

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.07.006

PP-g-MAH/改性高岭土复合材料的制备与性能^{*}

张作才¹,夏玥¹,石晶晶¹,马宁¹,蔡芳昌¹,蒋涛^{1,2}

(1. 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室,武汉 430062; 2. 湖北大学材料科学与工程学院,武汉 430062)

摘要: 利用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂(KH550)对高岭土(kaolin)进行表面改性,制备了改性 kaolin (M-kaolin),然后将聚丙烯(PP)接枝上顺丁烯二酸酐(MAH),制备了 PP-g-MAH,将两者经过熔融共混制备了 PP-g-MAH/M-kaolin 复合材料,研究了 M-kaolin 添加量对复合材料力学性能和热稳定性的影响。结果表明,当 M-kaolin 粒子质量分数为 1% 时,PP-g-MAH/M-kaolin 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值,与纯 PP 相比分别提高了 10.4% 和 122%;当 M-kaolin 粒子质量分数为 2% 时,复合材料的缺口冲击强度达到最大值,较纯 PP 提高了 96.5%,且热稳定性最好。这表明 kaolin 粒子经 KH550 改性且 PP 经 MAH 接枝后,PP 与 kaolin 相容性得到优化,从而使复合材料的强度和韧性都得到了提高。

关键词: 聚丙烯;高岭土;表面修饰;力学性能;热稳定性

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)07-0025-05

Preparation and Properties of Polypropylene Grafted Maleic Anhydride / Surface Modified Kaolin Composites

Zhang Zuocai¹, Xia Yue¹, Shi Jingjing¹, Ma Ning¹, Cai Fangchang¹, Jiang Tao^{1,2}

(1. Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials, Ministry of Education, Wuhan 430062, China; 2. Institute of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract : γ -aminopropyltriethoxysilane (KH550) was used to modify kaolin for preparing surface modified kaolin (M-kaolin) and polypropylene (PP) was grafted with MAH for preparing PP-g-MAH, then a series of PP-g-MAH / M-kaolin composites were prepared by melt blending method. The results show that when the mass fraction of M-Kaolin is 1%, the tensile strength and elongation at break of the composite reach the maximum and improves by 10.4% and 122% respectively comparing with PP, when the mass fraction of M-Kaolin is 2%, the composite has the highest impact strength and improves by 96.5% comparing with PP, meanwhile, it's thermal stability is best. These indicate that kaolin being modified by KH550 and PP being grafted with MAH can optimize the compatibility of kaolin and PP and improve the strength and toughness of the composite.

Keywords : polypropylene ; kaolin ; surface modification ; mechanical property ; thermal stability

聚丙烯(PP)是一种无毒、比强度高、易加工、性能优良且应用广泛的通用高分子材料。但由于 PP 的力学和热稳定性能较差,限制了其应用领域。为了扩宽其应用范围,将 PP 与无机纳米粒子复合,制成复合材料,从而改善 PP 的力学和热稳定性能。然而 PP 大分子链与无机物分子又存在相容性较差的问题,为了解决这一问题,增加 PP 分子的亲无机性,是改善 PP 性能的又一种简单而行之有效的方法^[1-4]。其中利用化学改性的方法将 PP 接枝极性的顺丁烯二酸酐(MAH),可在 PP 大分子主链上桥联适当的极性支链,改善 PP 与无机粒子或其它极性聚合物的相容性^[3]。现一般用于提高 PP 的刚性、硬度和耐热性的无机填料有碳酸钙^[5]、水滑石^[6]、玻璃纤维^[7]、膨润土^[8]等。其中高岭土(kaolin)是一

种天然矿物,主要组成成分为高岭石,在我国有着丰富的储量,但由于 kaolin 分子具有相当大的内聚能,从而与有机分子存在相容性较差的问题。因此笔者首先利用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂(KH550)对 kaolin 粒子进行表面改性,然后再将 PP 接枝上顺丁烯二酸酐(MAH),制备了 PP-g-MAH,将其与改性后的 kaolin 粒子(M-kaolin)以熔融共混的方法制备出 PP-g-MAH/M-kaolin 复合材料,研究 MAH 质量分数为 6% 时, M-kaolin 粒子添加量对 PP-g-MAH/M-kaolin 复合材料结构、力学与耐热性能的

^{*} 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2012AA06A111)

