

不同偶联剂改性PTW对PP/GF复合材料性能的影响

张峻岭¹, 魏风军², 张彦粉¹

(1. 东莞职业技术学院, 东莞 523808; 2. 河南科技大学, 洛阳 471023)

摘要: **目的** 研究六钛酸钾晶须表面改性对聚丙烯复合材料的力学性能影响,以探索最佳表面改性手段。**方法** 分别采用硅烷偶联剂KH550、KH570、正十二烷基三甲氧基硅烷,钛酸酯偶联剂NDE311、改性六钛酸钾晶须(PTW),然后将改性过的六钛酸钾晶须、玻璃纤维、聚丙烯通过熔融共混制得聚PP/GF/PTW复合材料。**结果** 比较六钛酸钾晶须经不同偶联剂改性前后对聚丙烯/玻璃纤维复合材料性能的影响,发现改性过的六钛酸钾晶须可改善复合材料的力学性能。比较不同偶联剂改性六钛酸钾晶须对聚丙烯/玻璃纤维复合材料性能的影响,发现经KH550偶联剂处理后,与未改性相比,复合材料的弯曲性能提高了58.63%,拉伸性能提高了16.07%,冲击性能提高了63.1%。**结论** 六钛酸钾晶须经KH550偶联剂处理后,复合材料的综合性能最好。

关键词: 聚丙烯; 六钛酸钾晶须; 玻璃纤维; 偶联剂

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)09-0031-05

Effect of PTW Modified by Different Coupling Agents on the Properties of PP/GF Composite

ZHANG Jun-ling¹, WEI Feng-jun², ZHANG Yan-fen¹

(1. Dongguan Polytechnic, Dongguan 523808, China;

2. Henan University of Science & Technology, Luoyang 471023, China)

ABSTRACT: This work aimed to study the effect of surface modification of potassium titanate whiskers on the mechanical properties of polypropylene composites, in order to explore the optimal surface modification method. Silane coupling agents KH550, KH570, 12 alkyl trimethyl silane modification, titanate coupling agent NDE311, were used respectively to modify potassium titanate whiskers (PTW), and the modified potassium titanate whiskers, glass fiber and pp were used to prepare polymer PP/GF/PTW composites by melt blending. The effects of PTW before and after modification by different coupling agents on the properties of polypropylene/glass fiber composites were compared, and it was found that the modified PTW could improve the mechanical performance of the composites. The effects of PTW modified by different coupling agents on the properties of polypropylene/glass fiber composites were compared, and it was found that after treatment with KH550 coupling agent, the bending performance, stretch performance and impact performance of the composites were improved by 58.63%, 16.07%, and 63.1%, respectively, as compared to those without modification. The PTW modified by KH550 coupling agent led to the composites with the best comprehensive properties.

KEY WORDS: polypropylene; potassium titanate whisker; glass fiber; coupling agent

聚丙烯作为常用的塑料包装结构与膜用材料,因其易加工、来源广、价格低、产品综合性能优良,在生

产和生活中得到了广泛的应用;但是聚丙烯的分子链结构单元含有甲基基团,增大了聚丙烯的分子链刚

收稿日期: 2015-10-06

基金项目: 东莞市社会发展计划(2014106101036)

