电气石/PP 复合材料的制备及性能研究

陈 杰 崔弘妍 张启忠* 孙鲁峰 赵星星

(吉林化工学院材料科学与工程学院,吉林 132022)

摘 要 用钛酸酯对电气石进行改性,得到疏水性电气石粉体;将改性后的电气石粉体与聚丙烯(PP)按一定比例混合,在挤出机上挤出造粒,在注塑机上注塑成型制备出电气石/PP 复合材料。力学性能测试表明:复合材料的拉伸性能、冲击性能都有一定程度的提高;当电气石含量为 3%时(wt,质量分数),复合材料拉伸强度、冲击强度分别提高了 15.38%和 11.79%。电气石/PP 复合材料同时具有释放负离子的功能,随着改性电气石含量的增加,复合材料负离子释放量不断增加。

关键词 电气石改性,聚丙烯,复合材料,负离子

Preparation and property of tourmaline/PP composite

Chen Jie Cui Hongyan Zhang Qizhong Sun Lufeng Zhao Xingxing

(College of Materials Science and Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022)

Abstract The lipophilic ultrafine tourmaline powder could be obtained by the tourmaline was modified with titanate. By mixing the modified tourmaline powder with polypropylene (PP) in a certain proportion, the tourmaline polypropylene composite was obtained by extruding the granulation on the extruder and injection molding on the injection molding machine. The tensile and impact properties of the composites had been improved to some extent. When the tourmaline content was 3% (wt), the tensile strength and impact strength increased by 15.38% and 11.79%, respectively. The composite material had the release of negative air ions. With the increase of tourmaline content in PP, the release of minus air ions was increasing.

Key words tourmaline modification, polypropylene, composite material, minus air ion

电气石是以含硼为特征的铝、钠、铁、镁、锂的环状结构硅酸盐矿物,其化学成分复杂,具有热电性与压电性、释放负离子、永久自发极化等特性,被应用于环境保护、人体健康、环境治理污染、电磁屏蔽等领域[1-2]。

聚丙烯(PP)是三大通用树脂之一,目前工业用 PP 需求量逐年增加。PP 具有较好的综合性能,质量轻、相对密度较低、透明性好、耐热性能优良,能在 120℃条件下连续使用,加工成型工艺简单,价格低廉来源丰富,但 PP 抗冲击性能较差、拉伸强度及弹性模量较低,致使其应用受到限制[3]。为进一步拓宽 PP 的应用领域,满足日益发展的科技需求,对 PP 进行填充改性十分必要。

本研究用钛酸酯对电气石进行改性,将改性电气石与 PP 按照一定的比例混合,通过挤出注塑成型工艺制得以 PP 为基体,电气石为增强体的复合材料,并对复合材料性能进行测试。

1 实验部分

1.1 原料

电气石,石家庄顺汇矿产品贸易有限公司;甲苯,天津市凯信化学工业有限公司;无水乙醇,永大化学试剂有限公司;甲醇,天津市大茂化学试剂厂;钛酸酯,广州市区祺化工有限公司;PP,韩国 SKCHEM 公司。

1.2 仪器

微波马弗炉(SX2-10-12 型),哈尔滨丞焱热处理设备制造有限公司;电子天平(JT201N 型),上海精天电子仪器有限公司;悬臂梁冲击试验机(XJU-5.5 型),厦门崇达智能科技有限公司;电子万能试

基金项目:吉林市科技创新发展计划项目(20161214)

作者简介:陈杰(1972-),女,副教授,主要从事高分子材料及高分子助剂研究。

联 系 人:张启忠(1960-),男,教授,主要从事聚合物改性及复合材料制备研究。

验机(WDW3010 型),长春科新实验仪器有限公司;水接触角测试仪(C2000DM 型),上海中晨数字技术设备公司;双螺杆挤出机(SHJ-20 型),南京聚力化工机械有限公司;注塑机(SZ-SM1335 型),深圳时资科技有限公司;空气负氧离子检测仪(KEC900+型),深圳市万仪科技有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet-6700 型),美国 PE 仪器公司。

1.3　实验方法

1.3.1　电气石改性及测试

电气石为无机填料,PP 为有机聚合物,2 种物质的表面性质不同,相容性较差,电气石粉体难以在聚合物中均匀分散,因此,需对电气石粉体表面进行改性,增强其与有机聚合物的相容性和分散性[4]。

