

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.08.024

聚丙烯 / 硅藻土复合材料性能研究 *

赵宇,张可新,王宇,姚金金,王蕾,金松哲

(长春工业大学先进结构材料教育部重点实验室,长春 130012)

摘要:采用铝酸酯偶联剂对硅藻土进行表面改性,以不同含量的硅藻土与聚丙烯(PP)熔融共混,并加入一定量 NaCl,制备 PP/硅藻土复合材料,研究铝酸酯偶联剂对硅藻土的改性效果,分析不同硅藻土含量对 PP/硅藻土复合材料的组织形貌及吸声系数和压缩性能的影响。结果表明,铝酸酯偶联剂对硅藻土改性效果明显,随着硅藻土含量的增加,复合材料的吸声性能和压缩强度逐渐增大,并在硅藻土含量为 30 份时吸声系数最佳,最大达 0.68;硅藻土含量为 40 份时压缩强度达到 12.66 MPa;随着 NaCl 含量的增加吸声系数有一定改善,当 NaCl 含量为 PP 的 20% 时吸声系数最大达 0.78。

关键词:硅藻土;聚丙烯;NaCl;多孔复合材料;压缩强度;吸声系数

中图分类号: TB332; TU 55+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)08-0107-04

Study on Properties of Polypropylene / Diatomite Composites

Zhao Yu, Zhang Kexin, Wang Yu, Yao Jinjin, Wang Lei, Jin Songzhe

(The Ministry of Education Key Laboratory for Advanced Structure Material, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: Aluminum coupling agent was used to modify surface of diatomite, and polypropylene / diatomaceous earth composites were prepared by melt blending with varying amounts of diatomaceous earth and adding a certain amount of NaCl. The morphology, absorption coefficient and compression performance of the composites of different content diatomaceous earth were analyzed. The results show that aluminum coupling agent modified effect is obvious, along with diatomaceous earth content increases, absorption properties and compressive strength increases; when diatomaceous earth content is 30 phr, absorption coefficient is best, the maximum is 0.68; the compression strength reaches 12.66 MPa when diatomaceous earth content is 40 phr; the absorption coefficient increases along with the increase of NaCl content, and it reaches the maximum 0.78 when NaCl content is 20% of polypropylene.

Keywords: diatomite; polypropylene; NaCl; porous composite material; compression strength; absorption coefficient

聚丙烯(PP)是一种半结晶性热塑性塑料^[1],具有强度大、硬度高、耐磨等优点,而且加工容易、价格低廉,目前被广泛应用在各个领域。但是由于 PP 存在低温时韧性比较差、易老化等缺点,一定程度上限制了其应用范围,所以对于 PP 的强韧化改性一直是高分子材料领域研究的热点课题^[2]。

硅藻土是由单细胞水生藻类植物的遗骸沉积,在一定地质条件下形成的硅藻土矿床,其主要化学成分为非晶质 SiO₂,硅藻土具有多孔性、比表面积大、低密度、吸附性好、耐酸、耐热等特点^[3],由于其本身结构的特点,近年来对它的关注和研究较多,硅藻土在很多领域应用日趋广泛,如梁基照等发现在 PP 中添加少量硅藻土可有效提高复合材料的熔体强度^[4],陈莹^[5]和汪广恒^[6]等发现在聚氨酯硬泡材料中添加少量(小于 30%)的硅藻土显著改善了其

力学性能。

由于硅藻土本身的内在结构与 PP 等聚合物存在明显的差别,两者熔融共混制备复合材料时基体与填料的结合力太弱,所以无机填料表面改性的研究工作至关重要^[7]。

笔者先用铝酸酯偶联剂对硅藻土进行表面处理,然后采用发泡法,以开发既有一定强度,又具有高效吸声性能的 PP/硅藻土复合材料。并在复合材料中添加一定量的 NaCl 在发泡过程中产生粘着力,使其发泡均匀,通过超声波震荡清洗,提高其吸

* 吉林省教育厅“十二五”科学技术研究项目(吉教科合字《2015》第 97 号)

联系人:张可新,硕士研究生,主要研究方向为硅藻土-聚丙烯多孔复合材料的制备与吸声特性的研究

收稿日期:2015-05-12

声系数。研究了硅藻土含量、NaCl 含量对复合材料组织结构和性能的影响,特别是对复合材料吸声特性的影响^[8]。

1 实验部分

1.1 原材料

硅藻土: DA-1, 吉林省临江圣迈硅藻土功能材料有限公司;

铝酸酯偶联剂: GR-AL18, 南京和润偶联剂有限公司;

PP: K8303(粉末状), 燕山石化公司;

