

聚合物/纳米碳酸钙复合材料的制备*

刘正英 于润泽 杨鸣波** 冯建民 杨 伟 尹 波

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 提出了一种制备聚合物/碳酸钙复合材料的技术. 即先将纳米碳酸钙粒子在温和条件下分散到水溶液中, 再在较弱的外场作用下混合分散到聚合物熔体中, 使用此方法制备的 4 种典型聚合物(聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯和聚脂)的纳米复合材料, 通过扫描电镜观察纳米粒子以纳米尺寸均匀分布于树脂基体中. 聚碳酸酯复合材料的相对分子质量变化不大, 而且复合材料的某些力学性能有所提高, 证明此种方法可用于极性与非极性聚合物制备纳米复合材料.

关键词 碳酸钙纳米粒子, 柔和共混, 极性, 非极性聚合物, 纳米复合材料

无机粒子填充聚合物改性方法通常用来制备一些具有特定的机械性能、导电性、磁性的复合材料^[1]. 随着超细粒子尤其是纳米粒子实现工业化生产后, 这些具有特殊物理化学性能的粒子与聚合物的复合更是受到人们越来越多的关注^[2~7].

由于纳米粒子尺寸小, 表面非配对原子多, 与聚合物结合能力强, 并且对聚合物基体的物理、化学性质产生特殊的作用^[8]. 纳米复合材料的性能在很大程度上取决于粒子在基体中的分散状态, 而分散状态则与材料的制备方法密切相关^[9]. 纳米粒子因其粒径小、比表面大、表面能高以及特殊的表面结构, 容易团聚成聚集体.

本研究的目的是提出并验证一种连续制备聚合物/纳米碳酸钙复合材料的技术, 使纳米粒子基本可以以原生状态均匀分散于基体中, 并选择几种典型聚合物验证此方法的可行性.

目前, 聚合物/纳米粒子复合材料制备常采用熔融共混法. 其工艺路线是先对纳米粒子进行干燥和表面处理, 以防止粒子团聚且有利于分散, 然后在聚合物熔融状态下与纳米粒子共混、挤出造粒. 在此过程中, 树脂熔体具有较高的粘度, 纳米粒子易于团聚, 两相的混入和分散是相当困难的. 为此, 共混设备必须提供足够大的剪切力, 使树脂熔体产生足够的形变和流动, 以利于无机纳米粒子及其团聚体的混入、破碎和分散.

国内外研究者对改善纳米粒子在树脂基体中的分散做出了很多努力, 例如采用特殊设计的超高速混合机^[10]对纳米粒子进行强迫的分散处理,

或使用串连式磨盘挤出机等^[7, 11, 12]装置作为熔融共混设备, 都显著的促进纳米粒子在聚合物基体中的分散. 但始终没有解决纳米粒子的纳米尺度均匀分散问题. 文献中的电镜照片证明, 基体中仍有较多团聚体存在, 没有达到纳米尺度均匀分散. 由此认为对纳米粒子表面进行处理和在熔融过程对复合材料进行强的剪切作用, 并不能使纳米粒子完全以纳米状态均匀的分散于基体中.

既然纳米粒子/聚合物复合材料在强场(强剪切)作用下, 仅靠混合装置的剪切力或是熔体的大形变不能将纳米粒子的团聚结构破坏, 纳米粒子的分散不能达到期望的分散程度. 所以需要采用新的混合分散方法使纳米粒子能够在复合材料中达到纳米分散状态.

基本思路如下. 先用去离子水和表面活性剂按比例配成分散剂, 将无机纳米粒子分散其中, 在超声作用下促使体系形成均匀的悬浮液, 悬浮液中的纳米粒子呈纳米尺度分散并保持稳定. 在双螺杆挤出过程中, 将此悬浮液注入到聚合物熔体层. 悬浮液进入熔体层即被聚合物熔体包裹并随熔体一起在双螺杆作用下向前推进, 液体中的水受热立即蒸发后从挤出机的排气口排出, 纳米粒子在熔体中继续保持纳米尺度状态分散, 制备过程如图 1 所示.