先将一定量电气石放在烘箱中 100℃条件下恒温 2h 去除水分,然后把干燥后的电气石放入马弗炉 400～500℃恒温 4h 除杂后自然冷却,放入球磨机中球磨得到电气石粉体。称取一定量电气石粉体,加入钛酸酯和溶剂甲苯,在水浴锅中 90℃恒温反应 4h,抽滤并用乙醇洗涤,烘干得到改性电气石粉体,对改性电气石粉体进行活化指数、水接触角测定及红外光谱分析。

活化指数测试:称取 1g 电气石粉体,把 50mL 去离子水放入 100mL 烧杯中,搅拌 5min 静置 5h,直至烧杯中部的混浊液变澄清为止。收集悬浮在水面上层的电气石粉体,烘干称重,根据公式(1)计算活化指数。

$$H = M_1/M_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中,H 为活化指数,%;M_1 为悬浮在上层的电气石粉体质量,g;M_0 为样品总质量[5],g。

接触角测定:在压力和时间一定的条件下,用压片机将电气石粉体压成直径为 13mm 表面较为平整光滑的圆片,用量角法测定电气石与水的接触角。

傅里叶变换红外光谱分析:用 KB 混合压片,对改性处理前后的电气石进行红外光谱分析,扫描范围 400～4000cm^{-1}。

1.3.2　复合材料制备及性能测试

将干燥的 PP 与改性电气石粉体按一定比例混合均匀,通过双螺杆挤出机在 200～240℃挤出造粒,粒料烘干后,在 210℃条件下用注塑机注塑成型,室温下放置 24h 进行性能测试。

拉伸性能:按 GB/T 1040—1992 测试,Ⅰ型试样,拉伸速度 50mm/min。

冲击性能:按照 ASTM D256 测试。

释放负离子功能测试:在真空、20℃条件下,将不同含量的电气石/PP 复合材料样条放入负离子测试仪,设置合理温度进行测试。

2　结果与讨论

2.1　电气石的改性效果

2.1.1　活化指数分析

按照活化指数测试方法,分别把未改性和改性电气石放入去离子水中,搅拌静置 5h,可以看到未改性电气石粉体几乎全部沉入水中,此时电气石具有优良的亲水性,而改性电气石沉入水中的量明显减少,说明电气石疏水性明显增强。根据活化指数公式求出改性电气石活化指数为 60%。

2.1.2　接触角分析

接触角指的是固-液界面与气-液界面的切线在三相共存处的夹角,不同的夹角代表不同的润湿程度。测试时,当水接触角测试仪进样器滴出的水滴滴向未改性电气石压片时,因未改性电气石亲水性很强,水滴瞬间进入圆片,几乎测不到接触角[见图 1(a)];而当进样器滴出的水滴滴向改性电气石压片时,测得接触角为 109.1°[见图 1(b)]。接触角越小,亲水性越强,说明电气石经改性后亲水性明显下降,疏水性增强。改性电气石疏水性越强,与疏水性的 PP 相容性越好,混合效果越好。

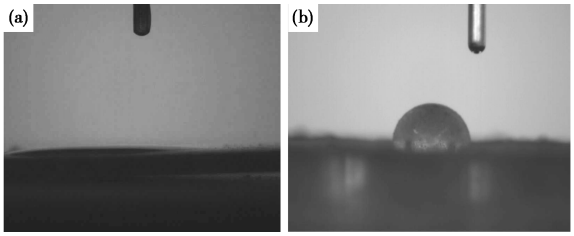

图 1　改性前后电气石与水的接触角
[(a)未改性电气石;(b)改性电气石]

2.1.3　FT-IR 分析

图 2(a)为未改性电气石 FT-IR 谱图。从图可见:在 3481cm^{-1}和 1635cm^{-1}处出现—OH 振动峰,表明电气石粉体经过球磨后,微小颗粒表面具有较强的表面能,吸附了较多的水分;780cm^{-1}处为 Si—O 反对称伸缩振动吸收峰;900～1100cm^{-1}处是 Si—O—Si 伸缩振动吸收峰和硼酸根[BO_3]原子团对称伸缩振动峰重叠的结果;500cm^{-1}附近为 MO 吸收谱带。可见电气石主要由[SiO_4]离子团、[BO_3]原子团、羟基和水及八面体阳离子 M—O 共同组成。

