

聚丙烯/硅灰石复合材料反应增容研究^{*}

李跃文 陈兴华

(湖南科技职业学院,长沙 410004)

摘要 采用马来酸酐(MAH)在聚丙烯(PP)与硅灰石之间进行反应增容,改善了 PP/硅灰石复合材料的热性能和力学性能。通过扫描电子显微镜观察了复合材料冲击断面的形貌,并测试了复合材料的负荷变形温度、拉伸性能、弯曲性能和冲击性能。结果表明,在 MAH 质量分数不超过 5% 时,PP 和硅灰石之间的界面结合情况明显改善,复合材料的负荷变形温度、拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量显著提高,最大值分别达到 75℃、36.1 MPa、50.3 MPa、2.6 GPa。

关键词 聚丙烯 硅灰石 复合材料 马来酸酐 反应增容

硅灰石是一种链状偏硅酸盐矿物,化学式为 CaSiO_3 ,通常为针状或纤维状集合体,甚至微小颗粒仍能保持纤维状结构^[1-2]。硅灰石粉体在形态上与短玻璃纤维、晶须等塑料常用的增强填料类似,而生产成本则与常用的增量性填料 CaCO_3 粉体相当,因此有望成为一种新型的高性价比的塑料用增强填料。硅灰石在聚丙烯(PP)中的应用是近年来的研究热点之一。杨彬等^[3]研制了硅灰石增强 PP 汽车专用料,该材料的力学性能高于滑石粉填充 PP,成型性能好于玻璃纤维增强 PP,成本则比两者都低。A. Dasari 等^[4-5]研究了 PP/硅灰石复合材料的防刮擦性能及硅灰石颗粒对复合材料应力发白行为的影响。结果表明,复合材料在刮擦过程中的塑性变形与硅灰石粒子从基体中的剥离密切相关;与纯 PP 相比,PP/硅灰石复合材料的应力发白现象显著减弱,塑性变形带显现较浅的灰色,这是由于硅灰石粒子对 PP 有增强作用,限制了基体的塑性变形。硅灰石在与 PP 等非极性 or 弱极性树脂共混时,由于极性相差甚远,必须改善两者的相容性,提高其界面结合强度,才能充分发挥硅灰石的增强作用。常用的增容方法是用偶联剂或表面处理剂对硅灰石粉体进行表面处理,这类方法虽然有一定的效果,但由于只是提高了两相界面间的分子间作用力,其改性效果依然有限^[6-9]。

反应增容是指通过官能团之间的相互反应,在两相间产生化学联结,从而增加其相容性。反应增容是聚合物合金常用的一种增容方法,但在聚合物基复合材料中的应用尚不多见。S. Bose 等^[10]在聚酰胺 6(PA6)/(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)共混物中添加(苯乙烯/马来酸酐)共聚物(SMAH)修饰的多壁碳纳米管(MWNT),制得复合

材料。扫描电子显微镜(SEM)显示,加入 SMAH 修饰的 MWNT 后,PA6 颗粒粒径更小,且 SMAH 包覆在 MWNT 表面上。欧宝立等^[11]在纳米 TiO_2 表面包覆一层 SiO_2 薄膜,用含氨基的硅烷偶联剂对 TiO_2 表面修饰合成功能化纳米 TiO_2 ($\text{sTiO}_2\text{-NH}_2$),然后将 $\text{sTiO}_2\text{-NH}_2$ 与 PP 及少量马来酸酐(MAH)接枝 PP(PP-g-MAH)通过熔融共混制备了 PP/PP-g-MAH/ $\text{sTiO}_2\text{-NH}_2$ 纳米复合材料。研究表明,纳米粒子表面的氨基与 PP-g-MAH 发生了化学反应,增强了两相的界面作用,促进了纳米粒子的均匀分散,使复合材料的拉伸强度和冲击强度得到了大幅度提高。

笔者通过 MAH 在 PP 与硅灰石表面之间产生化学联结,有效地提高两者的界面结合强度,从而进一步改善 PP/硅灰石复合材料的性能。

1 实验部分

1.1 原材料

PP 粉料:湖南长盛石化有限公司;

过氧化苯甲酰(BPO):分析纯,仙桃市第一化工厂;

MAH:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

硅灰石:10 μm (1250 目),云南超微新材料有限责任公司。

1.2 仪器及设备

高速混合机:SHR 型,张家港市亚塑机械有限公司;

同向双螺杆挤出机:SHJ-20 型,南京杰恩特机电有限公司;