联系人:蔡芳昌,副教授,主要从事纳米阻隔高分子膜材料、导电高分子微球和生物降解材料的研究

收稿日期:2014-05-20

影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: H1500, 分子量 8 万 ~ 15 万之间, 熔体流动塑料为 12 g/10 min, 密度 0.9 g/cm³, 韩国现代石化有限公司;

kaolin: 粒径大小为 15 ~ 25 μm, 榆林蒲白高岭土有限责任公司;

KH550: 纯度 99%, 南京优普化工有限公司;

MAH: 纯度 ≥ 99.5%, 天津博迪化工股份有限公司。

1.2 主要设备与仪器

悬臂梁冲击试验机: XJU-22J 型, 承德实验机有限责任公司;

哑铃型制样机: XYZ-12 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

双螺杆挤出机: TE-34 型, 南京科亚化工装备有限公司;

粉碎机: YL-2230 型, 上海韵龙塑料机械有限公司;

平板硫化机: QLB-350 型, 宜兴市轻工机械厂;

微型密炼机: SU-70ML 型, 常州塑源橡塑科技有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: 美国热电集团分子光谱部;

经济型拉力试验机: 宏达仪器股份有限公司;

热重 / 差热分析 (TG/DTA) 仪: 美国 Perkin Elmer 公司;

扫描电子显微镜 / X 射线能谱 (SEM / XPS) 仪: JSM6510lv 型, 日本电子公司。

1.3 试样制备

(1) Kaolin 粒子的表面改性。

采用湿法工艺对 Kaolin 粒子进行表面改性, 首先将 kaolin 粒子与蒸馏水配制成质量分数为 50% 的悬浮液, 然后放于集热式恒温加热磁力搅拌器中, 待温度升至 70℃ 时保持恒温, 再逐滴加入 KH550 与无水乙醇按体积比 1:3 稀释的溶液并于恒温下反应 2 h, 整个溶液中 KH550 与 kaolin 粒子质量比为 1:50。最后抽滤、干燥、研磨得到 M-kaolin。

(2) PP-g-MAH 的制备。

将 MAH 与 PP 按质量比 3:50 加入到双螺杆挤出机中进行熔融接枝 (喂料温度 140℃、挤出温度 180℃, 螺杆转速 285 r/min), 经冷却、干燥造粒,

然后于 70℃ 下干燥 24 h 待用。

(3) PP-g-MAH / M-kaolin 复合材料的制备。

将 PP-g-MAH 与 M-kaolin 粒子在微型密炼机中密炼, 密炼温度为 175℃, 转速为 60 r/min, 时间为 5~6 min, 待密炼后的复合材料冷却后用粉碎机进行粉碎, 70℃ 干燥 12 h。然后用平板硫化机将粉碎后的物料压制成片材并加工成标准试样。其中, M-kaolin 的质量分数分别取 0.8%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 由此制备的复合材料编号分别为 1[#], 2[#], 3[#], 4[#], 5[#], 6[#]。

1.4 性能测试和结构表征

利用 FTIR 表征 kaolin 改性前后和 PP 接枝 MAH 前后特征峰的变化, kaolin 粒子用 KBr 压片, PP 用平板硫化机压制透明薄片, 扫描范围为 400~4000 cm⁻¹;

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试, 拉伸速率为 25 mm/min;

冲击性能按 GB/T 1451-2005 测试;

利用 SEM / XPS 仪观察试样缺口冲击试样断裂表面的形貌并拍照;

用 TG/DTA 仪分析试样的热稳定性, 升温速率为 10℃/min, 氮气气氛。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 kaolin 粒子表面改性前后的 FTIR 谱图。由图 1 可见, 1156, 1096 cm⁻¹ 处为 kaolin 粒子中 Si—O 的伸缩振动峰, 894, 844 cm⁻¹ 处为 Si—O—Al 的伸缩振动峰。经过 KH550 表面改性后, 2922, 2854 cm⁻¹ 处甲基、亚甲基的特征峰强度高于 kaolin 粒子表面改性前, 这是由于桥联了 KH550 分子中的甲基、亚甲基所致。另外, M-kaolin 粒子在 1348 cm⁻¹ 处出现的新吸收峰, 为甲氧基振动吸收峰, 从而进一步证明了 KH550 已成功对 kaolin 粒子的表面进行了改性。