螺杆混合元件组合如图 2 所示, 从第一加料口到第二加料口处的这段螺杆组合是由螺纹元件、捏合块与反螺纹构成的, 其作用是使树脂加入后在螺纹元件的输送和捏合块的剪切下在很短的

* 2005-11-08 收稿, 2006-01-20 修稿. 国家自然科学基金(基金号 10590351)重大资助项目; **通讯联系人, E-mail: yangmb@scu.edu.cn

时间和距离内熔融,并在反螺纹的作用下进一步增加流体的滞留时间,强化熔融效果.树脂熔体在通过反螺纹后进入大导程深螺槽的螺纹输送元件,此处压力与外界压力相等,熔体呈层流稳定状态,剪切作用很小.悬浮液注入后即被树脂熔体包

裹并迅速向前输送,在后续螺杆元件的作用下原已均匀分散于液体中纳米粒子被重新分配到树脂基体中,得到纳米尺度分散的纳米粒子/聚合物复合材料,由于此方法基本上是在相对较弱外场条件下实现混合和分散,故定义该方法为柔和方法.

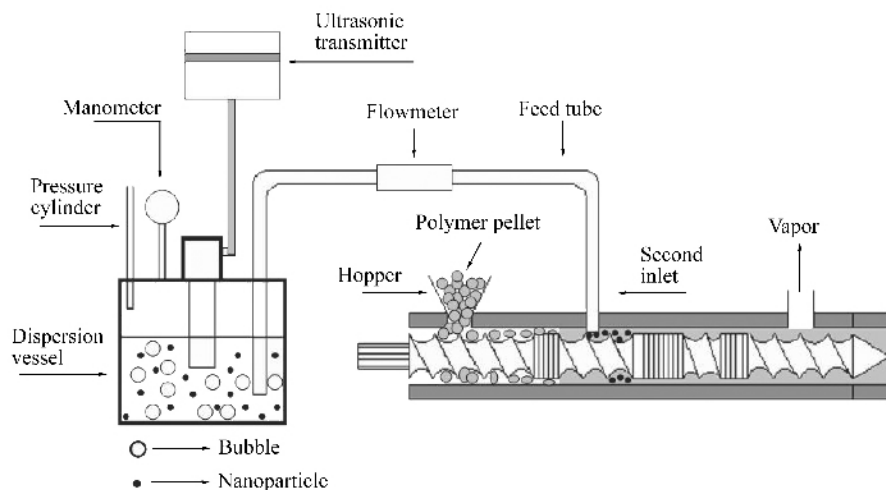


Fig. 1 Schematic figure of the mild mixing

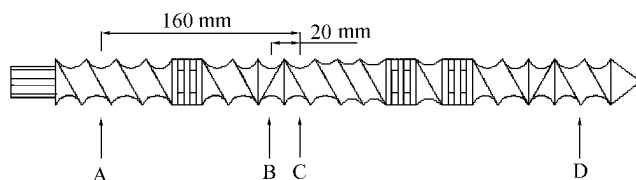


Fig. 2 Configuration of twin-screw used in mild mixing method

A,B,C,D is the site where the hopper,the second inlet,the left-hand thread and the vent located respectively.

1 实验部分

1.1 主要原料

线性低密度聚乙烯(LLDPE), 218 W, 密度 0.918 g/cm^3 , 熔体流动速率 2 g/10 min , Sabic Marketing LTD 聚丙烯(PP), SW-586, 共聚物, 熔体流动速率 11 g/10 min , 泰国 MONTELL 公司; 聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT), C2016, 熔体流动速率 18 g/10 min , 仪征化纤集团工程塑料公司; 聚碳酸酯(PC), 101-07T 特, 熔体流动速率 $14 \sim 20 \text{ g/10 min}$, 广州广达工程塑料公司; 羟丙基甲基纤维素(HPMC), HG-4000, 泸州天普精细化工公司; 纳米碳酸钙(nano-CaCO_3), 平均粒径为 40 nm , 出厂前经表面处理, 内蒙古蒙西高新技术集团有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 成都科龙化工试剂公司.

1.2 主要设备

同向旋转双螺杆挤出机, SHJ-20, 南京杰恩特机电有限公司; 超声分散仪, VCF-1500, Sonic & Materials Inc, USA; 扫描电子显微镜, JSM-5900LV 型, 日本 JEOL 株式会社; 透射电子显微镜, HITACHI H-600 型, 日本日立株式会社; 红外光谱分析; Nicolet 20 SXB 傅立叶变换红外光谱仪, 美国热电尼高力公司; 凝胶渗透色谱: Agilent1100 Series 凝胶渗透色谱仪, 美国 Agilent 公司; 注射机, PS40E5ASE 型, 日精树脂工业株式会社; Shimadzu 万能材料实验机, AG-10TA 型, 日本岛津制作所; 悬臂梁冲击实验机, UJ-40 型, 河北省承德市材料实验机厂.

