

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.12.021

玄武岩纤维增强高密度聚乙烯的力学性能

冯宗东, 吕云伟, 高学敏, 彭亮
(四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要:玄武岩纤维(BF)未经改性处理和经硅烷偶联剂(KH-550和KH-570)进行处理后,添加到高密度聚乙烯(PE-HD)基体树脂中,增强PE-HD的力学性能,用傅立叶变换红外光谱和扫描电子显微镜对硅烷偶联剂处理的BF进行表征,同时,用SEM观察BF增强PE-HD复合材料的拉伸断面。结果表明,随着未经改性处理BF添加量增加,PE-HD复合材料的拉伸强度、弯曲强度逐渐提高,当添加量达到30%时,拉伸强度达到45.5 MPa,提升79.1%;弯曲强度达到41.3 MPa,提升118.9%。经KH-550和KH-570处理的BF添加量达到20%时,PE-HD复合材料的拉伸强度均达到45 MPa以上,其后随着BF添加量继续增加,拉伸强度变化不大,而弯曲强度随BF添加量的增加逐渐增大。当BF添加量达到30%时,BF改性与否对PE-HD复合材料的力学性能的影响不大。当改性BF添加量为5%~15%时,KH-550改性的PE-HD复合材料的力学性能较KH-570改性的低;当改性BF添加量为20%,25%时,KH-570改性的PE-HD复合材料的力学性能较KH-550改性的低。

关键词:玄武岩纤维;高密度聚乙烯;硅烷偶联剂;力学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)12-0110-05

Mechanical Properties of BF Reinforced PE-HD

Feng Zongdong, Lyu Yunwei, Gao Xuemin, Peng Liang

(Institute of Polymer Science and Engineering of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract : To enhance high density polyethylene (PE-HD) mechanical properties by added basalt fiber (BF) without modification and processed by the silane coupling agent (KH-550 and KH-570). BF processed by the silane coupling agent was characterized by FTIR and SEM. Meanwhile, the tensile-fracture surface of BF reinforced PE-HD composites were observed by SEM. The results show that the mechanical properties of PE-HD composites are improved with the increase of adding the unmodified BF content, when the unmodified BF content is 30%, the tensile strength increases 79.1% to 45.5 MPa, bending strength increases 118.9% to 41.3 MPa. When the content of BF modified by KH-550 or KH-570 is 20%, the tensile strengths reach more than 45 MPa, then the tensile strengths changed little with the increase of BF content. Bending strengths increase with the increase of BF content. The mechanical properties of BF reinforced PE-HD composite is similar when the content of BF reaches 30%, whether the BF modified or not. When the content of modified BF is 5% ~ 15%, the effect on the mechanical properties of composites by KH-550 are better than KH-570, and the content of modified BF is 20% or 25%, the effect on the mechanical properties of composites by KH-570 are better than KH-550.

Keywords : basalt fiber ; high density polyethylene ; silane coupling agent ; mechanical property

高密度聚乙烯(PE-HD)作为三大聚烯烃材料之一,其需求持续增加,产能扩张^[1]。改善PE-HD的性能通常采用纤维增强、共混、改善工艺参数等方法^[2-4],其中,纤维增强PE-HD的性能是较为普遍的手段。PE-HD通常采用玻璃纤维、天然纤维、碳纤维等进行增强^[2,5-6]。玄武岩纤维(BF)是由玄武岩制备的新型高性能纤维,其主要成分为SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, K₂O, Na₂O, Fe_xO_y, TiO₂等^[7]。相较于玻璃纤维,BF绿色无污染^[8],且制备成本远低于碳纤维,获取方法简单、原料易得,同时化学稳

定性远优于天然纤维^[9],在众多领域得到广泛应用。BF能极大地改善塑料的力学性能^[10],但是BF本身是非晶状的圆柱体,且表面光滑,表面能较低,与塑料基体的粘结性较差,需要对其进行表面处理。在现阶段,BF的处理方法包括硅烷偶联剂处理法、酸碱刻蚀法、溶液凝胶法、低温等离子体处理等^[11-14]。

笔者主要研究BF添加量及其经过硅烷偶联剂处理后对PE-HD力学性能的影响。

联系人:吕云伟,博士,副教授,主要从事高分子复合材料研究
收稿日期:2016-09-26

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD: HD4801EX, 中石油独山子石化分公司;

