

微硅粉/聚丙烯复合材料制备与表征

曹宏^{1,2*}, 张小莉¹, 刘冰洋¹, 张英英¹, 李丹¹, 吴庭¹

[1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074]

摘要: 低温煅烧微硅粉并用硅烷偶联剂 Si69 对其进行改性, 分别将未改性和改性微硅粉作为无机填料与聚丙烯混合后制备复合材料。未改性微硅粉掺入量为复合材料总质量的 2%, 改性微硅粉掺入量分别为总质量的 1%、2%、3%、4% 及 5%, 并分别在 155 °C、168 °C、175 °C 温度下制备试样。测试各试样的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、冲击强度, 观察其断裂面的形貌, 并进行红外检测, 以研究改性微硅粉在不同掺量下对聚丙烯性能的影响。结果表明: 改性微硅粉占复合材料质量分数的 2% 时复合材料的拉伸强度、弯曲强度及冲击强度得到改善; 未改性或改性微硅粉加入量大于 4% 时会降低以上强度; 用热压成型制备试样时, 温度高于 168 °C 即可成型良好。

关键词: 微硅粉; 聚丙烯; 复合材料; 制备; 表征

中图分类号: TU532⁺.2

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2014.04.011

0 引言

聚丙烯(PP)来源丰富、价格低廉、易于成型加工、产品综合性能优异^[1-4], 在化工、建筑、电力、汽车、机械、纺织、医疗、包装和建材家具等产业都得到了广泛应用^[5]。其不足之处有低温易脆化, 耐冲击性能差, 制品尺寸稳定性较低, 耐老化降解性能差等^[1,6]。为了克服和改善聚丙烯的缺陷, 通常是对其进行改性。聚丙烯物理改性主要指共混、增强、填充等^[7]。无机粒子填充聚合物不但能提高材料的模量、硬度、刚度、冲击韧性和热变形温度^[8-9], 还可以赋予材料新的功能。无机粒子/聚丙烯复合材料由于加工性能良好、力学性能优异^[10]及其它光、电、磁等特性越来越引起关注, 为进一步提高聚丙烯综合性能、扩大其应用领域开辟了新途径。羊海棠^[11]等研究了纳米 SiO₂ 粒子对 PP 的冲击及拉伸强度的影响, 发现用溶液共混法制备的纳米 SiO₂/PP 复合材料, 在 SiO₂ 含量为 4% 左右时其冲击强度达到最大值, 约为未经填充的 PP 材料的 8 倍; 拉伸强度与未经填充的 PP 材料基本一致。Pavlidou 等^[12]制备了纳米 SiO₂ 含量不同的 PP/SiO₂ 复合材料, 结果表明复合材料的拉伸强度和冲击强度增加, 且 SiO₂ 含量为 2.5% 时增加最大。为提高聚丙烯和无机粒子的界面相容

性通常使用偶联剂对无机粒子进行表面改性^[13]。王娜等^[14]以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)包覆纳米 SiO₂ 后形成的纳米粒子 SiO₂/PMMA 为填料制备了聚丙烯基纳米复合材料, 结果表明, 纳米 SiO₂/PMMA 能均匀分散在聚丙烯基体中。当聚丙烯与填料的质量比为 100:1 时, 与纯 PP 相比, 复合材料的拉伸强度最高提高了 27%, 弹性模量最高提高了 35.8%, 且使球品尺寸大幅减小。赵桂哲等^[15]采用微胶囊包覆的方法对纳米 SiO₂ 粒子进行了表面处理, 再制备 PP/SiO₂ 复合材料。结果表明用此改性方法制得的纳米 SiO₂ 微胶囊能在基体树脂 PP 中达到纳米级的均匀分散且有异相成核的作用, 从而提高 PP 的结晶温度和结晶度, 与 Qian 等^[16]的结论一致, 并能使复合材料的拉伸强度提高 43%, 缺口冲击强度提高 107%。

