

SPTW 对聚丙烯复合材料力学性能的影响

张峻岭¹, 魏风军²

(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** 研究六钛酸钾晶须添加量的不同对聚丙烯复合材料力学性能的影响。**方法** 采用硅烷偶联剂 KH550 改性六钛酸钾晶须(SPTW), 利用熔融共混法, 将改性过的六钛酸钾晶须与聚丙烯(PP)、马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)熔融共混制得 PP/PP-g-MAH/SPTW 复合材料。**结果** 比较不同含量的六钛酸钾晶须对复合材料力学性能的影响, 发现添加适量改性过的六钛酸钾晶须可明显改善复合材料的力学性能。随着六钛酸钾含量的不断增加, 其弯曲强度也增大, 当 SPTW 的质量分数为 12% 时, 弯曲强度提高了 21.5%, 随着含量的继续增加, 弯曲强度开始下降; 其拉伸强度和冲击强度都呈先增加后降低的趋势, 在 SPTW 质量分数为 8.3% 左右时, 其拉伸强度和冲击强度分别提高了 19.7% 和 31.8%。**结论** 在聚丙烯中添加经硅烷偶联剂 KH550 改性的 SPTW, 其质量分数为 12% 时, 力学性能最佳。

关键词: 六钛酸钾晶须; 聚丙烯; 力学性能; 包装容器

中图分类号: TB484.3; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)13-0014-05

Effects of Six Potassium Titanate Whiskers on Mechanical Properties of Polypropylene Composite

ZHANG Jun-ling¹, WEI Feng-jun²

(1. Dongguan Polytechnic, Dongguan 523808, China;

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

ABSTRACT: This work aimed to study the influence of different addition amounts of six potassium titanate whiskers (SPTW) on the mechanical properties of polypropylene composite. PP/PP-g-MAH/SPTW composite material was prepared by potassium titanate whiskers modified by silane coupling agent KH550, PP and PP-g-MAH with melt blending method. It was found that the mechanical performance of the composite was greatly enhanced when adding appropriate amount of modified SPTW through comparative test. The study showed that the bending strength, tensile strength and impact strength increased with the increasing SPTW content at first and then decreased as it continued to increase. The results indicated that the bending strength was increased by 21.5% with addition of 12% SPTW and that the tensile strength and impact strength were 19.7% and 31.8% respectively higher than before when the content of SPTW reached 8.3%. SPTW modified by silane coupling agent KH550 was added in polypropylene, the polypropylene has the best mechanical properties when SPTW's mass fraction was 12%.

KEY WORDS: six potassium titanate whisker; polypropylene; mechanical properties; packaging containers

聚丙烯作为常见的塑料包装容器使用的材料之一, 因其来源广、价格低廉、容易加工以及产品

收稿日期: 2015-12-23

基金项目: 东莞市社会发展计划(2014106101036); 2015 年广东省高职教育教学改革项目(GDJG2015005)

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。

性能良好,在生产和生活中得到了广泛使用。聚丙烯分子链的结构单元中的甲基增大了分子链的刚性,从而降低了聚丙烯树脂的冲击性能,聚丙烯还具有易划伤,易老化等缺点,限制了其在电器的包装结构壳体材料、特种功能包装箱体、大型包装容器上的应用,因此对聚丙烯进行改性的研究是目前包装容器领域的热门课题之一^[1-2]。当前,对于聚丙烯的改性研究,科研工作者已经做出了大量的工作,如刘婧等^[3]系统地介绍接枝改性聚丙烯的方法,并详细阐述了接枝单体、引发剂量以及反应时间和反应温度等条件对聚丙烯接枝率的影响。蔡佑星等^[4]采用纳米 Al_2O_3 对聚丙烯进行力学改性,发现填充质量分数为 3% 的 Al_2O_3 ,聚丙烯的结晶度提高 9.5%,拉伸强度和冲击强度分别提高了 10.7% 和 21%。