图 2(b)为改性电气石 FT-IR 谱图。图 2(b)中

各个峰的位置与图 2(a)中峰的位置基本接近，不同的是在 2920cm^{-1}处和 2846cm^{-1}处新增加了 2 个吸收峰，分别为甲基和亚甲基的吸收峰，3481cm^{-1}处的—OH 吸收峰出现了位置偏移，位置变为 3473cm^{-1}。这说明钛酸酯在电气石颗粒表面发生了化学吸附，并发生了化学键合，导致电气石粉体原有吸收峰发生变化。FT-IR 分析表明，钛酸酯在电气石颗粒表面发生了化学吸附，进一步证明电气石改性成功。

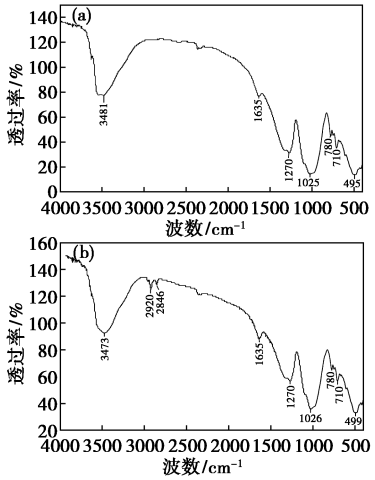

图 2 改性前后电气石 FT-IR 谱图

[(a)未改性电气石；(b)改性电气石]

2.2 复合材料力学性能分析

在 PP 粒料中加入不同比例的改性电气石，通过挤出机挤出造粒，然后在注塑机上注塑成型得到电气石/PP 复合材料。对复合材料拉伸和冲击性能进行测试，测试结果如图 3、图 4 所示。

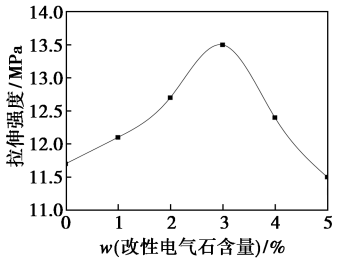

图 3 复合材料拉伸强度

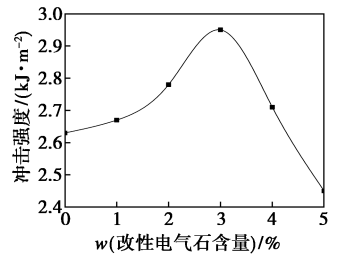

图 4 复合材料冲击强度

从图 3 可以看出，随着改性电气石含量的增加，复合材料的拉伸强度呈现先上升后下降的趋势。不含电气石的 PP 材料拉伸强度为 11.7MPa，当改性电气石含量达到 3%时(wt，质量分数，下同)，复合材料拉伸强度为 13.5MPa，拉伸强度比不含电气石的 PP 材料提高了 15.38%，继续增加改性电气石的含量，复合材料的拉伸强度反而下降。

从图 4 可以看出：不含电气石的 PP 材料冲击强度在 2.63kJ/m^2；加入改性电气石后，复合材料的冲击强度也出现先增大后减小的现象；当改性电气石含量为 3%时，复合材料冲击强度达到最大值 2.94kJ/m^2，冲击强度比不含电气石的 PP 材料提高了 11.79%；继续增加改性电气石的含量，复合材料的冲击强度下降。

出现这种现象的主要原因是改性剂提高了被包覆改性电气石与 PP 材料的相容性，降低了电气石的表面能，提高了其在 PP 中的分散性，与基体聚合物在界面可形成良好的结合力。与此同时，当改性电气石含量较低时，其诱导结晶效应提高了复合材料的力学性能，从而使复合材料的拉伸强度、冲击强度有所增加。当改性电气石含量超过一定值时，复合材料的力学性能反而下降。这是因为过量的改性电气石在基体聚合物界面的分散过程中，造成了界面的不连续现象，从而导致复合材料内部应力集中，高分子链间的相互作用力减小，导致复合材料力学性能下降。

2.3 复合材料负离子释放量分析

在真空、20℃条件下，分别将不同含量的电气石/PP 复合材料样条放入负离子测试仪，设置合理温度进行测试。测试结果如表 1 所示。

表 1 复合材料负离子释放量

w(改性电气石含量)/%	1	2	3	4	5
负离子释放量/(ions·cm^{-2})	314.2	357.9	412.6	477.9	512.4

从表可以看出，随着改性电气石含量的增加，复合材料的负离子释放量不断增加，说明复合材料具有释放负离子的功能，负离子释放能力，来自于电气石对空气中水分的电离作用[6-7]。通过添加电气石，PP 具备了释放负离子的功能，提高了 PP 的应用范围。

3 结论

(1)经钛酸酯改性后电气石的疏水性明显增强，提高了与 PP 的相容性。

(下转第 229 页)