微硅粉中 SiO₂ 质量分数达 85%~97%, 为无定形超细粉末, 平均粒径 0.1~0.3 μm, 是铁合金在冶炼硅铁和工业硅时产生的大量挥发性强的 SiO₂ 和 Si 气体排放后与空气迅速氧化冷凝沉淀而成。其作为掺合剂被广泛应用于混凝土和耐火材料领域, 在其他领域比如涂料、工程板材等的应用也已有进展。本文将微硅粉作为无机粒子填充聚丙烯并鉴于微硅粉表面性质与液相白炭黑类似, 参照白炭黑湿法改性方法用硅烷偶联剂 Si69

收稿日期: 2014-01-10

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2013BAB07B05); 国家自然科学基金项目(71303180)

作者简介: 曹宏(1965-), 男, 江苏盐城人, 教授, 博士, 研究方向: 新型碳材料与胶凝材料。* 通信联系人。

对微硅粉进行表面改性,研究了微硅粉含量对微硅粉/聚丙烯复合材料力学性能改善的情况及微硅粉表面改性与否对复合材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 微硅粉预处理

为了提高微硅粉的白度和 SiO_2 含量,取原始硅灰在箱式电阻炉中煅烧,再用硫碳分析仪进行测试.分析结果表明在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 4 h 后其白度达到最佳。

改性煅烧后微硅粉是按 $m_{\text{微硅粉}} : m_{\text{改性剂}} : m_{\text{分散剂}} = 100 : 5 : 3$ 的质量比混合后与无水乙醇高速分散打浆 5 min,料浆质量分数为 20%,在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴锅中反应 1 h.所用分散剂为十二烷基苯磺酸钠。

图 1 为改性微硅粉与表面改性剂 Si69 的红外图谱.图 1(a)中在 2975.1 cm^{-1} 和 2927.4 cm^{-1} 处两个明显的吸收谱带,与 Si69 的甲基特征谱带相吻合,由此说明改性后的微硅粉接枝上了疏水基团。

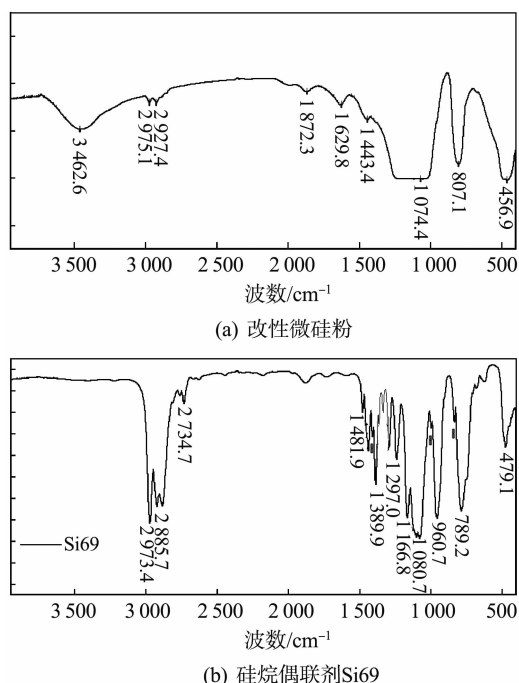


图 1 改性微硅粉及 Si69 的红外图谱

Fig. 1 Infrared spectra of modified silica fume and Si69 (FT-IR)

表 1 未改性和改性微硅粉制备微硅粉/聚丙烯复合材料的性能

Table 1 Properties of unmodified and modified silica fume preparation of silica fume/polypropylene composites

	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弯曲强度/MPa	冲击强度/($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
纯聚丙烯	11.76	43	18.54	2.42
改性微硅粉/聚丙烯复合材料	14.12	28	23.98	3.58
未改性微硅粉/聚丙烯复合材料	9.49	25	15.76	1.85

