

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.04.004

IPC/椰壳纤维与 IPC/碳酸钙复合材料的力学性能研究

李丽平,谭洪生,刘永健,刘雪静,谭哲兴

(山东理工大学材料科学与工程学院,山东淄博 255049)

摘要:以抗冲共聚聚丙烯(IPC)为基体,对IPC/椰壳纤维与IPC/碳酸钙(CaCO_3)复合材料的力学性能进行对比研究,并采用扫描电子显微镜(SEM)观察了它们的断面形貌,分析了椰壳纤维与 CaCO_3 在IPC中的分散、粘结效果。结果表明,IPC/椰壳纤维复合材料在力学性能方面比IPC/ CaCO_3 复合材料具有明显的优势,且随着填料含量的增加,优势越来越明显。SEM结果表明,椰壳纤维与IPC的界面粘结性良好,而 CaCO_3 与IPC的界面粘结性很差,这是IPC/椰壳纤维与IPC/ CaCO_3 复合材料力学性能有较大差异的一个重要原因。

关键词:椰壳纤维; CaCO_3 ; 力学性能; 断面形貌

中图分类号: TQ327.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)04-0015-04

Study on IPC/Coir fiber and IPC/ CaCO_3 Composites

Li Liping, Tan Hongsheng, Liu Yongjian, Liu Xuejing, Tan Zhexing

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: Impact polypropylene copolymer(IPC) was used as matrix, and the mechanical properties of IPC/coir fiber and IPC/ CaCO_3 composites were compared. The fracture surface morphologies of the composites were observed by using scanning electron microscope(SEM) and the dispersion and bonding effect of CaCO_3 and coir in IPC were analyzed. The results show that the mechanical properties of IPC/coir composites have obvious superiority than that of IPC/ CaCO_3 composites, and the superiority more obvious with the increase of the mass fraction of the fillers. SEM results show that the interfacial adhesion between coir fiber and IPC is better, and it is poor between the CaCO_3 and IPC, which is an important reason of mechanical properties are quite different between them.

Keywords: coir fiber; CaCO_3 ; mechanical property; fracture surface morphology

为改善塑料的性能及降低成本,通常对其进行改性^[1]。填充改性是最常用的方法,其中无机填料填充改性和纤维增强改性是重要填充改性方法^[2]。 CaCO_3 是最常用的无机填料,其最大的优势在于价格低廉^[2-4],但 CaCO_3 在生产过程中消耗大量的能源,污染环境,且其使复合材料的部分力学性能也降低^[5-6]。为了改善环境污染,提高复合材料可回收性,植物纤维增强改性成为复合材料的研究重点^[7]。植物纤维原材料来源广泛、价格低,且具有可降解性和可再生性,这是其它任何增强材料所无法比拟的^[8]。

笔者采用抗冲共聚聚丙烯(IPC)为复合材料基体,马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)为增容剂,探讨了IPC/椰壳纤维与IPC/ CaCO_3 复合材料的力学性能及界面形态。

1 实验部分

1.1 原材料

IPC: SP179, 熔体流动速率(MFR)为9 g/10 min,中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司;

椰壳纤维: 印度尼西亚;

轻质活性 CaCO_3 粉末: 10 μm , 淄博市临淄亚华钙塑材料厂;

PP-g-MAH: PP-G-4, 平均接枝率为0.8%, 南京德巴化工有限公司;

钛酸酯偶联剂: DN-302, 常州亚邦亚宇助剂有限公司。

1.2 仪器与设备

电热恒温鼓风干燥箱: 101-2AB型, 天津市泰斯特仪器有限公司;

转矩流变仪: RM-200A型, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;

粉碎机: WF型, 江苏科力机械有限公司;

注塑机: SZ-45/400DC型, 宁波市金星塑料机

联系人: 谭洪生, 教授, 从事通用高分子材料的高性能化和功能化研究

收稿日期: 2014-01-12

械责任有限公司;

万能制样机: ZHY-W 型, 承德试验机有限责任公司;

