

量子能粒子掺杂聚丙烯功能母粒的制备及性能研究

甄亚洲¹ 封 严^{1,2*}

(1.天津工业大学纺织学院,天津 300160;

2.天津工业大学先进纺织复合材料教育部重点实验室,天津 300160)

摘 要 量子能(EQ)粒子是一种新型无机粒子填充材料,能够抗菌除臭、保温、促进血液循环减少癌症发生等。利用双螺杆挤出机将 EQ 粒子与聚丙烯(PP)共混造粒,制得 EQ 粒子掺杂 PP 功能母粒。并对改性母粒形貌、结构及结晶度进行表征。研究结果表明:掺杂 EQ 粒子后,制得的 EQ 粒子掺杂 PP 功能母粒的特征衍射峰强度增加,晶型主要为 α 晶型,晶粒尺寸有所减小,EQ 粒子对 PP 有异相成核作用,在 EQ 添加量为 3%(wt,质量分数),加工温度为 210℃条件下,制得的 EQ 粒子掺杂 PP 功能母粒的熔融温度为 168.9℃,熔融热焓值为 99.8J/g,黏度达到 80Pa·s。

关键词 量子能粒子,聚丙烯,改性母粒

Preparation and property of quantum energy powder modified polypropylene masterbatch

Zhen Yazhou¹ Feng Yan^{1,2}

(1.Textile Department,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300160;2.Key Laboratory of Advanced Textile Composite,Ministry of Education,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300160)

Abstract Quantum energy (EQ) particles are a new type of inorganic particle filling material, which can deodorization, heat preservation, and promote blood circulation to reduce the occurrence of cancer. A double screw extruder was used to blend EQ particles with polypropylene (PP) to make EQ particles doped PP functional masterbatch. The morphology, structure and crystallinity of modified masterbatch were characterized. The results showed that the diffraction peak intensity of PP particles was increased after doping EQ particles, the crystal was mainly alpha crystal type, the grain size decreased, EQ particles had nucleating effect on PP. The dosage of EQ was 3%, the processing temperature was 210℃. Under the condition the melting temperature of EQ doped PP particles prepared by masterbatch was 168.9℃, the melting enthalpy value was 99.8J/g, the viscosity reached 80Pa·s.

Key words quantum energy powder, polypropylene, modified masterbatch

有机/无机杂化材料是一种均匀的多相材料,兼具有机高分子材料与无机材料的特性^[1]。将无机粒子掺杂入聚合物中制备功能母粒,可节省原料使用,节约资源^[2-3],同时对聚合物的结晶性能、流变性能有一定的影响。关于无机粒子掺杂聚合物的相关研究已有较多报道。程博闻等^[4]采用电气石微粒为添加剂,加入聚丙烯(PP)中,制备了改性 PP 熔喷非织造布,并对该非织造布进行驻极,制得一种新型的复合驻极体熔喷非织造布。结果表明,电晕放电能大大提高聚丙烯熔喷非织造布的过滤性能。

量子能(EQ)粒子是一种新型无机粒子,由黏土煅烧发酵而成,由于其自身的代谢过程而具有较好的抗菌除臭、保温和促进血液循环减少癌症发生等

性能。通过共混挤出将 EQ 粒子均匀分散在聚合物基体内,再用改性母粒制得的产品具有抗菌耐久性及重复使用性佳的特点。Gun 等^[5]利用 EQ 粉体制得的聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)母粒进行纺丝,得到的产品在保暖、抗菌等方面具有显著的效果。本研究以 PP 为聚合物基材,以 EQ 粒子为掺杂材料,采用熔融共混法制备 EQ 粒子掺杂 PP 功能母粒,并对其结晶性能、流变性能等进行研究。

1 实验部分

1.1 原料

PP(H-Y40, 纺丝级),中国石化济南分公司;EQ 粒子,韩国量子能公司。

基金项目:天津市科技计划资助项目(14TXGCCX00014)