^{*} 湖南省教育厅资助项目(09C1188)

收稿日期:2010-07-10

注塑机: GEK80 型, 浙江金鹰塑料机械有限公司;

热变形维卡软化点温度测定仪: RV - 300 型, 承德精密试验机有限公司;

微控电子万能试验机: WDW3020 型, 长春科新试验仪器有限公司;

电子冲击试验机: XJC - 25ZD 型, 承德精密试验机有限公司;

SEM: JSM - 6360 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

先将硅灰石在 100℃ 下真空干燥 1 h, 再按表 1 配方与其它组分一起加入到高速混合机中混合 10 min, 然后通过同向双螺杆挤出机挤出造粒得到 PP/硅灰石复合材料粒料。挤出工艺条件见表 2。

表 1 试样编号及配方

试样编号	质量分数 / %			
	PP	硅灰石	MAH	BPO
1 [#]	100	0	0	0
2 [#]	70	30	0	0
3 [#]	69.1	29.6	1	0.3
4 [#]	67.7	29.0	3	0.3
5 [#]	66.3	28.4	5	0.3
6 [#]	64.9	27.8	7	0.3
7 [#]	63.5	27.2	9	0.3

表 2 挤出工艺条件

项目	温度 /℃			喂料速率 / r · min ⁻¹	主机螺杆转 速 / r · min ⁻¹	切粒速率 / r · min ⁻¹
	I	II	III、IV、机头			
数值	150	190	200	24	24	36

将挤出粒料在 100℃ 下真空干燥 2 h 后, 通过注塑机制备力学性能和热性能测试用标准试样, 注塑工艺条件见表 3。

表 3 注塑工艺条件

项目	料筒温度 /℃		注塑压力 /MPa		保压压 力 /MPa	保压时 间 /s	冷却时 间 /s
	I、II、III	IV	I、II、III	IV			
数值	200	150	50	55	55	14	50

1.4 性能测试

负荷变形温度(HDT) 按 GB/T 1634.2 - 2004 / ISO75 - 2: 2003 测试, A 法;

弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试, 试验速度 2 mm/min;

冲击性能按 GB/T 1043 - 1993 测试, 试样类型 3, 缺口类型 B, 支撑线间距离 70 mm;

拉伸强度按 GB/T 16421 - 1996 测试, I 型试样, 拉伸速率 40 mm/min;

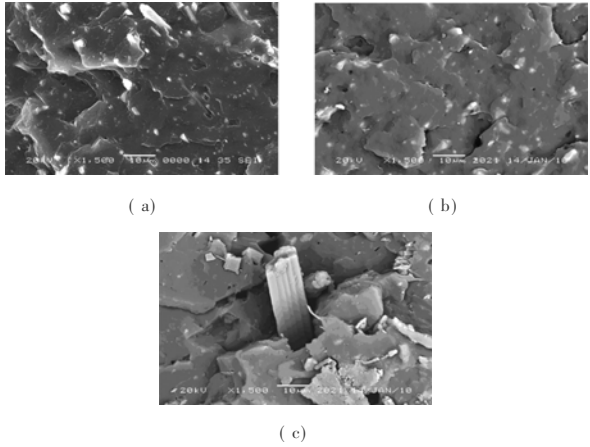
微观形貌: 冲击断面喷金后用 SEM 观察并拍

照。

2 结果与讨论

2.1 MAH 用量对复合材料冲击断面形貌的影响

图 1 是 2[#]、3[#] 和 7[#] 试样冲击断面的 SEM 照片。2[#] 试样没有加 MAH, 但硅灰石表面用硅烷偶联剂处理过, 可以看出, 硅灰石粒子与 PP 基体结合较紧密, 但粘结强度不大, 可明显观察到硅灰石粒子从基体中拔出的痕迹。3[#] 试样加了 1% 的 MAH, 由于极性与硅灰石接近, 在熔融状态下, MAH 会自发地在硅灰石表面富集。在 BPO 的引发下, MAH 的 C=C 会与 PP 链发生接枝反应, 而其酸酐基团则与硅灰石表面的羟基发生反应, 从而使 PP 和硅灰石两相间产生化学联结, 故硅灰石粒子与 PP 基体结合强度较大, 复合材料的冲击断面几乎观察不到硅灰石粒子从基体中拔出的痕迹。7[#] 试样加了 9% 的 MAH, 可观察到大量的硅灰石粒子从基体中拔出, 说明其与 PP 基体结合不好。其原因可能是过多的 MAH 富集在硅灰石表面, 没有全部与硅灰石表面和 PP 发生反应, 这些未反应的 MAH 在熔融挤出条件下气化, 在硅灰石和 PP 基体间产生气膜, 削弱了两者间的结合强度。7[#] 试样的冲击断面还可观察到大量的空洞, 考虑 7[#] 试样在真空干燥过程中有大量未反应的 MAH 逸出, 可以判定这些空洞是未反应的 MAH 在熔融挤出条件下气化形成的。上述事实说明, 在复合材料中加入适量的 MAH 可改善硅灰石和 PP 基体的界面相容性, 但加入过多 MAH 时, 由于不能全部反应, 多余的 MAH 不仅会削弱硅灰石和 PP 基体的界面结合强度, 而且会在复合材料中产生大量的空洞。



