

PP-g-MA 对聚丙烯/纳米氢氧化镁复合材料性能的影响

许莉莉,刘生鹏

(武汉工程大学,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用固相接枝方法合成了马来酸酐接枝改性聚丙烯(PP-g-MA),以 PP-g-MA 作为界面改性剂制备了 PP/PP-g-MA/纳米氢氧化镁(MH)复合材料,采用 SEM、电子拉力机和氧指数测定仪等研究了 PP-g-MA 对复合材料的微观结构、力学性能和阻燃行为的影响.结果表明:PP-g-MA 的加入充当了 MH 粒子与 PP 基体的界面层,改善了两者的界面相互作用,提高了纳米 MH 粒子在 PP 中的均匀分散性,从而提高了复合材料的冲击性能和阻燃性能.

关键词:聚丙烯;氢氧化镁;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.1674-2869.2011.08.013

0 引 言

聚丙烯(PP)具有可成型性好、耐腐蚀性高、机械性能稳定、价廉易得的优点,在汽车、包装、家用电器和电器件等领域具有广阔的应用.但是其易燃性限制了其更为广泛的应用^[1-3].氢氧化镁作为一种绿色阻燃剂,近十年来引起了人们极大的关注.然而,氢氧化镁的填充量质量分数需要达到 60% 才可以起到阻燃效果,这会严重恶化复合材料的加工性能和力学性能^[4-7].为了保持和提高阻燃复合材料的力学性能,研究者主要从氢氧化镁粒子的超细化、纳米化,及其表面改性等方面进行大量的研究^[8-11].因此,如何有效地改善氢氧化镁与 PP 基体的界面粘结,提高粒子在聚合物基体中的均匀分散性,是高性能无卤阻燃 PP 复合材料研究所面临的一项重大挑战. PP-g-MA 作为一种优良的界面相容剂,通过与界面相的聚合物基体以及填料粒子之间的物理、化学协同作用,提高界面粘结,改善无机粒子在聚合物基体中的分散性^[4,12].本文采用固相接枝方法制备了 PP-g-MA,并考察了其其对聚丙烯/氢氧化镁(PP/MH)复合材料的微观结构和力学性能等的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯粉料(PP): T36F, 熔融指数 4 g/10 min, 中国石化武汉凤凰股份公司; 纳米氢氧化镁(Mg(OH)₂, MH): 平均粒径 70~90 nm,

江苏瑞佳化学有限公司生产; 马来酸酐(MA), 工业品, 郑州市实验化工厂生产.

1.2 试样制备

首先将 PP 粉料(2 000 g)加入固相接枝反应器内, 开机搅拌, 并预热至反应温度后于 20 min 内连续加入接枝单体和过氧化苯甲酰的二甲苯溶液, 反应至预定时间, 取样、精制、干燥、备用.

将 PP、PP-g-MA、MH 按一定比例经高速混合机混合后, 在双螺杆挤出机中熔融共混、造粒, 机筒温度设定为 190、210、220 和 210 ℃、螺杆转速 300 r/min. 所得粒料经干燥后, 注塑成标准哑铃型拉伸样条(75 mm×5 mm×2 mm)和无缺口的冲击样条(10 mm×4 mm).

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌观察 将 PP/PP-g-MA/MH 和 PP/MH 复合材料的低温脆断的断裂表面喷金后, 采用荷兰 FEI 公司的 QUANTA 200 型扫描电子显微镜(SEM)观察断面形貌.

1.3.2 力学性能测试 在室温和 50 mm/min 拉伸速率下, 按照 GB/T 1040-92 标准用电子拉力机测定 PP/PP-g-MA/MH 和 PP/MH 复合材料的拉伸力学性能. 按照 GB/T 1843-1996 标准, 用悬臂梁冲击试验机进行冲击试验.

1.3.3 燃烧性能测试 极限氧指数(LOI)用 HC-2 型极限氧指数仪(中国武汉)测定. LOI 试验样条的尺寸为 120 mm×6.5 mm×3.0 mm; 实验采用的标准是 ASTM D 2863. 实验点火时间是 30 s.