称取一定量的改性和未改性微硅粉与蒸馏水混合,搅拌后静置再观察,发现未改性微硅粉立即沉降,溶液浑浊,而改性微硅粉搅拌后直至 48 h,全部悬浮于水面,溶液澄清无沉淀.由此证明改性微硅粉疏水性能良好,能有效提高与高分子材料的相容性。

1.2 复合材料制备

本实验用聚丙烯(PP)为白色颗粒,粒度 $0.30 \sim 0.25\text{ mm}$ (50~60 目),上海金树脂粉末有限公司生产.按改性微硅粉质量分数为总质量的 0%、1%、2%、3%、4%、5% 的比例将聚丙烯和微硅粉混合,用高速多功能粉碎机进行高速搅拌混合后装入置于热压成型机上的钢模中铺平,在 4 MPa 压力下加热至设定温度 $168\text{ }^\circ\text{C}$,然后保温保压 30 min,泄压后自然冷却至室温,将试样脱模即得到试样.同时也制备未改性微硅粉质量分数为总质量 2% 且在 $168\text{ }^\circ\text{C}$ 、4 MPa 保温保压 30 min 的试样,以及改性微硅粉质量分数为 2% 在 $155\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $175\text{ }^\circ\text{C}$ 、4 MPa 保温保压 30 min 的试样.拉伸强度、弯曲强度、冲击强度均制备 3 个试样进行测试.所有测试值均为 3 个样品测试结果的平均值。

1.3 复合材料性能测试

试样的拉伸强度测定参照《GB/T 1040.2—2006 塑料拉伸性能试验方法》进行,进行拉伸实验的同时测定其断裂伸长率.测试温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,拉伸速率为 50 mm/min .试样的弯曲强度测定参照《GB/T 9341—2008 塑料弯曲性能的测定》进行.测试温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$.试样的冲击强度测定参照《GB/T 1843—2008 塑料悬臂梁冲击强度的测定》进行,制备试样为无缺口试样,测试温度为 $23\text{ }^\circ\text{C}$,并用数码显微镜观测拉伸强度测试后试样的断裂面。

2 结果与讨论

2.1 微硅粉改性的影响

表 1 列出了改性和未改性微硅粉质量分数均为 2% 的微硅粉/聚丙烯复合材料的各种力学性能.由表中结果可明显看出前者各力学性能包括拉伸强度、弯曲强度、冲击强度与纯聚丙烯相比得

到了明显的提高,而后者各力学性能相比纯聚丙烯明显降低.说明改性微硅粉在聚丙烯基体中分散良好,而未改性微硅粉与聚丙烯基体的结合不佳,在复合材料中分散性不好,从而降低了复合材料的力学性能.

2.2 添加量的影响

168 ℃ 制备添加不同质量分数改性微硅粉的复合材料,对其拉伸、弯曲、冲击强度及断裂伸长率的测试结果如图 2 所示.可看出随着微硅粉添加量的增大,改性微硅粉/聚丙烯复合材料的拉伸、弯曲及冲击强度先增大后减小,断裂伸长率不断降低.测试结果表明,改性微硅粉质量分数为 2% 时微硅粉/聚丙烯复合材料的力学性能得到最佳改善,相比纯聚丙烯,复合材料的拉伸强度提高 20.07%,弯曲强度提高 29.34%,冲击强度提高 35.54%,而当其质量分数高于 4% 时,复合材料的力学性能开始降低.经分析,其原因可能为:微硅粉比表面积大且其改性后在聚丙烯中分散良好,故在聚丙烯中加入改性微硅粉后,两者接触面积非常大,且小粒径微硅粉可进入聚丙烯裂缝与空隙的内部,与高分子链形成“丝状连接”结构,使得产生的裂缝被终止而转化为银纹状态,延缓了塑料的断裂,此时需要更大应力或消耗更多外界能量才可使材料断裂,故而提高了复合材料的拉伸强度和冲击韧性.但改性微硅粉加入量过大时易发生团聚,此时聚集体本身成为复合材料的缺陷,产生较大的应力集中,界面容易发生脱粘导致形成空洞,空洞转化为裂纹而导致微硅粉/聚丙烯复合材料力学性能下降.

