文章编号:1674-2869(2010)07-0024-04

原位共聚改性 $Mg(OH)_2$/PP 复合材料的微观结构与性能

刘生鹏[1],危 森[1],张文祥[1],周兴平[2]

(1.武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074;
2.华中科技大学化学与化工学院,湖北省材料化学与服役失效重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用乙烯基硅烷在氢氧化镁晶须(MH)表面引入乙烯基后与不同单体进行原位聚合,制备了改性氢氧化镁晶须(MMH),通过熔融复合与注射成型的方法制备了聚丙烯/晶须(PP/MH)复合材料,并对复合材料的结构与性能进行了表征.结果表明:原位聚合改性增强了 MH 与 PP 之间的界面相互作用力,提高了PP/MH复合材料的冲击强度;填充甲基丙烯酸甲酯(MMA)/丙烯酸丁酯(BA)共单体原位聚合改性 MH 与 MMA 原位聚合改性 MH 相比,PP/MMH 复合材料的拉伸强度和冲击强度均有显著提高.

关键词:聚丙烯;氢氧化镁;原位共聚合;微观结构;力学性能

中图分类号:TB332 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.07.006

0 引 言

氢氧化镁(MH)作为一种无机添加型阻燃剂,具有热稳定性好、不挥发、不产生有毒气体、不腐蚀加工设备、抑烟和资源广等优点,目前在高聚物阻燃领域中是最具发展前途的阻燃剂之一[1-4].但 MH 粒子的表面亲水疏油特性,使其难以在聚合物基体中均匀分散,导致复合材料的力学性能和加工性能恶化.为改善聚合物/MH 复合材料的界面粘接,国内外学者对 MH 的表面改性进行了广泛的研究[5-8].本实验采用乙烯基硅烷对 MH 晶须进行表面处理,在 MH 表面引入乙烯基后,与单体进行原位共聚合反应,包覆、接枝在 MH 表面的聚合物可望提高 MH 的疏水性,改善 MH 与 PP 基体的界面粘结[9],提高复合材料的机械性能,从而为 PP/MH 复合材料的界面设计与成型加工提供理论依据.

1 实验部分

1.1 主要原料

氢氧化镁晶须(MH),江苏瑞佳化学有限公司生产;硅烷偶联剂(KH-570,γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,γ-MPS),武汉大学有机硅新材料股份有限公司生产;甲基丙烯酸甲酯(MMA),化学纯,上海化学试剂公司生产;甲基丙烯酸丁酯(BA),分析纯,上海化学试剂公司生产;十二烷基硫酸钠(SDS),化学纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司生产;过硫酸钾($K_2S_2O_8$,KPS),化学纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司生产;聚丙烯(PP,T36F),中国石化集团公司武汉分公司生产.

1.2 PP/MH 复合材料制备

1.2.1 MH 的表面改性 按照文献[10-11]的方法,将一定量的 MH 及一定配比的 KH-570 和甲苯于 3 L 三颈瓶中,用超声波仪分散 1 h 使之充分混合;将反应瓶置于油浴中,在 N_2 保护下升温,使 γ-MPS 水解,并与 MH 表面的羟基缩合反应3 h;反应产物离心分离后,无水乙醇、去离子水洗涤数次,得到表面乙烯化的 MH(MH-KH570).

将乙烯化的 MH 与 SDS 水溶液在三口瓶中超声分散 1 h,滴加 KPS 水溶液与 MMA 单体或 MMA/BA 混合单体,反应 6 h 后破乳、洗涤、干燥,得到原位共聚改性的 MH(MMH).

1.2.2 PP/MH 复合材料制备 将改性前后的 MH 分别与 PP 充分混合后,采用 Haake 转矩流变仪(密炼系统)于 200 ℃、40 r/min 转速下熔融共混.粉碎、干燥后的粒料,在立式注塑机(TY200,东莞大禹

收稿日期:2010-01-06

基金项目:绿色化工过程省部共建教育部重点实验室开放基金(GCP200908)

作者简介:刘生鹏(1969-),男,副教授,博士,硕士研究生导师.研究方向:高分子基复合材料.

机械有限公司)注射成75 mm×5 mm×2 mm的聚丙烯/MH (PP/MH)复合材料拉伸样条和10 mm×4 mm的缺口冲击样条(45°角的V形缺口、缺口深度为0.8 mm).