a—2[#] 试样; b—3[#] 试样; c—7[#] 试样

图 1 2[#]、3[#] 和 7[#] 试样冲击断面的 SEM 照片

2.2 MAH 用量对复合材料 HDT 的影响

纯 PP 的 HDT 是 59℃, 加入 30% 的硅灰石后复合材料的 HDT 为 69℃, 有明显提高。图 2 示出 MAH 用量对 PP/硅灰石复合材料 HDT 的影响。由图 2 可看出, 加入适量 MAH 后, 硅灰石粒子与 PP 基体间的粘结加强, 基体向硅灰石传递弯曲应力的能力增加, 再加上 MAH 和 BPO 可能在部分 PP 分子链间产生了交联结构, 这都使得复合材料的 HDT 提高。当 MAH 质量分数为 5% 时, 复合材料的 HDT 达到最大值, 为 75℃。随着 MAH 用量的继续增加, 复合材料的 HDT 则逐渐下降, 这是因为 MAH 用量过大时, 富集在硅灰石表面的大量 MAH 不能全部反应, 这些未反应的 MAH 不仅不能增强 PP 基体与硅灰石间的界面结合强度, 反而削弱了两者间的结合, 而且分散在基体中的未反应的 MAH 在熔融共混过程中会气化, 从而在复合材料中产生空洞, 这些都会造成复合材料的 HDT 下降。

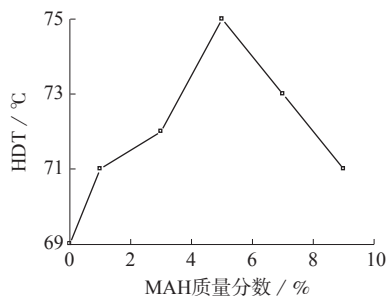


图2 MAH 用量对 PP/硅灰石复合材料 HDT 的影响

2.3 MAH 用量对复合材料拉伸性能的影响

含 30% 硅灰石的 PP/硅灰石复合材料的拉伸强度 (31.1 MPa) 比纯 PP 的拉伸强度 (34.8 MPa) 有所降低, 说明 PP 基体与硅灰石界面结合强度较低, 基体所承受的拉伸应力并没有全部传递到硅灰石粒子上。图 3 示出 MAH 用量对 PP/硅灰石复合材料拉伸强度的影响。由图 3 可以看出, 在复合材料中加入 MAH 后, 拉伸强度开始时增加, 当 MAH 质量分数为 1% 时, 复合材料的拉伸强度达到最大值, 为 36.1 MPa, 超过了纯 PP 的强度, 说明 MAH 通过与 PP、硅灰石两者的反应, 增加了两相间的结合强度。随着 MAH 用量继续增加, 复合材料的拉伸强度则逐渐下降, 这是因为 MAH 用量过大, 部分 MAH 没有反应, 这些未反应的 MAH 一方面在基体中产生气泡, 另一方面积聚在 PP 和硅灰石界面, 削弱了两者间的结合强度, 这两方面的作用都会降低复合材料的拉伸强度。

纯 PP 的拉伸弹性模量是 0.83 GPa, 加入 30%

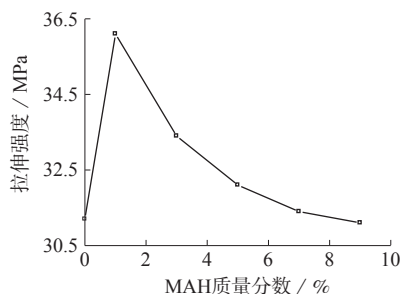


图3 MAH 用量对 PP/硅灰石复合材料拉伸强度的影响

硅灰石后, 复合材料的拉伸弹性模量明显增加。图 4 示出 MAH 用量对 PP/硅灰石复合材料拉伸弹性模量的影响。由图 4 可看出, 加入 MAH 后, 复合材料的拉伸弹性模量开始时基本不变, 当 MAH 质量分数超过 5% 后, 复合材料的拉伸弹性模量明显下降。这说明拉伸弹性模量对复合材料两相间界面结合强度不太敏感, 而对基体中空洞的存在十分敏感。