无机晶须是近年来开发出来的针状单晶纤维材料,如钛酸钾晶须,其单晶体中原子排列整齐,可以克服多晶材料绝大多数缺陷,且具有界面规整、长径比高、强度高、结构纤细以及模量高等优点,经过改性能够在聚合物中分散均匀,起到支撑骨架的作用,形成聚合物-晶须复合材料,进而使聚合物表现出良好的力学性能^[5]。工业上经常使用的钛酸钾晶须有二钛酸钾晶须、四钛酸钾晶须和六钛酸钾晶须,其中四钛酸钾晶须化学活性良好,六钛酸钾晶须为隧道结构,耐腐蚀、耐磨、稳定性好,有良好的力学性能和物理特性^[6]。这里采用六钛酸钾晶须改性聚丙烯复合材料,考察了六钛酸钾晶须对聚丙烯力学性能的影响。

1 实验

1.1 主要原料

原料:聚丙烯, K8003, 独山子石油化工股份有限公司;六钛酸钾晶须,直径 $0.5\ \mu\text{m}$,长度 $5\ \mu\text{m}$,上海典扬实业有限公司;马来酸酐接枝聚丙烯, KH PP-GMAH 01, 海尔科化;硅烷偶联剂, KH550, 南京道宁化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

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;精密开炼机, ZG-120, 东莞正工精密检测仪器设备厂;箱式电阻炉, SX2-2.5-10, 浙江省上虞市沪南电炉烘箱厂;

塑料粉碎机, SWP/160, 青岛胶州市宏达塑料辅机厂;平板硫化机, TP1400, 上海沃迪科技有限公司;万能制样机, ZHY-W, 河北省承德实验机厂;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;SEM, JEOL-2010, 日本电子株式会社。

1.3 样品制备

称取 4 g 硅烷偶联剂 KH550 置于 980 mL 的无水乙醇中, $40\ ^\circ\text{C}$ 水浴, 搅拌 10 min, 制成硅烷偶联剂/乙醇溶液。然后, 称取 200 g 钛酸钾晶须, 置于偶联剂/乙醇溶液中, 水浴温度 $50\ ^\circ\text{C}$ 搅拌 1.5 h。最后, 置于 $80\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干, 制得硅烷偶联剂 KH550 改性的钛酸钾晶须^[7]。按照 SPTW 在 PP/PP-g-MAH/SPTW 中的质量分数分别为 4.3%, 8.3%, 12%, 15.4%, 18.5% 组成复合材料, 并将未添加 SPTW 的当作空白对照组, 待精密开炼机双辊温度达到 $165\ ^\circ\text{C}$ 后, 将聚丙烯和马来酸酐接枝聚丙烯加入开炼机中混炼 2 min, 然后, 将改性钛酸钾晶须加入开炼机熔融、混炼, 5 min 后从开炼机上出片。把所得到的片状物料在粉碎机中粉碎, 然后将粉碎后的物料置于模具中, 将模具置于上下模板均为 $175\ ^\circ\text{C}$ 的平板硫化机上, 压制成板材(预热熔融 12 min, 热压 10 min, 冷压 10 min, 压力 10 MPa), 最后用万能制样机将压制的板材裁切成规定尺寸的标准样条进行性能测试, 力学测试中每组试件重复 5 次, 结果求平均值。

1.4 测试与表征

测试方法: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;SEM, 电压保持为 20 kV, 样品表面镀金处理。

2 结果与讨论

2.1 弯曲强度

PP/PP-g-MAH/SPTW 复合材料在不同六钛酸钾晶须质量分数下的弯曲强度变化曲线见图 1a, 可以看出, 随着六钛酸钾晶须的增加, 复合材料的弯曲强度呈增加的趋势。其原因是在马来酸酐接枝聚丙烯的存在下, 六钛酸钾晶须很好地与聚丙烯相

容^[8]。PP/PP-g-MAH/SPTW 复合材料受到应力时,应力通过聚丙烯树脂基体传递给六钛酸钾晶须,六钛酸钾晶须的弯曲强度大于聚丙烯^[9],因此,在六钛酸钾晶须很好地与聚丙烯相容的前提下,随着六钛酸钾晶须量的增加,PP/PP-g-MAH/SPTW 复合材料在受到弯曲应力时,六钛酸钾晶须的强度在复合材料中就得到了明显的体现。随着六钛酸钾晶须添加量的增加,六钛酸钾晶须在聚丙烯基体中均匀分散,交织网状结构,起到骨架作用,形成聚合物-晶须复合材料,并且六钛酸钾晶须使聚合物能够发展定向结构,同时又不产生各向异性,减少各种缺陷的形成,能够更加有效地将复合材料受到的应力转移给六钛酸钾晶须,提高复合材料的内聚强度,减小缺陷,显著提高复合材料的机械强度^[10-12]。随着六钛酸钾晶须的继续增加,弯曲强度开始减小,这可能是因为随着晶须含量的不断增加,晶须在基体中开始出现团聚现象引起的^[13]。

