

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.05.009

纳米 CaCO_3 对 PP/BF 复合材料性能影响

杨婷, 叶有明, 徐秋菊

(广西科技师范学院, 广西来宾 546199)

摘要: 以甘蔗渣纤维 (BF)、聚丙烯 (PP) 为原料, 添加纳米碳酸钙 (CaCO_3) 挤出制备 PP/BF/ CaCO_3 复合材料。通过复合材料的力学性能测试及傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、热重 (TG) 分析、扫描电子显微镜 (SEM) 等探究纳米 CaCO_3 含量对 PP/BF/ CaCO_3 复合材料的影响。结果表明, 添加质量分数 9% 的纳米 CaCO_3 时复合材料力学性能最佳, 其拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度分别比未添加纳米 CaCO_3 时提高了 20.7%, 14.61% 和 20.02%; 添加纳米 CaCO_3 组分对 PP 的化学结构和纤维结构基本没有影响; PP/BF/ CaCO_3 复合材料的热稳定性随着纳米 CaCO_3 含量的增加而呈现上升的趋势; 纳米 CaCO_3 良好的分散性及其与 PP/BF 复合材料的相容性在含 9% 纳米 CaCO_3 含量时表现为最优。该材料应用于汽车专用材料, 改性塑料的刚性、韧性、弯曲强度和热塑性都明显改善。

关键词: 甘蔗渣; 聚丙烯; 纳米碳酸钙; 力学性能; 表征

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)05-0044-05

Effect of Nano Calcium Carbonate on Properties of PP/BF Composites

Yang Ting, Ye Youming, Xu Qiuju

(Guangxi Normal University of Science and Technology, Laibin 546199, China)

Abstract : With bagasse fiber (BF) and polypropylene (PP) as materials, PP/BF/nano CaCO_3 composites were prepared by extrusion with nano CaCO_3 . The effects of nano CaCO_3 content on PP/BF/ CaCO_3 composites were investigated by mechanical properties test, fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TG) analysis and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the tensile strength, flexural strength and notched impact strength of the composites with 9% nano CaCO_3 are 20.7%, 14.61% and 20.02% higher than those without nano CaCO_3 ; The addition of nano CaCO_3 has no effect on the chemical structure and fiber structure of PP, the thermal stability of PP/BF/ CaCO_3 composites also increases with the content of nano CaCO_3 . The good dispersibility of nano- CaCO_3 and its compatibility with PP/BF composites are the best when the content of nano CaCO_3 is 9%. When the materials is applied to special materials for automobile, the rigidity, toughness, bending and thermo-plasticity of the modified plastics are obviously improved.

Keywords : bagasse fiber ; polypropylene ; nano calcium carbonate ; mechanical property ; characterization

复合材料是指有两种以上的不同材料结合使用, 发挥多种材料优势特质, 提高材料的综合使用性能^[1]。近年来, 轻量化、低耗能成为了汽车行业的主流趋势, 复合材料以其高性能及适应性强的特点, 满足了汽车部件的不同需要^[2]。使用复合材料最大程度地优化汽车材料, 使汽车轻量化, 该技术在汽车行业中广泛地应用, 轻型量化技术成为了一个热点话题。

甘蔗渣 (BF) 是甘蔗经破碎压榨提取蔗汁后的纤维性残渣, 也是制糖工业的主要副产品。近年来, 为了提高 BF 的利用率和糖厂副产物的附加值, BF 的开发和利用成为了人们研究的热点之一。聚丙烯 (PP) 是一种密度低、加工性能优良、环保无毒以及易回收等优点的高分子材料, 被广泛应用于汽车等领域^[3]。若将 BF 与高分子材料结合不仅可以实现

基金项目: 广西无机材料绿色制备与应用重点实验室项目 (2020AC26014), 2018 年广西大学生创新创业训练计划项目 (201811546010), 来宾市科学研究与技术开发计划项目 (来科能 193203)

通信作者: 叶有明, 教授级高级工程师, 硕士生导师, 主要从事碳酸钙和有色金属材料研究工作 E-mail : 455859412@qq.com

收稿日期: 2021-02-23

引用格式: 杨婷, 叶有明, 徐秋菊. 纳米 CaCO_3 对 PP/BF 复合材料性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(5) : 44-48.

Yang Ting, Ye Youming, Xu Qiuju. Effect of nano calcium carbonate on properties of PP/BF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(5) : 44-48.