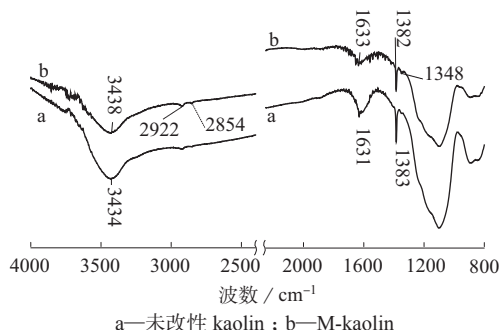


图 1 kaolin 粒子表面改性前后的 FTIR 谱图

图2为PP-g-MAH与纯PP的FTIR谱图。由图2可见,在PP-g-MAH的谱图上出现了纯PP谱图中所没有的 $1709, 1650\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰,这是MAH分子中羰基的伸缩振动特征峰,表明MAH确实接枝到了PP分子上。图3为PP/kaolin和PP-g-MAH/M-kaolin复合材料的FTIR谱图。由图3可以看出,PP-g-MAH/M-kaolin谱图中在 $3190, 3390\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的吸收峰,该吸收峰为KH550与MAH反应生成的亚氨基伸缩振动特征峰。

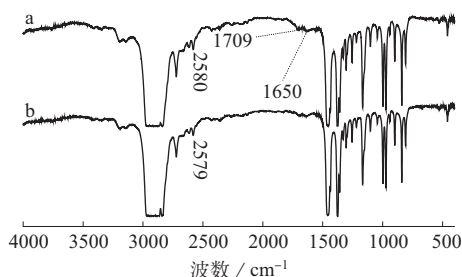


图2 PP-g-MAH与纯PP的FTIR谱图

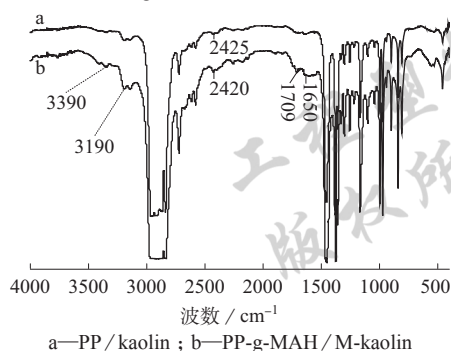


图3 PP/kaolin和PP-g-MAH/M-kaolin复合材料的FTIR谱图

2.2 微观形貌分析

图4是纯PP和PP-g-MAH/M-kaolin复合材料断裂表面的SEM照片。由图4a可以看出,纯PP的断面平整光滑,呈现脆性断裂特征;而由图4b和图4c可以看出,PP-g-MAH/M-kaolin复合材料中M-kaolin粒子分散均匀,呈现出了明显的“海-岛”式结构,有利于对冲击能量的分散和吸收,呈现明显的韧性断裂特征。

经过表面修饰后的kaolin粒子表面包覆上了偶联剂KH550分子,表面能下降。PP接枝MAH后,在PP大分子主链上桥联了适当的极性支链,MAH分子与偶联剂KH550分子反应生成了酰胺键,增加了M-kaolin粒子与PP-g-MAH基体界面的相容性,从而提高了M-kaolin粒子与PP的界面结合力,因此,表面改性后kaolin粒子可提高复合材料的韧性

