

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.03.023

偶联剂对聚丁烯-1 / 碳酸钙复合材料性能的影响

乔辉, 王树建, 刘维松, 丁筠

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用硅烷、铝酸酯和钛酸酯偶联剂对碳酸钙进行表面处理, 并以聚丁烯-1 为基体制备了聚丁烯-1 / 碳酸钙复合材料, 研究了这3种偶联剂对复合材料性能的影响。结果表明, 钛酸酯和铝酸酯偶联剂对碳酸钙改性的效果最好, 其中铝酸酯偶联剂改性的碳酸钙接触角最大, 对复合材料的增韧效果最明显, 当铝酸酯偶联剂改性的用量为碳酸钙的1.5%时, 改性后的碳酸钙接触角可达 162.4° , 相应的复合材料缺口冲击强度由未改性时的 21.5 kJ/m^2 提高至 31.7 kJ/m^2 。对铝酸酯偶联剂改性碳酸钙填充的复合材料的结晶性能及微观结构进行了分析与表征, 发现铝酸酯偶联剂改性碳酸钙能够提高聚丁烯-1 的结晶度, 在基体内形成紧密堆积的细小球晶; 铝酸酯偶联剂改性碳酸钙在聚丁烯-1 中的分散性较佳, 无明显团聚现象, 与聚丁烯-1 界面结合能力强, 能够吸收形变功, 提高复合材料的韧性。

关键词: 聚丁烯-1; 碳酸钙; 偶联剂; 力学性能; 结晶性能

中图分类号: TQ320.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)03-0114-05

Influences of Coupling Agents on Properties of Polybutene-1 / Calcium Carbonate Composites

Qiao Hui, Wang Shujian, Liu Weisong, Ding Yun

(College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Polybutene-1 / calcium carbonate composites were prepared with polybutene-1 as matrix by using different coupling agents including silane, titanate and aluminate for surface treatment of calcium carbonate. The effects of the three coupling agents on the properties of the composites were studied. The results show that the titanate and aluminate coupling agents have the best modification effects for calcium carbonate, among them, the calcium carbonate modified by aluminate coupling agent has the maximum contact angle and the most obvious toughening effects. When the content of aluminate coupling agent is 1.5% of calcium carbonate mass, the contact angle of the modified calcium carbonate can reach 162.4° and the notched impact strength increases from 21.5 kJ/m^2 (unmodified) to 31.7 kJ/m^2 . The crystallization and micro-structure of the composites filled with calcium carbonate modified by aluminate coupling agent were analyzed, it is found that the crystallization of polybutene-1 can be improved with addition of calcium carbonate modified by aluminate and compact packed tiny crystal ball is formed in matrix. Calcium carbonate modified by aluminate has better dispersion in polybutylene-1 with no obvious agglomeration and has strong interface binding capacity with polybutylene-1, it can absorb deformation work to improve the toughness of the composite.

Keywords: polybutene-1; calcium carbonate; coupling agent; mechanical property; crystallization

近年来,我国高分子管材行业逐步开发出了聚丙烯(PP)类[如无规共聚PP(PP-R)、嵌段共聚PP(PP-B)等]管材,聚乙烯类(如交联聚乙烯、高密度聚乙烯)管材,以及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料、聚偏氟乙烯、聚丁烯-1等管材。其中聚丁烯-1新型塑料管材耐蠕变性、弹性、耐热压性均优于其它管材,易于成型加工,广泛应用于管道材料领域^[1-3]。然而与巴塞尔、三井等国外公司产品相比,我国生产的聚丁烯-1缺口冲击韧性较差。

目前,无机填料已在聚烯烃领域取得了广泛应用,合理地使用无机填料可改善材料的物理力学性能或赋予其新的功能。碳酸钙作为一类重要的无机

填料,具有价格低廉、性能稳定、无毒无味、易于加工等优点,能显著改善材料的性能并降低生产成本^[4-6]。因此,对碳酸钙的表面改性尤为重要,目前国内主要的改性方法有干法处理和湿法处理两种。

笔者为改善聚丁烯-1的缺口冲击韧性,提高产品的综合性能,利用湿法处理技术,通过采用硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂对碳酸钙进行表面改性,较为全面地研究了这3种偶联剂对聚丁烯-1 / 碳酸钙复合材料性能的影响^[7-8],以从中筛选出最适合聚丁烯-1 / 碳酸钙复合材料的偶联剂。