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 力学性能测试 在室温和50 mm/min的拉伸速率下,按照GB/T 1040-92标准,采用WDW-2型电子拉力机测定PP/MH复合材料的拉伸力学性能.按照GB/T 1843-1996标准,采用XJU-22型悬臂梁冲击试验机进行冲击试验.

1.3.2 形貌观察 将复合材料冲击试样的断裂表面喷金后,用QUANTA 200型扫描电子显微镜(SEM)观察断面形貌.

1.3.3 动态力学性能 (DMA)用PE Pyris Diamond热分析仪,对PP/MH复合材料进行动态力学性能分析(DMA).实验条件为振动频率1 Hz,振幅0.03 mm,升温速率3 ℃/min,温度范围-40~120 ℃.

2 结果与讨论

2.1 PP/MH复合材料的微观形貌

图1为未改性MH与改性的MMH-g-P(MMA-BA)填充PP复合材料[分别记为PP/MH和PP/MMH-g-P(MMA-BA)]冲击断面的SEM照片.

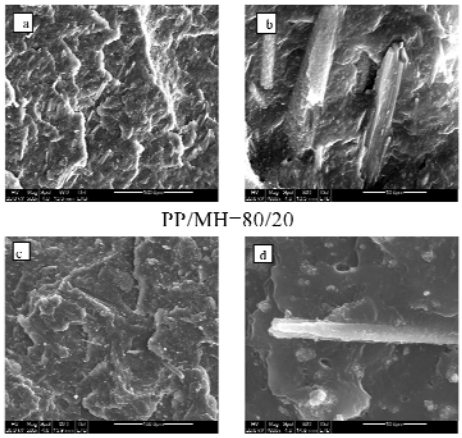


图1 MH和MMH填充PP复合材料冲击断面的SEM图

Fig. 1 SEM photos of notched impact fracture of PP/MH composites filled with MH or MMH

由图1可知,PP/MH复合材料中,大部分MH从PP基体中拔出而裸露于断面处,裸露的MH表面和拔出晶须后留下的孔洞内壁光滑,表明未改性的MH与PP基体的界面粘接差.对于PP/MMH-g-P(MMA-BA)复合材料[图1(c)和图1(d)],晶须从基体中拔出后,裸露的MH表面和留下的孔洞内壁相对粗糙,在晶须表面可见部分附着物;同时,MH晶须在改性过程中受到外力破坏,部分断裂成长径比较小的粒子,更有利于聚合物接枝包覆于其表面,使得改性MH包埋于PP基体中.表明MH晶须表面的接枝共聚改性,在其表面形成的聚合物包覆层能够降低无机刚性MH晶须的表面能,有利于提高MH晶须与PP基体的界面粘接.

2.2 原位共聚改性对PP/MH复合材料力学性能的影响

2.2.1 拉伸强度 图2为MH、MMH-g-PMMA、MMH-g-P(MMA-BA)填充PP复合材料的拉伸强度随MH填充量的变化曲线,由图可知三种复合材料的拉伸强度均随MH填充量的增加而降低.MH经过原位聚合改性后,包覆在MH表面的聚合物层提高了MH与PP基体的相互作用力,因而当MH填充量为5%时,PP/MMH-g-PMMA和PP/MMH-g-P(MMA-BA)的拉伸强度较PP/MH高,即使在MH填充量为10%和20%时,PP/MMH-g-PMMA的拉伸强度也高于PP/MH.

BA与MMA相比,其溶度参数与PP更接近,其与PP的相容性更好,因而MH填充量为5%时,PP/MMH-g-P(MMA-BA)的拉伸强度较PP/MMH-g-PMMA高.另一方面,由于PP/MMH复合材料的粘结层PMMA或P(MMA-BA)的低强度和低模量的影响,当复合材料受到外力作用,破坏主要发生在粘结层内部或粘结层与PP基体的界面.当MH填充量较高时,聚合物粘结层在体系中的含量相对较高,粘结层内产生内应力,及出现应力集中和内应力分布不均匀现象的几率增加,引起聚合物粘接层强度下降.因而,复合材料受到外力拉伸作用时,首先导致内聚破坏,即破坏先发生在聚合物粘结层,复合材料力学性能受聚合物粘结层的强度制约,粘结层的强度越低,复合材料的力学性能越差.由于PBA比PMMA的强度低,当MH填充量较高时,PP/MMH-g-P(MMA-BA)的拉伸强度较PP/MMH-g-PMMA低.