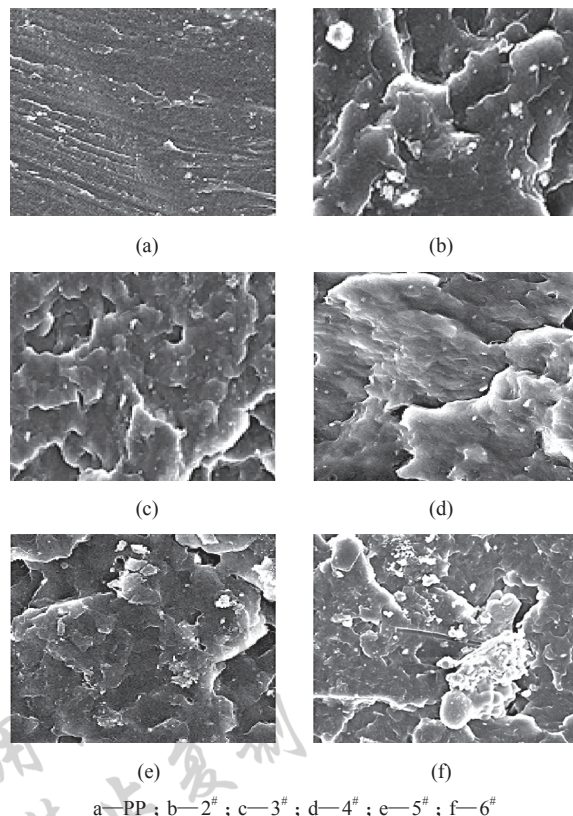


图4 PP和PP-g-MAH/M-kaolin复合材料的断面SEM照片

和强度。然而,如图4e和图4f所示,当M-kaolin粒子添加量继续增加时,M-kaolin粒子易在PP-g-MAH基体中团聚,受到冲击时,会形成裂纹和空洞,致使复合材料的综合性能下降。

2.3 力学性能分析

图5和图6分别是不同添加量的M-kaolin对复合材料拉伸性能和冲击强度的影响。由图5可知,当分别添加质量分数为0.8%,1%,2%,3%,4%和5%的M-kaolin后,PP-g-MAH/M-kaolin复合材料的拉伸强度分别为34.18,34.30,33.75,32.92,33.03,33.04 MPa,而实验测得PP和PP-g-MAH的拉伸强度分别为31.08,33.9 MPa。由此看出,随着M-kaolin添加量增加,复合材料的拉伸强度先略有上升后下降最终趋于平衡。当M-kaolin质量分数达到1%时,PP-g-MAH/M-kaolin复合材料具有最大拉伸强度,较PP提升10.4%。同时复合材料的断裂伸长率随M-kaolin添加量增加也呈先上升后下降最终趋于平衡的趋势,当M-kaolin质量分数为1%时,复合材料断裂伸长率达到了53.7%,而PP和PP-g-MAH的断裂伸长率分别为24.2%和22.1%,此时复合材料的断裂伸长率较PP提高了122%。由图6可知,随M-kaolin添加量增加,复合材料缺

口冲击强度总体上先上升后下降,当 M-kaolin 质量分数为 2% 时,复合材料的缺口冲击强度达到 6.17 kJ/m^2 ,而 PP 和 PP-g-MAH 缺口冲击强度分别为 $3.14, 4.22 \text{ kJ/m}^2$,此时复合材料的缺口冲击强度较 PP 提升了 96.5%。

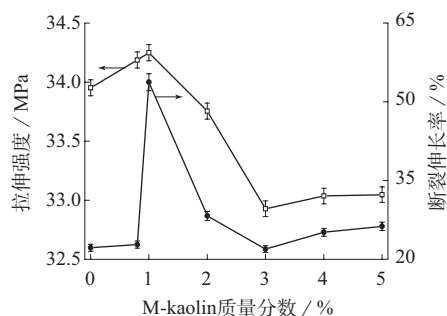


图5 不同添加量 M-kaolin 对复合材料拉伸性能的影响

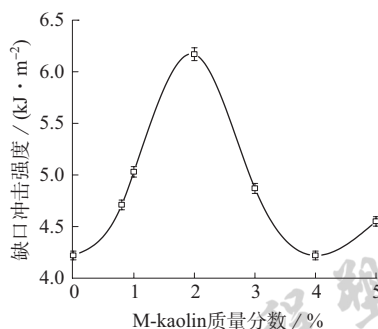


图6 不同添加量 M-kaolin 对复合材料冲击性能的影响

2.4 热稳定性分析

图7为PP及PP-g-MAH的TG曲线,图8为不同M-kaolin添加量的复合材料TG曲线。表1为TG相关数据。

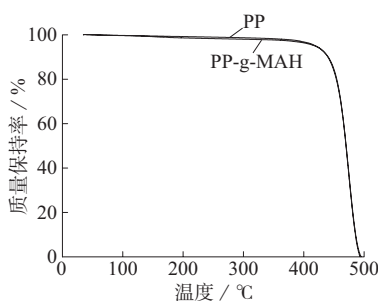


图7 PP和PP-g-MAH的TG曲线

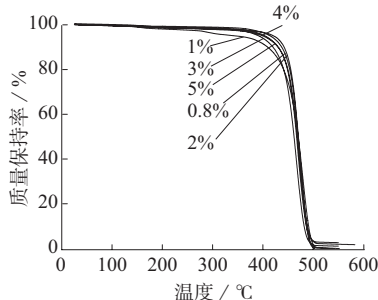


图8 不同 M-kaolin 添加量的复合材料的 TG 曲线

表1 不同 M-kaolin 添加量的复合材料的 TG 数据

材 料	初始分解温度 / ℃	最大失重速率 / (% · min ⁻¹)	最大失重速率温 度 / °C
PP	419	57.9	476
PP-g-MAH	420	56.7	478
1 [#]	444	53.4	476
2 [#]	438	51.2	471
3 [#]	450	43.8	482
4 [#]	449	51.4	477
5 [#]	443	58.1	472
6 [#]	442	52.1	472