短切 BF: CBF13-6, 长度为 6 mm, 四川点石玄武纤维科技有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550, KH-570: 成都市科龙化工试剂厂;

丙酮、无水乙醇: 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂。

1.2 主要仪器与设备

电热鼓风干燥箱: TST101A-1 型, 成都特思特仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet 6700 型, 美国赛默飞世尔科技公司;

精密注塑机: NEX50 型, 日精注塑机有限公司;

万能材料试验机: AGS-J 型, 日本岛津公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-5900LV 型, 日本 JEOL 公司;

双螺杆挤出机: HT-30 型, 南京橡塑机械有限公司。

1.3 BF 表面处理

改性处理前, 首先洗去 BF 表面的浸润剂, 然后将 BF 在无水乙醇中浸泡 24 h, 再在蒸馏水中浸泡 5 次, 每次 30 min, 除去表面杂物, 于 80℃ 下烘干 8 h, 取出, 置于自封袋中, 备用。

按无水乙醇与蒸馏水的配比为 9:1 配置成无水乙醇溶液, 然后加入硅烷偶联剂, 根据文献 [11], 配制成 0.75% 的硅烷偶联剂溶液, 用玻璃棒搅拌均匀, 水解 5 min, 再按照纤/液配比为 3:10 的比例加入 BF, 浸泡 30 min 后取出, 在室温下自然晾干, 再放入温度为 120℃ 烘箱中干燥, 使 BF 在高温下与硅烷偶联剂反应完全, 1 h 后取出, 用丙酮和蒸馏水交替清洗三次, 置于 80℃ 烘箱中烘干 8 h, 取出, 装入塑料袋中密封防吸湿, 备用。

1.4 试样制备

设定 BF 的添加量分别为 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%。将称量好的 PE-HD 与未改性或改性处理的 BF 分别加入到双螺杆挤出机中, 按照表 1 中的工艺参数进行挤出, 切粒得到粒料, 在电热鼓风干燥箱中于 80℃ 烘干 3 h, 取出, 将粒料加入精密注塑机中, 以表 2 中的工艺参数注塑得到测试试样。

表 1 双螺杆挤出机工艺参数

项目	一区	二区	三区	四区	五区	六区	七区	机头
温度	175	190	200	220	220	220	220	200

表 2 精密注塑机工艺参数

项目	口模	前部	中部	后部
温度	210	210	200	185

1.5 性能测试与表征

(1) FTIR 分析。

在室温下分析改性和未改性 BF 的表面, 数据采集范围为 400~4000 cm^{-1} , 扫描次数为 32, 分辨率为 0.05 cm^{-1} 。

(2) 力学性能测试。

拉伸性能根据 ASTM D638-2003 测试, 试样尺寸为 160 mm×4 mm×10 mm;

弯曲性能根据 ASTM D790-2003 测试, 试样尺寸为 100 mm×4 mm×10 mm。

测试结果均为 5 个试样的平均值。

(3) SEM 分析。

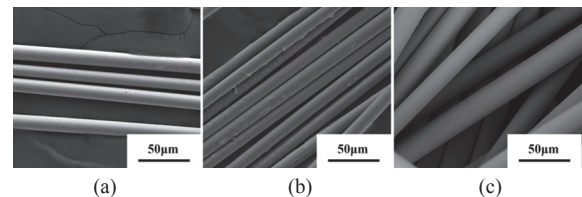
试样喷金处理后, 用 SEM 观察未改性和改性 BF 表面及 BF 增强 PE-HD 复合材料拉伸断面的微观形态。

2 结果与讨论

2.1 BF 的表征

(1) SEM 分析。

改性和未改性 BF 表面的 SEM 照片如图 1 所示。



a—未改性 BF; b—KH-550 处理 BF; c—KH-570 处理 BF

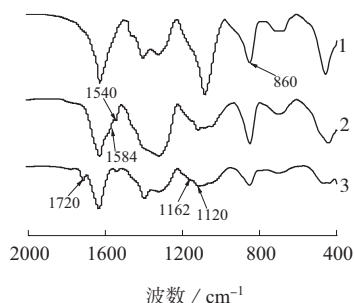
图 1 改性和未改性 BF 表面的 SEM 照片

由图 1 可看出, 未改性 BF 的表面非常光滑 (图 1a), 经 KH-550 处理的 BF 表面变得粗糙 (图 1b), 经 KH-570 处理的 BF 表面有一些凸起 (图 1c), 但不明显。BF 表面变得粗糙, 可以提高 BF 与基体树脂之间的粘结强度, 有利于发挥 BF 在基体树脂中的骨架增强作用, 使得基体树脂的力学性能得到提高。