作者简介:甄亚洲(1990-),男,硕士,从事吸油树脂和吸油非织造材料的研究。

联系人:封严(1975-),女,博士,教授,主要从事吸油树脂和吸油非织造材料的研究。

1.2 EQ 粒子表面处理

称取定量 EQ 粒子,置于真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)中 60℃干燥 12h,再与 100mL 无水乙醇混合后加入三口烧瓶中,超声震荡 30min,将用量为 EQ 粒子 2%(wt,质量分数,下同)的硅烷偶联剂加入到三口烧瓶中,并将混合液置于水浴回流反应装置中,95℃的条件下反应 3h,用无水乙醇抽滤干净,烘干待用。

1.3 EQ 粒子掺杂 PP 功能母粒的制备

将 EQ 粒子和 PP 置于恒速搅拌器(S212 型,上海梅颖浦仪器制造有限公司)中混合均匀,分别制得 EQ 用量为 3%和 7%的混合物,将其加入到双螺杆挤出机(LX-A 型,宝轮精密检测仪器有限公司),挤出经过水浴冷却后经切粒机切粒制成改性母粒。基本工艺参数为:双螺杆挤出机各区的温度设置为一区 150℃,二区 160℃,三区 170℃,四区 180℃,五区 185℃,六区 180℃,机头温度 180℃。螺杆压力 0.06~0.1MPa;螺杆转速 220~320r/min;切粒机转速 50~80r/min。制得 3 种不同 EQ 粒子掺杂量的样品,0[#] 为纯 PP,1[#] 为 PP+3%EQ 粒子,2[#] 为 PP+7%EQ 粒子。

1.4 样品测试

1.4.1 EQ 粒子粒径分析

以水为介质,将 EQ 粒子在超声波中分散 10min,采用激光粒度分析仪(WJL 型,上海仪电物理光学仪器有限公司)测量 EQ 粒子粒径大小。

1.4.2 改性 EQ 粒子官能团分析

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, TENSOR37 型,德国布鲁克公司)测试改性粒子的官能团。

1.4.3 EQ 粒子掺杂 PP 功能母粒的 XRD 测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8DISCOVER with GADDS 型,美国布鲁克公司)对改性母粒结晶度进行测试,2 θ 为 0~35°。

1.4.4 EQ 粒子掺杂 PP 功能母粒的热性能测试

采用差式扫描量热仪(DSC, NETZSCH DSC200F3 型,德国耐驰公司)对样品进行测试,N₂ 条件,升温速率 10℃/min,从 0℃升温至 300℃。

1.4.5 EQ 粒子掺杂 PP 功能母粒的流变性能测试

采用毛细管流变仪(RHEOGRAPH25 型, GÖTTFERT 公司)测试改性母粒流变性能。

1.4.6 EQ 粒子掺杂 PP 功能母粒的形貌表征

采用扫描电子显微镜(Quanta 200 型,捷克 FEI 公司)观察改性母粒中 EQ 粒子的分散状况。

2 结果与讨论

2.1 EQ 粒子粒径分析

经测试, EQ 粒子的粒径范围为 0.02~2000 μ m,平均粒径为 1.6 μ m,粒径分布峰值出现在 1 μ m 处。100 μ m 左右出现的粒径分布峰值是由于水分的存在导致 EQ 粒子出现少量团聚,因此在后续的实验过程中,需将粒子提前烘干以减少团聚。

2.2 EQ 粒子 FT-IR 分析

改性后 EQ 粒子的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,1000~1200cm⁻¹处的强吸收峰归属于 Si—O—Si 键的收缩振动,1700cm⁻¹处为 H—O—H 引起的弯曲振动峰,3400cm⁻¹的宽峰是结构水—OH 反对称伸缩振动峰,799cm⁻¹、500cm⁻¹处为 Si—O 键的对称伸缩振动峰和弯曲振动峰,与 SiO₂ 水合物的图谱类似,此外在 3000cm⁻¹附近的峰是甲基伸缩振动峰,说明硅烷偶联剂与 EQ 粒子表面的羟基相耦合或链接。

