

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.04.021

钛酸酯偶联剂改性牡蛎壳微粉对聚丙烯性能的影响^{*}

赵娟¹, 杨耐德¹, 倪利勇², 吴峰¹, 王贵¹

(1. 广东海洋大学工程学院, 广东湛江 524024; 2. 电子科技大学中山学院, 广东中山 528402)

摘要: 采用钛酸酯偶联剂对牡蛎壳微粉进行表面改性, 通过熔融共混法制备了聚丙烯 (PP)/ 牡蛎壳复合材料。利用傅里叶变换红外光谱仪、电子万能试验机及扫描电子显微镜等手段分析对比了牡蛎壳微粉改性前后对 PP 力学性能和微观结构的影响。结果表明, 改性后的牡蛎壳微粉可以提高其与 PP 的界面相容性, 并提高其在 PP 基体中的分散性能, 可不同程度地提高复合材料的拉伸强度和冲击强度。

关键词: 牡蛎壳微粉; 聚丙烯; 改性; 钛酸酯偶联剂; 复合材料

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)04-0085-04

Effect of Titanate Coupling Agent Modified Oyster Shell Powder on Properties of PP

Zhao Juan¹, Yang Naide¹, Ni Liyong², Wu Feng¹, Wang Gui¹

(1. Engineering College, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524024, China;

2. University of Electronic Science and Technology of China Zhongshan Institute, Zhongshan 528402, China)

Abstract: Oyster shell powder was surface modified with titanate coupling agent, and polypropylene (PP)/ oyster shell powder composite was prepared by means of melt blending. Fourier transform infrared spectrometer, electronic universal testing machine and scanning electron microscopy were used to comparatively analyze the effect of the modified and unmodified oyster shell powder on the properties and microstructure of the composites. It shows that modified oyster shell powder could improve the interfacial compatibility between oyster shell powder and PP matrix and the dispersion of oyster shell powder in PP matrix. Thus the tensile strength and non-notched impact strength of the composites are enhanced variously.

Keywords: oyster shell powder; polypropylene; modification; titanate coupling agent; composites

聚丙烯 (PP) 作为通用型热塑性树脂之一, 具有优良的耐热性、耐腐蚀性和电绝缘性以及易加工、廉价等优点, 在汽车工业、家用电器以及建材等行业中得到广泛应用。但 PP 也存在低温脆性、韧性差以及缺口冲击强度低等缺点, 因此在应用上尤其作为结构材料使用时受到了很大限制。为了扩大 PP 的应用范围, 对其进行增韧改性是近年来重要的研究课题^[1-2]。无机纳米 CaCO_3 刚性粒子增韧 PP 由于操作简便、效果显著, 成为 PP 改性的主要手段^[3-4]。

近年来, 牡蛎等贝类的养殖和加工已成为沿海经济发展的重要产业, 牡蛎的产量和加工量每年近百万吨。但目前牡蛎加工利用仅限于其可食用的部分, 对于占牡蛎质量 60% 以上的牡蛎壳则主要作为固体废弃物丢放在垃圾场或填海, 造成资源浪费和环境污染。牡蛎壳是一种天然生物层状纳米复合材料, 含有大量的特征尺寸在亚微米级至纳米级 CaCO_3 , 是天然的无机-有机杂化材料^[5-7]。牡蛎壳这种纳米结构和形态特性不同于其他二维、三维

无机纳米粒子, 从而赋予聚合物/牡蛎壳复合材料一些优异的力学性能、物理性能和功能性。笔者对牡蛎壳进行粉碎及表面处理, 采用双螺杆熔融共混及注射成型的方法制备 PP/牡蛎壳微粉复合材料, 研究了牡蛎壳微粉改性前后对 PP 力学性能的影响, 并利用扫描电子显微镜 (SEM) 对贝壳微粉在 PP 基体中的分散情况进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

牡蛎壳微粉: 平均粒径 $3\ \mu\text{m}$, 自制;

PP 树脂: PPH-T03 粒料, 茂名石化公司;

钛酸酯 201 偶联剂: 南京道宁化工有限公司。

1.2 设备及仪器

不锈钢粉碎机: SF-200 型, 泰兴市苏中制药机

^{*} 广东省科技攻关项目 (2012B010500026)、湛江市科技攻关项目 (2012B010500026) [湛科 2012(82)]

联系人: 赵娟, 博士, 副教授, 主要从事聚烯烃改性研究

收稿日期: 2013-02-06

械有限公司;