NaCl: 工业用盐, 市售;

AC 发泡剂(偶氮二甲酰胺): 江苏索普(集团)有限公司。

1.2 仪器及设备

恒温恒湿试验箱: HDHWHS-50 型, 上海恒鼎设备厂;

双螺杆挤出造粒机: SLJ-35B 型, 南京塑料机械厂有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: FTIR-650 型, 广州市默菲仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-5600LV 型, 德国科尔蔡司公司;

万能试验机: WDW-200 型, 长春科新试验仪器研究所;

超声波清洗器: KQ5200DE 型, 昆山市超声仪器有限公司;

传递函数阻抗管吸声测试仪: AWA8551T 型, 杭州爱华仪器有限公司。

1.3 复合材料的制备与表征

采用铝酸酯偶联剂对硅藻土进行表面改性, 然后将改性过的硅藻土与 PP、发泡剂及 NaCl 进行混料, 投入双螺杆挤出机中挤出造粒。所得粒料在 90℃ 下干燥 4 h 后放入 10 mm×10 mm×15 mm 的模具中, 用平板硫化机于 180℃ 下压制成型, 制备 PP/硅藻土复合材料, 试样配方见表 1。

表 1 PP/硅藻土复合材料的原料质量组成

原料	用量/份
PP	100
硅藻土	20~40
NaCl	10%~20% ¹⁾
铝酸酯偶联剂	1% ²⁾

注: 1) 为相对于 PP 的质量分数; 2) 为相对于硅藻土的质量分数。

1.4 性能测试与表征

硅藻土用铝酸酯偶联剂改性前后的结构用

FTIR 仪分析。

复合材料的组织和孔隙形态采用 SEM 观察; 压缩性能利用万能试验机测量; 吸声系数按 GB/T 18696.2-2002(ISO 10534-2:1998) 测定。

2 结果与讨论

2.1 铝酸酯改性效果

图 1 为硅藻土用铝酸酯偶联剂改性前后的 FTIR 谱图。由图 1 可看出, 硅藻土经铝酸酯偶联剂改性后, 1600 cm⁻¹ 和 3400 cm⁻¹ 左右的吸收峰减弱, 说明硅藻土中 SiO₂ 的物理吸附水量和 Si—OH 基数量减少。此外, 1100, 797, 471 cm⁻¹ 等处的 SiO₂ 的特征吸收峰没有明显变化, 而 Si—O 键的伸缩振动吸收峰 (1100, 820 cm⁻¹ 左右) 强度有所增强, 说明偶联剂的加入并未改变 SiO₂ 的物相组成和晶体结构, 只是其表面的部分羟基与偶联剂作用生成 Si—O 键, 表面有机成分增多, 疏水性增强, 改性过后的硅藻土更有利于与 PP 结合。

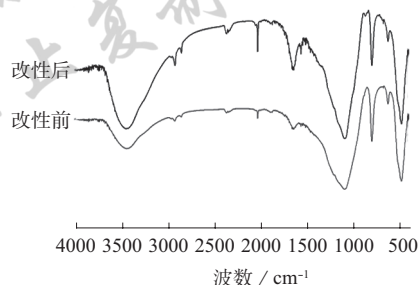
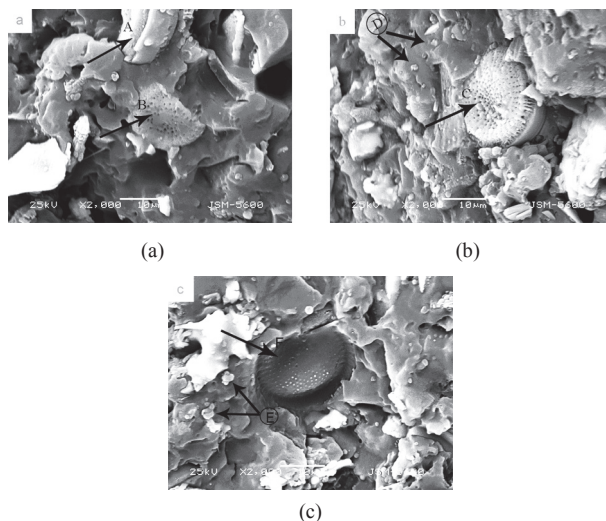