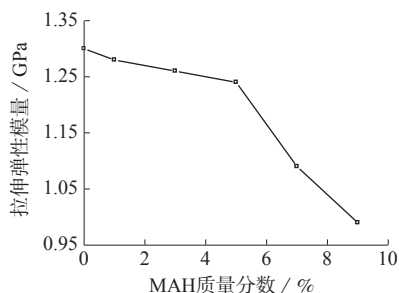


图4 MAH 用量对 PP/硅灰石复合材料拉伸弹性模量的影响

硅灰石的加入使 PP 的断裂伸长率大幅度下降 (由 366% 下降至 52%)。图 5 示出 MAH 用量对 PP/硅灰石复合材料断裂伸长率的影响。从图 5 可以看出, 加入 MAH 反应增容后, 复合材料的断裂伸长率继续下降。在 MAH 质量分数超过 5% 后, 复合材料的断裂伸长率稍有回升。开始时断裂伸长率的降低是因为复合材料两相间界面结合强度增加限制了基体的变形, 而随后的回升则是因为空洞的存在诱发了屈服变形。

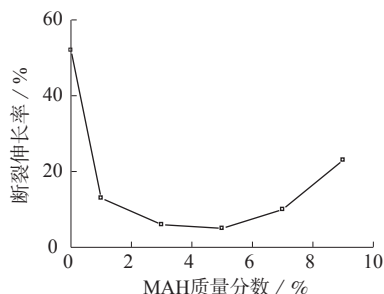


图5 MAH 用量对 PP/硅灰石复合材料断裂伸长率的影响

2.4 MAH 用量对复合材料弯曲性能的影响

加入硅灰石后, PP 的弯曲强度由 32.5 MPa 增

加到 39.3 MPa, 弯曲弹性模量由 1.1 GPa 增加到 2.2 GPa。图 6、图 7 分别示出 MAH 用量对 PP/硅灰石复合材料弯曲强度、弯曲弹性模量的影响。由图 6、图 7 可以看出, 加入 MAH 后, 复合材料的弯曲强度先继续增加而后逐渐减小。在 MAH 质量分数为 3% 时, 复合材料的弯曲强度达到最大值, 为 50.3 MPa。弯曲弹性模量随 MAH 用量的变化虽稍有波动, 但总的变化趋势与弯曲强度相同, 当 MAH 质量分数为 3% 时, 达到最大值, 为 2.6 GPa。显然, 开始时, MAH 的加入增加了复合材料两相间的结合强度, 从而使弯曲强度、弯曲弹性模量均增加。而 MAH 质量分数超过 3% 时, 有部分 MAH 未反应, 从而在基体中产生空洞, 并在两相界面间产生缺陷, 这会使弯曲强度、弯曲弹性模量下降。

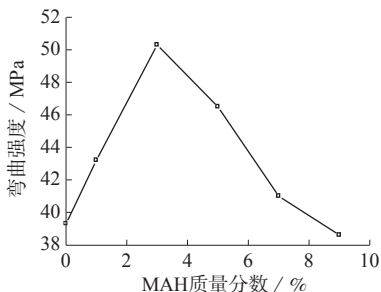


图 6 MAH 用量对 PP/硅灰石复合材料弯曲强度的影响

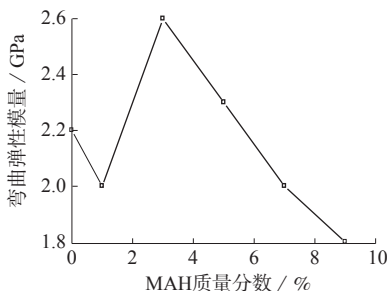


图 7 MAH 用量对 PP/硅灰石复合材料弯曲弹性模量的影响

2.5 MAH 用量对复合材料冲击性能的影响

图 8 示出 MAH 用量对 PP/硅灰石复合材料缺口冲击强度的影响。由图 8 可看出, 在 MAH 质量分数低于 7% 时, 复合材料的冲击强度在 7 kJ/m^2 上