1.3 试样制备

把 HPMC 溶解到去离子水中, 制成透明的纤维素醚水溶液备用. 用无水乙醇润湿 nano-CaCO_3 ,

高速搅拌直至纳米粒子完全被乙醇浸润,然后与纤维素醚水溶液混合,超声分散,得到均匀稳定的 nano- CaCO_3 悬浮液。

按图 1 所示的加工方法制备 LLDPE/nano- CaCO_3 、PP/nano- CaCO_3 、PBT/nano- CaCO_3 、PC/nano- CaCO_3 4 种不同的复合材料。挤出切粒得到的试样,经干燥除去表面水分后注射成型得到标准的力学性能测试试样,注射温度由加料段到喷嘴依次为 PE, 170 ~ 230 °C ; PP, 170 ~ 230 °C ; PBT, 230 ~ 275 °C ; PC, 230 ~ 260 °C。

将 nano- CaCO_3 与 4 种聚合物树脂在双螺杆挤出机上按常规方法混合得到相同 nano- CaCO_3 含量的聚合物/nano- CaCO_3 复合材料。

1.4 分析方法

用去离子水稀释所制备的纳米 CaCO_3 悬浮液,用透射电子显微镜观察溶液中粒子分散情况。

取部分纳米 CaCO_3 悬浮液经多次洗涤干燥后研磨得到 CaCO_3 粒子,与初始纳米 CaCO_3 粒子及纤维素醚分散剂一同进行红外光谱分析。

挤出料条在液氮条件脆断,断面上真空镀金,用扫描电子显微镜 (SEM) 观察断面形貌,加速电压 20 kV。

对 PC/nano- CaCO_3 试样与具有相同热历史的纯 PC 试样作凝胶渗透色谱分析,色谱柱 PLgel 5 μm ,选用四氢呋喃作溶剂,测试温度 $T = 35^\circ\text{C}$,PS 作标样。

注射得到试样,拉伸性能按 GB/T 1040-1992 标准,弯曲性能按 GB/T 9341-1988 标准,冲击性能按 GB/T 1834-1996 标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 悬浮液中纳米粒子的分散

制备悬浮液使用的分散剂为 HPMC,是一种非离子型表面活性剂,可以溶解于一定比例的水/乙醇的复配溶液中,并且在高温下与聚合物有一定的相容性。其在水溶液中可以与无机粒子产生物理吸附^[13,14],靠空间位阻机理对颗粒进行稳定。

使用红外光谱法对分散前后的 nano- CaCO_3 进行分析,将悬浮液中的 CaCO_3 粒子反复洗涤干燥后得到的测试试样标记为 XT,分散前 CaCO_3 粒子标记为 MC,从红外光谱图上(图 3)看出,除在 1150 ~ 900 cm^{-1} 处有所不同外,两条曲线基本一致。对照红外光谱的基本谱图,分析得到 1120、

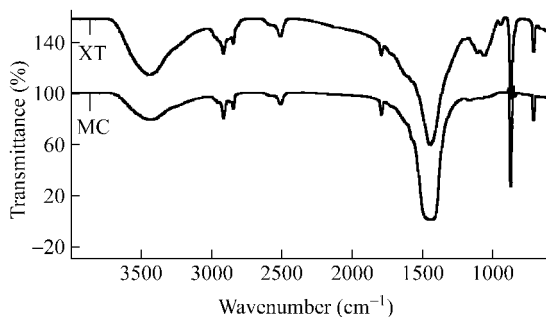


Fig. 3 Infrared spectrum of nano- CaCO_3

1066、946 cm^{-1} 处的 3 个峰为纤维素醚的特征峰值。说明分散剂羟丙基甲基纤维素醚较好的包覆 nano- CaCO_3 粒子。

结合 nano- CaCO_3 悬浮液的 TEM 照片(图 4)。TEM 图中可清楚的看到纳米粒子的边界,说明 nano- CaCO_3 在溶液中是以纳米尺度存在的。粒径(以粒子最小端计算)分布为 30 ~ 80 nm。