高速混合机:GH-10DY 型,北京英特塑料机械总厂;

电子万能试验机:WDW-20 KN 型,河北省承德试验机有限责任公司;

塑料简支梁冲击试验机:XJJ-5 型,济南天辰试验机制造有限公司;

注塑机:HTF60W1- II 型,宁波海天机械集团股份有限公司;

双螺杆挤出机:SHJ-20 型,南京杰亚挤出装备有限公司;

SEM:XL-DX-4i 型,荷兰 Philips 公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:Perkin-Elmer Spectrum 100 型,美国 PE 公司。

1.3 试样制备

将牡蛎壳微粉与无水酒精按质量比 1:10 配成浆料放入三口瓶中,搅拌均匀,升温至 80℃,加入 2% (质量分数,下同) 的钛酸酯偶联剂,继续搅拌并保温反应 30 min,然后抽滤、烘干,制备出改性牡蛎壳微粉。然后将未改性和改性后的一定比例的牡蛎壳超微粉分别与 PP 在高速混合机中混合 5 min,再将混合料加入双螺杆挤出机组中挤出造粒。挤出机料筒温度为:一区 160℃,二区 190℃,三区 195℃,四区 200℃,五区 195℃。机头温度为 180℃,主机频率 8.5 Hz,喂料机频率为 17.9 Hz。挤出切粒得到的粒料经 90℃烘箱干燥 3 h 后进行注射成型,注塑机料筒温度为:第一段 180℃,第二段 210℃,第三段 205℃,第四段 185℃。注塑压力 65 MPa,模具温度 60℃,冷却时间 40 s,待试样冷却 24 h 后测试其各种性能。

1.4 性能测试

FTIR 分析:在室温条件下将样品与 KBr 混合压片,测试波数范围为 4000~400 cm⁻¹;

力学性能测试:拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 进行测试,选取 I 型样条,拉伸速率为 50 mm/min;冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 进行测试。

SEM 分析:试样冲击断面镀金,然后采用 SEM 观察断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 牡蛎壳改性前后的 FTIR 分析

钛酸酯偶联剂对牡蛎壳的改性是通过吸附或配位交换键合等方式进行。牡蛎壳表面的羟基与钛酸酯偶联剂作用,在表面形成一层与有机聚合物具

有很好亲和性的单层偶联化包覆层,其键合反应机理见图 1^[8-9]。

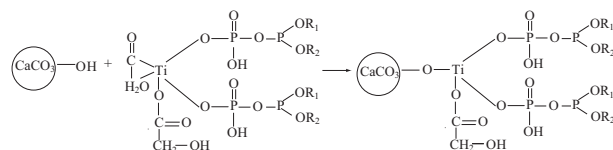


图 1 牡蛎壳与钛酸酯偶联剂的键合反应机理

图 2 是牡蛎壳改性前后的 FTIR 谱图。从图 2 可以看到,未改性的牡蛎壳在 1419,876,1800,2512 cm⁻¹ 和 713 cm⁻¹ 的吸收峰为 CO₃²⁻ 的特征吸收峰,在 2900 和 3417 cm⁻¹ 附近的特征峰可归因于贝壳粉为含 C—H、O—H 的吸收峰。表明牡蛎壳粉的主要成分为 CaCO₃ 以及少量的有机质。对比未改性的牡蛎壳粉,经过钛酸酯偶联剂改性后的牡蛎壳在 1083,3696,2933 cm⁻¹ 和 2850 cm⁻¹ 处多出了四个吸收峰,3696 和 1083 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为残留的无水乙醇和残留水分中的游离羟基所致。2933,2850 cm⁻¹ 处吸收峰分别属于—CH₂ 的对称伸缩振动和反对称伸缩振动,这是由于钛酸酯结构中的长链烷基所致,表明钛酸酯偶联剂与牡蛎壳表面发生了一定的包覆及键合作用。