联系人: 王树建,硕士研究生,主要研究方向为塑料加工与改性

收稿日期: 2015-12-22

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丁烯-1:等规度为98%,山东东方宏业化工有限公司;

碳酸钙:江西广源化工有限公司;

硅烷偶联剂:KH-550,上海耀华化工厂;

铝酸酯偶联剂:河南省济源科汇材料有限公司;

钛酸酯偶联剂:HY-101,杰西卡化工有限公司;

无水乙醇:现代东方(北京)科技发展有限公司;

抗氧剂:225,北京极易化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:MHS-20型,昆山美弧螺杆机械公司;

加硫成型试验机:XH-406型,锡华精密检测仪器有限公司;

电子万能拉力机:CMT4204型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

简支梁冲击试验机:XJJ-5型,承德市金建检测仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20型,美国TA公司;

静滴接触角测试仪:JC2000C1型,上海中晨设备有限公司;

偏光显微镜:BX51型,日本Olympus公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-4700型,日本日立公司。

1.3 试样制备

将铝酸酯偶联剂加入碳酸钙中,110℃下恒速搅拌12 min制得铝酸酯偶联剂改性碳酸钙;将钛酸酯偶联剂与无水乙醇按体积比1:100配制成稀释液,喷洒在碳酸钙表面并恒温100℃搅拌15 min制得钛酸酯偶联剂改性碳酸钙,采用相同的工艺制备硅烷偶联剂改性碳酸钙。3种偶联剂的用量均为碳酸钙质量的0%,0.5%,1.0%,1.5%和2.0%。

将3种不同偶联剂改性的碳酸钙分别与聚丁烯-1、抗氧剂在双螺杆挤出机中熔融共混,挤出造粒,最后通过模压制备标准试样,熔融挤出过程中4段温度分别为170,175,180,170℃,模压温度为175℃,3种偶联剂改性碳酸钙的质量分数均为10%。

1.4 测试与表征

接触角测试:将碳酸钙粉末在载玻片上压成薄层,放在观察台上滴加去离子水进行测试;

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试,拉伸速度为50 mm/min,引伸距50 mm;

缺口冲击强度按GB/T 1043-1993测试,A型缺口;

弯曲性能按GB/T 9341-2000测试,试样宽9.90 mm、厚4.00 mm,测试速度为10 mm/min,实验温度为25℃;

DSC测试:取5~10 mg的试样放入仪器内,以10℃/min升温速率升温至200℃消除热历史,降至室温后以10℃/min升温速率二次升温至200℃;

偏光显微镜测试:取少量试样于圆形薄玻璃片上制成薄膜,然后放在热台上从室温升至160℃使试样完全熔融,然后迅速降温至95℃等温结晶20 min后用偏光显微镜观察试样的结晶形态并拍照;

SEM测试:将样品置于液氮中冷却后脆断,对断面喷金处理后观察其形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂表面改性碳酸钙的接触角分析

碳酸钙表面含有大量亲水性基团,与亲油性的聚丁烯-1相容性较差,且易发生团聚,在基体中分散不均匀,因此需要对碳酸钙进行表面改性以提高其在聚丁烯-1中的相容性及分散性。可通过测定改性后碳酸钙的接触角来评价偶联剂的改性效果,3种偶联剂改性的碳酸钙的接触角如表1所示。

表1 碳酸钙经3种偶联剂改性后的接触角(°)

偶联剂类型	偶联剂用量/%			
	0.5	1.0	1.5	2.0
铝酸酯偶联剂	40.7	113.5	162.4	158.2
钛酸酯偶联剂	38.1	97.6	110.4	130.2
硅烷偶联剂	27.1	68.9	92.4	108.7

