

纳米 CaCO_3 -PVC 复合材料微观结构和力学性能研究

曾晓飞¹⁾ 陈建峰¹⁾* 赵红英²⁾

(1)北京化工大学教育部超重力工程技术中心; 2)北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘 要: 将纳米 CaCO_3 进行表面改性,制备了纳米 CaCO_3 -PVC 复合材料。用透射电子显微镜观察纳米 CaCO_3 改性前后及纳米 CaCO_3 -PVC 复合材料的微观结构。结果表明,表面改性后纳米 CaCO_3 在 PVC 基体中达到了纳米级的分散,对 PVC 复合材料有显著的增韧作用,复合材料的缺口冲击强度达到 41.2 kJ/m^2 。此外,还研究了纳米 CaCO_3 -PVC 的流变性能。

关键词: 纳米 CaCO_3 ; PVC; 纳米复合材料; 冲击强度; 流变性能

中图分类号: TQ325.3; TQ327.8

引 言

80 年代中期发展起来的纳米材料被称为“21 世纪最有前途的材料”,成为新世纪材料学中的研究热点。采用纳米 CaCO_3 对高聚物进行增韧改性,属于近年发展起来的非弹性体增韧技术。我国在纳米 CaCO_3 增韧聚合物方面进行了一些研究^[1~4]。研究表明,纳米 CaCO_3 对聚合物有一定的增韧作用。本文采用超重力法制备的纳米级 CaCO_3 粒子填充到 PVC 中, CaCO_3 粒子在 PVC 基体中达到了纳米级的分散,取得了显著的增韧效果。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚氯乙烯树脂 SG-5 型;纳米 CaCO_3 北京化工大学教育部超重力工程技术中心利用超重力法制成;氯化聚乙烯(CPE)及其他各种助剂(稳定剂、加工助剂)均为工业级。

1.2 实验设备

高速混合机;单螺杆挤出机;注塑机;缺口制样机;简支梁冲击试验机;透射电子显微镜(型号日立 H800);Brabender 塑化仪。

1.3 实验方法

采用超重力法制备的纳米 CaCO_3 进行湿法表

面改性处理,经烘干、过筛后,制成改性纳米 CaCO_3 粒子。将改性纳米 CaCO_3 粒子与 PVC 及其它助剂按配方比例混合,经高速搅拌、挤出造粒、制成样条。采用简支梁冲击试验机进行缺口冲击强度测试,冲击强度测试按 GB/T 8814—1998 及 ISO179 进行;采用透射电子显微镜(TEM)对纳米 CaCO_3 粒子及纳米 CaCO_3 -PVC 复合材料样品进行微观形态分析;采用 Brabender 塑化仪测定了纳米 CaCO_3 -PVC 共混体系的流变性能。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CaCO_3 粒子的形态

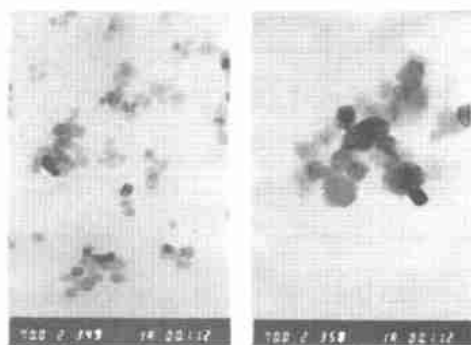
采用超重力法制备的纳米 CaCO_3 粒子,可按照需要将粒径控制在 $10 \sim 40 \text{ nm}$ 之间。本实验所用纳米 CaCO_3 粒子形态的 TEM 照片如图 1(a)所示。从图 1(a)可以看出,实验中所用纳米 CaCO_3 粒子粒径为 30 nm ,且粒径分布均匀。图 1(b)是改性后纳米 CaCO_3 粒子形态的 TEM 照片。图 1(b)表明,改性后纳米 CaCO_3 粒子粒径变大,约为 50 nm ,粒径分布较均匀。

纳米 CaCO_3 -PVC 复合体系,属于无机刚性粒子-聚合物增韧体系。其增韧机理为^[5]:无机粒子的存在产生应力集中效应,易引发周围树脂产生微开裂,吸收一定的变形功;无机粒子的存在使基体树脂裂纹扩展受阻和钝化,最终终止裂纹不致发展为破坏性开裂;随着填料的微细化,粒子的比表面积增大,填料与基体接触面积增大,材料受冲击时,产生

收稿日期: 2001-03-27

基金项目: 国家高技术“863”计划资助项目(715-009-0080)