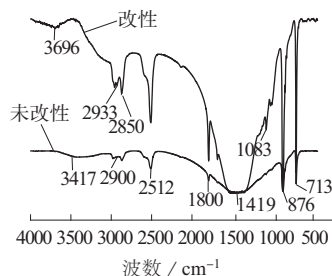


图 2 牡蛎壳改性前后的 FTIR 谱图

2.2 力学性能分析

图 3 和图 4 分别是未改性和改性牡蛎壳微粉含量对复合材料的冲击强度和拉伸强度的影响。从图 3 可以看出,复合材料的冲击强度随牡蛎壳微粉添加量的增加而不断提高。当未改性牡蛎壳微粉和改性牡蛎壳微粉添加量为 8% 时,复合材料的冲击强度均达到最大值,分别为 8.75 kJ/m² 和 10.18 kJ/m²,比纯 PP(6.172 kJ/m²) 提高了 41% 和 65%。可以看出,改性牡蛎壳微粉大大提高了复合材料的冲击强度。从图 4 可以看出,未加偶联剂的复合材料体系在贝壳微粉质量分数为 3.0% 的情况下拉伸强度已达到最大值,之后快速下降,并且当质量分数为 10% 时接近纯 PP 的拉伸强度;加入偶联剂的复合材料体系的拉伸强度也先随贝壳微粉含量

的增加而增大,在其质量分数为 4.5% 时达最大值 (39.41 MPa),比纯 PP(34.3 MPa) 提高了 15%,而后拉伸强度反而随着贝壳微粉含量的增加而降低,牡蛎壳质量分数为 8% 时,其拉伸强度为 38.01 MPa,仍高于纯 PP 的拉伸强度。结果表明,偶联剂的加入决定了两种体系力学性能上的差别,使 PP/改性牡蛎壳微粉复合材料具有较优的综合力学性能。这可能是因为当贝壳微粉含量较少时,贝壳微粉在 PP 基体中团聚较少,起到了弥散强化的作用,未改性牡蛎壳微粉和改性牡蛎壳制备的复合材料都具有较高的力学性能;当含量较高时,均匀分散变得困难,团聚或堆积现象较为严重,结构变得疏松,空洞缺陷增多,导致拉伸强度降低;偶联剂的加入增强了贝壳微粉与 PP 基体之间的结合作用,使得较高含量的改性牡蛎壳微粉在 PP 基体中仍能达到较为均匀的分布。

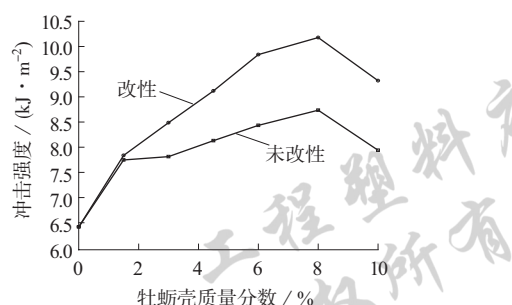


图3 牡蛎壳添加量对复合材料冲击强度的影响

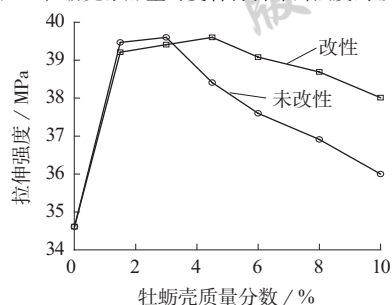
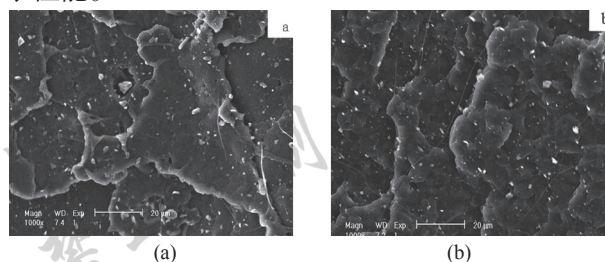


图4 牡蛎壳添加量对复合材料拉伸强度的影响

2.3 复合材料微观结构分析

为了进一步研究钛酸酯偶联剂的作用机理,对所制备的 PP/牡蛎壳微粉复合材料的冲击断面进行了观察。图 5 是未改性和改性牡蛎壳微粉 (含量均为 8%) 复合材料的冲击断面 SEM 照片。在相同的牡蛎壳粉添加量下,牡蛎壳颗粒表面与 PP 基体之间存在明显的空隙,说明牡蛎壳微粉与 PP 的界面结合力很弱;并且未改性牡蛎壳微粉以较大团粒形式不均匀地分布于 PP 基体中,团粒直接裸露在复合材料断面之上 (图 5a),表明复合材料的断裂发生在富集牡蛎壳粉团粒的位置。然而改性牡蛎壳粉