(2) FTIR 分析。

改性和未改性 BF 的 FTIR 谱图如图 2 所示。

由图 2 中的谱线 1 可以看出, 未改性 BF 在 860 cm^{-1} 处有一个特征峰, 这是硅类化合物的特征峰, 而从谱线 2 可以看出, 经 KH-550 处理后 BF 在



1—未改性 BF ; 2—KH-550 处理 BF ; 3—KH-570 处理 BF

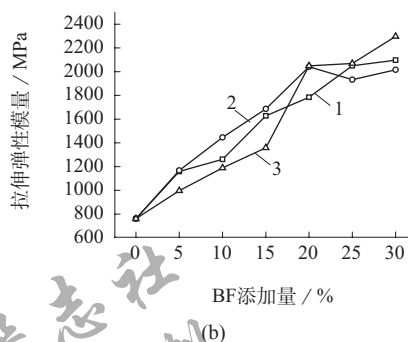
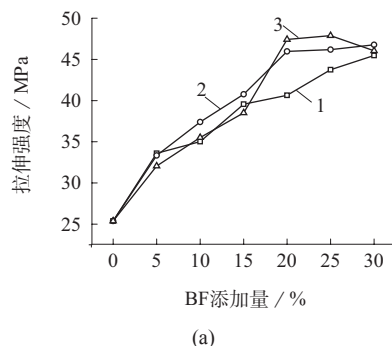
图2 改性和未改性 BF 的 FTIR 谱图

1540 cm^{-1} 和 1584 cm^{-1} 处有两个吸收峰,应分别是一 NH_2 的面内弯曲振动与 C—N 伸缩振动产生的,证明 BF 表面已接枝了氨基。由谱线 3 可以看出,经过 KH-570 处理后 BF 在 1720, 1162 cm^{-1} 和 1120 cm^{-1} 处有三个吸收峰,在 1720 cm^{-1} 处是 C=O 伸缩振动峰,而 1162 cm^{-1} 和 1120 cm^{-1} 处是 C—O—C 伸缩振动峰,说明在 BF 表面接枝到了羰基。

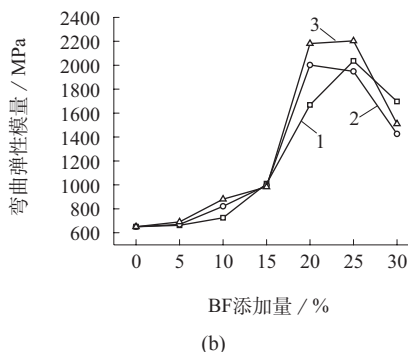
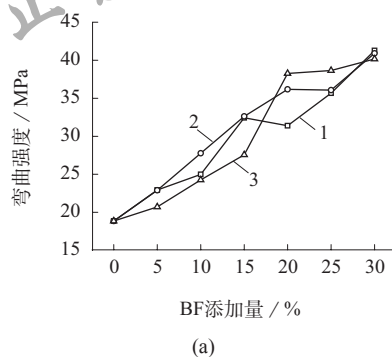
2.2 BF 添加量对 PE-HD 复合材料力学性能的影响

不同 BF 添加量下增强 PE-HD 复合材料的拉伸性能和弯曲性能如图 3、图 4 所示。

由图 3、图 4 可知,随着未改性 BF 添加量的增加,PE-HD 复合材料的拉伸强度和弯曲强度逐渐增大,当未改性 BF 添加量达到 30% 时,拉伸强度由未添加时的 25.4 MPa 提高到 45.5 MPa,提升 79.1%;弯曲强度由未添加时的 18.9 MPa 提高到 41.3 MPa,提升 118.9%。当经 KH-550 和 KH-570 处理的 BF 添加量达到 20% 时,PE-HD 复合材料的拉伸强度均达到 45 MPa 以上,分别为 46.0, 47.4 MPa,其后随着 BF 添加量的增加,PE-HD 复合材料的拉伸强度变化不大;而弯曲强度随着 BF 添加量的增加逐渐增大。当 BF 添加量达到 30% 时,BF 改性与否对 PE-HD 复合材料的力学性能的影响不大,拉伸强度为 46 MPa 左右,弯曲强度为 40 MPa 左右。当改性 BF 添加量为 5%~15% 时,KH-550 处理 BF 增强的 PE-HD 复合材料的力学性能高于 KH-570 处理 BF 增强的 PE-HD 复合材料;当改性 BF 添加量为 20%,25% 时,KH-570 处理 BF 增强的 PE-HD 复合材料的力学性能高于 KH-550 处理 BF 增强的 PE-HD 复合材料。随着 BF 添加量的增加,PE-HD 复合材料的拉伸弹性模量基本呈现逐渐增大的趋势,而弯曲弹性模量呈现先上升后下降的趋势。