2 结果与讨论

2.1 接枝时间对接枝率的影响

在 MA 质量分数为 8%(以 PP 质量计),引发剂过氧化苯甲酰的质量分数为 10%(以 MA 质量计),采用分批加入引发剂方式(1 h 内全部加完),测得接枝改性 PP 的接枝率与反应时间结果见图 1 所示.从图 1 中可知,随着接枝时间的延长,PP-g-MA 的接枝率提高,在开始的 3 h 内接枝率上升速度很快,随后的 1 h 接枝率上升速度减慢,5 h 后趋于平稳.这是由于引发剂在反应温度下半衰期较短,在开始阶段,引发剂浓度较高,反应体系自由基的浓度也较高,且界面剂对 PP 粉末的溶胀能力较大,单体浸入及接触的几率也大,从而加快了通过链转移产生 PP 大分子自由基、继而引发单体聚合的速率,随着接枝的进行,引发剂耗尽,自由基浓度降低,反应速率减慢.且在反应初期,单体浓度相对较高,接枝点增多且接枝链增长,因而接枝率提高较快;过分延长反应时间,单体主要进行自聚,对接枝率的进一步提高意义不大,且伴有 PP 的降解.因此,接枝时间最佳为 3.5 h.

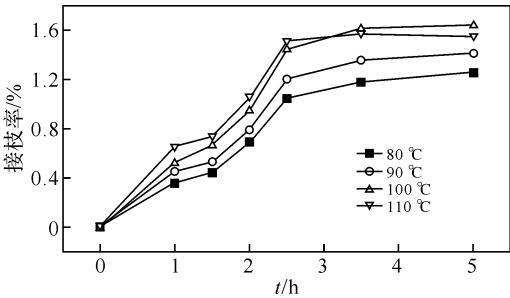


图 1 接枝率随接枝时间的变化

Fig. 1 Effect of grafting time on grafting ratio

2.2 纳米 MH 在 PP 基体中的分散

图 2 为纳米 MH 填充量质量分数为 40% 的 PP/MH 和 PP/PP-g-MA/MH 复合材料低温断裂的 SEM 图.从图 2-(a)可知,在 PP/MH 纳米复合材料中,MH 在 PP 基体中很容易团聚,并呈现大量孔隙,表明 MH 粒子与 PP 基体的界面粘结极差.但添加质量分数 10% 的 PP-g-MA 的 PP/MH 纳米复合材料,纳米 MH 在 PP 基体中的分散较均匀,MH 粒子与 PP 基体之间没有孔隙,表面的轮廓模糊,其表面 PP-g-MA 充当了 MH 粒子与 PP 树脂的界面过渡层,提高了两相间的界面粘结(图 2(b)).

2.3 PP-g-MA 对 PP/MH 复合材料无缺口冲击强度的影响

PP-g-MA 对 PP/MH 复合材料无缺口冲击强

度的影响见图 3.由图 3 可知,PP/MH 和 PP/PP-g-MA/MH 复合材料的无缺口冲击强度随纳米 MH 填充量的增加呈下降趋势. MH 填充量为 40% 时,PP/MH 和 PP/PP-g-MA/MH 复合材料的冲击强度相比 5% 的填充量时分别下降了 69% 和 64%,表明高填充量的 MH 使得复合材料的冲击韧性大大下降,但 PP/PP-g-MA/MH 的无缺口冲击强度比 PP/MH 复合材料提高了 15.7%,表明 PP-g-MA 的加入能较好改善 PP/MH 复合材料的抗冲击性能,归因于纳米 MH 粒子的均匀分散及其与 PP 基体界面粘结的提高(图 2).

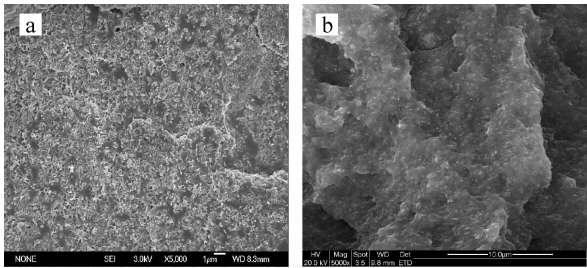


图 2 PP/MH (a)和 PP/PP-g-MA/MH(b) 复合材料的断面图

Fig. 2 SEM micrographs of cryo-fractured surface for PP/MH(a) and PP/PP-g-MA/MH(b) composites with 40 wt% nano-MH loadings.