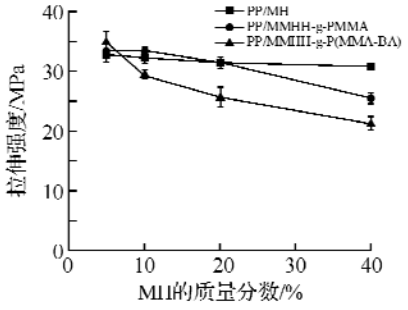


图2 MH和MMH填充PP复合材料的拉伸强度

Fig. 2 Tensile strength of PP/MH composites filled with MH and MMH

2.2.2 断裂伸长率 PP/MH复合材料的断裂

伸长率随 MH 晶须填充量的增加快速下降(图 3). 在填充量为 5% 和 10% 时,MMA 单体原位共聚改性 MH 后制得的 PP/MMH 复合材料的断裂伸长率较填充未改性 MH 的 PP/MH 复合材料有较大提高;随着填料量的进一步增加,PP/MMH 复合材料的断裂伸长率虽然高于相同填充量时的 PP/MH 复合材料,但也表现出较大幅度地下降. 主要因为 MH 晶须为刚性粒子,与聚合物基体的相容性不好,两者之间界面粘接性很差,一旦无机填料粒子填充量较大时,由于填料粒子相互团聚而致使复合材料的断裂伸长率大幅度下降. 另一方面,虽然 MMH 表面包覆了部分 PMMA,但由于其本身的脆性及与 PP 基体的相容性差,而使 PP/MMH 复合材料的断裂伸长率在高填充量时没有显著的改善.

比较了 MMA/BA 和 MMA 单体共聚改性 MH 晶须对 PP/MMH 复合材料断裂伸长率的影响. 由图可知:在填充量分别为 5% ~40% 范围内,采用 MMA/BA 单体共聚改性 MH 晶须制备PP/MMH复合材料的断裂伸长率大于加入 MMA 单体改性 MH 晶须的相应值. 在填充量为 20% 时最为明显,提高了约 14 倍. 虽然高填充 MH 对 PP/MH 复合材料的断裂伸长率影响很大,但填充 MMA/BA 共单体改性 MH 晶须的 PP/MMH 复合材料的断裂伸长率在 20% 填料量时仍然保持较大的值(700%),表明采用MMA/BA单体共聚改性 MH 晶须,在无机 MH 的表面形成相对韧性较高的聚合物包覆层,显著提高复合材料的断裂伸长率.

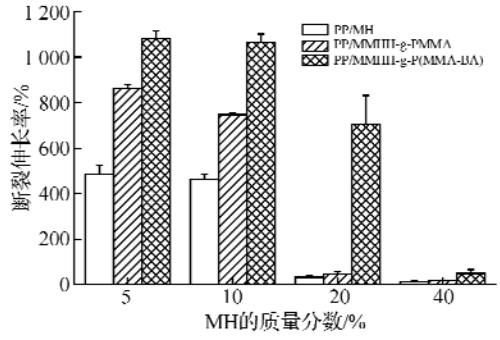


图 3 MH 和 MMH 填充 PP 复合材料的断裂伸长率

Fig. 3 Elongation at break of PP/MH composites filled with MH and MMH

2.2.3 冲击强度 尽管填充未改性 MH 晶须的 PP/MH 复合材料与 MMA 单体改性 MH 晶须的 PP/MMH 复合材料的冲击强度均随填充量的增加呈下降趋势. 但填充 MMA 单体改性 MH 晶须的 PP/MMH 复合材料的冲击强度相比填充未改性 MH 晶须时均有不同程度的提高(图 4). 采用 MMA/BA 单体共聚改性 MH 晶须制备PP/MMH-g-P(MMA-BA)复合材料的冲击强度相比 MMA 单体改性 MH 晶须时有较大幅度的增加,在 10% 填充量时增幅最大(>100%),即使在 40% 填充量时也提高了近 35%. 其冲击强度提高的原因主要有:**a.** 外力作用下,分散相 MH 作为应力集中点,在其周围产生三维应力,当复合材料界面粘结较弱时,非常容易发生界面脱粘,MH 从 PP 基体中拔出,出现脆性断裂. 当 MH 经过原位聚合改性后,复合材料界面粘结增强,由 SEM 照片可知,MH 从基体中拔出的比例降低,MH 断裂需要耗散更多的能量. 即使 MH 从基体中拔出,由于在 MH 与 PP 间形成的模量梯度界面过渡层有利于应力传递,从而提高复合材料的冲击强度. **b.** P(MMA-BA)是比 PMMA 韧性更好的界面过渡层,相同 MH 填充量时,PP/MMH-g-P(MMA-BA)的冲击强度较 PP/MMH-g-PMMA 高.