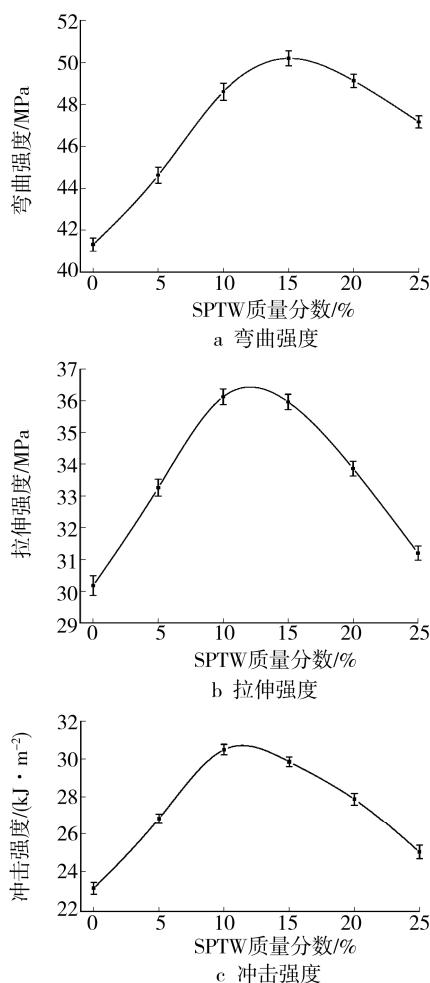


图1 不同质量分数的SPTW的复合材料的力学性能
Fig.1 Mechanical properties of composite materials with different SPTW contents

2.2 拉伸强度

PP/PP-g-MAH/SPTW 复合材料在不同六钛酸钾晶须质量分数下的拉伸强度变化曲线见图1b,可以看出,复合材料的拉伸强度随着六钛酸钾晶须的增加,呈先增加后降低的趋势。随着六钛酸钾晶须的增加,PP/PP-g-MAH/SPTW 复合材料的拉伸强度得到提高,在质量分数为8.3%左右时,复合材料的拉伸强度达到最大,这主要是因为:六钛酸钾晶须可以作为成核剂,提高聚丙烯的结晶度,进而提高PP/PP-g-MAH/SPTW 复合材料的拉伸强度^[14];在马来酸酐接枝聚丙烯和硅烷偶联剂KH550存在下,六钛酸钾晶须和聚丙烯之间在范德华力和化学键的作用下紧密联系在一起,PP/PP-g-MAH/SPTW 复合材料在受到外力时,“包裹”在六钛酸钾晶须表面的硅烷偶联剂起到一个“桥梁作用”,有效地将外在载荷传递给六钛酸钾晶须,而六钛酸钾晶须本身具有较高的强度和模量,进而提高聚丙烯的拉伸强度^[14]。由于六钛酸钾晶须尺寸小,表面活性高,所以随着其量的不断增加,非常容易出现团聚现象,降低其与聚丙烯的结合,进而降低聚丙烯的拉伸强度^[15]。

2.3 冲击强度

PP/PP-g-MAH/SPTW 复合材料在不同六钛酸钾晶须添加量下的冲击强度变化曲线见图1c,可以看出,PP/PP-g-MAH/SPTW 复合材料的冲击强度随六钛酸钾晶须的增加,呈先增加后降低的趋势。随着六钛酸钾晶须的增加,复合材料的冲击强度得到提高,在质量分数为8.3%时,复合材料的冲击强度最大,这可能是因为六钛酸钾晶须细化了聚丙烯晶体。复合材料受到冲击时,材料内部的裂纹发展到六钛酸钾晶须的区域,必须将晶须折断或者拔出才能继续扩展,因此,六钛酸钾晶须有阻止裂纹扩展、逸散能量的作用,进而起到增强增韧的作用,提高了PP/PP-g-MAH/SPTW 复合材料的冲击强度。随着六钛酸钾晶须质量分数大于8.3%,复合材料的冲击强度不断降低,这可能是因为聚丙烯是非极性材料,而六钛酸钾晶须是极性材料,虽然马来酸酐接枝聚丙烯和硅烷偶联剂KH550改善了两者的相容性,但是随着六钛酸钾晶须的不断增多,两者的相容性很难到达均匀状态,在受到外力冲击时,两者之间的键合很容易遭到破坏。随着六钛酸钾晶