注:MH 的填充量质量分数为 40%.

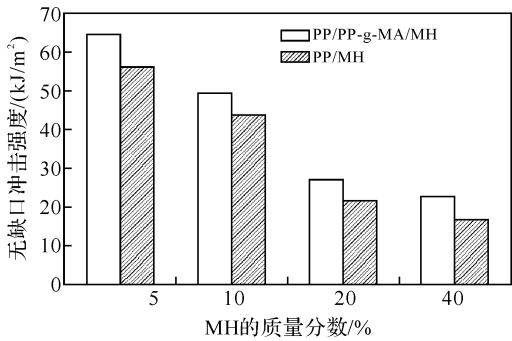


图 3 PP-g-MA 对 PP/MH 复合材料冲击强度的影响

Fig. 3 Effect of PP-g-MA on impact strength of PP/MH composites

2.4 PP-g-MA 对 PP/MH 复合材料拉伸强度的影响

PP-g-MA 对 PP/MH 复合材料拉伸强度的影响见图 4.由图 4 可知,PP/PP-g-MA/MH 和 PP/MH 复合材料的拉伸强度随纳米 MH 填充量的增大逐渐提高.与纯 PP 相比,MH 填充量质量分数为 5%、10%、20% 和 40% 时,PP/PP-g-MA/MH 和 PP/MH 复合材料的拉伸强度分别提高了 6.6%、8.6%、15.6%、23.5% 和 7.6%、10.0%、15.9%、27.3%,表明 MH 无机刚性粒子的加入能显著提高复合材料的拉伸模量.

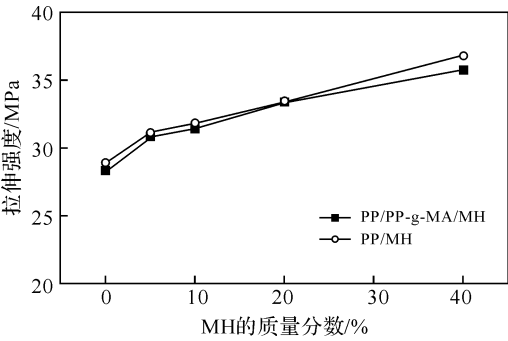


图 4 PP-g-MA 对 PP/MH 复合材料拉伸强度的影响

Fig. 4 Effect of PP-g-MA on tensile strength of PP/MH composites

2.5 MH 对 PP 燃烧性能的影响

尽管 LOI 结果不能真实地反映发生大规模火灾实际数据和本身的测试过程所固有的缺陷而引发众多的非议,但是它们具有测试简单、使用方便的特点,因此仍然被广泛地用来评估聚合物材料的阻燃性能,尤其是为阻燃聚合物材料的配方设计提供重要依据.从图 5 中 LOI 的数据可以看出 PP/PP-g-MA/MH 和 PP/MH 复合材料的 LOI 值随 MH 填充量增大而提高,表明 MH 对 PP 就有一定的阻燃作用. MH 填充量质量分数为 40% 时,PP/PP-g-MA/MH 和 PP/MH 复合材料的 LOI 值为 23.1 和 22.4,起到了一定的阻燃效果.

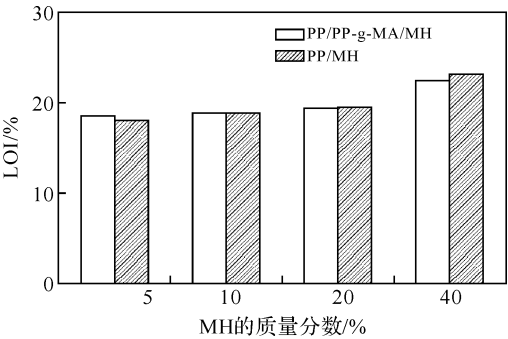


图 5 PP/PP-g-MA/MH 和 PP/MH 复合材料的 LOI 值

Fig. 5 LOI of PP/PP-g-MA/MH and PP/MH composites

3 结 语

a. SEM 的结果表明,PP-g-MA 的加入显著提高了纳米 MH 粒子在 PP 基体中均匀分散性.

b. PP/MH 复合材料的无缺口冲击强度随 MH 填充量的增加呈现明显下降趋势;但相同 MH 填充量时,PP/PP-g-MA/MH 复合材料的无缺口冲击强度明显大于 PP/MH 复合材料.

c. MH 填充量为 40% 时,PP/PP-g-MA/MH 和 PP/MH 复合材料的 LOI 值为 23.1 和 22.4,起到了一定的阻燃效果.