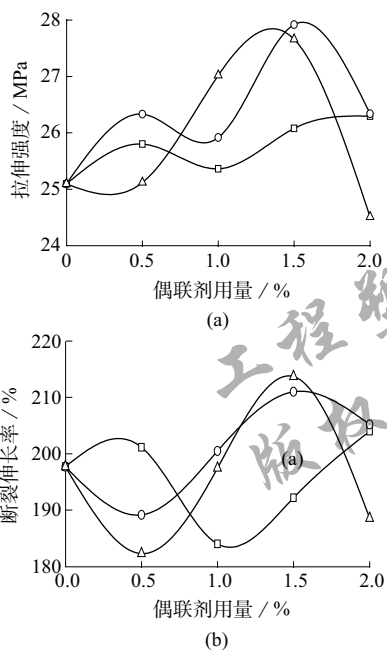
接触角可表示碳酸钙的亲水亲油性:当其小于90°时粒子亲水性良好;当其大于90°时粒子亲油性良好。因此接触角越大,说明碳酸钙粒子的亲油性越好,与聚丁烯-1的相容性越好。从表1可以看出,改性后碳酸钙的接触角随3种偶联剂用量的增加总体呈增大趋势,其中铝酸酯偶联剂改性碳酸钙的接触角最高,当铝酸酯偶联剂用量为1.5%时,接触角高达162.4°,亲油性得到明显改善,铝酸酯偶联剂的改性效果最好。

2.2 偶联剂用量对复合材料力学性能的影响

(1) 拉伸性能。

图1示出3种偶联剂的用量对聚丁烯-1/碳

酸钙复合材料拉伸性能的影响。从图1可以看出,在3种偶联剂中,硅烷偶联剂改性的复合材料拉伸性能总体上较差,而钛酸酯和铝酸酯偶联剂用量均为1.5%时,其改性的复合材料拉伸性能均达到最佳,且相差不大,较未处理的碳酸钙填充复合材料的拉伸性能明显提高。钛酸酯和铝酸酯偶联剂分子既有能与碳酸钙表面羟基及质子反应的亲无机物基团,又有能与聚丁烯-1相互缠结或作用的亲有机物长分子链,因此可有效改善碳酸钙与聚丁烯-1的相容性^[9]。经偶联剂处理后,碳酸钙粒子表面与聚丁烯-1之间可形成相互缠结的分子层,当受到拉伸载荷时可以有效传递应力,从而改善复合材料的拉伸性能^[10-11]。



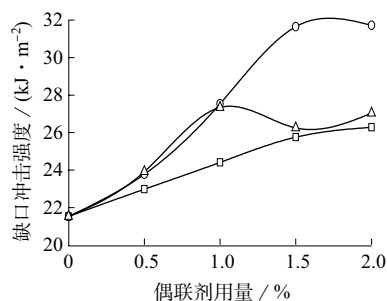
□—硅烷偶联剂; ○—铝酸酯偶联剂; △—钛酸酯偶联剂
a—拉伸强度; b—断裂伸长率

图1 3种偶联剂的用量对复合材料拉伸性能的影响

(2) 冲击性能。

图2示出3种偶联剂的用量对聚丁烯-1/碳酸钙复合材料缺口冲击强度的影响。从图2可以看出,随3种偶联剂用量的增加,复合材料的缺口冲击强度总体上均有所提升。当偶联剂用量大于1%后,在3种偶联剂中,铝酸酯偶联剂改性的复合材料缺口冲击强度最高,当其用量为1.5%时,复合材料的缺口冲击强度由未改性时的21.5 kJ/m²升至31.7 kJ/m²,提高了47.4%。偶联剂分子能提高碳酸钙粒子与聚丁烯-1之间的界面结合能力,当受外力冲击时碳酸钙粒子成为应力集中点,引发基体产生银纹或剪切屈服从而吸收一定的形变功^[12],因此