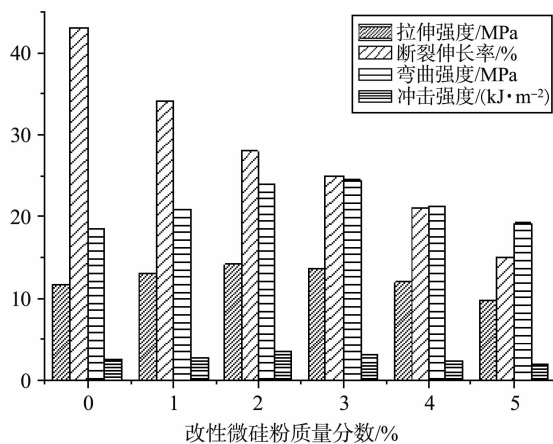
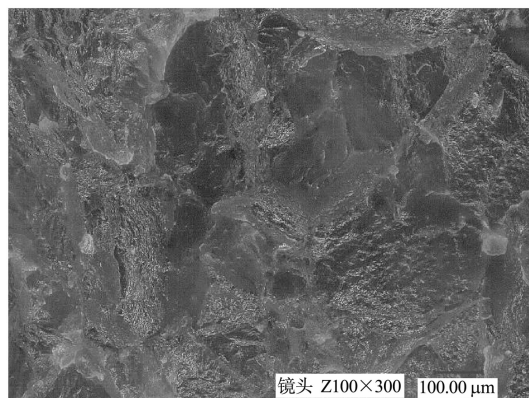


图 2 不同质量分数改性微硅粉的复合材料拉伸、弯曲、冲击强度及断裂伸长率

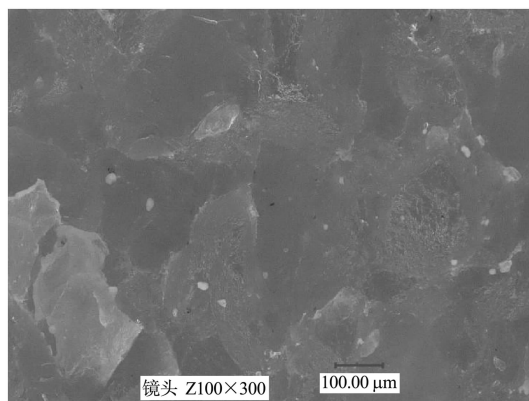
Fig. 2 Tensile strength, flexural strength, impact strength and elongation at break of composite materials with different contents of modified silica fume

图 3 为数码显微镜观测拉伸强度测试后试样

的断裂面形貌图.其中图 3(a)为纯聚丙烯试样断面的形貌,图 3(b)为改性微硅粉质量分数为 2% 的复合材料试样断裂面的形貌.从图 3 中可以看出改性微硅粉在聚丙烯基体中分散比较良好.



(a)



(b)

图 3 光学显微镜下纯聚丙烯和微硅粉/聚丙烯复合材料断裂面的形貌

Fig. 3 Fracture surface morphology of pure polypropylene and silica fume/polypropylene composites under optical microscope

2.3 成型温度的影响

155 ℃ 制备的试样表面多裂纹,易断裂,无法用于性能测试.168 ℃ 和 175 ℃ 条件下制备的改性微硅粉质量分数 2% 的微硅粉/聚丙烯复合材料的性能列于表 2.所测定的性能数值差别不大,表明 168 ℃ 下复合材料均已经能良好成型,再升高成型温度对试样性能影响不大.可推断复合材料中的成分在加热时未发生化学反应,只是在加热时熔融然后分散在基体中.