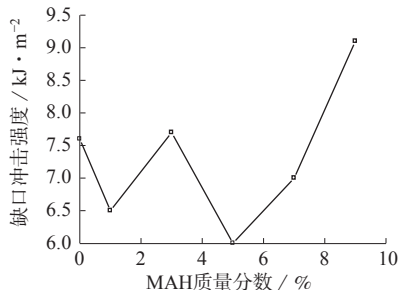


图 8 MAH 用量对 PP/硅灰石复合材料缺口冲击强度的影响

下波动, 说明复合材料两相界面结合强度的变化对冲击强度影响不大。而 MAH 质量分数达到 9% 时, 复合材料中产生大量空洞, 这些空洞会诱发屈服变形, 从而使冲击强度略有增加, 达到 9.1 kJ/m^2 。

3 结论

(1) 在 PP/硅灰石复合材料中加入适量的 MAH, 复合材料两相间的界面相容性明显改善。但 MAH 的质量分数超过 5% 时, 未反应的 MAH 会在 PP 基体中产生大量空洞, 并削弱复合材料两相界面结合强度。

(2) 加入 MAH 反应增容后, PP/硅灰石复合材料的 HDT 明显提高。当 MAH 的质量分数为 5% 时, 复合材料的 HDT 达到最大值, 为 75°C , 比反应增容前提高了 6°C 。

(3) 加入质量分数不超过 5% 的 MAH 进行反应增容后, PP/硅灰石复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量显著提高, 而拉伸弹性模量、缺口冲击强度基本不变, 断裂伸长率则大幅度下降。MAH 质量分数为 1% 时, 复合材料的拉伸强度达到最大值, 为 36.1 MPa, 比反应增容前增加了 16%; MAH 质量分数为 3% 时, 复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量达到最大值, 分别为 50.3 MPa 和 2.6 GPa, 比反应增容前增加了 28% 和 18%。

参考文献

- [1] 陈德良, 杨华明. 硅灰石深加工及应用进展[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(2): 38-41.
- [2] 刘新海, 杨友生, 沈上越, 等. 超细高长径比硅灰石制备技术研究[J]. 非金属矿, 2005, 28(2): 32-33.
- [3] 杨彬, 严昶. 针状硅灰石增强聚丙烯在汽车壳体上的应用与开发[J]. 汽车工艺与材料, 2005(5): 34-37.
- [4] Dasari A, Rohman J, Misra R D K. On the scratch deformation of micrometric wollastonite reinforced polypropylene composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 364(1-2): 357-369.
- [5] Dasari A, Misra R D K. The role of micrometric wollastonite particles on stress whitening behavior of polypropylene composites[J]. Acta Materialia, 2004, 52(6): 1683-1697.
- [6] 贺昌城, 任世荣. 硅灰石对 PP 力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 1999, 27(4): 9-11.
- [7] 贺昌城, 任世荣. 针状硅灰石粉对 PP 增韧机理的初步探讨[J]. 中国塑料, 1999, 13(11): 75-79.
- [8] 李珍, 彭继荣, 沈上越, 等. 机械力化学改性硅灰石/聚丙烯性能的研究[J]. 塑料工业, 2003, 31(9): 35-37.
- [9] 李珍, 姚书振, 沈上越, 等. 纤维状硅灰石/聚丙烯复合材料界面性能研究[J]. 矿物岩石, 2005, 25(3): 67-70.
- [10] Bose S, Bhattacharyya A R, Kodgire P V, et al. Fractionated crystallization in PA6/ABS blends: Influence of a reactive com-

patibilizer and multiwall carbon nanotubes [J]. Polymer, 2007, 48(1): 356-362.

[11] 欧宝立,李笃信,石璞.反应增容制备 PP/纳米 TiO₂ 复合材料 [J].合成树脂及塑料,2008,25(5):41-45.

INVESTIGATION ON REACTIVE COMPATIBILIZATION OF POLYPROPYLENE/WOLLASTONITE COMPOSITES

Li Yuewen, Chen Xinghua

(Hunan Vocational College of Science & Technology, Changsha 410004, China)

ABSTRACT This investigation attempted to improve the thermal and mechanical properties of polypropylene/wollastonite composites via reactive compatibilization between polypropylene and wollastonite by maleic anhydride. The reactive compatibilization between polypropylene and wollastonite and well-distributed dispersing of wollastonite in polypropylene were simultaneously achieved by co-rotating twin screw extruder. Impact rupture surface of the composites was observed by scanning electron microscope, and the load deformation temperature, tensile, impact and flexural properties were tested. The result indicated that the anchoring strength of both phase was obviously strengthened and the load deformation temperature, tensile strength, flexural strength and flexural modulus of the composites were distinctly heightened when maleic anhydride of not exceeding 5% was put in the composites, and the maximum values respectively reach 75℃, 36.1 MPa, 50.3 MPa and 2.6 GPa.