复合材料的冲击性能明显改善。

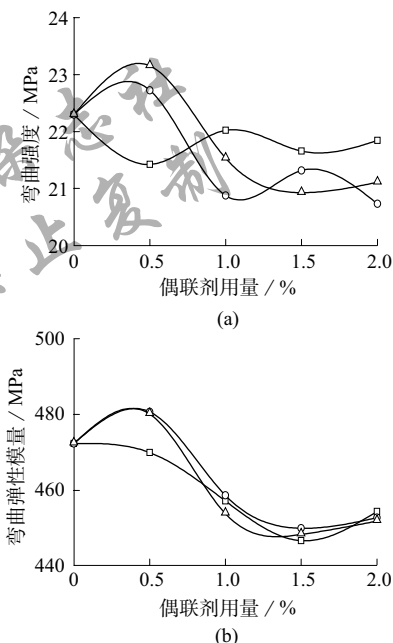


□—硅烷偶联剂; ○—铝酸酯偶联剂; △—钛酸酯偶联剂

图2 3种偶联剂的用量对复合材料缺口冲击强度的影响

(3) 弯曲性能。

图3示出3种偶联剂的用量对聚丁烯-1/碳酸钙复合材料弯曲性能的影响。



□—硅烷偶联剂; ○—铝酸酯偶联剂; △—钛酸酯偶联剂
a—弯曲强度; b—弯曲弹性模量

图3 3种偶联剂的用量对复合材料弯曲性能的影响

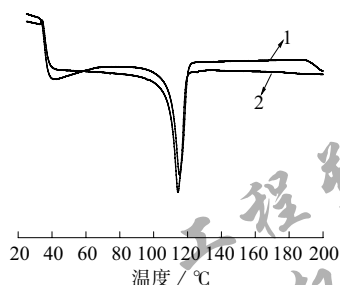
从图3可以看出,当3种偶联剂用量为0.5%时,硅烷偶联剂改性的复合材料弯曲性能低于未改性的复合材料,而其它两种偶联剂改性的复合材料均高于未改性的复合材料。随着偶联剂用量增加,铝酸酯和钛酸酯偶联剂改性的复合材料弯曲性能开始低于未改性的复合材料,最终3种偶联剂改性的复合材料弯曲性能相差不大。由于少量的铝酸酯和钛酸酯偶联剂分子在碳酸钙粒子与聚丁烯-1基体树脂之间形成了具有一定缠绕结构的过渡层,提高了碳酸钙与基体树脂的界面粘结性,减少了应力集中点的出现,从而在一定程度上提高了复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量。但过量的偶联剂分子在基体

树脂间起到润滑作用,复合材料在弯曲载荷下分子链的运动阻力变小,导致其弯曲强度和弯曲弹性模量有所下降。

综上所述,在3种偶联剂中,铝酸酯和钛酸酯偶联剂对碳酸钙改性的效果最好,两者对拉伸和弯曲性能的影响总体上相差不大,而其中铝酸酯偶联剂对复合材料冲击性能的影响最为明显,当其用量为1.5%时,复合材料的缺口冲击强度提高幅度最大,故在后续研究中,均以用量为1.5%的铝酸酯偶联剂改性的碳酸钙所制备的复合材料为研究对象。

2.3 聚丁烯-1/碳酸钙复合材料结晶性能的研究

无机粒子与有机聚合物共混时,复合材料的力学性能还与结晶行为密切相关。采用DSC法研究了纯聚丁烯-1及铝酸酯偶联剂用量为1.5%时的聚丁烯-1/碳酸钙复合材料的结晶性能,结果如图4所示。

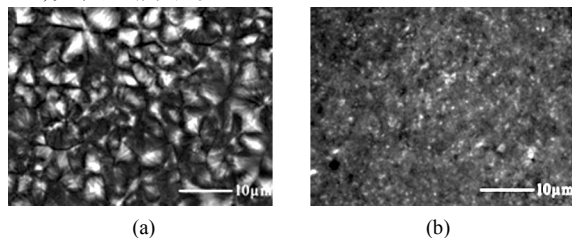


1—纯聚丁烯-1; 2—聚丁烯-1/碳酸钙复合材料

图4 纯聚丁烯-1及聚丁烯-1/碳酸钙复合材料的DSC曲线

从图4可以得出,纯聚丁烯-1的熔融焓为26.91 J/g,当加入质量分数为10%的铝酸酯偶联剂改性碳酸钙后,其熔融焓为30.02 J/g。已知纯聚丁烯-1完全结晶的熔融焓为125 J/g,根据相关公式可得出纯聚丁烯-1与聚丁烯-1/碳酸钙复合材料的结晶度分别为21.5%和24.0%,可见铝酸酯改性碳酸钙可促进聚丁烯-1结晶。