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] Liang J Z, Yang J, Tang C Y. Melt shear viscosity of PP/Al (OH)₃/Mg (OH)₂ flame retardant composites at high extrusion rates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119 (3): 1835 - 1841.

[3] Zhang Q B, Xing H T, Sun C Y, et al. The mechanical properties and thermal performances of polypropylene with a novel intumescent flame retardant[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(4): 2170 - 2177.

[4] Liu M F, Wang Q, Liu Y. Flame-retardant polypropylene composites with magnesium hydroxide encapsulated by polypropylene grafted with maleic anhydride[J]. Polymer - Plastics Technology and Engineering, 2010, 49(4): 367 - 372.

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

[6] Shen H, Wang Y H, Mai K C. Effect of compatibilizers on thermal stability and mechanical properties of magnesium hydroxide filled polypropylene composites[J]. Thermochimica Acta, 2009, 483(1 - 2): 36 - 40.

[7] Zhang F Z, Zhang H, Su Z X. Surface treatment of magnesium hydroxide to improve its dispersion in organic phase by the ultrasonic technique[J]. Applied Surface Science, 2007, 253:7393 - 7397.

[8] Focke W W, Molefe D, Labuschagne F J W, et al. The influence of stearic acid coating on the properties of magnesium hydroxide, hydromagnesite, and hydrotalcite powders[J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(22): 6100 - 6109.

[9] Chen X L, Yu J, Guo S Y, 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.

[10] Liu S P, Ying J R, Zhou X P, 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.

[11] Liu S P, Ying J R, Zhou X P, 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.

[12] Yuan W H, Guo M, Miao Z, et al. Influence of maleic anhydride grafted polypropylene on the dispersion of clay in polypropylene/clay nanocomposites [J]. Polymer Journal, 2010, 42 (9): 745 – 751.

Effects of PP-g-MA on the microstructure and properties of PP/PP-g-MA/nano-magnesium hydroxide composites

XU Li-li ,LIU Sheng-peng
(Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Polypropylene (PP) grafted with maieic anhydride was performed via solid-state modication method. PP/nano-magnesium hydroxide (MH) composites with maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MA) as an interfacial compatilizer were prepared by melt extrusion compounding and injection molding. The morphological structure, mechanical properties and flame retarding behaviours were characterized by SEM, tensile measurements and limiting oxygen index. The results of SEM showed that the introduction of PP-g-MA could get more even distribution of the nano-MH in PP matrix. Compared to the PP/MH composites, the un-notched impact strength of PP/PP-g-MA/MH composites were significantly enhanced by introduction of PP-g-MA. The flame retardant of PP/PP-g-MA/MH and PP/MH composites can also be improved at 40 wt% loading of MH.

Key words: polypropylene; magnesium hydroxide; microstructure; mechanical property

本文编辑:张瑞

☆
(上接第 51 页)

Research of fluoride removal of wastewater by alumina

XIONG Xiang-zu , HU Li-feng , DU Wen , XU Biao
(School of Chemical Engineering & Pharmacy,Wuhan Institute of Technology,
Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074,China)

Abstract: This experiment was about the ability of waste alumina to remove fluoride that exist in industrial wastewater. The effects of the diameter and dosage of alumina, pH, adsorption time and the initial fluorine concentration on the adsorption properties were studied. The results showed that if the dosage of alumina constant, the adsorption capacity of alumina increases with smaller the diameter and higher the fluoride concentration of waste water. And the highest removal capacities were achieved at pH range 4 to 6 while the dosage of alumina was 5‰ and adsorption time was 30 min. the adsorption isotherm of alumina at different temperatures was made and they obey Freundlich Equation that had already be proved. Through this experiment we got the conclusion that the highest removal capacities were achieved while the diameter was between 1.0 to 3.2 mm and the dosage of alumina was 5‰, the pH range 4 to 6, adsorption time was 30min and temperature was 20 ℃.

Key words: alumina; fluoride removal; adsorption capacity

本文编辑:张瑞