

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.10.021

高密度聚乙烯 / 硅酸钙复合材料的制备与性能研究^{*}

周洪福¹, 孙俊民², 何路东², 马鹏程², 王彦鸿³, 王向东¹, 聂芳¹

(1. 北京工商大学材料与机械工程学院, 北京 100048; 2. 大唐国际高铝煤炭资源开发利用研发中心, 呼和浩特 010050;

3. 北京首钢实业有限公司, 北京 100041)

摘要: 采用双螺杆挤出机制备了不同含量高密度聚乙烯 (PE-HD) / 硅酸钙 (CaSiO₃) 复合材料, 并采用马来酸酐接枝聚乙烯作为相容剂对该复合材料进行改性, 研究了相容剂含量对复合材料力学性能的影响。结果表明, 随着相容剂含量的增加, 复合材料的力学性能先增加后保持不变, 综合考虑, 相容剂含量为 10 份时, 对复合材料的力学性能改性效果最佳。然后以此相容剂含量为基准, 研究了 CaSiO₃ 含量对复合材料力学性能和阻燃性能的影响。结果显示, 随着 CaSiO₃ 含量的增加, 复合材料的冲击强度增加, 拉伸强度先下降后上升, 氧指数略有增加, 垂直燃烧性能变化不大。这表明 CaSiO₃ 的填充对 PE-HD 具有较好的增韧效果, 对阻燃性能也有一定提高。

关键词: 高密度聚乙烯; 硅酸钙; 复合材料; 相容剂; 改性

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)10-0089-04

Preparation and Property of High Density Polyethylene / CaSiO₃ Composites

Zhou Hongfu¹, Sun Junmin², He Ludong², Ma Pengcheng², Wang Yanhong³, Wang Xiangdong¹, Nie Fang¹

(1. School of Materials and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2. Datang International High Alumina Coal Resources Development and Utilization R & D Center, Huhhot 010050, China;

3. Beijing Shouronghui Science and Technology Development Co. Ltd., Beijing 100041, China)

Abstract: CaSiO₃ with various filling content was blended with high density polyethylene (PE-HD) using twin-screw extruder to prepare PE-HD / CaSiO₃ composite. Polyethylene grafted by maleic anhydride compatilizer was employed to modify the composite. The effect of compatilizer content on the mechanical property of composite was researched. Results showed that with the increase of the compatilizer content, the impact strength of composite increased at first and then remained unchanged; the tensile strength of the composite increased at first and then fell. Based on overall consideration, when the content of compatilizer at 10 phr, the mechanical property of composite was optimum. Then, based on this compatilizer content, the effect of the content of CaSiO₃ on the mechanical and antiflaming properties of composite was studied. Result demonstrated that with the increase of CaSiO₃ content, the impact strength of composite increased as well as the tensile strength of composite first fell and then increased. The oxygen index of composite increased slightly and vertically burning test remained unchanged. Research results indicated that the addition of CaSiO₃ could toughen PE-HD, and also was helpful for the antiflaming property of composite.

Keywords: high density polyethylene; CaSiO₃; composite; compatilizer; modify

燃煤发电产生的主要副产物粉煤灰一直以来是依靠填埋进行处理, 这种处理方法不仅占地面积大、资金消费高, 而且会造成环境污染。因此, 国内很多单位对粉煤灰的二次利用进行了大量的研究^[1-3]。其中, 大唐国际高铝煤炭研发中心从高铝粉煤灰中提取了多品种氧化铝, 并利用其副产物合成硅酸钙 (CaSiO₃), 已实现工业化生产^[4-8]。为了扩大 CaSiO₃ 的应用范围, 提高其附加值, 笔者拟采用 CaSiO₃ 填充高密度聚乙烯 (PE-HD), 制备 PE-HD / CaSiO₃ 复合材料。由于 CaSiO₃ 属于无机物, PE-HD 属于有机物, 二者相容性不好。因此,