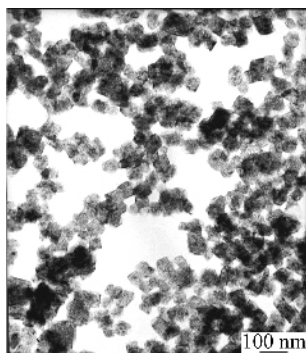


Fig. 4 TEM micrograph of CaCO_3 nanoparticles in aqueous suspension

因此可以认为 nano- CaCO_3 经过超声波作用后粒子团聚体被打开,纳米粒子处于含有 HPMC 的溶液中,粒子表面吸附 HPMC,并依靠 HPMC 的空间阻隔效应形成均匀稳定的悬浮液,其过程如图 5 所示。

2.2 复合材料中纳米粒子的分散

图 6 是 4 种复合材料的 SEM 照片,(a)、(b)、(c)、(d) 分别是使用普通熔融共混方法制备的 LLDPE/nano- CaCO_3 、PP/nano- CaCO_3 、PBT/nano- CaCO_3 、PC/nano- CaCO_3 复合材料,由于双螺杆挤出机不能使纳米粒子及其团聚体破碎和分散,因此纳米粒子多以团聚结构存在。而(a')、(b')、(c')、(d') 分别是使用柔和方法制备的 LLDPE/nano- CaCO_3 、PP/nano- CaCO_3 、PBT/nano- CaCO_3 、PC/nano-

CaCO₃ 复合材料,从图中可以明显的看出纳米粒子以纳米尺度均匀的分散在树脂基体中,粒子与基体结合良好,部分裸露在表面,部分被包埋在基体里.

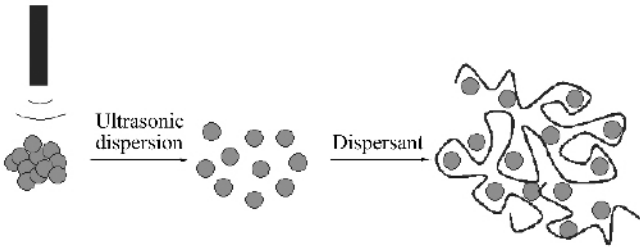


Fig. 5 Schematic illustration of the dispersion of nano-CaCO₃ in aqueous suspension