KEYWORDS polypropylene, wollastonite, composite, maleic anhydride, reactive compatibilization

新型建材的市场现状分析

建材业的迅速发展,新型建材行业发展遇到的艰难险阻,新型节能建材主要包括新型墙体材料、化学建材、新型保温隔热材料、建筑装饰装修材料等。虽然有市场需求,但事实上由于成本及市场的限制及技术壁垒,目前新型节能建材的发展步履维艰。

其实,人们对建材的选择,直接影响了节能建材的发展。目前在室内装修中,不少业主由于缺乏节能环保意识,不舍得花钱使用新型节能环保建材产品,结果装修后居室中的甲醛含量超标,不但危害了业主的身体健康、造成经济损失,更造成巨大的材料浪费。

尽管新型节能建材具有科技含量高、资源消耗低、使用寿命长、环境污染少等优势,使用成本较一般建材相比并不高,然而从市场价格上来讲,并不具有竞争优势。节能建材生产成本过高,使得这些新产品的售价很难降下来,很难成为市场的宠儿。比如新型保温材料聚氨酯硬泡,目前在外墙保温中的使用份额只占不到 10%。只有几家注重品牌建设的大型房地产开发企业采用聚氨酯硬泡外墙保温系统。

现阶段,我国多数新型建材企业的竞争集中在中低端产品上,技术含量较高的产品比较少,高端领域竞争并不激烈。最明显的是塑料管材和门窗业,目前全国的中低端产品已经出现产能过剩、市场增长放缓现象。国产塑料水管及管件以通用型产品居多,使用要求高、附加值含量高的管材、管件生产较少,大大限制了其市场的应用,而高端领域的塑料管材的应用仅仅处于起步阶段。主要原因是行业在节约能源、资源方面缺乏科技投入、技术创新不足,影响了全行业整体水平的提高。而备受市场青睐的聚碳酸酯(PC)透明板市场,由于技术要求高,国内企业在技术上无法实现突破,大部分市场阵地被国外企业占据。

而目前利润率较高的墙体内外保温板、屋顶防水材料等塑料建材品种生产、销售中,生产企业存在着急功近利的短

视行为,为给行业的发展埋下了隐患。另外,代替黏土实心砖、黏土空心砖的水泥空心砖等建筑节能材料已在大范围推广,但是这类产品也存在强度不足、施工差异大等影响工程质量的问题。

除了以上提到的两大瓶颈以外,相关鼓励配套政策不完善、建材行业本身发展存在的门槛低、集中度低、市场竞争无序等问题,以及企业面临向高技术、高端市场转移的压力,都是新型节能建材短时间内难以得到快速发展的重要原因。

(中建网)

2011 年《塑料》征订启事

《塑料》杂志创刊于 1972 年,是一本国内外公开发行的专业技术期刊,是《中文核心期刊要目总览》全国中文核心期刊,《中国科技论文统计源》核心期刊,《中国科学引文数据库》来源期刊,美国《化学文摘》(CA)收录期刊。

栏目设置:合成与制备、结构与性能、原料与助剂、改性与合金、成型加工与理论、机械与设备、机头与模具、计算机辅助设计与数据库、标准与测试、发展与动态、国内快讯、国际市场传真、期刊文摘、最新专利。

涉及领域:化工、轻工、机械、农业、建材、包装、汽车、电子、医学、军工、环保、信息等产业。

《塑料》杂志为双月刊,逢双月 18 日出版,大 16 开本。订阅价格:28 元/本,全年订价(6 期) 168 元。国内订户请向全国各地邮局订阅,邮发代号 82-268。漏订的读者可与本编辑部联系补订。国外订户请与中国国际图书贸易总公司(中国国际书店)北京 399 信箱联系订阅,国外代号 BM909。地址:北京市西城区旧鼓楼大街 47 号,《塑料》编辑部

邮编:100009

电话:010-84022529, 84035979

传真:010-84022529, 64057552

E-mail: plasticsbj@yahoo.com.cn

网址: www.plasticsbj.com.cn