采用相容剂马来酸酐接枝聚乙烯 (PE-g-MAH) 改善 CaSiO₃ 与 PE-HD 之间的相容性, 考察相容剂含量和 CaSiO₃ 含量对 PE-HD 力学性能和阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PE-HD: HD5420GA, 独山子石化分公司;

^{*} 北京市教委面上项目 (KM201310011002), 北京工商大学科技立项项目

通讯联系人: 周洪福, 讲师, 主要从事塑料改性和泡沫材料研究

收稿日期: 2014-07-16

CaSiO₃: 大唐国际高铝煤炭资源开发利用研发中心;

PE-g-MAH: CMG9084, 南通日之升有限公司。

1.2 主要仪器与设备

高速搅拌机: 10DY 型, 北京华新科塑料机械有限公司;

注塑机: TY-400 型, 杭州大禹机械有限公司;

双螺杆挤出机: CET-35 型, 科倍隆科亚(南京)机械有限公司;

简支梁冲击试验机: XJZ-50 型, 承德试验机有限责任公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

极限氧指数(LOI)测试仪: FTT0080 型, 英国 FTT 公司;

UL94 水平垂直燃烧仪: FTT0082 型, 英国 FTT 公司;

扫描电子显微镜(SEM): Quanta FEG 250 型, 美国 FEI 公司。

1.3 试样制备

首先按照表 1 和表 2 配方准确称量原料, 然后加入到高速混合机进行混合, 再用双螺杆挤出机进行挤出造粒。最后, 将上述制得的粒子进行注射成型, 制备出力学性能和阻燃性能测试用样条。

表 1 不同相容剂含量的复合材料配方 份

试样编号	CaSiO ₃	PE-HD	相容剂
1 [#]	10	100	0
2 [#]	10	95	5
3 [#]	10	90	10
4 [#]	10	85	15
5 [#]	10	80	20
6 [#]	10	75	25

表 2 不同 CaSiO₃ 含量的复合材料配方 份

试样编号	CaSiO ₃	PE-HD	相容剂
7 [#]	0	90	10
8 [#]	10	90	10
9 [#]	20	90	10
10 [#]	30	90	10
11 [#]	40	90	10
12 [#]	50	90	10

1.4 性能测试与结构表征

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试, 拉伸速率为 50 mm/min, 测试温度为室温, 每组测试 5 个样条, 取平均值。

简支梁冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试, 测试温度为室温, 每组测试 5 个样条, 取平均值。

LOI 按 GB/T 2406-2009 测试, 样品尺寸为 100 mm × 6.5 mm × 3.2 mm。

UL-94 垂直燃烧测试: 按照 GB/T 2408-2008 在垂直燃烧实验箱里进行测试, 样品尺寸为 125 mm × 13 mm × 3.2 mm。

SEM 观察: 将样品在液氮中浸泡 2 h 后淬断, 然后对断面进行喷金, 在 SEM 下观察断面形貌, 放大倍率为 5 000 倍。

2 结果与讨论

2.1 相容剂含量对复合材料力学性能的影响

图 1 示出 CaSiO₃ 含量为 10 份时相容剂含量对复合材料拉伸强度的影响。

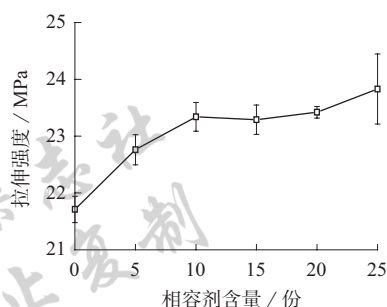


图 1 相容剂含量对复合材料拉伸强度的影响

由图 1 可以看出, 随着相容剂含量的增加, 复合材料的拉伸强度先增加, 当含量达到 10 份后拉伸强度基本维持不变。说明 PE-g-MAH 作为相容剂可改善 PE-HD 和 CaSiO₃ 之间的相容性, 提高复合材料的拉伸强度。PE-g-MAH 分子链一端的酸酐基团可以和 CaSiO₃ 表面的硅羟基在熔融挤出加工中形成相互作用, 另一端的聚乙烯分子链可以与 PE-HD 基体形成物理缠结, 这样 PE-g-MAH 可以在无机物和有机物之间形成有效的界面层, 提高 CaSiO₃ 与 PE-HD 之间的粘结性, 从而使复合材料的拉伸强度得到提高^[10]。