第一作者: 女,1975 年生,硕士生; *通讯联系人



(a) 粒子未经表面处理 (b) 粒子经表面处理

图 1 纳米 CaCO_3 粒子的微观形态

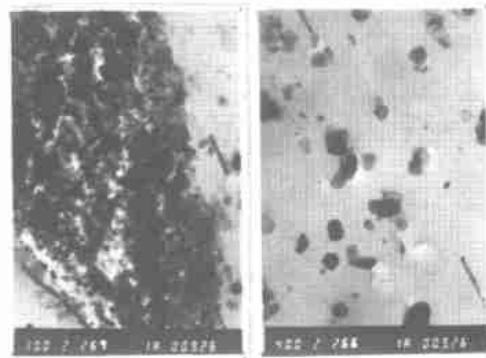
Fig. 1 Microstructure of CaCO_3 nanoparticles

更多的微开裂,吸收更多的冲击能。纳米粒子对聚合物性能的改善主要决定于两方面因素:其一是纳米粒子在聚合物基体中要分散良好;其二是纳米粒子-聚合物基体要有良好的界面结合。未经表面处理的 CaCO_3 粒子作为一种无机填料,其粒子表面的性质是亲水疏油的,与聚合物基体之间界面结合力较低。采用未经表面处理的纳米 CaCO_3 粒子,不能达到改善聚合物性能的目的。此外, CaCO_3 粒子粒径越小,越易发生聚结。未经表面处理的纳米 CaCO_3 粒子,具有很强的聚结倾向,难以在聚合物基体中很好地分散,因而难以发挥增强增韧聚合物的作用。为了充分发挥纳米 CaCO_3 粒子增强增韧聚合物的作用,必须对纳米 CaCO_3 颗粒进行表面改性,使纳米 CaCO_3 在聚合物中分散均匀,且改善与聚合物基体之间的界面结合。纳米 CaCO_3 增韧 PVC 体系属于非弹性体增韧体系,符合非弹性体增韧机理^[6],在增韧基体选择上,要求基体具有一定的韧性。对于以 PVC 为基体的增韧体系,需要在配方中添加少量弹性体增韧剂(如氯化聚乙烯),使基体具有一定的韧性。

2.2 经表面改性的纳米 CaCO_3 粒子在 PVC 复合材料中的分散状况

本实验采用专用表面处理剂对纳米 CaCO_3 粒子进行了湿法表面改性处理。表面改性前后纳米 CaCO_3 粒子在 PVC 复合材料中微观分散状况的 TEM 照片如图 2 所示。图 2(a) 为未改性纳米 CaCO_3 在 PVC 基体中分散状况,未改性的纳米 CaCO_3 粒子在 PVC 基体中形成了微米尺度的结团。图 2(b) 为经表面改性的纳米 CaCO_3 粒子在 PVC 基体中分散状况。改性纳米 CaCO_3 在 PVC 中分散均

匀,达到了纳米级的分散。



(a) 粒子未经表面处理 (b) 粒子经表面处理

图 2 纳米 CaCO_3 在 PVC 中分散状况

Fig. 2 State of dispersion of CaCO_3

nanoparticles in PVC matrix

2.3 纳米 CaCO_3 对 PVC 复合材料缺口冲击强度的影响

用经过表面处理的纳米 CaCO_3 粒子制备纳米 CaCO_3 -PVC 复合材料样条,分别在室温(23)和低温(-20)测定了缺口冲击强度 E ,如表 1 所示。

表 1 不同 CaCO_3 的加入量对复合材料缺口冲击强度的影响

Table 1 Impact strength of CaCO_3 -PVC nanocomposites with different CaCO_3 content

| 配方号 | 纳米 CaCO_3 类型 | $w(\text{CaCO}_3)$ / % | $E/(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$ | |
|-----|------------------------|---------------------------|-------------------------------------|--------------|
| | | | 室温 (23) | 低温 (-20) |
| 1 | | 0 | 11.1 | 10.1 |
| 2 | 表面改性纳米 CaCO_3 | 4 | 21.9 | 27.6 |
| 3 | 表面改性纳米 CaCO_3 | 8 | 41.2 | 25.1 |

注:样品配方中 PVC、CPE、助剂的质量比为 100 8 9。

从表 1 中可以看出,加入表面改性纳米 CaCO_3 粒子的 PVC 复合材料的室温和低温抗冲击性能都显著优于未加纳米 CaCO_3 的 PVC 材料。当 PVC、 CaCO_3 的质量比为 100 4 时,复合材料的缺口冲击强度达到 21.9 kJ/m^2 ,是不加纳米 CaCO_3 的 PVC 材料的 2 倍。当 PVC、 CaCO_3 的质量比为 100 8 时,复合材料的缺口冲击强度达到 41.2 kJ/m^2 ,是不加纳米 CaCO_3 的 PVC 材料的 3.7 倍。上述实验结果表明经表面改性的纳米 CaCO_3 粒子确实对 PVC 复合材料起显著的增韧作用。这是由于经表面改性后的纳米 CaCO_3 粒子在 PVC 基体中分散均匀(参见图 2(b)),复合材料在受到外界冲击力时可