表 2 168 ℃ 和 175 ℃ 制备复合材料试样的性能

Table 2 Performances of composite samples prepared under 168 ℃ and 175 ℃

	拉伸强度/ MPa	弯曲强度/ MPa	冲击强度/ (kJ·m ⁻²)
168 ℃ 制备的复合材料	14.12	23.98	3.28
175 ℃ 制备的复合材料	14.03	23.84	3.25

3 结 语

a. 用硅烷偶联剂 Si69 可对煅烧微硅粉很好改性,与未改性微硅粉相比,改性微硅粉用作聚丙烯的填料提高了复合材料的力学性能。

b. 改性微硅粉质量分数为 2% 时复合材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度得到最好改善,大于 4% 时会降低该复合材料的这些强度。

c. 热压成型温度为 168 °C 时即可良好成型。

致 谢

本研究工作得到了国家科技部及国家自然科学基金委员会的资助,在此衷心表示感谢!

参考文献:

- [1] 原京龙,赵伟,王丽. 聚丙烯改性研究进展[J]. 塑料科技,2008,36(1):94-97.
YUAN Jing-long, ZHAO Wei, WANG Li. Research progress of polypropylene modification[J]. *Plastics Science and Technology*, 2008, 36(1): 94-97. (in Chinese)
- [2] 薛颜彬,吴波震,夏琳,等. 无机纳米填料改性聚丙烯的研究进展[J]. 塑料科技,2007,35(6):102-107.
XUE Yan-bin, WU Bo-zhen, XIA Lin, et al. Research progress on polypropylene modified through inorganic nanometer-filler[J]. *Plastics Science and Technology*, 2007, 35(6): 102-107. (in Chinese)
- [3] 黄婉霞,段小平,郭刚,等. 纳米无机粒子改性聚丙烯研究进展[J]. 工程塑料应用,2004,32(11):71-73.
HUANG Wan-xia, DUAN Xiao-ping, GUO Gang, et al. Advance in the research of polypropylene modified by inorganic nano-particle[J]. *Engineering Plastics Application*, 2004, 32(11): 71-73. (in Chinese)
- [4] 王元春,吴成宝. PP/无机粒子复合材料冲击性能的结构影响因素分析[J]. 广东化工,2010,1(1):28.
WANG Yuan-chun, WU Cheng-bao. Influencing structure factors analysis of impact strength of PP/inorganic particle composites[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2010, 1(1): 28. (in Chinese)
- [5] 陈慧敏,陈德良,张锐. 微-纳米无机粒子改性聚丙烯材料的最新进展[J]. 中国塑料,2008,22(10):13-19.
CHEN Hui-min, CHEN De-liang, ZHANG Rui. Recent development of polypropylene composites modified with micro-/nano-sized inorganic particles[J]. *China Plastics*, 2008, 22(10): 13-19. (in Chinese)
- [6] 殷锦捷,屈晓莉,王之涛,等. 聚丙烯改性的研究进展[J]. 上海塑料,2006(4):9-13.
YIN Jin-jie, QU Xiao-li, WANG Zhi-tao, et al. Develop-