BF 废物的利用,还可以制成高性能的绿色环保的复合材料^[4-5]。PP 复合材料的制备与性能是一个国内外热门的话题,并且 PP 复合材料不仅降低了材料的成本,而且明显改善了材料的综合性能^[6-8]。若将 BF 加入 PP 中制成复合材料将更能体现复合材料的环保价值。

纳米 CaCO_3 是一种新型的无机材料,并且是一种较强的补强剂,由于其尺寸小、比表面积大,成为了近年开发研究的热点。若将纳米 CaCO_3 与 PP 结合,将能有效地表现出它所承受的内应力,可增强聚合物的韧性^[9-10]。但由于 CaCO_3 表面呈极性,与非极性聚合物相容性极差,因此用 CaCO_3 对 PP 进行填充改性时,会造成复合材料的综合性能下降,所以需要纳米 CaCO_3 进行表面改性。刁润丽等^[11]研究钛酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂对纳米 CaCO_3 表面改性得出结果,经用铝酸酯改性后,分散性比较好,白度也有所上升。而用钛酸酯偶联剂改性后的纳米 CaCO_3 的价格较高,并且有危害人体健康的危险,且改性后产品的白度下降。因此笔者将采用铝酸酯偶联剂对纳米 CaCO_3 进行改性。

笔者在相关科研的基础上,探究纳米 CaCO_3 含量对 PP/BF 复合材料结构与性能的影响,通过力学性能测试、傅立叶变换红外 (FTIR) 光谱测试、热重 (TG) 分析等分析方法研究纳米 CaCO_3 填充对复合材料的性能与结构的影响。为提高 BF、纳米 CaCO_3 的利用价值,降低复合材料的生产成本,笔者研究开发了性能优良的 PP/纳米 CaCO_3 /BF 复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

BF: 广西来宾市湘桂有限公司;

纳米 CaCO_3 : 广西汇宾钙业科技有限责任公司;

NaOH: 化学纯,成都金山化学试剂有限公司;

PP: PPB-M09,中国石油化工股份有限公司茂名分公司;

无水乙醇: 分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

铝酸酯偶联剂 HY311、钛酸酯偶联剂 HYA2: 淮安和元化工有限公司。

1.2 仪器及设备

悬臂梁冲击试验机: TY-4021 型,江苏天源试验设备有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: GZX-CF101-2 -BS-II 型,上海跃进医疗器械有限公司;

桌面挤出机: Wellzoom 型,深圳市米思达科技有限公司;

循环水式多用真空泵: SHZ-DIII 型,上海力辰邦西仪器科技有限公司;

精密微量注塑制样机: TY-7003 型,江苏天源试验设备有限公司;

万能材料试验机: WDW-20M 型,济南中路昌试验机制造有限公司;

电子天平: FA2004B,上海越平科技仪器有限公司;

强力电动搅拌机: JB90-D 型,上海标本模型厂;

实验室 pH 计: PHS-3C 型,上海智光仪器仪表有限公司;

粉碎机: CS-700 型,浙江武义海纳电器有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: IRAffinity-1S 型,日本岛津公司;

TG 分析仪: STAY 2500 Regulus 型,上海耐驰科学仪器商贸有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Quanta 200 型,美国 FEI 公司。

1.3 试样制备

(1) 原料的改性处理。

BF 的碱处理: 将一定量的 BF 置于粉碎机中粉碎 5 min 后过 178 μm 的筛,将过筛后的甘蔗渣按照质量比为 1 : 20 与质量分数为 0.8% 的 NaOH 溶液混合,用高速搅拌机搅拌 20 min 后,在真空抽滤条件下将其反复用蒸馏水洗涤至中性 [$\text{pH}=(7 \pm 0.5)$],放入电热恒温鼓风干燥箱中干燥。