作者简介: 张峻岭(1976—),男,河南南阳人,硕士,高级工程师,主要研究方向为包装技术与设计。

性,从而降低了聚丙烯的冲击性能,在宏观上表现为脆性,从而限制了聚丙烯在包装领域的应用,因此对聚丙烯改性的研究是当前包装领域的研究热点之一^[1-2]。玻璃纤维作为一种性能优异的无机非金属材料,价格低廉、绝缘性好、耐热性强、抗腐蚀性好、力学强度高,有关其增强聚丙烯的报道已经很多,经改性过的玻璃纤维能使得聚丙烯的性能得到明显的改善。当玻璃纤维的质量分数达到30%左右时,材料的力学性能才能有明显的提高。如果添加量过大时,又会导致部分玻璃纤维得不到充分浸渍,使聚合物基体与玻璃纤维界面的结合性能变差,导致复合材料的力学强度下降^[3],并且随着玻璃纤维添加量的增加复合材料的流动性会降低。晶须是一种界面规整、长径比高的单晶纤维材料。由于其本身结构纤细、高强度、高模量等优点,经改性后能够均匀分散在聚合物中,并且起到骨架支撑作用,形成聚合物-纤维复合材料^[4],可满足在电器的包装结构壳体材料、特种功能包装箱体、大型包装容器等领域的应用。目前相关六钛酸钾晶须增强聚丙烯的报道还不多。六钛酸钾晶须具有尺寸小、强度高、硬度低等特点,这恰好能够弥补玻璃纤维增强聚合物时流动性差、对螺杆和模具磨损大、制品表面不光洁等缺点^[5-6]。文中采用不同偶联剂对六钛酸钾晶须进行表面改性,比较偶联前后,以及不同偶联剂处理六钛酸钾晶须对聚丙烯/玻璃纤维复合材料性能的影响,可给增强聚丙烯提供参考。

1 实验

1.1 主要原料、设备及仪器

主要原料:聚丙烯,K8003,独山子石油化工股份有限公司;改性玻璃纤维,粒径20 nm,格雷西亚(成都)化学技术有限公司;马来酸酐接枝聚丙烯,KHPP-GMAH01,海尔科化;硅烷偶联剂,KH550和KH570,无色液体,南京道宁化工有限公司;硅烷偶联剂,正十二烷基三甲氧基硅烷,WD-10湖北武大有机硅新材料股份有限公司;钛酸酯偶联剂,NDE311,无色液体,南京曙光化工集团有限公司。

主要设备及仪器:摆锤冲击试验机,ZBC7501-B,美特斯工业系统(中国)有限公司;塑料粉碎机,SWP/l60,青岛胶州市宏达塑料辅机厂;精密开炼机,ZG-120,东莞正工精密检测仪器设备厂;平板硫化机,TP1400,上海沃迪科技有限公司;箱式电阻炉,SX2-2.5-10,浙江省上虞市沪南电炉烘箱厂;万能制

样机,ZHY-W,河北省承德实验机厂;邵氏橡塑硬度计,LX-D型,莱州精益试验仪器有限公司;高速混合机,SHR-10A,张家港市星火降解设备机械厂;电子万能试验机,CMT-4304,美特斯工业系统(中国)有限公司。

1.2 样品制备

分别取20 mL的不同硅烷偶联剂,然后分别将其溶于980 mL的乙醇中,制成体积分数为2%的偶联剂/乙醇溶液,再分别称取200 g六钛酸钾晶须,分别置于体积分数2%的不同偶联剂/乙醇溶液中浸泡12 h,晾干后,在80 ℃烘箱中烘干,制得不同偶联剂改性的六钛酸钾晶须。按照表1中复合材料的配比,首先将聚丙烯和改性玻璃纤维、马来酸酐接枝聚丙烯加入到高速混合机中混合均匀,待精密开炼机双辊温度达到170 ℃后,把混合物料加入开炼机熔融、混炼,2 min后加入改性六钛酸钾晶须,待混炼均匀后出片。把所得到的片状物料在塑料粉碎机上进行粉碎,然后再把粉碎后的物料在平板硫化机上于175 ℃下压制成板材(热压条件:预热熔融12 min,热压10 min,冷压10 min,压力10 MPa),接着把板材在万能制样机上裁切成规定尺寸的样条进行力学性能测试。

表1 复合材料的配比
Tab.1 Components of composite materials

编号	PP/PP-g-MAH/GF/ K ₂ Ti ₆ O ₁₃ 的质量比	偶联剂
1	62:15:15:8	未加
2	62:15:15:8	KH550
3	62:15:15:8	KH570
4	62:15:15:8	钛酸酯偶联剂
5	62:15:15:8	WD-10