- ments in modification of PP[J]. *Shanghai Plastics*, 2006(4): 9-13. (in Chinese)
- [7] 张勇,郭红革,陈孝生. 聚丙烯改性的研究概述[J]. 化学推进剂与高分子材料,2001(1):2.
ZHANG Yong, GUO Hong-ge, CHEN Xiao-sheng. Research overview of polypropylene modification[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2001(1): 2. (in Chinese)
- [8] 欧宝立,李笃信. 聚丙烯/无机纳米复合材料研究进展[J]. 材料导报,2008,3(22):32-35.
OU Bao-li, LI Du-xin. Latest research development of polypropylene/inorganic nanocomposites[J]. *Materials Review*, 2008, 3(22): 32-35. (in Chinese)
- [9] 戚亚光,薛叙明. 高分子材料改性[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
QI Ya-guang, XUE Xu-ming. Modification of polymeric materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. (in Chinese)
- [10] 欧玉春,方晓萍,郭庭泰,等. 高性能聚合物/刚性粒子复合材料制备的新技术[J]. 工程塑料应用,2001,29(12):8-11.
OU Yu-chun, FANG Xiao-ping, GUO Ting-tai, et al. New technique for preparation of polymer/rigid particle composites with high performance[J]. *Engineering Plastics Application*, 2001, 29(12): 8-11. (in Chinese)
- [11] 羊海棠,杨瑞成,冯辉霞,等. 纳米二氧化硅粒子增韧聚丙烯的研究[J]. 甘肃工业大学学报,2003,29(2):34-36.
YANG Hai-tang, YANG Rui-cheng, FENG Hui-xia, et al. Investigation of toughening of polypropylene with particles of nanometer silicon dioxide[J]. *Journal of Gansu University of Technology*, 2003, 29(2): 34-36. (in Chinese)
- [12] PAVLIDOU E, BIKIARIS D, VASSILIOU A, et al. Mechanical properties and morphological examination of isotactic Polypropylene/SiO₂ nanocomposites containing PP-g-MA as compatibilizer[J]. *Journal of Physics Conference Series*, 2005, 10(1): 19.
- [13] 肖正强,孙林,蔡力创,等. 偶联剂在无机超细粒子表面改性中的应用[J]. 江西科学,2012,30(6):725-729.
XIAO Zheng-qiang, SUN Lin, CAI Li-chuang, et al. Application of coupling agents to surface modification of inorganic ultrafine particles[J]. *Jiangxi Science*, 2012, 30(6): 725-729. (in Chinese)
- [14] 王娜,邵亚薇,张静,等. 聚丙烯/改性纳米二氧化硅复合材料的制备与性能[J]. 石油化工,2008,37(6):624-627.

- WANG Na, SHAO Ya-wei, ZHANG Jing, et al. Preparation and property of polypropylene/modified nano-SiO₂ composite[J]. Petrochemical Technology, 2008, 37(6): 624-627. (in Chinese)
- [15] 赵贵哲, 刘亚青. 纳米 SiO₂ 增强增韧聚丙烯 (PP) 的研究[J]. 吉林大学学报: 工学版, 2005, 35(2): 205-209.
- ZHAO Gui-zhe, LIU Ya-qing. Study on nano-SiO₂ peinforing and toughening poly-propylene[J]. Journal of Jilin University: Engineering and Technology Edition, 2005, 35(2): 205-209. (in Chinese)
- [16] QIAN Jiasheng, HE Pingsheng, NIE Kangming. Non-isothermal crystallization of PP/nano-SiO₂ composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(2): 1013-1019.

Preparation and characterization of microsilica/polypropylene composite

CAO Hong^{1,2}, ZHANG Xiao-li¹, LIU Bing-yang¹, ZHANG Ying-ying¹, LI Dan¹, WU Ting¹

[1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. National Engineering Research Center of Phosphate Resource Development and Utilization(Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430074, China]

Abstract: Silica fume was modified by low temperature calcination using Si69 as a silane coupling agent. Unmodified and modified silica fumes as an inorganic filler were mixed with polypropylene to prepare composite materials. Unmodified silica fume accounted for 2% of the total mass of the composite material, and modified silica fume respectively accounted for 1%, 2%, 3%, 4%, 5%. The samples of the composite material were all prepared at 155 °C, 168 °C and 175 °C. The effect of different contents of modified silica fume on the polypropylene performance was analyzed, each sample's tensile strength, elongation at break, flexural strength and impact strength were tested and the morphology of each fracture surface was observed. Furthermore, the samples were all detected by infrared. The results show that the tensile strength, flexural strength and the impact strength of the composite material obtain the best improvement when the content of modified silica fume is 2%; but they reduce when the added modified or unmodified silica fumes are over 4%; the samples prepared by hot pressing form better when the temperature is higher than 168 °C.

Key words: silica fume; polypropylene; composite materials; preparation; characterization

本文编辑: 龚晓宁