BF 的表面改性: 称取适量碱改性后的 BF,将其与质量分数为 1% 的钛酸酯偶联剂用高速搅拌机混合均匀。

纳米 CaCO_3 的改性处理: 称取适量的纳米 CaCO_3 ,将其与质量分数为 1% 的铝酸酯偶联剂用高速搅拌机搅拌混合。

(2) 原料的预混。

将改性后的 BF 以质量分数为 15% 加入到 PP 粉中,用强力电动搅拌机在 1400 r/min 的高速搅拌下搅拌 10 min 混合,出料备用。接下来在 PP/BF 混合物料中分别加入 3%,6%,9%,12% 改性后的纳米 CaCO_3 ,再用强力电动搅拌机在 1400 r/

min 的高速搅拌下搅拌 10 min 混合,出料备用。

(3) PP/BF/纳米 CaCO_3 复合材料的制备。

将混合均匀的原料用桌面挤出机进行挤出制粒,设置 1 区温度为 195°C 、2 区温度为 190°C 、挤出速度为 30 r/min 挤出制粒。再将 PP/BF/纳米 CaCO_3 复合材料粒子在精密微量注塑制样机进行单辊混炼制样片,单辊混炼制样片温度 1 区 195°C 、2 区 190°C 、3 区 185°C 条件下注塑成哑铃型的标准检测样片和缺口型。

1.4 性能测试与表征

缺口冲击强度按照 GB/T 1843-2006 测试,冲击速率为 3.5% 、冲击能量为 5.5 J ,测试 3 次最后结果取平均值,测试样片为缺口型,尺寸为 $80\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 。

拉伸强度按照 GB/T 1040.2-2006 测试,拉伸速率为 10 mm/min ,测试 3 次最后结果取平均值,测试样片为哑铃型,尺寸为 $150\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 。

弯曲强度按照 GB/T 9341-2008 测试,弯曲速率为 5 mm/min ,测试 3 次最后结果取平均值,测试样片为哑铃型,尺寸为 $150\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 。

FTIR 分析:将配比不同的 PP/BF/纳米 CaCO_3 复合材料与干燥后的 KBr 按照 1:100 的比例混合,用玛瑙钵体研磨至粉末状,取适量放于压片机中,在 12 MPa 的压力下保持 1 min ,制成所需要的样本片。

TG 分析:将不同配比的 PP/BF/纳米 CaCO_3 复合材料和 Al_2O_3 分别称量 $5\sim 10\text{ mg}$,置于特定的坩埚中。在 N_2 的氛围中,以 50°C/min 的升温速率从室温加热到 800°C 。

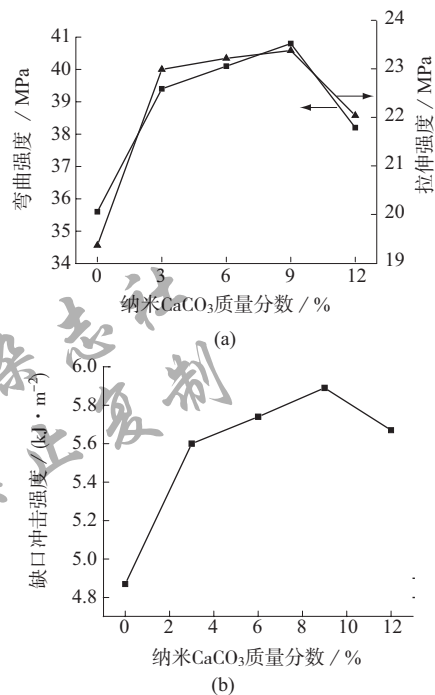
SEM 分析:将 PP/BF/纳米 CaCO_3 复合材料用液氮淬断,断面经喷金后,在 SEM 上观察其断面的微观结构。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CaCO_3 含量对 PP/BF/纳米 CaCO_3 复合材料力学性能的影响

图 1 为不同纳米 CaCO_3 含量的 PP/BF/纳米 CaCO_3 复合材料的力学性能。由图 1 可看出,PP/BF/纳米 CaCO_3 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度随着纳米 CaCO_3 含量的增加而呈先增加后降低趋势,当未加纳米 CaCO_3 时,PP/BF/ CaCO_3 复合材料的弯曲强度为 35.6 MPa ,拉伸强度为 19.375 MPa ,缺口冲击强度为 4.875 kJ/m^2 。其