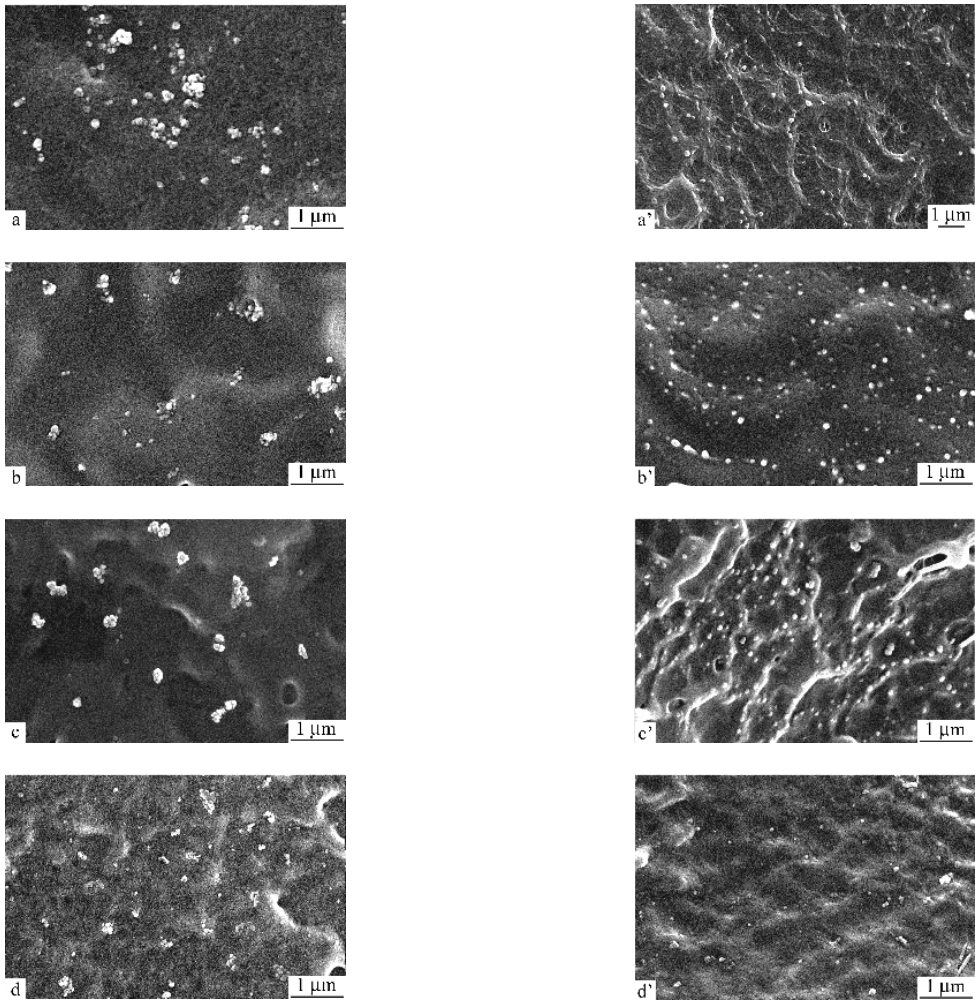


Fig. 6 SEM micrographs for the frozen fracture surface of as prepared nanocomposites
a, a') LLDPE/nano-CaCO₃ composite ;b,b') PP/nano-CaCO₃ composite ;c,c') PBT/nano-CaCO₃ composite ;d,d') PC/nano-CaCO₃ composite ;
a,b,c,d samples prepared by melt mixing method ;a',b',c',d' samples prepared by mild mixing method

2.3 复合材料相对分子质量分析

柔和方法在加工过程中人为的引入了含水的纳米粒子悬浮液,为验证引入的介质水是否会引起 PC 等材料的降解,对用此方法制备的 PC/nano-CaCO₃ 及具有相同热历史的纯 PC 试样作凝胶渗透色谱分析. 测试结果表明,两种试样的重均、Z

均和粘均相对分子质量的变化不大,而 PC/nano-CaCO₃ 试样的数均相对分子质量有明显增大,分散指数(D)由纯 PC 的 4.0 减小到 2.8. 从图 7 中可以看出,复合材料的低分子量部分偏小,使得其数均相对分子质量和 D 发生上述变化,此变化的原因尚不清楚,有待于进一步研究. 但是,可以肯

定该方法不会引起 PC 等极性聚合物的降解.

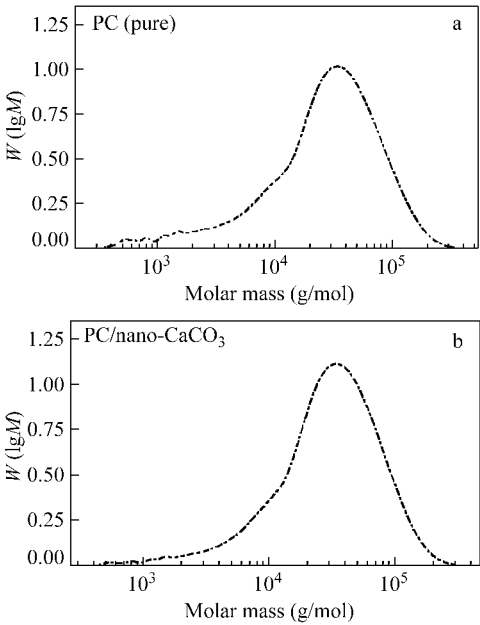


Fig. 7 GPC result of PC (a) and PC nanocomposites (b)
a) $M_n = 1.0 \times 10^4$; $M_w = 4.1 \times 10^4$; $M_z = 7.7 \times 10^4$; $M_v = 4.1 \times 10^4$; $D = 4.0$
b) $M_n = 1.5 \times 10^4$; $M_w = 4.2 \times 10^4$; $M_z = 7.1 \times 10^4$; $M_v = 4.2 \times 10^4$; $D = 2.8$

2.4 力学性能分析

从表 1 中看出树脂基体在填充纳米 CaCO_3 后,拉伸强度与弯曲强度都有不同程度的提高.

PP 复合材料的冲击强度有所提高,PBT 与 PC 复合材料的冲击强度略有下降.结合 GPC 结果,可以认为柔和方法制备聚合物/纳米粒子复合材料时并没有引起体系基体的机械和热降解,是一种新的制备极性与非极性聚合物的纳米复合材料的方法.尤其是对于 PP 体系,采用此加工方法,就可以仅靠加入纳米粒子,即可以同时起到增强增韧的作用.