采用偏光显微镜观察了上述两种材料的结晶形态,如图5所示。



a—聚丁烯-1; b—聚丁烯-1/碳酸钙复合材料

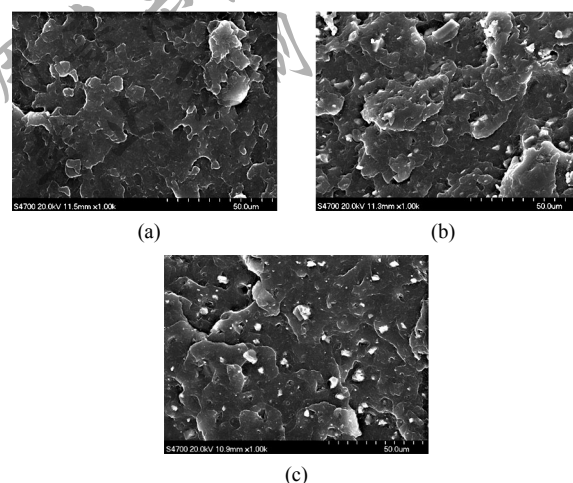
图5 纯聚丁烯-1及聚丁烯-1/碳酸钙复合材料的晶体形态

从图5a可以看出,纯聚丁烯-1有明显的黑十

字消光现象,利用熔融降温过程中的分子链自发折叠形成的晶核缓慢生长^[13],球晶的尺寸较大,为9.8 μm 。从图5b可以看出,加入铝酸酯偶联剂改性的碳酸钙后,复合材料的黑十字消光现象基本消失,改性碳酸钙粒子分散在基体中促进了分子链在其表面折叠形成晶核,迅速形成成核中心,大量的球晶同时生长引起晶粒之间紧密堆积^[14-15]。铝酸酯偶联剂改性碳酸钙对聚丁烯-1结晶过程有成核剂的作用,能够使生成的球晶细化并在基体内部形成更加紧密的分布,受外力冲击时能有效吸收冲击能量并传递应力,可明显改善复合材料的韧性。

2.4 聚丁烯-1/碳酸钙复合材料的断面形貌分析

图6为纯聚丁烯-1、未改性碳酸钙填充聚丁烯-1复合材料、铝酸酯偶联剂改性碳酸钙填充聚丁烯-1复合材料的断面SEM照片,其中碳酸钙的质量分数均为10%。



a—纯聚丁烯-1; b—未改性碳酸钙填充聚丁烯-1;
c—铝酸酯偶联剂改性碳酸钙填充聚丁烯-1

图6 纯聚丁烯-1及其复合材料的断面SEM照片

由图6a可以看出,纯聚丁烯-1的断面较为平整,倾向于脆性断裂。由图6b可以看出,未改性碳酸钙粒子在聚丁烯-1中发生团聚且分散不均,脆断面上出现碳酸钙粒子脱落后形成的空洞缺陷,说明碳酸钙粒子与基体的界面结合能力较差,受外力作用时粒子脱落导致增韧效果不理想。由图6c可以看出,碳酸钙粒子经铝酸酯偶联剂处理后能够很好地嵌入在基体中,发生应力脱落的现象较少,与基体的界面结合能力明显提高,因此断面处的空洞缺陷少。铝酸酯偶联剂改性碳酸钙粒子在聚丁烯-1中的分散性较好,整个断面有一定的凹凸起伏,无明显的宏观开裂现象。

3 结论

(1) 随偶联剂用量增加,硅烷偶联剂、铝酸酯偶联剂与钛酸酯偶联剂改性碳酸钙的接触角总体呈增大趋势,其中铝酸酯偶联剂改性的碳酸钙接触角最大,当其用量为 1.5% 时,改性碳酸钙接触角高达 162.4°。

(2) 铝酸酯偶联剂与钛酸酯偶联剂对碳酸钙的改性效果最好,其中由铝酸酯偶联剂改性的碳酸钙对复合材料的增韧效果最为明显,当其用量为 1.5% 时,可使缺口冲击强度由未改性时的 21.5 kJ/m² 升至 31.7 kJ/m²,提高了 47.4%。