中,纳米 CaCO_3 质量分数为 9% 时,PP/BF/纳米 CaCO_3 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度达到最大值,分别为 $23.39, 40.8\text{ MPa}, 5.851\text{ kJ/m}^2$,分别提高了 $20.7\%, 14.6\%, 20.0\%$ 。这主要是因为纳米 CaCO_3 的粒径小,比表面积大,可以很好地与基体结合,从而体现出良好的韧性^[12]。而当纳米 CaCO_3 含量过大时,由于纳米 CaCO_3 存在团聚、分散不均匀等现象,复合材料的力学性能反而会下降。



a—拉伸强度、弯曲强度; b—缺口冲击强度

图 1 不同纳米 CaCO_3 含量的 PP/BF/纳米 CaCO_3 复合材料的力学性能

2.2 纳米 CaCO_3 含量对 PP/BF/纳米 CaCO_3 复合材料的结构及热性能的影响

(1) FTIR 分析。

图 2 为不同纳米 CaCO_3 含量的 PP/BF/纳米 CaCO_3 复合材料的 FTIR 谱图。

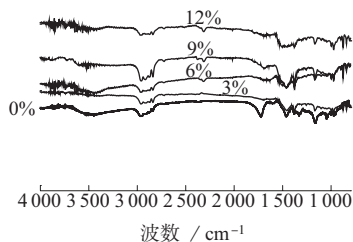


图 2 不同纳米 CaCO_3 含量的 PP/BF/纳米 CaCO_3 复合材料的 FTIR 谱图

由图 2 可知,纳米 CaCO_3 的含量不会影响 PP 组分的化学键形成,因此单纯的物理性熔融共混

并不会促进 PP, CaCO_3 , BF 发生化学反应, 对 PP/BF/ 纳米 CaCO_3 复合材料的化学键形成方式没有什么影响。因此说明无论添加多少含量的纳米 CaCO_3 , PP/BF/ 纳米 CaCO_3 复合材料都不会有新的化学键产生, 依旧保持着 BF 的基本特征。

(2) TG 分析。

图 3 为不同纳米 CaCO_3 含量的 PP/BF/ 纳米 CaCO_3 复合材料的 TG 和 DTG 曲线。由图 3a 可知, PP/BF/ 纳米 CaCO_3 复合材料有 3 个热重阶段。第一阶段是水分的蒸发, 先后发生 BF 内自由水和结晶水的失去, 温度持续到 175℃ 左右。第二阶段主要是半纤维和部分纤维素进行热解的过程, 温度范围为 200~490℃。第三阶段为木质素和部分晶区的纤维素的裂解与炭化, 温度范围为 500~800℃。张筱茜等^[13]的研究也得出同样的结果。由图 3b 可知, 纳米 CaCO_3 质量分数为 0%, 3%, 6%, 9%, 12% 的 PP/BF/ 纳米 CaCO_3 复合材料的最大失重速率都在 500℃ 左右。

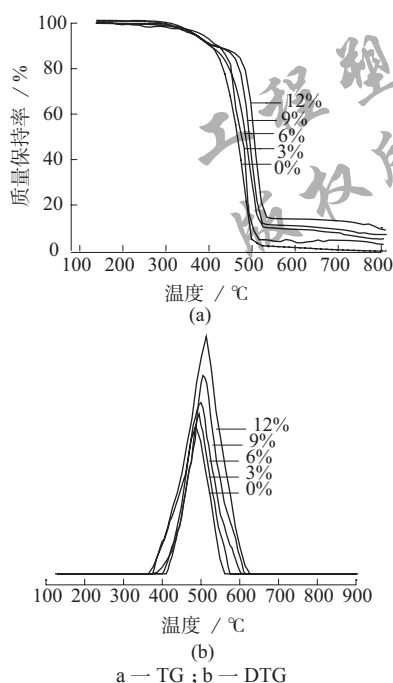


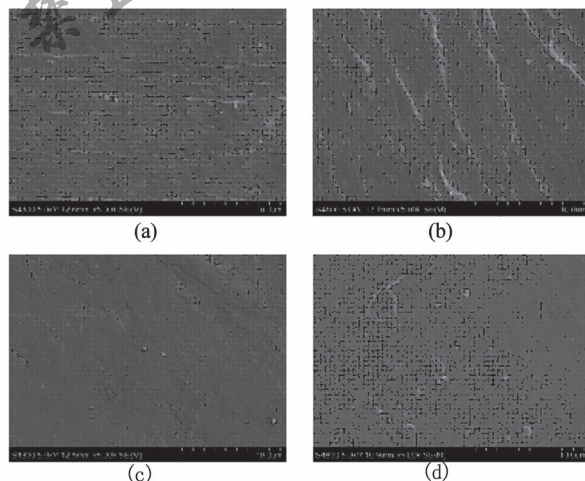
图 3 不同纳米 CaCO_3 含量的 PP/BF/ 纳米 CaCO_3 复合材料的 TG 和 DTG 曲线