1.3 测试与表征

冲击强度按GB/T 1843—2008测试,拉伸强度按GB/T 1040.1—2006测试,弯曲强度按GB/T 9341—2008测试,硬度按GB/T 531进行测试。采用JEOL-2010扫描电镜观察六钛酸钾晶须的微观形貌,电压保持为20 kV,样品表面撒上一层薄薄的金粉。

2 结果与讨论

2.1 六钛酸钾晶须的形貌结构与物理特性

1) 形貌结构。六钛酸钾晶须的结构模型见图1,

从图1中可以看出,六钛酸钾晶须是由 TiO_6 八面体通过共棱和共面连接而成的风洞结构晶体,其中 K^+ 包裹在风洞结构中,防止其逃逸,使之与周围的环境隔离开来,因此在性能上使得六钛酸钾晶须呈现一定的化学惰性^[7-8]。也正是由于这一独特的风洞结构,使六钛酸钾晶须的性能明显与二六钛酸钾晶须和四六钛酸钾晶须的性能不同。



图1 六钛酸钾晶须的结构模型

Fig.1 The structural model of potassium titanate whisker

2) 物理特性。六钛酸钾晶须为白色针状,水中分散pH值为7~9,溶于质量分数为30%的碱中,在沸点下稳定,溶于质量分数为10%的酸中,在室温下稳定,比表面积为 $11 \text{ m}^2/\text{g}$,红外线透过率8.4%(厚0.25 mm),莫氏硬度为4,直径为 $0.8\sim 1 \mu\text{m}$,真密度为 $3.28\sim 5.53 \text{ g/cm}^3$,松密度为 $0.1\sim 0.3 \text{ g/cm}^3$,亲水性良好,与有机溶剂相容性一般,热膨胀系数为 $6.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1[9]}$ 。物体的独特结构使其具有独特的特性,从上述六钛酸钾晶须的物理特性可以看出六钛酸钾晶须具有良好的物理性能。化学稳定性良好,一般不与酸、碱反应,也不溶于有机溶剂;力学性能良好,在增强复合材料时,性能相近的前提下,六钛酸钾晶须可以克服玻纤增强复合材料制品脱模后易变形、表面粗糙等缺点;隔热性好,六钛酸钾晶须的导热系数较小,室温条件下的导热系数为 $0.089 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 800°C 时只有 $0.017 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,即具有负的温度系数^[10-11]。

2.2 不同偶联剂改性六钛酸钾晶须对复合材料弯曲性能的影响

不同偶联剂处理六钛酸钾晶须对复合材料弯曲性能的影响见图2。由图2可以看出,六钛酸钾晶须经过偶联剂改性后,复合材料的弯曲性能均比改性前有所改善,其中经过KH550改性后,复合材料弯曲强度由43.42 MPa提高到68.88 MPa,经KH570改性的复合材料的弯曲强度提高到51.51 MPa,经钛酸酯偶联剂改性的复合材料的弯曲强度提高到49.95 MPa,经

WD-10改性的复合材料的弯曲强度提高到63.98 MPa,由此可见经过KH550改性的六钛酸钾晶须可以明显提高复合材料的弯曲性能,与未改性相比,提高了58.63%。这是因为经偶联剂改性六钛酸钾晶须与聚合物的相容性进一步提高,界面间接触牢固,缺陷降低,在外力缓慢作用下可均匀分散外力^[12]。