1—未改性 BF ; 2—KH-550 处理 BF ; 3—KH-570 处理 BF
图3 不同 BF 添加量下增强 PE-HD 复合材料的拉伸性能



1—未改性 BF ; 2—KH-550 处理 BF ; 3—KH-570 处理 BF
图4 不同 BF 添加量下增强 PE-HD 复合材料的弯曲性能

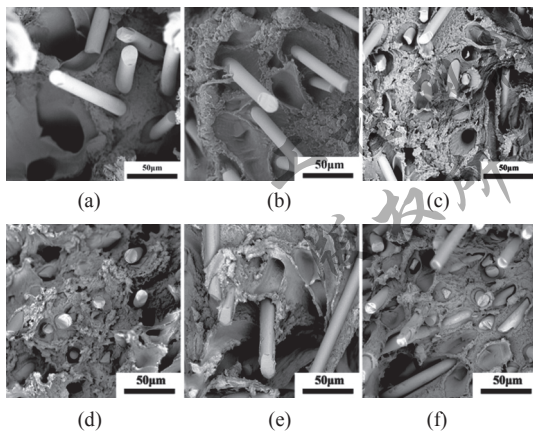
上述结果表明,添加 BF 能够提高 PE-HD 复合材料的力学性能,经不同硅烷偶联剂处理的 BF,其添加量影响 PE-HD 复合材料的增强效果,使用 KH-550 处理 BF,其添加量较低时改善效果较好,而使用 KH-570 处理 BF,其添加量较高时改善效果

较好。

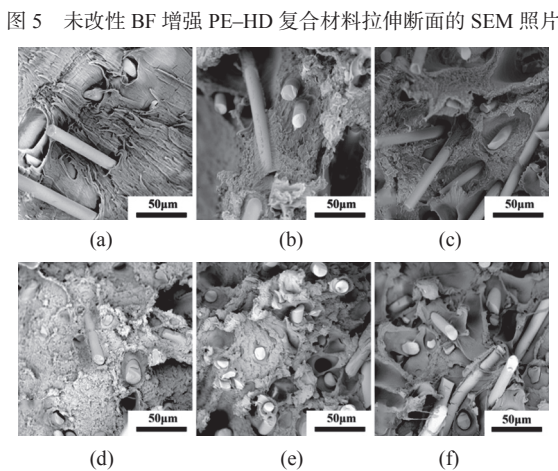
BF 本身具有极高的力学强度,在基体树脂中可以抑制其在受力过程中的裂纹扩展,而且复合材料在受到拉伸力时,BF 的拔出需要消耗较多的功,因此利于改善复合材料的性能。一般认为,纤维通过化学处理能够得到一个好的界面层对材料的贡献较大,由于化学试剂对纤维进行的是微观层面的改性,在改性完成后其表面会残留试剂,因此在对 BF 进行处理时,BF 表面主要是未能与 BF 反应的偶联剂,而通过化学键连接在 BF 表面的偶联剂较少,很难达到预期目标,实际上在 BF 表面仍然物理吸附着的偶联剂对于改善复合材料的性能起着作用。添加过多的 BF 会使其在复合材料中的分散性降低,易发生团聚,导致受力时会发生应力集中,在一定程度上降低复合材料的性能^[15]。