由图 3 可以得到, 随着纳米 CaCO_3 含量的增加, PP/BF/ 纳米 CaCO_3 复合材料的热稳定性越好, PP 的质量保持率为 94.38%, 而当加入纳米 CaCO_3 后失重率明显比 PP 的失重率小。且随着纳米 CaCO_3 含量的增加, 复合材料的最大失重速率逐渐增大。主要是因为纳米 CaCO_3 的加入减弱了 PP/BF 复合

材料分子间的物理相互作用力^[14], 且纳米 CaCO_3 稳定性极好, 其熔点为 1339℃。

(3) SEM 分析。

图 4 为不同纳米 CaCO_3 含量的 PP/BF/ 纳米 CaCO_3 复合材料的 SEM 照片。纳米 CaCO_3 作为一种较强的补强剂, 适量的纳米 CaCO_3 与 PP 结合后, 有效地表现出它所承受的内应力, 可增强聚合物的韧性。由图 4a 可见, PP/BF/ 纳米 CaCO_3 复合材料表面出现纳米 CaCO_3 团聚现象, 且表现出较差的相容性。由图 4b 可见, 表面粗糙且纳米 CaCO_3 的团聚现象也十分明显。图 4c, 添加了质量分数 9% 的纳米 CaCO_3 , 表面的纳米 CaCO_3 分散性较好, 能够很好地表现出松弛应力, 从而使 PP/BF/ 纳米 CaCO_3 复合材料的缺口冲击强度较好。图 4d 同样出现了少量的表面团聚现象。主要是因为添加适量的纳米 CaCO_3 时, 其冲击后断面比较光滑, 在外力的破坏下可以较好地分散破坏力, 使纳米 CaCO_3 与基材有良好的结合, 有利于更好地承受外力的破坏^[15]。



纳米 CaCO_3 质量分数: a—3%; b—6%; c—9%; d—12%

图 4 不同纳米 CaCO_3 含量的 PP/BF/ 纳米 CaCO_3 复合材料的 SEM 照片

3 应用试验

研究的材料应用于柳州某新材料科技有限公司生产汽车保险杠、内饰材料等汽车专用材料, 改进后的工艺克服了原来用 CaCO_3 做填充料改性 PP 塑料存在易降解, 力学性能不高等缺点, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度分别达到 24.59, 37.80 MPa, 5.64 kJ/m², 热变形温度大于 83℃, 明显增加改性塑料的刚性、韧性、弯曲强度等力学性能, 还赋予了塑料的滞热性, 新工艺降低了改性塑料

的生产成本,材料对降低经济型汽车的成本具有重要意义。

4 结论

(1) 纳米 CaCO_3 的加入使复合材料的力学性能增加,填充质量分数为 9% 的纳米 CaCO_3 时, PP/BF/纳米 CaCO_3 复合材料的力学性能最好,相比于未添加纳米 CaCO_3 时,拉伸强度提高了 20.7%,弯曲强度提高了 14.6%,缺口冲击强度提高了 20.0%。

(2) 纳米 CaCO_3 的填充对复合材料的化学结构基本没有影响,没有新的化学键生成。

(3) 随着添加纳米 CaCO_3 含量增加, PP/BF/纳米 CaCO_3 复合材料的热稳定性也逐渐提高。

(4) 添加一定量的纳米 CaCO_3 对 PP/BF/纳米 CaCO_3 复合材料的表面相容性有所改善,当纳米 CaCO_3 质量分数为 9% 时, PP/BF/纳米 CaCO_3 复合材料的相容性和纳米 CaCO_3 的分散性最好。