图 1 硅藻土用铝酸酯偶联剂改性前后试样的 FTIR 谱图

2.2 复合材料的形貌

图 2 为 PP/硅藻土复合材料泡孔的 SEM 照



a—20 份; b—30 份; c—40 份

图 2 不同硅藻土含量 PP/硅藻土复合材料的 SEM 照片

片。图 2a 中硅藻土颗粒在复合材料断口处呈拔出状,且图中亮点即硅藻土颗粒在复合材料断口处存在较多,被 PP 树脂包裹程度不高,说明偶联剂改性的硅藻土含量为 20 份时,并未显著提高与 PP 的结合^[4-5]。由图 2b 可以看出,经铝酸酯偶联剂改性的硅藻土含量为 30 份的复合材料泡孔几乎看不到裸露在断面的硅藻土颗粒,结合良好。图 2c 中结合效果也比较明显,但图 2b 结合效果最佳,即硅藻土含量为 30 份时硅藻土孔径连通效果明显,由于存在这些均匀而又细小的连通孔道,声波入射时,由于内部孔道连通损耗了声能,从而有利于吸声系数的提高^[9],并在其频段上具有较大的吸声系数。

2.3 压缩性能

由于多孔材料的孔道比较分散,其压缩强度是评定复合材料的一项重要指标。图 3 示出硅藻土含量和 NaCl 含量对 PP/硅藻土复合材料压缩强度的影响。由图 3 可看出,随着硅藻土含量的增加,复合材料的压缩强度也逐渐增加。其中对于 NaCl 的含量为 20% 的复合材料,硅藻土含量由 20 份增加到 40 份时,压缩强度由 9.93 MPa 增加到 12.66 MPa。此外,NaCl 含量对复合材料的压缩强度也有较大的影响,随着 NaCl 含量的增大,复合材料的压缩强度也呈提高的趋势,这是因为 NaCl 晶体能增大组织的结合力,增大复合材料的韧性,复合材料的韧性提高进而增大了其断裂强度^[10]。

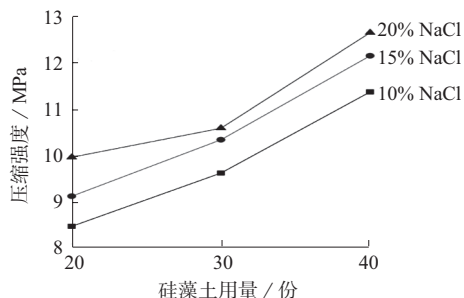


图 3 NaCl 和硅藻土含量对 PP/硅藻土复合材料压缩强度的影响

2.4 吸声系数

(1) 硅藻土含量对复合材料吸声性能的影响。

吸声材料按吸声机理分为共振吸声结构材料和多孔吸声材料两大类。在目前所研究的吸声材料中,平均吸声系数均大于 0.2,而多孔吸声是靠从表面至内部许多细小的敞开口道使声波衰减来达到吸声目的,主要以吸收中高频声波为主,因此用吸声系数曲线来研究复合材料的吸声性能。

硅藻土本身就具有两种连通孔径,随着硅藻土

含量的提高,通过与 PP 复合,在增加硅藻土与 PP 界面结合力的同时提高硅藻土微孔的开孔率,保证硅藻土原有微孔与发泡 PP 孔道间的连通,使复合材料的孔道长度增加、孔径多样,另外随着 NaCl 的填入,大大增加了硅藻土的开孔率,使其复合材料具有更大的吸声系数。

图 4 为硅藻土含量对 PP/硅藻土多孔复合材料吸声系数的影响。由图 4 可知,当硅藻土含量为 30 份时发泡固化的 PP/硅藻土多孔复合材料的最大吸声系数达 0.68(频率 2700 Hz),高效吸声(吸声系数大于 0.56)频率宽度大于 1500 Hz,表现出优良的吸声特性^[11]。

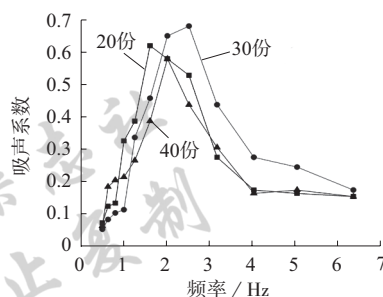


图 4 硅藻土含量对 PP/硅藻土复合材料吸声系数的影响

(2) NaCl 含量对复合材料吸声性能的影响。

图 5 为 NaCl 含量对 PP/硅藻土复合材料吸声系数的影响。由图 5 可看出,NaCl 含量为 15% 时,高效吸声频率宽度大于 2000 Hz,表现出优良的吸声特性。这是因为在模压成型的过程中,NaCl 填充 PP/硅藻土复合材料时,NaCl 粒子间占有一定位置,当用超声波震荡以后,NaCl 溶解并溢出,产生孔隙,增大了衍射强度,提高了吸声系数^[12]。