图 2 示出 CaSiO₃ 含量为 10 份时相容剂含量对复合材料冲击强度的影响。

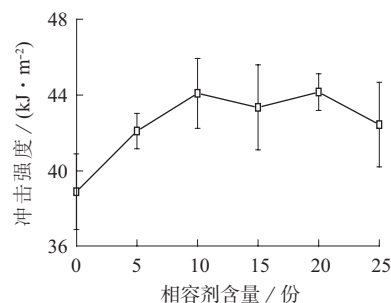


图 2 相容剂含量对复合材料冲击强度的影响

由图2可以看出,随着相容剂含量的增加,复合材料的冲击强度先增加后略有下降,在含量为10份时冲击强度达到最高值。冲击强度的提高是由于PE-g-MAH在CaSiO₃和PE-HD之间形成的弹性界面层能够传递应力,诱发基体屈服,阻止裂纹进一步扩展造成的。但当相容剂含量超过一定值后,改性效果反而略有下降,含量继续增加将会造成相容剂的浪费。

此外,相容剂的加入也使得CaSiO₃在PE-HD中的分散性得到明显改善,见图3。这也是复合材料拉伸强度和冲击强度提高的另一重要原因。从图3可以很清楚看到,未添加相容剂的PE-HD/CaSiO₃复合材料中存在一些小的团聚体,CaSiO₃分布不均匀;添加相容剂后,团聚明显减轻,CaSiO₃分布相对均匀。

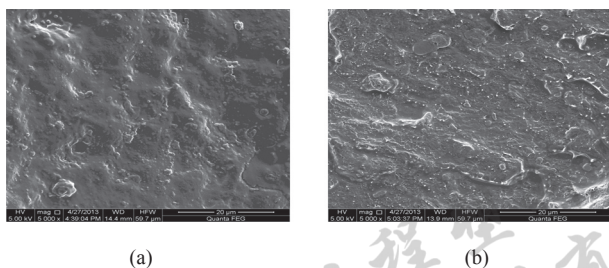


图3 PE-HD/CaSiO₃复合材料断面SEM照片

2.2 CaSiO₃含量对复合材料力学性能的影响

图4示出相容剂含量为10份时CaSiO₃含量对复合材料拉伸强度的影响。

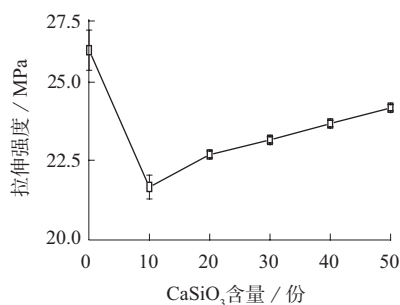


图4 CaSiO₃含量对复合材料拉伸强度的影响

从图4可以看出,PE-HD/CaSiO₃复合材料的拉伸强度要低于纯PE-HD的拉伸强度,这主要是由于CaSiO₃与PE-HD之间的界面不好造成的。但随着CaSiO₃填充量的增加,PE-HD/CaSiO₃复合材料的拉伸强度逐渐升高。这可能是由于PE-HD高分子链与CaSiO₃表面的晶须形成物理缠结。添加相容剂后,晶须与分子链的缠结更加容易,同时分

