH)/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	-93.18	-89.41	-94.35	-88.45	-84.60

表 2 PP/纳米 SiO_2 /POE 复合材料的结晶过程参数

纳米 SiO_2 质量分数/%	0	2	4	7	10
结晶转变温度 (T_{onset})/K	394.84	394.27	396.18	396.24	396.58
结晶峰顶温度 (T_p)/K	390.73	391.28	393.75	393.61	393.54
结晶总速率 ($T_{\text{onset}} - T_p$)/K	4.11	2.99	2.43	2.63	3.04
结晶焓 (ΔH)/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	-90.88	-89.16	-87.49	-72.13	-82.05

纳米 SiO_2 含量过多或过少均不利于结晶,只有在质量分数为 4% 左右时结晶温度最高,且结晶速率最快。其原因很可能是含量过少的纳米 SiO_2 未充分起到异相成核的作用,而纳米 SiO_2 含量过多又会阻碍 PP 分子链段在晶核周围进行构象调整。对应两种复合体系的力学性能变化,发现也正是在纳米 SiO_2 质量分数为 4% 左右时,力学综合性能最优,正是由于均匀分散的纳米 SiO_2 导致复合材料的结晶温度提高和结晶速率增大,从而使 PP 球晶细化、晶界模糊,力学性能得到改善,结晶结构的观察也证明了这一点。纳米 SiO_2 及 POE 对结晶焓(代表复合材料的结晶度)的影响很小。

2.3.2 PP/纳米 SiO_2 及 PP/纳米 SiO_2 /POE 复合体系的熔融特性

尽管改性 PP 的结晶性能有所改变,但从表 3 可

知,无论是纳米 SiO_2 填充量的变化对两种复合体系的平衡熔点 (T_m) 均无明显影响,这说明纳米 SiO_2 只对 PP 结晶动力学有影响。

表 3 纳米 SiO_2 含量对复合体系平衡熔点的影响

纳米 SiO_2 质量分数/%	0	2	4	7	10
PP/纳米 SiO_2 平衡熔点/K	428.92	428.11	428.95	428.81	428.8
PP/纳米 SiO_2 /POE 平衡熔点/K	428.92	428.11	428.95	428.81	428.8

2.4 纳米 SiO_2 对复合体系结晶结构的影响

结晶聚丙烯材料并非能够形成完全的结晶结构,而是由结晶部分和非结晶部分组成^[7]。在实际应用中聚丙烯材料主要通过熔融加工,熔融加工时熔体生长晶体的排列是影响其最终产品性能的一个重要因素。

通常情况下,从熔体冷却结晶时,结晶聚丙烯倾向于生成球晶(由于组成球晶的二级结构单元从中心沿径向发散生长的速率相同,所以其宏观外形近于球形^[9]),在偏光显微镜的正交偏振片之间,它呈现特有的黑十字消光图案。结晶聚丙烯的晶体结构对聚丙烯材料的力学性能有着本质的影响。图 2 和图 3 分别是不同纳米 SiO_2 含量的 PP/纳米 SiO_2 和 PP/纳米 SiO_2 /POE(POE 质量分数为 5%) 纳米复合材料的偏光显微镜照片,可见纯 PP 的球晶粗大,球晶边界清晰且尺寸分布不均,由于纳米 SiO_2 的成核作用,填充纳米 SiO_2 后的改性 PP 及 PP/POE 材料的球晶尺寸逐渐减小,球晶边界变得模糊,球晶尺寸分布均匀。对此解释为当 PP 熔体中含有纳米 SiO_2 无机微粒时,这种微粒在 PP 降温结晶时充当了成核剂,PP 基体树脂中均相成核方式占主体变为异相成核占主体,球晶尺寸开始细化,PP 在相同时间内晶核密度提高;与此同时,纳米 SiO_2 对 PP 分子链束缚作用强,球晶生长到一定程度时,PP 分子链受到纳米粒子的约束而难以迅速扩散到球晶生长前沿,导致球晶发育不成熟,晶界模糊。因此,对于具有相同结晶度的 PP 最终材料来说,填充纳米 SiO_2 的改性 PP 的球晶尺寸就明显小于纯 PP。

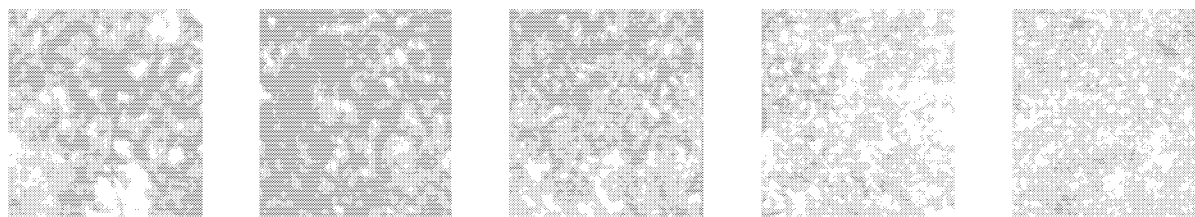


图 2 不同纳米 SiO_2 质量分数的 PP/纳米 SiO_2 复合材料的偏光显微镜照片(放大 200 倍)