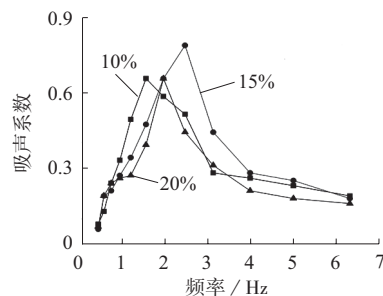


图 5 NaCl 含量对 PP/硅藻土复合材料吸声系数的影响

3 结论

(1) 铝酸酯偶联剂对于改善硅藻土和 PP 的界面粘结有着良好效果,也有利于吸声系数的提高。

(2) PP/硅藻土多孔复合材料具有良好的压缩强度和吸声特性,在基本满足压缩强度的同时,均

表现出良好的吸声特性,其中硅藻土含量为 30 份的 PP/硅藻土复合材料表现出良好的吸声特性,在 2 700 Hz 附近,吸声系数达到了 0.68,吸声系数高于 0.56 的频率宽度大于 1 500 Hz。

(3) 通过 NaCl 的物理性填充,有利于提高吸声系数,NaCl 相对于 PP 含量为 15% 复合材料吸声系数表现出良好的吸声特性,吸声系数最大达到 0.78。

参考文献

- [1] Liao R, Yu W, Zhou C. Rheological control in foaming polymeric materials:II.Semi-crystalline polymers[J]. Polymer,2010, 51(26):6 334-6 345.
- [2] Zhu Y D, Allen G C, Jones P G, et al. Dispersion characterisation of CaCO₃ particles in PP / CaCO₃ composites[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing,2014, 60:38-43.
- [3] Yurkov A L, Akselrod L M. Properties of heat-insulating materials (a review)[J]. Refractories and Industrial Ceramics,2005, 46(3):170-174.
- [4] 梁基照,朱志华. 硅藻土含量及粒径对聚丙烯复合材料流动特性的影响 [J]. 塑料科技,2006, 34(1):12-14.
Liang Jizhao, Zhu Zhihua. The influence effects of the content and particles diameter of diatomite on the fluidity of polypropylene composites[J]. Plastics Sci & Technology,2006, 34(1):12-14.
- [5] 陈莹. 热塑性聚氨酯 / 无机粒子功能复合材料的制备及性能研究 [D]. 上海: 东华大学,2012:4-5.
Chen Ying. Research in thermoplastic polyurethane / inorganic particles function preparation and properties of composites[D]. Shanghai:Donghua University,2012:4-5.
- [6] 汪广恒,杨水兰,陈有梅,等. 硅藻土填充聚氨酯硬泡的性能研究 [J]. 聚氨酯工业,2012,27(5):5-9.
Wang Guangheng, Yang Shuilan, Chen Youmei, et al. Research in performance of diatomite filled rigid polyurethane foams[J]. Polyurethane Industry,2012,27(5):5-9.
- [7] Taniike T, Toyonaga M, Terano M. Polypropylene-grafted nanoparticles as a promising strategy for boosting physical properties of polypropylene-based nanocomposites[J]. Polymer, 2014,55(4):1 012-1 019.
- [8] 李振中,李东红. 无机纳米粒子填充改性聚合物的研究进展 [J]. 塑料,2001,30(1):7-8.
Li Zhenzhong, Li Donghong. Recent development of polymer filled by inorganic nanoparticle[J]. Plastics,2001, 30(1):44-48.
- [9] Hong Z S, Tateishi Y, Han J. Experimental study of macro and microbehavior of natural diatomite[J]. J Geotech Geoenviron, 2006,132:3-4.
- [10] Zhang J, Huang X, Wei H, et al. Effect of surface modified porous inorganic-organic hybrid polyphosphazene nanotubes on the properties of polyethylene oxide based solid polymer electrolytes[J]. Electrochimica Acta,2010,55(20):5 966-5 974.
- [11] 朱有剑,张勇,熊文波. 基于传递函数法的阻抗管吸声系数测量系统研究 [J]. 声学及电子工程,2012(4):27-31.
Zhu Youjian, Zhang Yong, Xiong Wenbo. Absorption coefficient based on systematic study measuring the impedance tube transfer function method[J]. Acoustics and Electronic Engineering, 2012(4):27-31.
- [12] Min Li, Wu Zhishen, Kao Hongtao. Study on preparation and thermal properties of binary fatty acid / diatomite shape-stabilized phase change materials[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells,2011, 95(8):2 412-2 416.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000 ~ 2015 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 16 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004 ~ 2015 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 350 元 / 套。

2. 2000 ~ 2015 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 300 元 / 盘。本光盘除收录 2000 ~ 2015 年 16 本《论文集》的全部内容外,还包括约 3 100 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>