散性也更好,界面结合提高。CaSiO₃作分散相,尺寸单元小,受拉伸过程中可以与高分子链一起运动,起到增强的作用。实验所用CaSiO₃的SEM照片如图5所示。

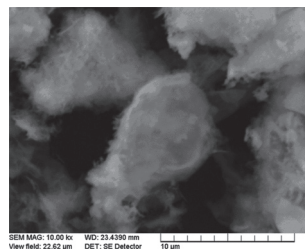


图5 CaSiO₃的SEM照片

从图5可以明显看出,在CaSiO₃的表面有很多纤细的团簇晶须,CaSiO₃颗粒的尺寸在5 μm左右。

图6示出相容剂含量为10份时CaSiO₃含量对复合材料冲击强度的影响。

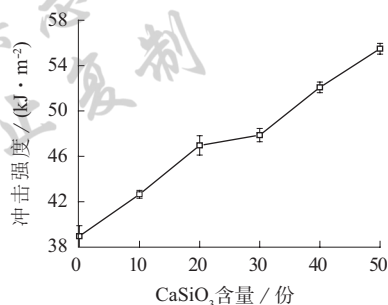


图6 CaSiO₃含量对复合材料冲击强度的影响

从图6可以看出,随着CaSiO₃含量的增加,PE-HD/CaSiO₃复合材料的冲击强度大幅提高,最高提高幅度接近50%,这表明CaSiO₃对PE-HD具有很好的增韧效果。这是由于CaSiO₃粒子在相容剂作用下,更容易在基体中分散,比表面积增大,与基体结合更加紧密。当复合材料受外力作用时,由于应力场的相互作用,CaSiO₃作为应力集中点,可以吸收一定的能量;同时CaSiO₃粒子的存在会使银纹的扩展受阻或钝化,从而达到增韧的作用^[9]。CaSiO₃含量超过50份后,加工十分困难,因此对更高CaSiO₃含量的复合材料没有进行研究。

2.3 CaSiO₃含量对复合材料阻燃性能的影响

表3示出不同CaSiO₃含量复合材料的LOI。

表3 不同CaSiO₃含量复合材料的LOI

项目	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]
LOI/%	17.7	19.0	19.1	19.1	20.1	20.3

由表3可以看出,随着CaSiO₃含量的增加,复合材料的LOI逐渐增加,但增加幅度有限,这主要

是由于 CaSiO_3 是不可燃材料,其在复合材料中填充量的增加造成了 LOI 的升高。

另外,对不同 CaSiO_3 填充量复合材料的垂直燃烧性能进行了测试,结果发现,所有样条均燃烧到夹具,且有滴落、引燃下方脱脂棉的现象。

3 结论

(1) 随着相容剂 PE-g-MAH 含量的增加,PE-HD/ CaSiO_3 复合材料的拉伸强度先增加后保持不变;在相容剂含量为 10 份时,复合材料的冲击强度达到最高值。