须的继续增加,晶须不能被聚丙烯基体完全浸渍,形成团聚。另外,六钛酸钾晶须的填充阻止了聚丙烯分子链的运动,受到冲击作用时,分子链段很难伸展,降低了复合材料的韧性。一定量的六钛酸钾晶须对聚丙烯可以起到增强增韧的作用,添加量过多时,反而会降低聚丙烯的冲击强度^[16]。

2.4 PP/PP-g-MAH/SPTW 复合材料冲击断面的 SEM 分析

PP/PP-g-MAH/SPTW 复合材料中 SPTW 质量分数不同时得到的冲击断面的 SEM 照片见图 2,可以看出,未填充六钛酸钾晶须的复合材料其断面粗糙,受到冲击力后材料直接撕裂断开。添加少量的钛酸钾晶须时,晶须均匀分散在基体中,并且被基体包裹,能够有效地传递应力,可见六钛酸钾晶须可以对聚丙烯起到增强增韧作用。随着六钛酸钾晶须含量的增加,从图 2e 和 2f 可以明显地看到晶须出现团聚现象,复合材料受到应力时,容易在这些地方断裂,进而降低材料的冲击强度,这与复合材料冲击试验的结果是相符的^[17]。

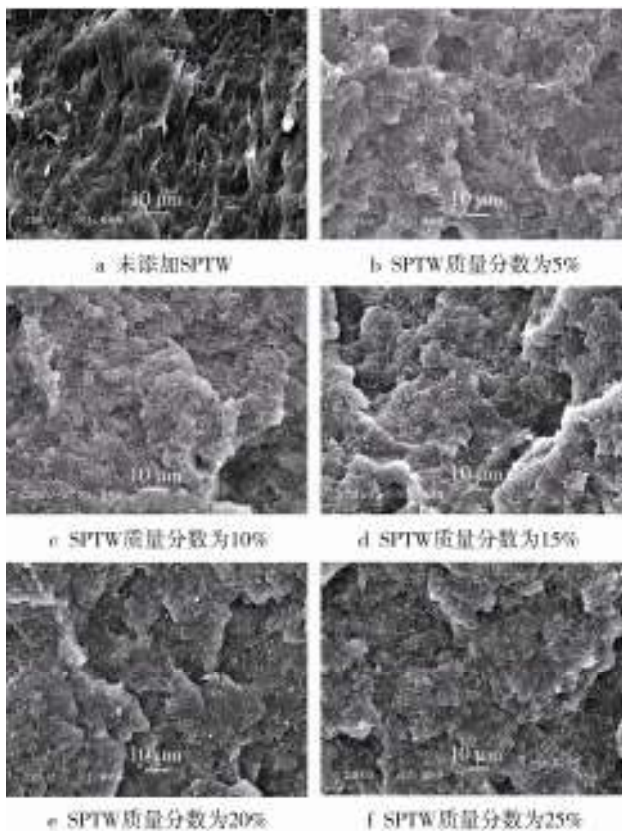


图 2 复合材料冲击断面的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of fracture surface of the composite materials

3 结语

在聚丙烯中添加经硅烷偶联剂 KH550 改性的六钛酸钾晶须,可以明显提高聚丙烯的力学性能。适量的六钛酸钾晶须可以对聚丙烯起到增强增韧作用,当六钛酸钾晶须的质量分数超过 12%后,复合材料的冲击强度、拉伸强度和弯曲强度反而会减小。

参考文献:

- [1] BLEDZKI A, HEIM H, PABMANN D, et al. Manufacturing of Self-Reinforced All-PP Composites[J]. Synthetic Polymer-Polymer Composites, 2012(1): 719—738.
- [2] MONTEIRO S N, LOPES F, FERREIRA A, et al. Natural Fiber Polymer Matrix Composites: Cheaper, Tougher and Environmentally Friendly[J]. Journal of the Minerals Metals and Materials Society, 2009(1): 17—22.
- [3] 刘婧, 许文才, 曾国荣, 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, ZENG Guo-rong, et al. Study on the Graft Modification of Polypropylene[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(9):33—35.
- [4] 蔡佑星, 金玉洁, 王章苹. 纳米材料 Al_2O_3 充填改性聚丙烯[J]. 包装工程, 2010, 31(13):39—41.
CAI You-xing, JIN Yu-jie, WANG Zhang-ping. Filling Nano- Al_2O_3 for Modifying Polypropylene[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(13):39—41.
- [5] XU Z Z, HUANG J Q, CHEN M J, et al. Flame Retardant Mechanism of an Efficient Flame-Retardant Polymeric Synergist with Ammonium Polyphosphate for Polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013(10):2011—2020.
- [6] 景晓明, 卢佳美, 马晨, 等. 钛酸钾晶须研究现状及发展前景[J]. 西南民族大学学报, 2008(3):540—544.
JING Xiao-ming, LU Jia-mei, MA Chen, et al. Present Situation and Developing Prospect for the Research of Potassium Titanate Whiskers[J]. Journal of Southwest University for Nationalities, 2008(3):540—544.
- [7] 张峻岭, 魏风军, 张颜粉. 不同偶联剂改性 PTW 对 PP/GF 复合材料性能的影响[J]. 包装工程, 2016, 37(9):31—35.
ZHANG Jun-ling, WEI Feng-jun, ZHANG Yan-fen. Different Coupling Agent Modified Effect of PTW on PP/GF Properties of Composite[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(9):31—35.
- [8] 茅双明, 汪济奎, 邱春长, 等. 钛酸钾晶须及滑石粉复合增强聚丙烯[J]. 塑料, 2009, 38(6):103—105.
MAO Shuang-ming, WANG Ji-kui, QIU Chun-chang, et al. Potassium Titanate Whisker and Talcum Powder Reinforced Polypropylene Composite[J]. Plastics, 2009,

- 38(6):103—105.
- [9] 周健, 王毓琦. 钛酸钾晶须改性聚丙烯的性能研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(11):21—24
ZHOU Jian, WANG Yu-qi. Study on Property of PP Modified with Potassium Titanate Whisker[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(11):21—24.
- [10] 李广宇, 李子东, 叶进. 晶须的性能及其应用进展[J]. 热固性树脂, 2000(2):48—51.
LI Guang-yu, LI Zi-dong, YE Jin. Properties of Whiskers and Their Application Development[J]. Thermosetting Resin, 2000(2):48—51.
- [11] 吕通建, 于洋, 范平, 等. 碱式硫酸镁晶须增强阻燃聚丙烯的研究[J]. 中国塑料, 2001, 15(9):66—68.
LYU Tong-jian, YU Yang, FAN Ping, et al. Study on Magnesium Sulfate Whisker Reinforced Flame Retardant Polypropylene[J]. China Plastics, 2001, 15(9):66—68.
- [12] 魏玉坤, 王浩江, 庞纯, 等. 不同晶须改性聚丙烯的性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2006(1):12—15.
WEI Yu-kun, WANG Hao-jiang, PANG Chun, et al. Study on Properties of Polypropylene Modified by Whiskers[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2006(1):12—15.
- [13] 温变英, 唐文光, 汤仙武, 等. 聚丙烯/四钛酸钾晶须复合材料研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(11):87—89.
WEN Bian-ying, TANG Wen-guang, TANG Xian-wu, et al. Study on Polypropylene/Four Potassium Titanate Whisker Composites[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(11):87—89.
- [14] 刘琳, 侯非. 钛酸钾晶须增强不饱和聚酯树脂的力学性能[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(8):20—22.
LIU Lin, HOU Fei. Mechanical Properties of Potassium Titanate Whiskers Reinforced Unsaturated Polyester Resin[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8):20—22.
- [15] 金亚旭, 于晓璞, 田玉明, 等. 钛酸钾晶须/聚丙烯导热抗静电复合材料的制备与性能[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(2):35—39.
JIN Ya-xu, YU Xiao-pu, TIAN Yu-ming, et al. Preparation and Properties of Thermally Conductive and Antistatic Potassium Titanate Whiskers Filled Polypropylene Composites[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2012, 33(2):35—39.
- [16] 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.
- [17] 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]. Packaging Engineering, 2008, 29(6):46—47.