填充的 PP 复合材料 (图 5b) 中牡蛎壳粉填料的团粒较小,分散性明显改善,二者的界面粘结性提高。并在断面层之间伴有拔丝现象,一方面使其在复合时不易团聚,分散性得到改善;另一方面,拔丝现象说明牡蛎壳和基体之间形成了良好的界面粘结,在材料受到应力冲击时,牡蛎壳作为应力集中点引发周围基体变形,消耗变形能,从而使复合材料的韧性得到了提升。这是因为牡蛎壳微粉本身具有一些纳米孔隙,硅烷偶联剂的渗透性极强,很容易浸润牡蛎壳表面,使烷氧基团发生水解形成钛醇与牡蛎壳中的羟基产生作用,形成化学键附着在牡蛎壳表面,降低其表面极性,使其不易聚集成团,从而改善了复合材料的界面相容性,有效提高了复合材料的综合力学性能。



a—未改性牡蛎壳; b—改性牡蛎壳

图5 添加 8% 牡蛎壳粉复合材料的 SEM 照片

3 结论

(1) 牡蛎壳微粉经钛酸酯偶联剂改性后,钛酸酯偶联剂与牡蛎壳微粉表面发生了包覆及键合作用。

(2) 当贝壳微粉含量较少时,未改性牡蛎壳微粉和改性牡蛎壳制备的复合材料都具有较高的力学性能;随着贝壳微粉含量的增加,改性牡蛎壳制备的复合材料综合力学性能有所提高,当改性牡蛎壳质量分数为 8% 时,冲击强度比纯 PP 提高了 65%,当改性牡蛎壳质量分数为 4.5% 时,其拉伸强度比纯 PP 提高了 15%。

(3) SEM 分析结果表明,偶联剂的处理可以使得贝壳微粉在 PP 基体中相容性改善,避免团聚现象,并提高贝壳微粉与 PP 基体的粘结强度。

参考文献

- [1] Zebarjad S M, Tahani M, Sajjadi S A. Influence of filler particles on deformation and fracture mechanism of isotactic polypropylene[J]. Materials Processing Technology, 2004, 155 / 156: 1459-1464.
- [2] Zuiderduin W C J, Westzaan C. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particle[J]. Polymer, 2003, 44(1): 261-275.
- [3] Shao Y F, Xi Q F, Bernd L, et al. Effects of particle size, particle / matrix interface adhesion and particle loading on mechanical

- properties of particulate-polymer composites[J].Composites Part B:Engineering,2008,39:933-961.
- [4] Zhang J L, Bai S L, Liu D L, et al.Caustic stuffy on stress singularities in polypropylene / CaCO_3 nanocomposites with nonionic modifier[J].Compos Sci Technol,2007,67:238-243.
- [5] Yoon G L, Kim B T, Kim B O, et al.Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster shell [J].Waste Management, 2003,23:825-834.
- [6] Yang E I, Yi S T, Leem Y M.Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics:Part 1.Fundamental properties[J].Cement and Concrete Research,2005,35:2175-2182.
- [7] 王玮,钦维民,王依民.贝壳微粉 / PE 复合材料的制备与性能研究 [J].合成技术及应用,2010,25(3):1-4.
- Wang Wei, Qin Weimin, Wang Yimin.Research on preparation and property of shell powder / PE composite[J].Synthetic Technology and Application,2010,25(3),1-4.
- [8] Liu W, Xie Z P, Jia C.Surface modification of ceramic powders by titanate coupling agent for injection molding using partially water soluble binder system [J]. Journal of the European Ceramic Society ,2012,32:1001-1006.
- [9] 林玉兰,王亭杰,覃操,等.钛酸酯偶联剂对包硅铝钛白粉表面的有机改性 [J].物理化学学报,2001,17(2):169-172.
- Lin Yulan, Wang Tingjie, Qin Cao, et al.Surface organic modification of SiO_2 & Al_2O_3 Coated TiO_2 particles with titanate coupling reagent[J].Acta Phys Chim Sin.,2001,17(2):169-172.