(2) 随着 CaSiO_3 含量的增加,PE-HD/ CaSiO_3 复合材料的拉伸强度先降低后升高;冲击强度逐渐升高,最大升高幅度接近 50%。

(3) 随着 CaSiO_3 含量增加,PE-HD/ CaSiO_3 复合材料的垂直燃烧性能没有变化,LOI 略所增加。

参考文献

- [1] 庆承松,任升莲,宋传中.电厂粉煤灰的特征及其综合利用[J].合肥工业大学学报,2003,26(4):529-533.
Qing Chengsong, Ren Shenglian, Song Chuansong. Features and utilization of fly ash in power station[J]. Journal of Hefei University of Technology, 2003, 26(4):529-533.
- [2] 张景富,丁虹,代奎,等.矿渣-粉煤灰混合材料水化产物、微观结构和性能[J].硅酸盐学报,2008,16(3):218-223.
Zhang Jingfu, Ding Hong, Dai Kui, et al. Microstructure and properties of hydration products of slag-fly ash mixed cementitious materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 16(3):218-223.
- [3] 季惠明,吴萍,张周,等.利用粉煤灰制备高纯氧化铝纳米粉体的研究[J].地学前缘,2005(1):220-224.
Ji Huiming, Wu Ping, Zhang Zhou, et al. Extracting high-purity nano-alumina from fly ash[J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(1):220-224.
- [4] 刘钦甫,张士龙,吉雷波,等.活性硅酸钙填充三元乙丙橡胶复合材料性能的研究[J].化工新型材料,2013,41(6):162-166.
Liu Qinfu, Zhang Shilong, Ji Leibo, et al. Study on properties of ethylene propylene diene monomer rubber filled by active calcium silicate[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(6):162-166.
- [5] 周洪福,孙俊民,何路东,等.聚丁二酸丁二醇酯/硅酸钙复合材料的发泡行为[J].塑料,2014,43(2):51-55.
Zhou Hongfu, Sun Junmin, He Ludong, et al. Foaming behavior of poly(butylene succinate)/ CaSiO_3 composite[J]. Plastics, 2014, 43(2):51-55.
- [6] Li X K, Chang J. Synthesis of wollastonite single crystal nanowires by a novel hydrothermal route[J]. Chem Lett, 2004, 33(11):1458-1459.
- [7] Salinas A J, Vallet-Regi M, Izquierdo-Barba I. Biomimetic apatite deposition on calcium silicate gel glasses[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2001, 21:13-25.
- [8] Sathiyakumar M, Gnanam F D. Role of wollastonite additive on density, microstructure and mechanical properties of Alumina[J]. Ceramics International, 2003, 29:829-873.
- [9] 李兰杰,胡娅婷,陈占勋.mPE-g-MAH 对 HDPE/木粉复合材料的改性[J].现代塑料加工应用,2006,18(1):47-50.
Li Lanjie, Hu Yating, Chen Zhanxun. Modification of wood flour/HDPE composites by mPE-g-MAH[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2006, 18(1):47-50.
- [10] 温变英,张学东.HDPE-g-MAH 对 HDPE/ CaCO_3 填充体系的增容作用[J].现代塑料加工应用,1999,11(6):20-24.
Wen Bianying, Zhang Xuedong. The compatibilization effect of HDPE-g-MAH on HDPE/ CaCO_3 filling compounds[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 1999, 11(6):20-24.

可口可乐资金援助 Virent 生物基 PX 生产线

据报道,受益于可口可乐公司的及时资金援助,美国生物塑料生产商 Virent 的生物基 PX(对二甲苯)生产线得以持续,其商业化生产规模也开始逐步扩大。

Virent 并未对外界透露此次可口可乐的具体投资资金,然该公司化学用品业务部经理 Kieran Furlong 表示,可口可乐方面资金的及时注入为 Virent 生物基 PET 瓶生产奠定了强大的物质基础。

“有了足够的现金流,我们能够为威斯康辛州 Madison 工厂的生物基 PX 生产增添更多世界一流的产设备,从而为 PET 瓶生产提供更多的原材料。与此同时,我们还可以进一步缩小目前初级阶段与大规模商业化生产终极目标之间的

差距。”Furlong 补充道。为更好地满足客户需求,Virent 早在 2010 年就已开始着手混合二甲苯的研发工作。公司以玉米、甘蔗和木质生物质等植物为原料,通过具有专利技术的催化工艺成功将植物基糖转化成 PX 分子。据悉,该种 PX 分子与从石油基制取的 PX 分子性能相同。

随后 2011 年 6 月,Virent 正式对外宣布,公司从 100% 可再生的植物基糖类中成功制取对二甲苯,并采用现有的 PET 工艺可以制造 100% 天然可再生的植物基 PET。

据悉,Virent 开发的生物基 PX 商品名为 BioFormPX™,可用于生产 PET 瓶、塑料包装及多种纤维和材料。业内人士指出,植物基 PX 摆脱了对石油原料的依赖,创造了 100% 持续可再生制造产品和包装的新途径。(和讯)