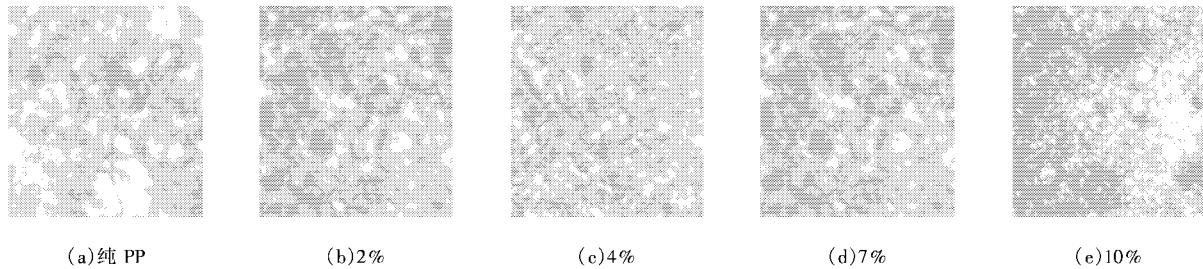


图3 不同纳米 SiO₂ 质量分数的 PP/纳米 SiO₂/POE 复合材料的偏光显微镜照片(放大 200 倍)

纳米 SiO₂ 微粒具有成核作用, 纳米 SiO₂ 填充量越多, 使 PP 球晶变小的程度提高。图 2、图 3 两组照片都清晰地显示了上述结论。在图 3(a) 中可以看出橡胶弹性体 POE 也有细化 PP 球晶晶粒的作用, 但其作用不如纳米 SiO₂ 明显。在 PP/纳米 SiO₂/POE 体系中, 由于纳米 SiO₂ 与 POE 的协同作用, 相同含量纳米 SiO₂ 的球晶尺寸明显比与 PP/纳米 SiO₂ 体系的球晶尺寸更为细小, 尺寸分布更加均匀, 这对于材料获得优良力学性能非常重要。

从图 2(a) 中可以看到, 纯 PP 材料的球晶非常大, 对应于纯 PP 的缺口冲击强度非常低; 分析其原因可能因为这些缺口处的大球晶在外界冲击载荷的作用下成为应力集中点, 导致在晶区与非晶区之间的裂纹扩展更加容易, 从而使得冲击强度大幅度下降。而 POE 和纳米 SiO₂ 的引入起到了异相成核剂的作用, 使体系的晶核增多, 在结晶度不变的条件下, 球晶数量多且尺寸均匀细小, 提高了承受外来冲击载荷的能力; 同时大球晶的消失, 使得材料内部应力集中程度减小, 缺口冲击强度得到提高。

3 结论

(1) 添加纳米 SiO₂ 可使 PP 和 PP/POE 复合体系结晶过程在较高温度下进行, 结晶速率大大提高。纳米 SiO₂ 质量分数在 4% 左右, 两体系的结晶温度和结晶速率最高。PP/纳米 SiO₂/POE 三元复合体系的结晶温度和结晶速率较 PP/纳米 SiO₂ 二元体系

高。但纳米 SiO₂ 和 POE 对 PP 结晶度和熔点无明显影响。

(2) 纳米 SiO₂ 对于 PP 具有异相成核剂的作用。填充少量纳米 SiO₂ 即导致 PP 球晶颗粒细小、均匀, 随纳米 SiO₂ 含量提高, 则形成的晶核就越多, 球晶尺寸越小。POE 亦有类似作用, 但没有纳米 SiO₂ 的作用显著。纳米 SiO₂ 和弹性体 POE 对 PP 结晶的上述协同作用, 能以适量添加纳米 SiO₂ 和 POE 而使 PP 产生很好的增韧和增强效果。

(3) 分析认为纳米 SiO₂ 增韧 PP 的原因在于其在 PP 结晶初期促进了 PP 球晶的成核结晶速率, 而在结晶末期又阻碍了 PP 球晶的长大, 导致 PP 微晶化, 微晶在无定形基体中作为小分散颗粒引发屈服而呈韧性破坏。

参考文献

- [1] 孔继兰. [J]. 当代石油石化, 2003, 11(7): 20 - 22.
- [2] 刘英俊, 刘伯元. 塑料填充改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [3] 朱晓光, 漆宗能. [J]. 材料研究学报, 1997, 11(6): 623 - 638.
- [4] 杨军, 刘万军, 等. [J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2): 115 - 119.
- [5] 吴唯, 徐种德. [J]. 高分子学报, 2000, (1): 99 - 104.
- [6] 王旭, 黄锐. [J]. 中国塑料, 2000, 14(6): 34 - 38.
- [7] Barham P J. 半结晶聚合物的结晶和形态[M]. 陈寿义译. 北京: 科学出版社, 1999.
- [8] Gupta, A K, et al. [J]. J Appl Polym Sci, 1982, 27: 4669.
- [9] 马德柱, 何平笙, 等. 高聚物的结构与性能[M]. 北京: 科学出版社, 1999. ■

你想知道粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 www.chinapowder.cn

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 贮存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010 - 62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室