(3) 铝酸酯偶联剂改性碳酸钙促进了聚丁烯-1 的结晶,大量的球晶同时生长形成紧密堆积的细小球晶结构。

(4) 碳酸钙粒子经铝酸酯偶联剂处理后与聚丁烯-1 的界面结合能力提高,受外力作用时吸收了大部分形变功,可有效改善复合材料的冲击韧性。

参考文献

- [1] 王秀峰,赵永仙,毕福勇,等. 高全同聚 1-丁烯的性能[J]. 合成树脂及塑料,2006,23(6):56-58.
Wang Xiufeng, Zhao Yongxian, Bi Fuyong, et al. Properties of isotactic 1-polybutylene[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2006, 23(6):56-58.
- [2] 刘珍,陈骏逸,韩雷,等. 聚丁烯-1 的改性研究进展[J]. 现代塑料加工应用,2013,25(3):60-63.
Liu Zhen, Chen Junyi, Han Lei, et al. Developments progress of polybutene-1 modification[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2013, 25(3):60-63.
- [3] 杨金兴,乔辉,史翎. 国内外聚丁烯-1 的研究进展[J]. 塑料,2013,42(3):47-50.
Yang Jinxing, Qiao Hui, Shi Ling. Research progress of polybutylene-1 at domestic and international[J]. Plastics, 2013, 42(3):47-50.
- [4] 李茂春,刘程. 碳酸钙表面改性研究进展[J]. 聚氯乙烯,2010,38(8):5-8.
Li Maochun, Liu Cheng. Progress in research on surface modification of calcium carbonate[J]. Polyvinyl Chloride, 2010, 38(8):5-8.
- [5] 徐慧,常成功,刘小育. 纳米碳酸钙表面改性研究[J]. 甘肃科学学报,2009,21(4):27-30.
Xu Hui, Chang Chenggong, Liu Xiaoyu. Study on the surface modification of nanometer calcium carbonate[J]. Journal of Gansu Sciences, 2009, 21(4):27-30.
- [6] 宋彩霞,曹四振,曹新鑫,等. 纳米粉体在聚烯烃改性中的研究进展[J]. 上海塑料,2012(2):9-13.
Song Caixia, Cao Sizhen, Cao Xinxin, et al. Research progress of nano-power modified polyolefin[J]. Shanghai Plastic, 2012(2):9-13.
- [7] 阳铁键,颜鑫. 纳米碳酸钙表面改性技术研究进展[J]. 无机盐工业,2012,44(2):9-12.
Yang Tiejian, Yan Xin. Research progress in surface modification technology of nanometer calcium carbonate[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2012, 44(2):9-12.
- [8] 方勇. 聚丙烯基复合材料填料开发[D]. 上海:华东理工大学,2010.
Fang Yong. Development of polypropylene composites packing[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2010.
- [9] 程国君,于秀华,唐忠锋,等. 碳酸钙的偶联剂改性及对 SBS 力学性能的影响[J]. 材料科学与工程,2013,21(1):50-55.
Cheng Guojun, Yu Xiuhua, Tang Zhongfeng, et al. Modification of calcium carbonate by using coupling agent and the influence to the mechanical properties of SBS[J]. Materials Science and Technology, 2013, 21(1):50-55.
- [10] Gao Wei, Ma Xiaoyu, Wang Zichen, et al. The influence of surface modification on the structure and properties of a calcium carbonate filled poly(ethylene terephthalate)[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 389(1-3):230-236.
- [11] 李红玲,董斌. 钛酸酯偶联剂的偶联机理及研究进展[J]. 表面技术,2012,41(40):99-102.
Li Hongling, Dong Bin. The coupling mechanism and research progress on titanate coupling agent[J]. Surface Technology, 2012, 41(40):99-102.
- [12] Lam T D, Hoang T V, Quang D T. Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO₃ / polypropylene nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 501(1-2):87-93.
- [13] 曾尤东. 填充母粒改性聚烯烃的研究[D]. 太原:中北大学,2013.
Zeng Youdong. Study of filling master batch modified polyolefin[D]. Taiyuan: North University of China, 2013.
- [14] 刘海明,王向东. 滑石粉对聚丙烯/聚烯烃弹性体共混物结晶行为和力学性能的影响[J]. 中国塑料,2013,27(11):80-83.
Liu Haiming, Wang Xiangdong. Effect of talc on crystallization behavior and mechanical properties of PP / POE blends[J]. China Plastics, 2013, 27(11):80-83.
- [15] 张俊平,杨继搞,薛美玲. 聚丁烯-1 / 高岭土纳米复合材料的力学性能及其非等温结晶动力学研究[J]. 青岛科技大学学报:自然科学版,2011,32(2):145-149.
Zhang Junping, Yang Jigao, Xue Meiling. Mechanical properties and non-isothermal crystallization kinetics of PB-1 / kaolin nanocomposite[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Nature Science Edition, 2011, 32(2):145-149.

欢迎订阅, 欢迎投稿, 欢迎刊登广告