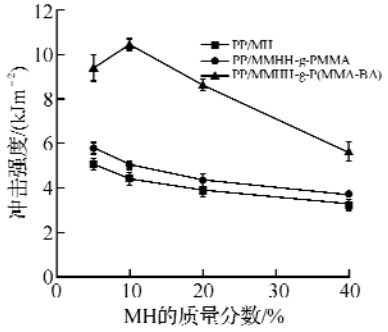


图 4 MH 和 MMH 填充 PP 复合材料的缺口冲击强度

Fig. 4 Notched impact energy of PP/MH composites filled with MH and MMH

2.3 原位共聚改性对 PP/MH 复合材料动态力学性能的影响

图 5 和 6 是 PP/MH 和 MMA/BA 单体原位聚合改性 MH 填充 PP 所得 PP/MMH 复合材料的动态力学性能曲线.

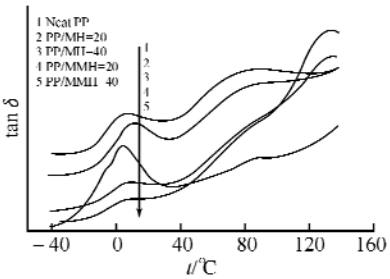


图 5 PP/MH 和 PP/MMH 复合材料的损耗因子(tanδ)随温度的变化曲线

Fig. 5 Variations of tan δ with temperature for PP/MH and PP/MMH nanocomposites

从图 5 可知,纯 PP 的玻璃化温度(T_g)为 6.5 ℃. 当 PP/MH 复合材料 MH 晶须的填充量为 20% 和 40% 时 PP 基体的 T_g 向高温方向稍有偏

移,且 T_g 数值大小非常相近;PP/MMH 复合材料的 T_g 也与纯 PP 相比基本没有变化.

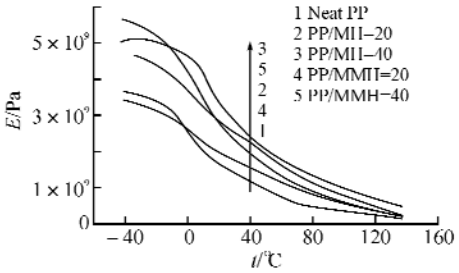


图 6 PP/MH 和 PP/MMH 复合材料的贮能模量(E')

Fig. 6 Storage modulus (E') of PP/MH and PP/MMH nanocomposites

由图 6 可知,所有样品的 E'值均随温度上升而下降;在 20 ~ 100 ℃范围内,PP/MH 和PP/MMH 复合材料的储能模量(E')均高于纯 PP 的值,且随着 MH 填充量的增大呈升高的趋势,说明 MH 晶须填料量的增加可以提高复合材料材料的刚性.在相同填充量时,在 PP/MMH 复合材料的 E'值低于 PP/MH 的相应值,表明粒子 MH 表面包覆的 P(MMA-BA)聚合物层降低了其刚性.

3 结 语

原位聚合改性 MH 晶须表面包覆的聚合物层,增强了 PP 与 MH 之间的界面相互作用力,使其填充 PP 复合材料的冲击强度明显高于填充未改性时;采用 MMA/BA 单体改性 MH 晶须与 MMA 单体改性 MH 晶须相比,所制备的PP/MMH复合材料的断裂伸长率和冲击强度均有显著的提高.

参考文献:

[1] Rothom R N. Flame retardant effects of magnesium hydroxide [J]. Polymer Degradation and Stability, 1996,54(2):383 - 385.

[2] Wang Zheng Zheng, Shen Xiao Feng, Fan Wei Cheng, et al. Effects of poly(ethylene-co-propylene) elastomer on mechanical properties and combustion behaviour of flame retarded polyethylene/magnesium hydroxide composites[J]. Polymer International, 2002, 51(7): 653 - 657.

[3] Yin Jun, Zhang Yong, Zhang Yin Xi. Deformation mechanism of polypropylene composites filled with magnesium hydroxide[J]. J Appl Polym Sci, 2005, 97(5):1922 - 1930.