以形成细小的银纹,耗散掉所受的大部分冲击能,使冲击强度大幅度地提高。

2.4 纳米 CaCO_3 -PVC 共混体系的流变性能研究

采用布拉本德塑化仪,测定了纳米 CaCO_3 -PVC 共混体系的平衡转矩,实验结果如表 2 所示。从表 2 可知,纳米 CaCO_3 加入使共混物料的平衡转矩增大。纳米 CaCO_3 粒子具有很大的比表面积,产生的表面效应会使共混体系的熔体粘度增大,增大了体系的平衡转矩。为了改善共混体系的加工流动性,在配方中加入加工流动改性剂 M。加入 M 可使共混物料的平衡转矩 T 降低,改善共混物的加工流动性。

表 2 纳米 CaCO_3 -PVC 共混体系的平衡转矩

Fig.2 Balance torque of CaCO_3 -PVC nanocomposites

| 配方号 | PVC | $w(\text{CaCO}_3)/\%$ | $w(\text{M})/\%$ | $T/(\text{N} \cdot \text{m})$ |
|-----|-----|-----------------------|------------------|-------------------------------|
| 1 | 100 | 0 | 0 | 3 860 |
| 2 | 100 | 8 | 0 | 4 500 |
| 3 | 100 | 8 | 0.5 | 4 290 |

实验中还测试了不同纳米 CaCO_3 用量对共混体系流变性能的影响,发现当纳米 CaCO_3 用量的比例数为 15 时,采用布拉本德塑化仪测得体系的平衡转矩过大,共混物的加工流动性较差。

3 结 论

(1) 经表面改性的纳米 CaCO_3 粒子在 PVC 复

合材料基体中可均匀分散,而未改性的 CaCO_3 粒子在 PVC 共混物中有显著的团聚现象。

(2) 经表面改性的纳米 CaCO_3 粒子对 PVC 有显著的增韧作用,当纳米 CaCO_3 加入量的比例数为 8 时,纳米 CaCO_3 -PVC 复合材料的缺口冲击强度可达到 $41.2 \text{ kJ}/\text{m}^2$,是不加纳米 CaCO_3 的 PVC 材料的 3.7 倍。

(3) 改性纳米 CaCO_3 、PVC 适宜的质量比为 8 100,加入量不宜过多,过多会使共混物的加工流动性变差。

参 考 文 献

- [1] 陈建峰,贾志谦,王玉红,等. 超重力场中合成立方形纳米 CaCO_3 颗粒与表征. 物理化学学报,1997(5):457
- [2] 王 旭,黄 锐. PP-纳米级 CaCO_3 复合材料性能研究. 中国塑料,1999(10):22
- [3] 任显诚,白兰英,王贵恒. 纳米级 CaCO_3 粒子增韧增强聚丙烯的研究. 中国塑料,2000(1):22
- [4] 叶林忠,李玮,潘炯玺. CaCO_3 增韧 RPVC 材料的性能研究. 合成树脂及塑料,1995,12(4):43
- [5] 胡圣飞,徐声钧,李纯清. 纳米级无机粒子对塑料增韧增强研究进展. 塑料,1998(4):13
- [6] 李东明,漆宗能. 非弹性体增韧——聚合物增韧的新途径. 高分子通报,1989(3):32

Microstructure and mechanical properties of Nano- CaCO_3 -PVC composites

ZEN G Xiao-fei¹⁾ CHEN Jian-feng¹⁾ ZHAO Hong-ying²⁾

(1) Research Center of Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology;

2) College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Nanocomposites of surface-modified Nano- CaCO_3 of average size 30 ~ 50 nm and PVC were prepared. The microstructure of dispersed calcium carbonate nanoparticles in the nanocomposites was observed by the aid of electronic microscope. The results showed that CaCO_3 nanoparticles were well-dispersed in PVC matrix. Remarkable improvement of toughness of PVC composites was observed. The impact strength of the PVC nanocomposite reached $41.2 \text{ kJ}/\text{m}^2$. The rheological property of Nano- CaCO_3 -PVC composites was also investigated.

Key words: Nano- CaCO_3 ; PVC; Nanocomposite; impact strength; rheological property