过滤网对塑料挤出成型的影响

挤出机的过滤网被固定在一个多孔或槽的保护板上,这样可以使挤出机和模具之间形成密封。干净的过滤网所产生的压力较小。随着压力的增加,过滤网上所截留的树脂中的杂质数量就变多,从而阻塞过滤网。过滤网会影响熔融物料的温度,当更换阻塞的过滤网时,压力会突然下降,熔融物料的温度也可能会下降,从而造成产品的尺寸发生变化。为了保持产品的同一尺寸,可以调整挤出机的螺杆转速,也可以调整挤出机的线性速度。在挤出圆形产品时,这些变化可能不会导致严重的问题,但在挤出扁平或者外形不规则的产品时,熔融物料温度的变化可能会影响产品的外形尺寸。比如,在一个扁平模具里,较冷的熔融物料可能使片材中心偏薄,而使周边偏厚。这种情况可以通过对模具的自动或手动调整得到校正。在过滤网变换器后面,配备一个能够保证熔融物料稳定地进入模具的齿轮泵,可以防止上述问题的发生。但是,熔融物料在过滤网更换后所发生的温度变化仍然需要通过对模具的调整来解决。同时,由于齿轮泵容易被坚硬的杂质损坏,因此,齿轮泵也需要得到精细的过滤网的保护。有些硬质 PVC 加工商不愿使用过滤网的原因是,过滤网会使 PVC 熔融物料温度升高而易发生降解,这样就需要热稳定性更好的物料,从而增加了材料的成本。若使用 PVC 专用的过滤网变换器,也会增加成本。所以大多数硬质 PVC 加工商要么回避使用过滤网,要么使用不带变换器的粗过滤装置,只过滤较大颗粒的杂质。

挤出机最常用的是金属过滤网材料。不锈钢虽然比较昂贵,但可用于某些 PVC 生产线或其它场合以避免出现生锈。镍合金过滤网被应用于避免被氟聚合物或者 PVDC 所腐蚀的场合。一般情况下,过滤网筛眼(或者说每英寸的金属丝数目)为 20~150 或更多。20 筛眼的过滤网比较粗;40~60 筛眼的过滤网比较细;80~150 筛眼的过滤网则很精细。大多数过滤网的筛眼都呈方格编织,每个方向的金属丝数目相同。荷兰式编织法是在水平方向采用粗金属丝,并规定为双数,比如,32×120 根/in(1 in=25.4 mm)。用荷

兰式编织法制得的过滤网不需要在过滤装置内设置并联筛网就能起到精细过滤作用。筛眼数目相同的过滤网的孔径是根据金属丝的直径来确定的,没必要完全一致。比如,由行距为 24 in、直径为 0.02 in 的金属丝做成的 20 筛眼的过滤网,其每侧的开孔为 0.01 in;而由行距为 30 in、直径为 0.01 in 的金属丝做成的 20 筛眼过滤网,其每侧的开孔稍大,为 0.04 in。这是因为细金属丝的过滤不够细,而且更容易阻塞。一般情况下,过滤装置的安装方式是:最粗糙的滤网对着保护板,而最细的滤网则面对挤出机。比如,从保护板到挤出机的滤网排列方式可能是 20/40/60 筛眼,因为这种布置结构可以防止滤网被堵,并能将杂质“吹入”保护板的开孔内。有些加工商故意将滤网装颠倒,让粗滤网先过滤上游表面较大颗粒杂质。他们认为,这种方法可容许更多侧面熔融物料通过,并使保护板上游表面的物料较少发生分解。有关过滤网注意事项由于钢丝滤网容易生锈,所以在储藏时要避免潮湿,否则铁锈将会出现在挤出物里。更为严重的是,生锈滤网很容易发生断裂并使所过滤出的杂质漏过,因此,要将滤网装入塑料袋或者防锈纸中储藏。当正在挤压 PVC 材料时,切不可将裸露的滤网放置在挤出机头部。这是因为机头模具附近空气中的盐酸会对其产生腐蚀。挤出 PVC 时的最佳做法是,在模头上方安装一个排烟橱,并且一定要使备用滤网远离此处放置,甚至可将其用袋装好后放置在冷柜内。吹扫、清洁保护板时很容易出现反卷现象,使密封面受到破坏,并使滑动面不相匹配,从而产生泄露。这样,不但会造成清洗工作费时,而且泄露的熔融物料可能会影响热电偶数值,还会损坏加热器,有时甚至可能导致着火。对于单排气、两级挤出机而言,如果过滤网处的背压变大,那么其第二段产量将会减少,但其第一段的产量不会受到影响。另外,过滤装置后面的齿轮泵也有抑制熔融物料泄露入排气孔的作用。如果滤网过滤到大片杂物(比如纸片),它会突然完全失效,这样就会使挤出机的压力迅速达到峰值。所以,为了防止上述情况发生,必须要有诸如安全隔膜、安全销或与压力表相连的报警等安全系统。(工程塑料网)