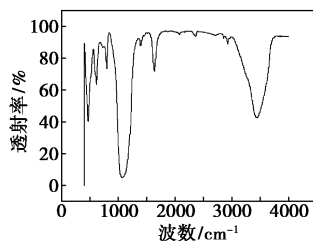


图1 改性后 EQ 粒子的 FT-IR 谱图

2.3 EQ 粒子掺杂 PP 功能母粒的 XRD 分析

不同 EQ 粒子含量掺杂 PP 功能母粒的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,0[#] 母粒和 1[#]、2[#] 母粒的晶型主要为 α 晶型,在 2 θ 角为 14.6°、16.9°、18.6°、21.7°的位置附近,分别出现对应于(110)、(040)、(130)、(111)晶面衍射峰,这些都是 PP 典型的 α 晶型衍射峰特征;随着 EQ 粒子含量的增加,4 个特征衍射峰均有不同程度的强化;此外改性 PP 母粒在 2 θ 角为 25.5°和 29.0°时出现新的晶面,出现的衍射峰表明其为六方晶系的结构,因此也有可能

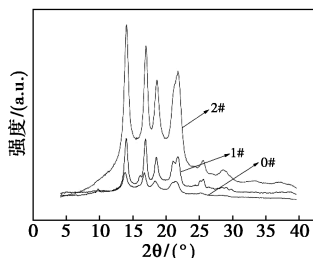


图2 不同 EQ 粒子含量 PP 功能母粒的 XRD 谱图

产生少量的 β 晶型与占主体的 α 晶型共存, 导致改性 PP 母粒的总结晶度随着 EQ 粒子的添加有不同程度的增加。通过 jade 拟合分析得出 PP 母粒结晶度以及特征峰晶粒尺寸, $0^\#$ 母粒结晶度为 36.44%, $2^\#$ 母粒结晶度为 47.62%, 随着 EQ 粒子含量的增加, 母粒结晶度也增大。

通过 Scherrer 公式计算晶粒尺寸, 见式(1)。

$$D = K\gamma/\beta\cos\theta \quad (1)$$

式中: K 为常数, 一般取 0.89, $\gamma=15.4\text{nm}$; θ 为衍射角, ($^\circ$); β 为衍射峰的半高宽, cm^{-1} 。

经计算得到 $1^\#$ 母粒的 α 特征晶面对应的晶粒尺寸为 13.41、15.01、10.83、6.61nm, 而 $0^\#$ 母粒对应的晶粒尺寸为 14.41、16.51、10.94、6.79nm, $1^\#$ 母粒的尺寸要小一些。这说明 EQ 粒子的存在对 PP 结晶成核有一定的诱导作用, EQ 粒子在 PP 降温结晶过程中充当成核剂, 使 PP 的结晶方式由以均相成核为主转变为异相成核为主。在相同的时间内, PP 的晶核密度提高, 使得大量的 PP 分子能够在较多的晶核周围生长, 因此晶粒尺寸减小, 结晶度增加, 并且 EQ 粒子分散越均匀效果越显著。

2.4 EQ 粒子掺杂 PP 功能母粒的 DSC 分析

不同含量 EQ 粒子掺杂 PP 功能母粒的 DSC 谱图见图 3。从图可以看出, $0^\#$ 母粒熔融温度为 170.5°C , $1^\#$ 母粒熔融温度为 168.9°C , $2^\#$ 母粒熔融温度为 168.3°C , EQ 粒子的加入对 PP 母粒的熔融温度影响不大。