[4] Lv Jian Ping, Liu Wen Hong. Flame Retardancy and Mechanical properties of EVA Nanocomposites Based on Magnesium Hydroxide Nanoparticles/Microcapsulated Red Phosphorus [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 105:333 - 340.

[5] Shen Hao, Wang Yu Hai, Mai Kan Chen. Effect of compatibilizers on thermal stability and mechanical properties of magnesium hydroxide filled polypropylene composites[J]. Thermochimica Acta, 2009, 483(1-2):36 - 40.

[6] Zhang Fang Zhi, Zhang Hong, Su Zhi Xing. Surface treatment of magnesium hydroxide to improve its dispersion in organic phase by the ultrasonic technique [J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 7393 - 7397.

[7] Chen Xiao Lang, Yu Jie, Guo Shao Yun, et al. Effects of Magnesium hydroxide and its surface modification on crystallization and rheological behaviors of polypropylene[J]. Polymer Composites, 2009, 30(7): 941 - 947.

[8] Liu Sheng Peng, Ying Ji Ru, Zhou Xing Ping, et al. Dispersion, thermal and mechanical properties of polypropylene/magnesium hydroxide nanocomposites compatibilized by SEBS-g-MA [J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(11-12): 1873 - 1879.

[9] 刘生鹏,程均,谭开军,等. HIPS/改性氢氧化镁晶须复合材料的流变性能[J]. 武汉工程大学学报, 2009,31(7):18 - 22.

[10] Xie Xiao Lin, Tang C Y, Zhou Xing Ping, et al. Enhanced interfacial adhesion between PPO and glass beads in composites by surface modification of glass beads via in situ polymerization and copolymerization [J]. Chem Mater, 2004, 16(1):133 - 138.

[11] Liu Sheng Peng, Ying Ji Ru, Zhou Xing Ping, et al. Core-shell magnesium hydroxide/polystyrene hybrid nanoparticles prepared by ultrasonic wave-assisted in-situ copolymerization[J]. Materials Letters, 2009, 63(11):911 - 913.

(下转第 32 页)

Phthalates levels in soil samples from the E-waste disassembly sites

ZHANG Zhong-hua[1,2], *JIN Shi-wei*[1], *DUAN Jing-ming*[1], *LI Ming*[1], *HUANG Yan*[1]

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China;
2. Institute of Environmental Science and Engineering Design, Taizhou 318000, China)

Abstract: Phthalate esters (PAEs) including dimethyl phthalate (DMP), dibutyl phthalate (DBP), butylbenzyl phthalate (BBP), diethyl phthalate (DEP), bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and dioctyl phthalate (DOP) were determined by gas chromatograph mass spectrometry (GC-MS) method in the surface soils of E-waste disassembly sites in Taizhou city, Zhejiang Province. The result showed that the total PAEs concentrations (ΣPAEs) ranged from 9.11 to 50.58 mg · kg^{-1} and 2.63 to 17.55 mg · kg^{-1} near 100 m and 1000 m in the E-waste disassembly sites respectively. The ΣPAEs ranged from not detected (nd) to 7.15 mg · kg^{-1} in control site. DEHP and DBP were the major phthalates accounting for more than 90% of total phthalates studied. The data suggested the surface soils of E-waste disassembly sites in Taizhou were severely contaminated by PAEs.

Key words: E-waste; soil; phthalate esters (PAEs); gas chromatograph-mass spectrometry (GC-MS)

本文编辑:张瑞

☆

(上接第 27 页)

Micro-structrue and properties of PP composites filled magnesium hydroxide whiskers modified by in-situ copolymerization

LIU Sheng-peng[1], *WEI Miao*[1], *ZHANG Wen-xiang*[1], *ZHOU Xing-ping*[2]

(1. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China; 2. Hubei Key Laboratory of Materials Chemistry and Service Failure, College of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The magnesium hydroxide (MH) whiskers were modified by in situ polymerization of diverse monomer in the presence of surface-functionalized MH, which were previously modified by 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate, and then compounded with PP in molten state. The effects of MH whisker grafted with polymer on the properties of PP/MH composites were studied by SEM, DMA and tensile testing machine. Compared with the PP/MH composites filled with untreated MH whisker, the notched impact energy of PP/MMH composites containing modified MH whisker were found to be significantly improved, especially for MMA/BA co-monomer modified MH whisker.

Key words: polypropene; magnesium hydroxide; in-situ copolymerization; microstructure; mechanical property

本文编辑:张瑞