该材料用于生产汽车专用材料,增加了改性塑料的刚性、韧性、弯曲强度等力学性能,还赋予了塑料的滞热性,有效地降低了经济型汽车的生产成本。

参考文献

- [1] 刘淑芳. 我国汽车材料的应用及未来发展趋势[J]. 科技风, 2020(1):20.
Liu Shufang. Application and future development trend of automotive materials in China[J]. Science and Technology Wind, 2020 (1):20.
- [2] 张林文. 汽车复合材料发展趋势[J]. 塑胶工业, 2008(1):26-28.
Zhang Linwen. Development trend of automotive composites[J]. Plastics Industry, 2008 (1):26-28.
- [3] 左立增, 张引龙, 孙刚. 车用聚丙烯复合材料结晶行为研究[J]. 上海塑料, 2020(2):36-41.
Zuo Lizeng, Zhang Yinlong, Sun Gang. Research on crystallization behavior of polypropylene composites for automobile[J]. Shanghai Plastics, 2020(2):36-41.
- [4] 洪浩群, 郭权南, 邱楚濠, 等. 甘蔗渣显微结构对聚乳酸/甘蔗渣复合材料结构与性能的影响[J]. 材料导报, 2018, 32(9):220-225.
Hong Haoqun, Guo Quannan, Qiu Chuhao, et al. Effect of microstructure of bagasse on structure and properties of polylactic acid / bagasse composites[J]. Materials Reports, 2018, 32 (9):220-225.
- [5] 韦敏. 甘蔗渣微晶纤维素在汽车复合材料的应用[J]. 大众科技, 2020, 22(9):52-55.
Wei Min. Application of bagasse microcrystalline cellulose in automotive composites[J]. Popular Science and Technology, 2020, 22(9):52-55.
- [6] 李红伶. 聚丙烯复合材料的制备和性能研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2014.
- [7] 潘华清, 董晨, 吴春芳. 改性甘蔗渣纤维对聚丙烯复合材料的性能影响[J]. 塑料科技, 2020, 48(12):27-31.
Pan Huaqing, Dong Chen, Wu Chunfang. Effect of modified bagasse fiber on properties of polypropylene composites[J]. Plastics Science and Technology, 2020, 48(12):27-31.
- [8] 曹勇, 柴田信一. 甘蔗渣的碱处理对其纤维增强全降解复合材料的影响[J]. 复合材料学报, 2006(3):60-66.
Cao Yong, Shibata Shinichi. Effect of alkali treated of bagasse fibers on fiber-reinforced biodegradable composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006(3):60-66.
- [9] 梁基照, 段德荣. 纳米碳酸钙填充 PLLA 和 PCL 复合材料弯曲性能的研究[J]. 塑料科技, 2012(6):58-61.
Liang Jizhao, Duan Derong. Study on flexural properties of PLLA and PCL compositiy filled by nano- CaCO_3 [J]. Plastics Science and Technology, 2012(6):58-61.
- [10] 高长云, 辛振祥. 纳米碳酸钙改性聚丙烯力学性能及微观形态的研究[J]. 塑料工业, 2010, 38(11):28-30, 54.
Gao Changyun, Xin Zhenxiang. Study on mechanical properties and micro morphology of PP/nano- CaCO_3 composites[J]. China Plastics Industry, 2010, 38 (11):28-30, 54.
- [11] 刁润丽, 张晓丽. 纳米碳酸钙的表面改性研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2018(1):146-150.
Diao Runli, Zhang Xiaoli. Research progress in surface modification of nanometer calcium carbonate[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018 (1):146-150.
- [12] 赵泊祺, 路琴, 张薇, 等. 不同增韧剂对 PLA/稻壳木塑复合材料力学性能影响[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(1):24-29.
Zhao Boqi, Lu Qin, Zhang Wei, et al. Effect of different toughening agents on mechanical properties of PLA / rice husk wood-plastic composites[J]. Engineering Plastics Applications, 2020, 48 (1):24-29.
- [13] 张筱茜, 姜艳霞, 张俊佳, 等. 碳酸钙晶须对 HDPE/木粉复合材料力学性能和热稳定性影响[J]. 塑料工业, 2019, 47(4):123-126.
Zhang Xiaoxi, Jiang Yanxia, Zhang Junjia, et al. Influence of CaCO_3 whisker on the mechanical properties and thermal stability of HDPE / wood flour composites[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(4):123-126.
- [14] 陈灿, 高成涛, 郭建兵, 等. 碳酸钙协同海藻酸(盐)改性 PLA 复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9):127-131.
Chen can, Gao Chengtao, Guo Jianbing, et al. Preparation and properties of calcium carbonate combined with alginic acid (salt) modified PLA composite[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9):127-131.
- [15] 余富忠. 聚乳酸/纳米钛复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2020, 48(9):51-55, 163.
Yu Fuzhong. The preparation and properties of nano-titanium/polylactic acid composite materials[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(9):51-55, 163.