从图7和表1可以看出,PP和PP-g-MAH的热失重曲线大致相同,在493和494℃时基本分解完毕。从图8可以看出,随着M-kaolin添加量的增加,复合材料的热稳定性总体上先提高后降低。当向PP-g-MAH基体中添加质量分数为2%的M-kaolin粒子后,复合材料的热稳定性最好,最大失重速率为43.8%/min,相比纯PP下降了24.3%,最大失重速率温度由纯PP的476℃提高到482℃。这是因为少量的M-kaolin粒子均匀分散在PP-g-MAH基体大分子之间,当温度升高时有效抑制了分子之间的热运动,从而提高了PP-g-MAH/M-kaolin复合材料的热稳定性。

然而,当M-kaolin粒子质量分数大于3%时,由于M-kaolin粒子在PP-g-MAH基体出现了团聚现象,从而不能有效提高PP-g-MAH/M-kaolin复合材料的热稳定性。

3 结论

(1) 当M-kaolin粒子质量分数为1%时,PP-g-MAH/M-kaolin复合材料的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值,与纯PP相比分别提高了10.4%和122%;当M-kaolin粒子质量分数为2%时,复合材料的缺口冲击强度达到最大值,较纯PP提高了96.5%。表明kaolin粒子经KH550改性且PP经MAH接枝后,PP与kaolin之间的界面得到优化,复合材料的强度和韧性都得到了提高。

(2) 当M-kaolin粒子的质量分数为2%时,能有效抑制分子之间的热运动,提高了PP-g-MAH/M-kaolin复合材料的热稳定性。

参考文献

- [1] Bakar M B, Leong Y W, Ariffin A, et al. Mechanical, flow, and morphological properties of talc - and kaolin - filled polypropylene hybrid composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(1):434-441.
- [2] 方立,周晓东,吴忠泉,等.连续玻璃纤维增强聚丙烯复合板材的性能研究[J].工程塑料应用,2012,40(12):12-15.

Fang Li, Zhou Xiaodong, Wu Zhongquan, et al. Properties of

- continuous glass fiber reinforced polypropylene laminates[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(12):12-15..
- [3] Sclavons M, Laurent M, Devaux J, et al. Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction[J]. Polymer, 2005, 46(19):8 062-8 067.
- [4] 邓志, 蔡芳昌, 杨莉, 等. 聚丙烯 / 聚烯烃弹性体 / 纳米 SiO₂ 复合材料的制备与性能研究 [J]. 胶体与聚合物, 2011, 29(2):69-71. Deng Zhi, Tsai Fangchang, Yang Li, et al. Preparation and properties of PP / POE / nano-SiO₂ composites[J]. Chinese Journal of Colloid and Polymer, 2011, 29(2):69-71.
- [5] Mnif N, Massardier V, Kallel T, et al. New (PP / EPR) / nano-CaCO₃ based formulations in the perspective of polymer recycling: Effect of nanoparticles properties and compatibilizers[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 21(12):896-903.
- [6] Wang K, Bahlouli N, Addiego F, et al. Effect of talc content on the degradation of re-extruded polypropylene / talc composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(7):1 275-1 286.
- [7] Etcheverry M, Ferreira M L, Capiati N, et al. Chemical anchorage of polypropylene onto glass fibers: Effect on adhesion and mechanical properties of their composites[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2013, 43:26-31.
- [8] Ramos Filho F G, Mélo T J A, Rabello M S, et al. Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 89(3):383-392.