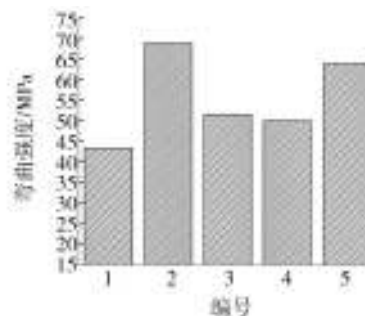


图2 不同偶联剂改性复合材料的弯曲强度

Fig.2 Flexural strength of composites modified with different coupling agents

2.3 不同偶联剂改性六钛酸钾晶须对复合材料拉伸性的影响

不同偶联剂改性六钛酸钾晶须对复合材料的拉伸性能的影响见图3。由图3可以看出,经过偶联剂改性后,在复合材料体系中添加KH550、KH570、钛酸酯偶联剂后,复合材料的拉伸性能均有所改善,由未改性前的40.07 MPa分别提高到46.51,44.73,42.81 MPa,说明经过偶联剂改性后能使复合材料的拉伸性能提高,其中KH550改善拉伸性能最明显,与未改性相比,提高了16.07%。这可能是因为接枝聚丙烯在聚合物与六钛酸钾晶须间提供一个良好的界面环境,使晶须与基体间以较强的键价力结合,进而达到增强改性的效果,提高复合材料的拉伸性能^[13-14]。经WD-10改性后复合材料的拉伸性能降低至37.86 MPa,说明长链烷基硅烷偶联剂改性能使复合材料的拉伸性能变小。

2.4 不同偶联剂改性六钛酸钾晶须对复合材料冲击性能的影响

不同偶联剂改性六钛酸钾晶须对复合材料冲击性能的影响见图4。从图4可以看出,添加经过偶联剂改性的六钛酸钾晶须均比添加未改性六钛酸钾晶须体系复合材料的冲击强度高,其中经过KH550改性后,复合材料冲击强度由 19.01 kJ/m^2 提高到 31.00 kJ/m^2 ,经KH570改性的复合材料的弯曲强度提高到 27.97 kJ/m^2 ,经钛酸酯偶联剂改性的复合材料的弯曲

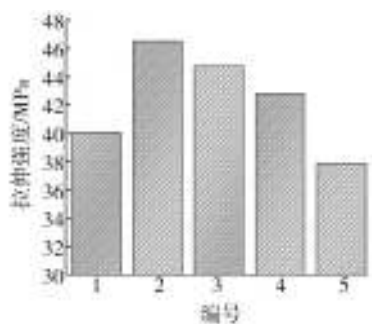


图3 不同偶联剂改性复合材料的拉伸强度

Fig.3 Tensile strength of composites modified with different coupling agents

强度提高到 23.10 kJ/m^2 , 经 WD-10 改性的复合材料的弯曲强度提高到 20.05 kJ/m^2 , 说明经过偶联剂改性后, 六钛酸钾晶须能提高复合材料的冲击强度, 其中以经 KH550 改性后对提高复合材料的冲击强度最为显著, 与未改性相比, 提高了 63.1%。这可能是因为六钛酸钾晶须吸附空气中的水分, 这些水分以羟基的形式存在晶须的表面, 硅烷偶联剂的结构式为 $\text{YSi}(\text{O}-\text{R})_3$, Y 代表的是与有机材料化学间的反应基团, O-R 为可水解性基团, 遇水可分解为 Si-OH 基, 这样就与六钛酸钾晶须表面的羟基反应形成氢键, 经过干燥可发生缩合或者脱水反应形成部分共价键, 使 KH550 包覆在六钛酸钾晶须表面, 在聚合物与晶须间起到桥梁作用, 使晶须均匀分散在聚合物基体中, 进而提高复合材料的冲击强度^[15-16]。

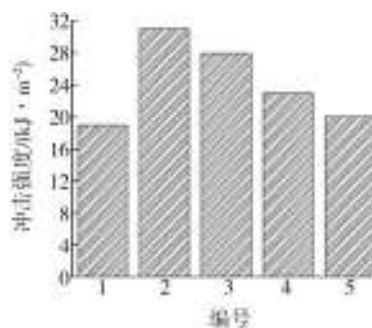


图4 不同偶联剂改性复合材料的冲击强度

Fig.4 Impact strength of composites modified with different coupling agents

3 结语

1) 经过偶联剂改性后的六钛酸钾晶须均能提高聚丙烯/玻璃纤维复合材料的弯曲性能和冲击性能, 其中以经过 KH550 改性的六钛酸钾晶须对复合体系的弯曲性能和冲击性能的提高最为显著。