2.3 PE-HD 复合材料拉伸断面的 SEM 分析

BF 增强 PE-HD 复合材料拉伸断面的 SEM 照片如图 5~图 7 所示。

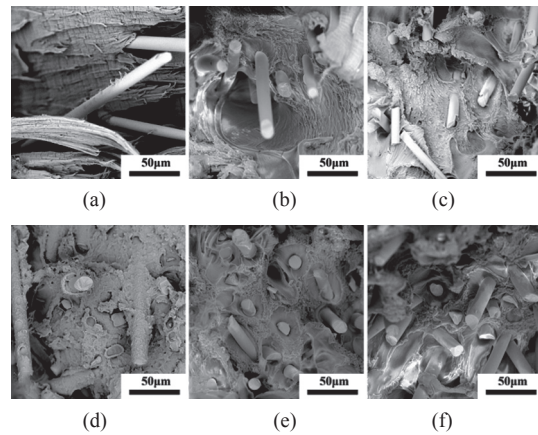


未改性 BF 添加量: a—5%; b—10%; c—15%; d—20%; e—25%; f—30%



KH-550 处理 BF 添加量: a—5%; b—10%; c—15%; d—20%; e—25%; f—30%

图 6 KH-550 处理 BF 增强 PE-HD 复合材料拉伸断面的 SEM 照片



KH-570 处理 BF 添加量: a—5%; b—10%; c—15%;

d—20%; e—25%; f—30%

图 7 KH-570 处理 BF 增强 PE-HD 复合材料拉伸断面的 SEM 照片

由图 5 可以看出,受到拉伸力拔出的未改性 BF 表面比较光滑,并无 PE-HD 基体树脂粘结在 BF 上,说明未改性 BF 与基体树脂之间的粘结性不好;由图 6 和图 7 可以看出,经偶联剂改性的 BF 埋藏在 PE-HD 基体树脂中,BF 表面有树脂粘结,说明经过改性处理的 BF 与基体树脂之间的粘结性较好,可以提高复合材料的力学性能。对比图 6 和图 7 可知,分别用两种偶联剂改性 BF,同一 BF 添加量下的复合材料拉伸断面几乎没有差别。

3 结论

(1) BF 可明显改善 PE-HD 复合材料的力学性能,随着 BF 添加量的增加,复合材料的力学性能得到提高,但 BF 添加量过高会导致团聚的发生,降低复合材料的性能。

(2) 硅烷偶联剂处理会使得 BF 表面变得粗糙,增强了 BF 与 PE-HD 之间的粘结性;改性处理 BF 对 PE-HD 力学性能的增强效果优于未改性 BF。

(3) 不同的硅烷偶联剂处理的 BF 在增强 PE-HD 时会有不同的效果,经 KH-550 处理的 BF 添加量较少(5%~15%)时对 PE-HD 复合材料力学性能的改善效果较好,而经 KH-570 处理的 BF 添加量较多(20%,25%)时改善效果较好。

参考文献

- [1] 中蓝晨光化工研究设计院有限公司《塑料工业》编辑部. 2014~2015 年世界塑料工业进展[J]. 塑料工业,2016,44(3):1-46.
The China Plastics Industry Editorial Office, China Bluestar Chengrand Chemical Co., Ltd. Progress of the world's plastics industry in 2014-2015[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(3):1-46.
- [2] 张娟,宁莉萍,杨红军,等. 玻璃纤维含量对竹粉/高密度聚乙烯复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报,2016,33(3):477-485.