电子万能试验机: WDW1020 型, 中国科学院长春新科公司;

摆锤冲击测试仪: XJJ-5 型, 承德试验机有限责任公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Sirion200 型, 荷兰 FEI 公司。

1.3 试样制备

将椰壳纤维粉碎至 2~5 mm, 在清水中浸泡, 去除杂质, 烘干。将 IPC、椰壳纤维、增容剂按一定比例加入转矩流变仪密炼机中密炼制得 IPC/椰壳纤维复合材料, 一区、二区、三区的设定温度均为 180℃, 转速 40 r/min。将复合材料使用粉碎机粉碎后经注塑机制得拉伸用标准试样, 再用万能制样机制备弯曲、冲击所用标准试样。

采用以上相同的工艺条件, 将 IPC、CaCO₃ 和钛酸酯偶联剂按一定比例密炼制得 IPC/CaCO₃ 复合材料, 并用相同方法制得标准试样。

1.4 性能测试与表征

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

截取 2 mm 厚的冲击试样断面, 在室温 23℃ 下二甲苯中刻蚀 8 h, 洗净烘干, 对断面进行喷金后, 采用 SEM 观察断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 拉伸强度

图 1 为 IPC/椰壳纤维与 IPC/CaCO₃ 复合材料的拉伸强度随填料含量变化的曲线。由图 1 可以看出, IPC/椰壳纤维复合材料的拉伸强度随椰壳纤维含量的增加逐渐提高, 而 IPC/CaCO₃ 复合材料的拉伸强度随 CaCO₃ 含量的增加逐渐下降, 且 IPC/椰壳纤维复合材料的拉伸强度均大于 IPC/CaCO₃ 复合材料。这是由于随着填料含量的增加, CaCO₃ 在聚合物基体中的分散越不均匀, 界面相容性越差, CaCO₃ 越容易聚集产生缺陷, 从而使复合材料拉伸强度降低^[9]。而椰壳纤维具有较高的比强度和一定的长径比^[10], 随着椰壳纤维含量的增加, 纤维承担的外力增加, 使复合材料拉伸强度提高。且 PP-g-MAH 使椰壳纤维与 IPC 的界面粘结性良

好, 进一步使复合材料拉伸强度提高^[11]。

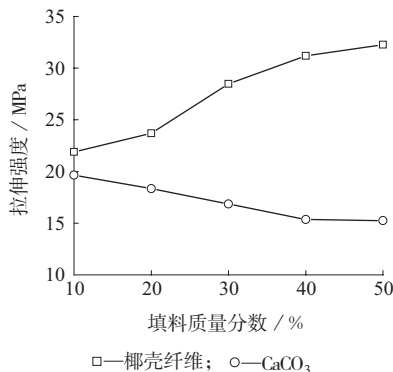


图1 IPC/椰壳纤维与 IPC/CaCO₃ 复合材料的拉伸强度

2.2 弯曲强度

图 2 为 IPC/椰壳纤维与 IPC/CaCO₃ 复合材料的弯曲强度随填料含量变化的曲线。从图 2 可看出, 其趋势与拉伸强度的变化趋势相吻合。当填料的质量分数为 50% 时, IPC/CaCO₃ 复合材料的弯曲强度已经下降到 30.10 MPa, 此时 IPC/椰壳纤维复合材料的弯曲强度提高到 60.71 MPa, 为前者的两倍。说明椰壳纤维在增强 IPC 方面具有明显的效果。这是因为 PP-g-MAH 增容剂增强了椰壳纤维与 IPC 基体的相容性, 形成了粘结良好的界面层, 使椰壳纤维与基体成为一个整体。当复合材料受到外力作用时, 通过这个界面层, 使椰壳纤维阻止基体裂纹的发展, 还可以传递、吸收和消耗外加载荷, 从而提高了材料的弯曲性能^[12]。