2) 经过 KH550、KH570、钛酸酯偶联剂改性的六钛酸钾晶须能提高复合体系的拉伸强度, 其中, 以经 KH550 改性的六钛酸钾晶须对体系的拉伸强度的提高最为明显, 但是经 WD-10 改性后的复合材料比改性前复合体系的拉伸性能有所下降。

3) 六钛酸钾晶须经 KH550 偶联剂处理后, 复合材料的综合性能最好。

参考文献:

- [1] BLEDZKI A, HEIM H P, PA β MANN D, et al. Manufacturing of Self-Reinforced All-PP Composites[J]. Synthetic Polymer-Polymer Composites, 2012: 719—738.
- [2] MONTEIRO S N, LOPES F P D, FERREIRA A S, et al. Natural Fibre Polymer Matrix Composites: Cheaper, Tougher and Environmentally Friendly[J]. Journal of the Minerals Metals and Materials Society, 2009(61): 17—22.
- [3] 卜江, 梁红波, 刘彦余, 等. 磷氮阻燃剂/纯丙树脂光固化复合膨胀阻燃涂层制备及膨胀行为[J]. 表面技术, 2015, 44(8): 55—60.
- [4] BU Jiang, LIANG Hong-bo, LIU Yan-yu, et al. Preparation and Expansion Process of Phosphorus-Nitrogen-containing Flame Retardant/Polyacrylate UV Curable Intumescent Hybrid Coating[J]. Surface Technology, 2015, 44(8): 55—60.
- [4] 陈浩锦, 刘晓国. 水性 UV 树脂的研究进展[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 142—149.
- CHEN Hao-jin, LIU Xiao-guo. Research Progress of Water-borne UV Resin[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 142—149.
- [5] IDICULA M, JOSEPH K, THOMAS S. Mechanical Performance of Short Banana/Sisal Hybrid Fiber Reinforced Polyester Composites[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2009, 29(1): 12—29.
- [6] XU Zhao-zan, HUANG Jian-qian, CHEN Ming-jun, et al. Flame Retardant Mechanism of an Efficient Flame-retardant Polymeric Synergist with Ammonium Polyphosphate for Polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(10): 2011—2020.
- [7] 尹朝露, 李凤, 张翔, 等. 无卤阻燃抗静电聚丙烯复合材料的研究[J]. 功能材料, 2015, 36(S1): 30—33.
- YIN Chao-lu, LI Feng, ZHANG Xiang, et al. Study of Halogen-free Flame Retarded and Antistatic Polypropylene Composites[J]. Functional materials, 2015, 36(S1): 30—33.
- [8] 高万里, 陈宝书, 沈佳斌, 等. 聚丙烯/阻燃剂填充聚丙烯交替层状复合材料的阻燃及力学性能研究[J]. 高分子学报, 2014(10): 1350—1355.
- GAO Wan-li, CHEN Bao-shu, SHEN Jia-bin, et al. Flame-retarding and Mechanical Properties of Alternating Multilayered Composites Consisting of PP and Flame Retardant Filled