Table 1 The mechanical properties of nanocomposites (error 0.5%)

Sample	Izod impact (J/M)	Tensile strength (MPa)	Flexural strength (MPa)
PP (pure)	34.4	23.93	20.28
PP/nano- CaCO_3 (1.5 wt%)	38.4	25.5	22.97
PBT (pure)	42.8	47.73	68.23
PBT/nano- CaCO_3 (1.5 wt%)	39.4	48.83	70.63
PC (pure)	245.1	58.83	73.23
PC/nano- CaCO_3 (1.5 wt%)	192.2	59.23	74.14

综上所述,纳米碳酸钙经过超声波作用后在含有 HPMC 的溶液中形成均匀稳定的悬浮液.柔和方法可以用来连续制备纳米碳酸钙均匀分散的复合材料,且能保证纳米碳酸钙以纳米尺度均匀分散于树脂基体中.分子量和力学性能分析表明柔和方法制备聚合物/纳米碳酸钙复合材料时并没有引起复合材料基体的机械和热降解,可用于制备极性与非极性聚合物的纳米复合材料.

REFERENCES

1 Nielsen L E. Mechanical Properties of Polymers and Composites, Vol 2. New York :Marcell Dekker,1974. 217 ~ 239
2 Jayathilaka P A R D,Dissanayake M A K L,Albinsson I. Electrochimica Acta,2002,(47) 3257 ~ 3268
3 Sayo K,Deki S,Hamada K,Hayashi S. Journal of Applied Polymer Science,1999,(74) 1654 ~ 1661
4 Kim,G M, Lee D H, Hoffmann B, Kressler J, Stöppelmann G. Polymer,2001,(42) 1095 ~ 1100
5 Fu X, Qutubuddin S. Polymer,2001,(42) 807 ~ 813
6 Cho J W, Paul D R. Polymer,2001,(42) 1083 ~ 1094
7 Chan C M, Wu J S. Polymer,2002,(43) 2981 ~ 2992
8 He Peng(贺鹏) Zhao Anchi(赵安赤). Polymer Bulletin (高分子通报),2002,(1) 74 ~ 78
9 Tong Yuqing(童玉清), Wu Youping(吴友平), Lin Gui(林桂). Synthre Rubber Industry (合成橡胶工业),2004,27 (2) 117 ~ 121
10 Huang Rui(黄锐), Wang Gang(王港). Engineering Plastics Application(工程塑料应用),2003 (1) 17 ~ 21
11 Yue Wei(岳巍), Xu Shuhua(许澍华), Jiang Bo(江波), Li Ao(李翱). Journal of Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学学报),2003 (5) 82 ~ 85
12 Wu D Z, Wang X D, Song Y Z, Jin R G. Journal of Applied Polymer Science,2004,(92) 2714 ~ 2723
13 Kato T, Asami H, Takahashi A. Kobunshi Ronbunshu,1986,43. (7) 399 ~ 404
14 Sawyer C B, Reed J S. Journal of the American Ceramic Society,2001,84s(6) 1241 ~ 1249

AN APPROACH TO PREPARATION OF POLYMER NANO CaCO_3 COMPOSITES

LIU Zhengying, YU Runze, YANG Mingbo, FENG Jianmin, YANG Wei, YIN Bo

(College of Polymer Science and Engineering, State Key laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract An approach, mild mixing, has been demonstrated for the preparation of polymer/ CaCO_3 nanoparticle composite in twin-screw extruder. In this method, the pre-dispersed nanoparticle suspensions were blended with melting polymers, PP, PE, PC and PBT, in a weak shearing field using an extruder, followed by removing the water from vent. The four typical polymeric nanocomposites were prepared by mild mixing. The dispersion quality of nano- CaCO_3 in the matrix of polymer was characterized by scanning electron microscopy (SEM), and the nano- CaCO_3 was found to be dispersed in polymer matrix at the nanoscale. The molecular weights of PC and its nanocomposite showed that degradation did not occur in the process. The mechanical properties of composites had increased slightly with the content of 1.5 wt% nano- CaCO_3 . It proved that the approach was suitable for the preparation with polar and non-polar polymers.

Key words nano- CaCO_3 particles, Mild-mixing, Polar and non-polar polymer, Nanocomposite