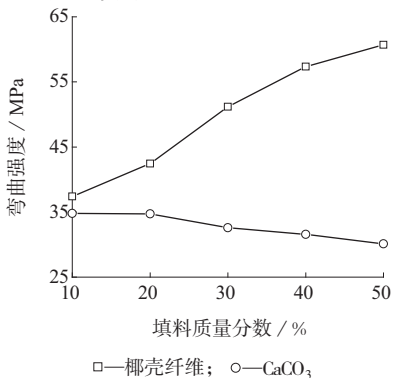


图2 IPC/椰壳纤维与 IPC/CaCO₃ 复合材料的弯曲强度

2.3 缺口冲击强度

图 3 为 IPC/椰壳纤维与 IPC/CaCO₃ 复合材料的缺口冲击强度随填料含量变化的曲线。由图 3 可看出, 复合材料的缺口冲击强度随着椰壳纤维及 CaCO₃ 含量的增加都呈下降趋势, 说明椰壳纤维及 CaCO₃ 对复合材料韧性都有不利的影响。当填料质量分数低于 30% 时 IPC/CaCO₃ 复合材料的缺口冲击强度高于 IPC/椰壳纤维复合材料。这是因为椰

壳纤维的主要成分为纤维素,是刚性的大分子链,其链段不易发生运动,当外力作用时,不能很好地吸收能量,且随椰壳纤维含量的增加应力集中增大,缺陷增加,从而使其缺口冲击强度下降^[13-14]。当填料质量分数高于30%时,IPC/椰壳纤维复合材料的缺口冲击强度高于IPC/CaCO₃复合材料。这是由于过多的CaCO₃在基体中不易均匀分散,易发生团聚现象,缺陷增加,从而使复合材料的冲击性能急剧下降^[15]。

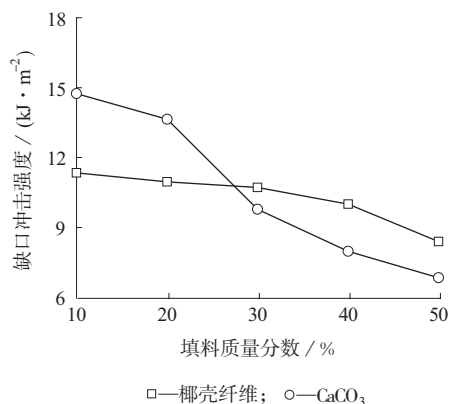
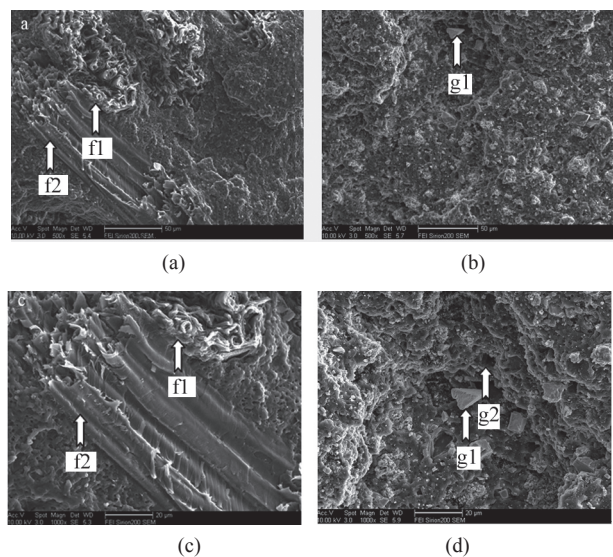


图3 IPC/椰壳纤维与IPC/CaCO₃复合材料的缺口冲击强度

2.4 断面形貌分析

图4是IPC/椰壳纤维和IPC/CaCO₃复合材料试样冲击断面的SEM照片。由图4a、图4c中f1处可以看出,椰壳纤维与基体IPC几乎在同一平面断裂,拔出的纤维很短且粘附有基体树脂。由f2处可以看出,发生了纤维撕裂,表明破坏发生在纤维上或基体中而不是在界面上,这都说明椰壳纤维与IPC的界面粘结性良好^[16]。这是由于PP-g-MAH



a, c—椰壳纤维质量分数为30%; b, d—CaCO₃质量分数为30%

图4 两种复合材料的SEM照片

的MAH可与椰壳纤维表面的脂肪酸及其缩聚产物发生化学反应,同时,PP长链与IPC有很好的相容性,相互缠结,从而达到良好的界面粘结^[17-18]。由图4b、图4d中的g1处看出,CaCO₃填料表面光洁无基体粘附,g2处是CaCO₃与基体脱粘后留下的光滑孔洞,这些均说明CaCO₃与IPC的界面粘结性很差。