华盛塑料兴建第二座生产基地

为了满足国内市场需求的增长,塑料包装产品生产企业广东华盛塑料有限公司正在福建动工兴建一座新厂,并投资配置欧洲机械设备。

这家总部位于广东汕头的企业计划福建漳州的新厂将在 2014 年年底前开业,该公司预计国内市场上热成型塑料容器和挤出片材的需求有望增长。

漳州工厂面积为 10.5 万 m², 比其汕头总部大五倍,并将实现更高度度的自动化,以应对国内劳动力成本的上扬。销售副经理 Ely Wu 表示,在福建招工也比汕头招工更容易。

华盛购买了其第一条德国进口的设备,巴顿菲尔辛辛那提的一条挤出生产线及辊组。

华盛的所有者 Wei Yunan 在巴顿菲尔发布的新闻稿中表示,中国包装市场是全球发展速度最快的市场之一,并表示注意到了国内对更高质量和效率的需求的增长。

新生产线将取代该公司原有的 4~6 条国产生产线。

华盛日生产 90 t 包装盒和 120 t 片材,材料包括聚丙烯,聚苯乙烯, PET, 乙烯基乙烯醇和聚乳酸。其汕头总部有 300 名员工。该公司 60%~70% 的产品用于国内市场。

(塑料新闻)

欧洲塑料行业保持稳定增长

据欧洲塑料制造商协会称,2013 欧洲塑料产量保持稳步增长。

该协会称,全球塑料产量从 2012 年的 2.88 亿 t 攀升 3.9% 至 2013 年的 2.99 亿 t。在 2013 年的全球塑料总产量中,中国占比最大,为 24.8%,欧洲排名第二,为 20%。

包装、建筑和施工是欧洲最大的塑料市场,其次是汽车业和电气电子产品。欧洲的塑料需求量在 2013 年为 4 600 万 t,比 2012 年增长了 0.1%。

“欧洲塑料行业正在经受全球发起的强烈竞争,中国在全球塑料产量上继续保持领先,而美国随着能源价格的显著下降而大大提高了在欧洲的竞争力,”欧洲塑料制造商协会的执行董事 Karl Foerster 说,“这只是我们遇到的挑战中的两个例子。”

“为了增强欧洲塑料业和提高竞争力,我们有必要确保

为欧洲的再工业化制订长期战略。”Foerster 继续说道,“政策制定者需确保让行业能够获得有竞争力的能源和原材料,为创新和培训提供支持,提供训练有素的劳动力,确保欧洲塑料业的强大。”

该协会表示,2014 年 1~2 月期间,欧洲主要塑料材料的增速为 6.6%,塑料制品增长了 7%,塑料机械行业增长了近 2%。

(塑料新闻)

汽车行业推动 TPE 全球市场需求

根据 Robert Eller Associates LLC 总裁兼资深顾问 Robert Eller 预计,在汽车行业的强劲推动下,北美热塑性弹性体 (TPE) 需求在 2014 年有望上涨 6%~7%。

这样的增长率高于 2013 年,因为“总体而言,今年的经济形势好于去年”,Eller 在近期的一次采访中说道。汽车市场的蓬勃发展无疑是推动 TPE 需求的重要因素,无论在北美还是全球,这一市场对 TPE 的需求至少占总需求的 1/2。

就全球而言,中国和印度对车用 TPE 的需求增长潜力最为可观。Eller 称,2011~2020 年,中国和印度将产 2 000 万辆新车,这些新车将促进对热塑性硫化橡胶 (TPV) 和苯乙烯类嵌段共聚物 (SBC) 的需求。

在欧洲,汽车销量的下降已经对 TPE 市场需求产生消极影响。至 2020 年,欧洲将产 1 470 万辆汽车,这样的产量仍比 2007 年市场高峰期低 8%。Eller 说道,欧洲汽车市场恢复较为迟缓的原因有三个:第一消费者的购车欲望下降;第二人口老龄化;第三欧洲公共交通系统极为卓越。

TPE 在全球的增长市场根据类型而变化。SBC 方面,增长市场包括包装、汽车、电子工业、医药和电线电缆行业。共聚聚酯的增长市场包括电子工业和生物塑料行业。汽车行业的发展将继续带动 TPV 的需求,而生物塑料和鞋类市场对热塑性聚氨酯树脂和泡沫塑料的需求将会提高。

Eller 还指出了 TPE 材料的一些潜在新应用,包括汽车后三角窗的密封件,TPV 和 SBC 可以取代聚氯乙烯 (PVC) 和三元乙丙橡胶 (EPDM)。

因耐热性强、易加工且可以粘附在尼龙上,TPV 还可用于通风管管口。Eller 还补充说,在较短的通风管中,TPV 可以取代 EPDM。

(中塑在线)