- PP Layers[J]. Journal of High Polymer, 2014 (10): 1350—1355.
- [9] 张娜. 纳米功能材料的组装与性能研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2010.
- ZHANG Na. The self-Assembly Behavior and the Performance of Functional Material[D]. Shanghai: East China Normal University, 2010.
- [10] 华燮煜, 李益民, 李夏. 六钛酸钾($K_2Ti_6O_{13}$)晶须几何构型、能量及电子结构的第一性原理计算[J]. 人工晶体学报, 2011, 40(6): 1573—1579.
- HUA Man-yu, LI Yi-min, LI Xia. First-principles Calculation of the Geometric Configuration, Energies and Electronic Structures of Potassium Hexatitanate Whisker[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2011, 40(6): 1574—1579.
- [11] 冯新, 吕家桢, 陆小华, 等. 钛酸钾晶须在复合材料中的应用[J]. 复合材料学报, 1999, 16(4): 1—7.
- FENG Xin, LYU Jia-zhen, LU Xiao-hua, et al. Applications of Potassium Titanate Whiskers in Composite Materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1999, 16(4): 1—7.
- [12] 张娜, 张玉军, 田庭艳, 等. 高温低热导率隔热材料的研究现状及进展[J]. 中国陶瓷, 2006, 42(1): 16—18.
- ZHANG Na, ZHANG Yu-jun, TIAN Ting-yan, et al. The Development and the Status of Study of Heat Insulation Materials Low Thermal-Conductivity at High Temperature[J]. China Ceramics, 2006, 42(1): 16—18.
- [13] 程芳伟, 姜其斌, 张志军, 等. 六钛酸钾晶须在高分子复合材料中的应用[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(12): 123—126.
- CHENG Fang-wei, JIANG Qi-bin, ZHANG Zhi-jun, et al. Potassium Titanate Whisker Application in Polymer Composites[J]. Engineering Plastics Applications, 2014, 42 (12): 123—126.
- [14] 刘婧, 许文才, 曹国荣, 等. 聚丙烯接枝改性研究[J]. 包装工程, 2007, 28(9): 33—35.
- LIU Jing, XU Wen-cai, CAO Guo-rong, et al. Study on the Graft Modification of Polypropylene[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(9): 33—35.
- [15] 李贵勋, 曹少魁, 王万杰, 等. 反应性三源一体膨胀型阻燃剂阻燃聚丙烯的阻燃机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2014(5): 72—76.
- LI Gui-xun, CAO Shao-kui, WANG Wan-jie, et al. Flame-Retardant Mechanism of Reactive Intumescent Flame Retardant in PP[J]. Journal of High Polymer, 2014(5): 72—76.
- [16] 吴永, 郑安节, 韩飞宇, 等. 一种新型的短纤维加强聚合物发泡复合材料[J]. 包装工程, 2008, 29(6): 46—47.
- WU Yong, ZHENG An-jie, HAN Fei-yu, et al. A New Type of Short Fiber Reinforced Polymer Composites[J]. Journal of High Polymer, 2008, 29(6): 46—47.
- [17] 李东立, 张敬勇, 许文才, 等. 软包装材料微观结构与溶剂残留研究[J]. 包装工程, 2013, 34(7): 1—6.
- LI Dong-li, ZHANG Jing-yong, XU Wen-cai, et al. Research on Microstructure and Solvent Residue of Flexible Packaging Material[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(7): 1—6.
- [18] 尹海英, 舒明勇. HDPE/PP的结晶温度和结晶潜热[J]. 包装工程, 2008, 29(9): 64—67.
- YIN Hai-ying, SHU Ming-yong. The Latent Heat of Crystallization and Crystallization Temperature of HDPE/PP[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(9): 64—67.

关于申报2016年度中包科技奖的通知

各有关单位:

中国包装总公司科学技术奖(以下简称“中包科技奖”)是经国家科技部核准登记(国科奖社证字0105号),由中国包装总公司负责组织评选的全国包装行业综合性科技奖项。中包科技奖每两年评审、奖励一次,按规定,获奖项目均可择优推荐为国家科学技术奖项目。

为坚持“绿色节能、创新驱动、突破重点、着眼未来”的包装科技发展理念,推进包装企事业单位开展科技创新和新品研发,发挥广大包装科技人员的积极性和创造性,表彰在包装行业科技创新工作中做出突出贡献的单位和个人,即日起将组织2016年度中包科技奖申报工作。

具体要求请登录中国绿色包装产业技术创新战略联盟网站:<http://www.greenpackaging.org.cn>

联系人:杜晓芸 010-84516145 15911181252

刘亚云 022-60858059