3 结论

(1) 随CaCO₃含量的增加IPC/CaCO₃复合材料的拉伸、弯曲、缺口冲击强度都呈下降趋势。随椰壳纤维含量的增加IPC/椰壳纤维复合材料的拉伸、弯曲强度均有较大的提高,但缺口冲击强度下降。从整体看,IPC/椰壳纤维复合材料比IPC/CaCO₃复合材料具有更优异的性能。

(2) 与IPC/CaCO₃复合材料相比,IPC/椰壳纤维复合材料具有良好的界面粘结性,这是IPC/椰壳纤维复合材料力学性能优于IPC/CaCO₃复合材料的主要原因。

参考文献

- [1] 陈龙祥,由涛,张庆文,等.塑料填充改性技术研究进展[J].化工新型材料,2010,38(10):8-11.
Chen Longxiang, You Tao, Zhang Qingwen, et al. Research progress of filled-modification technology of plastics[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(10):8-11.
- [2] 王文广.塑料改性实用技术[M].北京:中国轻工业出版社,2008.
Wang Wenguang. Practical technology of plastic modified[M]. Beijing:China Light Industry Press, 2008.
- [3] 刘英俊.CaCO₃在塑料工业中的应用现状及进展[J].中国非金属矿工业导刊,2001(1):3-9.
Liu Yingjun. Application status and progress of CaCO₃ in the plastics industry[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2001(1):3-9.
- [4] 邹燕,纪彬彬,温变英.滑石粉、碳酸钙填充聚丙烯复合材料非等温结晶行为的对比研究[J].中国塑料,2009,23(11):26-29.
Zou Yan, Ji Binbin, Wen Bianying. Non-isothermal crystallization behavior of polypropylene filled by talc or calcium carbonate[J]. China Plastics, 2009, 23(11):26-29.
- [5] 张鸿雁,俞岳平,祝颖丹.聚合物/碳酸钙复合材料研究进展[J].玻璃钢/复合材料,2012(增刊):277-280.
Zhang Hongyan, Yu Yueping, Zhu Yingdan. Research progress of polymer/calcium carbonate composites[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2012(Suppl):277-280.
- [6] 高长云,齐军.聚丙烯/纳米碳酸钙复合材料性能的研究[J].理论与研究,2010,36(12):1-5.