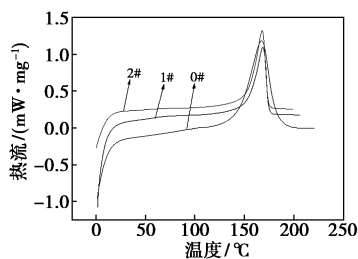


图 3 不同含量 EQ 粒子掺杂 PP 功能母粒的 DSC 谱图

熔融热焓值(ΔH): $0^\#$ 母粒为 95.4J/g , $1^\#$ 母粒为 99.8J/g , $2^\#$ 母粒 101.5J/g 。熔融热焓 ΔH 可以表征高聚物的结晶度, 熔融热焓 ΔH 上升, 说明加入 EQ 粒子之后, 共混母粒结晶度上升, 这与 jade 软件拟合的结果一致。

2.5 EQ 粒子掺杂 PP 功能母粒的流变性能分析

无论是纯 PP 母粒还是掺杂 EQ 粒子改性 PP 母粒在熔融状态下, 黏度随剪切速率的增大均降低。这种切力变稀行为是因为 PP 熔体的剪切速率增大(相应的剪切应力也增大)时, PP 大分子链部分缠结

点被解开, 即缠结点浓度下降, 黏度降低, 因此它们都属于典型的假塑性的流变行为。从分子运动观点看^[6], 当 PP 大分子热运动随温度升高而增加时, PP 熔体中分子间的空穴(自由体积)也随之增加和膨胀, 使流动阻力减小, PP 熔体黏度减小。大分子的流动是通过分子链段协同作用来实现的, 即分子链本身要有很好的跃迁能力, 周围还要有接受跃迁的空间, 温度的升高同时提高了 PP 分子链的跃迁能力, 又增加了自由体积, 表现为流变黏度减小。

$1^\#$ 母粒不同温度下的流变曲线见图 4。从图可以看出, 随着 EQ 粒子含量的增加, 改性体系的黏度增大, 在 EQ 粒子添加量为 3%, 加工温度为 210°C 条件下, EQ 粒子改性 PP 功能母粒的黏度达到 $80\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。这是由于 EQ 粒子颗粒表面吸附作用较强, 在其表面形成一层吸附物, 使表面能降低, 这样在 EQ 粒子颗粒表面容易吸附或粘附若干条大分子链, 形成分子间的缠结点^[7], 阻碍了大分子链的运动, 使熔体黏度增大。EQ 粒子添加量越高, PP 熔体黏度越大。

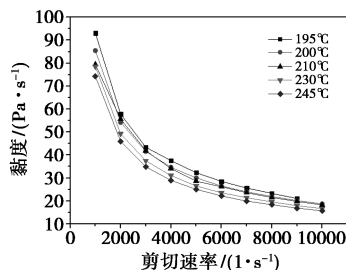


图 4 $1^\#$ 母粒在不同温度下的流变曲线图

加入 EQ 粒子后, PP 母粒的非牛顿指数均小于 1, 属于非牛顿假塑性流体^[8], 随着 EQ 粒子含量的增加, 其非牛顿指数略有上升。适当的 EQ 粒子掺杂量能够提高改性产品的品质, 因为 n 越小, 挤出机管中心部分的速度变化小, 熔体在流动过程中受到的剪切力变小, 不利于 EQ 粒子与 PP 的良好混合, 均匀性差, 制品性能降低。 n 越大, 速度变化越大, PP 熔体流动速度的变化不仅使流体受到较大的剪切作用, 而且在 PP 融体挤出时产生涡流, 增大了扰动, 提高 EQ 粒子混合的均匀程度。

2.6 SEM 分析

$1^\#$ 母粒断面的 SEM 图见图 5。从图可以看出, EQ 粒子比较均匀地分散于 PP 中。硅烷偶联剂克服 EQ 粒子之间的凝聚力, 将团聚体打碎, 偶联剂改变了 EQ 粒子的表面物性, 提高 EQ 粒子与 PP 的亲合力, 达到了理想的分散效果。

(下转第 177 页)