- Zhang Juan, Ning Liping, Yang Hongjun, et al. Effects of glass fiber content on properties of bamboo flour / high density polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(3):477-485.
- [3] Jaggi H S, Kumar S, Das D, et al. Morphological correlations to mechanical performance of hydroxyapatite-filled PE-HD / UHMWPE composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(1):doi: 10.1002/app.41251.
- [4] Chen Jun, Yang Wei, Yu Guoping, et al. Continuous extrusion and tensile strength of self-reinforced PE-HD / UHMWPE sheet[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 202(1):165-169.
- [5] Essabir H, Boujmal R, Bensalah M O, et al. Mechanical and thermal properties of hybrid composites: Oil-palm fiber / clay reinforced high density polyethylene[J]. Mechanics of Materials, 2016, 98:36-43.
- [6] Erkendirici Ö F. Investigation of the quasi static penetration resistance behavior of carbon fiber reinforced laminate PE-HD composites[J]. Composites Part B Engineering, 2016, 93:344-351.
- [7] 陈德茸. 连续玄武岩纤维的发展与应用 [J]. 高科技纤维与应用, 2014, 39(6):17-20.
- Chen Derong. The development and application of continuous basalt fiber[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2014, 39(6):17-20.
- [8] 胡琳娜, 尚德库, 艾明星, 等. 玄武岩纤维复合材料研究 [J]. 河北工业大学学报, 2003, 32(2):71-76.
- Hu Linna, Shang Deku, Ai Mingxing, et al. The study on the basalt fiber composite material[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2003, 32(2):71-76.
- [9] Lopresto V, Leone C, Iorio I D. Mechanical characterisation of basalt fibre reinforced plastic[J]. Composites Part B Engineering, 2011, 42(4):717-723.
- [10] Dhand V, Mittal G, Rhee K Y, et al. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites[J]. Composites Part B Engineering, 2015, 73:166-180.
- [11] 宋秋霞, 刘华武, 钟智丽, 等. 硅烷偶联剂处理对玄武岩单丝拉伸性能的影响 [J]. 天津工业大学学报, 2010, 29(1):19-22.
- Song Qiuxia, Liu Huawu, Zhong Zhili, et al. Effect of silane coupling agent treatment on tensile properties of single basalt filament[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2010, 29(1):19-22.
- [12] Manikandan V, Jappes J T W, Kumar S M S, et al. Investigation of the effect of surface modifications on the mechanical properties of basalt fibre reinforced polymer composites[J]. Composites Part B Engineering, 2012, 43(2):812-818.
- [13] Wei Bin, Song Shenhua, Cao Hailin. Strengthening of basalt fibers with nano-SiO₂-epoxy composite coating[J]. Materials & Design, 2011, 32(8):4180-4186.
- [14] 李伟娜, 申士杰, 马春梅, 等. 等离子接枝处理玄武岩纤维表面的机理研究 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2013(3):34-38.
- Li Weina, Shen Shijie, Ma Chunmei. Mechanism research on basalt fiber with plasma grafted treatment[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2013, 2013(3):34-38.
- [15] Wang H W, Zhou H W, Gui L L, et al. Analysis of effect of fiber orientation on Young's modulus for unidirectional fiber reinforced composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 56:733-739.

新型国产聚乙烯催化剂各项指标达进口水平

近日,中石油石油化工研究院自主研发的气相聚乙烯浆液型催化剂(PGE-101),在吉林石化27.4万t/a线型低密度聚乙烯装置上完成了超冷凝态生产条件下的工业推广,各项指标达到了进口催化剂的水平。

PGE-101在超冷凝的苛刻条件下实现了装置平稳运行,工艺控制稳定,催化活性超过20000倍,产品堆积密度达到0.38~0.39 g/cm³。与国内外同类催化剂相比,PGE-101具有活性释放稳定、聚合产品细粉含量低、粒径分布窄、装置结片少、催化剂氢调敏感、共聚性能突出、聚合物颗粒形态好等特点。

石化院大庆化工研究中心科研人员通过载体表面修饰与喷雾干燥相结合等科学手段,攻克了催化剂制备中颗粒形态控制的核心技术难题。在开工运行过程中,科研人员深入了解超冷凝操作的技术难点,制定了技术方案,明确催化剂质量指标,并在国内最先进的气相全密度聚乙烯中试装置进行了9次催化剂中试,解决了超冷凝操作时流化床反应器中催化剂诱导时间长、系统积液、流化滞留、反应器结片等技术难题。

目前,中石油气相聚乙烯装置产能为260万t/a,每年

需浆液型催化剂100t,但该市场几乎被国外公司和少数几家国内催化剂厂垄断。进口催化剂售价高,购货周期长,且催化剂批次稳定性差,经常造成装置生产波动、过渡料多、产品质量不过关等问题。(中国聚合物网)

丰田纺织力推“高抗冲击塑料”改质剂

丰田纺织和三井化学宣布,将就聚合物合金“高抗冲击塑料”的业务运作讨论合作事宜。两公司将充分利用双方的技术经验和已有的销售渠道,扩大改质剂的使用。

高抗冲击塑料是丰田纺织和丰田中央研究所共同开发的一种抗冲击强度出色的聚合物合金。通过使源自植物的树脂——聚酰胺11和源自石油的树脂——聚丙烯与三井化学制造的相容剂高度复合,形成了可高效吸收冲击构造的聚合物合金。

丰田纺织开发出了将该聚合物合金作为改质剂使用的方法,运用到了该公司生产的座椅、车门饰条等汽车内装部件中。该聚合物合金在汽车上其它要求高抗冲击性的部件中也存在需求,该公司认为,通过扩大该聚合物合金的采用,可提高汽车的安全性。在汽车以外的生产及消费物资领域,该聚合物合金也有望应用于需要使用抗冲击性树脂材料的各类产品。(中国聚合物网)