- Gao Changyun, Qi Jun. The performance of polypropylene / nano-calcium carbonate composites[J]. Theory and Research, 2010, 36(12):1-5.
- [7] 张晓明,刘亚雄. 纤维增强热塑性复合材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- Zhang Xiaoming, Liu Yaxiong. Fiber reinforced thermoplastic composites and their applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [8] 谢薇. 天然纤维增强复合材料的工业应用[J]. 玻璃钢, 2009(2):31-35.
- Xie Wei. Industrial applications of natural fiber reinforced composites[J]. Fiber Reinforced Plastics, 2009(2):31-35.
- [9] 张桂云, 古建仪. 聚丙烯 / 碳酸钙复合材料的研制[J]. 广东化工, 2009, 36(1):20-23.
- Zhang Guiyun, Gu Jianyi. Research on polypropylene / CaCO_3 composite[J]. Guangdong Chemical Industry, 2009, 36(1):20-23.
- [10] 曾广胜, 徐成, 林瑞珍, 等. 植物纤维增强聚丙烯复合材料力学性能的研究[J]. 包装学报, 2011, 3(1):44-47.
- Zeng Guangsheng, Xu Cheng, Lin Ruizhen, et al. Exploration of mechanical performances of fiber reinforced PP composites[J]. Packaging Journal, 2011, 3(1):44-47.
- [11] Arrakhiz F Z, El Achaby M, Malha M, et al. Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum / low density polyethylene[J]. Materials and Design, 2013, 43:200-205.
- [12] 赵连云. IPC / 椰壳纤维复合材料的界面改进研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2011:35-37.
- Zhao Lianyun. Study on interfacial modification of coir / IPC composites[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2011:35-37.
- [13] Lau K, Cheung K H, Hui D. Natural fiber composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2009, 40(7):591-593.
- [14] 刑立学. 椰壳纤维 / 抗冲共聚聚丙烯复合材料的研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2009:31-32.
- Xing Lixue. Study of coir fiber / impact polypropylene copolymer composites[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2009:31-32.
- [15] 佟妍, 桑红源. CaCO_3 / 聚丙烯复合材料的力学性能对比研究[J]. 无机盐工业, 2008(9):48-50.
- Tong Yan, Sang Hongyuan. Comparative study on mechanical properties of CaCO_3 / PP[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2008, (9):48-50.
- [16] 闻获江. 复合材料原理[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1998.
- Wen Dijiang. Principle of composites[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1998.
- [17] Brahmakumar M, Pavithran C, Pillai R M. Coconut fibre reinforced polyethylene composites: Effect of natural waxy surface layer of the fibre on fibre / matrix interfacial bonding and strength of composites[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65:563-569.
- [18] 赵连云, 谭洪生, 杨彦功. IPC / 椰壳纤维复合材料的应力-应变曲线拟合及界面改进[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(12):40-43.
- Zhao Lianyun, Tan Hongsheng, Yang Yangong. Stress-strain curve fitting and interfacial modification of coir / IPC composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(12):40-43.

我国合成树脂行业产能结构性过剩

“价格下滑明显,成交难度较大”、“库存居高不下,报价继续走低”——今年以来,国内合成树脂市场行情报告中,不时出现这样的描述。作为世界最大的合成树脂生产国和消费国,我国这一行业的状况备受关注。

(1) 产能阴影重重。

产能过剩带来开工率不足的阴影,已经笼罩合成树脂行业。中国石化化工销售华东分公司从事合成树脂营销工作的曾保忠介绍,合成树脂产业近年来在我国迅速发展。以其主要品种聚乙烯为例,2013年达到1350万t/a,2014年预计达到1430万t/a。进口量方面,2013年为860万t,2014年预计875万t。产能和进口量增加,但需求量并未相应增长。

我国传统的合成树脂生产,走的是石油路线,由石脑油直接裂解成烯烃再合成。近年来,煤化工装置的投产,加深了产能过剩的阴影。

(2) 价格腹背受敌。

在价格上,内有煤化工产品,外有页岩气产品,我国传统路线的合成树脂面临着严峻挑战。

近两年,国内煤炭价格已下跌近两成,一些煤制聚丙烯

等项目的每吨产品原料成本降低了400~800元,这些项目的盈利能力明显增强,相关企业均取得了良好业绩,并由此吸引了一些企业积极扩建和准备建设煤制烯烃等项目,延伸生产合成树脂。

这些成本相对较低的产品涌入市场,对走传统石油路线的合成树脂造成冲击。

目前我国还是世界上最大的聚乙烯生产国,市场分析师认为:“页岩气革命带来的契机加上美国聚乙烯生产工艺,北美地区成为全球聚乙烯生产领导者将指日可待。”迅速增长的产能需要释放,作为最大的合成树脂消费市场,我国可能成为其靶心。

(3) 要走技术创新之路。

面对严峻的市场,我国合成树脂要走技术创新之路。我国合成树脂企业一要提高产品的技术含量,突破高技术壁垒,锁定用户;二要加强产品的技术服务和售后服务,让用户在购买成本合适的前提下性价比最高;三要提高产品质量,企业可选择有竞争力的用户进行走访,量身定做产品,根据对方要求加强质量管理、增加认证等,绑定高端客户。

(慧聪网)