

文章编号:1673-9981(2010)04-0685-08

PMMA/ABS/UPR 复合板废料改性聚丙烯的研究

曾一铮, 游长江, 李建雄, 贾德民

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 硅烷偶联剂处理的多层塑料复合板废料(WGFRP)与增容剂和改性蒙脱土(OMMT)并用后,通过与聚丙烯(PP)熔融共混,制备了PP/WGFRP/相容剂/OMMT复合材料.采用热重分析(TGA)、扫描电子显微镜(SEM)和测定力学性能,研究了WGFRP、增容剂和OMMT对复合材料的结构与性能的影响.结果表明,当用质量分数1%的硅烷偶联剂KH570处理的WGFRP(粒径0.150 mm)为20份,相容剂为2份,复合材料的冲击强度比纯PP提高约113%,拉伸强度变化不大;加入双改性蒙脱土后力学性能和热稳定性进一步提高. SEM观察到PP/WGFRP/相容剂复合材料在断裂过程中发生塑性变形,其韧性较好,加入改性蒙脱土后,复合材料形态呈现出花瓣状,有利于提高力学性能. TGA结果表明,随着WGFRP和改性蒙脱土用量的增加,复合材料的热稳定性提高.

关键词: 多层塑料复合板固体废料; 聚丙烯; ABS; 不饱和聚酯; 改性蒙脱土

中图分类号: X783.2

文献标识码: A

随着塑料工业的发展,塑料制品的应用日益广泛,塑料废弃物的处理已经成了十分棘手的问题,其产生的白色污染已经成为全球性的公害.由于塑料制品种类繁多,用量大,收集、分类、回收工作量大,通常在自然条件下很长时间不容易分解,很多被丢弃的塑料制品,如塑料袋、农用地膜、泡沫塑料等对生态环境的影响已引起了人们的关注.对塑料废弃物的回收利用是从根本上解决其影响生态环境的有效途径.

本工作所用的多层塑料复合板是将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)通过先进的压延设备共挤成型后喷上不饱和聚酯和玻璃纤维形成的复合材料.该制品既含热塑性树脂,也含不溶不熔的热固性树脂,所以生产过程中以及使用后所产生的固体废弃物回收困难.传统的掩埋和燃烧方法不符合社会可持续发展要求^[1-2].因此有必要探索新的回收方法.

本工作采用硅烷偶联剂、增容剂和双改性蒙脱土对多层塑料复合板废料(WGFRP)进行改性后加入到聚丙烯(PP)中,通过熔融共混制备PP复合材

料,获得了力学性能较好、热稳定性较高的PP复合材料^[3],研究了复合材料的结构与性能的关系,采用热重分析仪分析热稳定性,并采用扫描电镜观察了复合材料冲击断面的形貌.

1 实验部分

1.1 原材料及仪器

聚丙烯:045型粉料,广东茂名石化公司;WGFRP(玻璃纤维和无机填料约占70.4%,ABS、PMMA和不饱和聚酯约占29.6%)粉末、相容剂和双改性蒙脱土(OMMT-3):本实验室制备.硅烷偶联剂KH550、KH560、KH570;市售.

LTE16型同向双螺杆混炼挤出机(德国Lab Tech Scientific公司);EC75N2型塑料注射成型机(日本东芝公司);GH-10型高速混合机(北京塑料机械厂);5113.300型液晶式摆锤冲击试验机(德国Zwick Roell公司);Z010型微机控制电子万能试验机(德国Zwick Roell公司).

收稿日期:2010-10-18

作者简介:曾一铮(1983-),男,湖南省衡阳市人,硕士研究生.

1.2 样品制备

称取定量的 WGFRP, 加入到高速搅拌机中, 加热搅拌, 在 80 ℃ 下加入经定量蒸馏水稀释的硅烷偶联剂, 反应 5 min, 停止搅拌得到偶联剂处理的 WGFRP, 然后将其与 PP、相容剂、双改性蒙脱土按配方在双螺杆挤出机上共混、造粒, 挤出机加工温度为 220 ℃, 粒料在 80 ℃ 干燥 2 h 后, 在注塑机上注塑成标准测试样条, 注塑机加工温度为 220 ℃。

1.3 性能测试

按 GB/T 17657-1999 测试拉伸强度; 按 GB/T 9341-2000 测试弯曲强度; 按 GB/T 1843-1996 测试冲击强度. TGA: 使用德国耐驰公司 NETZSCH-TG 209F1 型热失重分析仪, 升温速率 20 ℃/min, 氮气保护. SEM: 采用日本 JEOL 公司的 JSM-6380 型环境扫描电子显微镜。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的力学性能

2.1.1 WGFRP 粒径对复合材料力学性能的影响

从表 1 可见, 当保持 WGFRP 用量为 20 份时, 随 WGFRP 粒径的减小, PP/WGFRP 复合材料的缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量呈先上升趋势, 粒径对复合材料的缺口冲击强度影响最大. 加入未过筛的 WGFRP 的复合材料的缺口冲击强度为 3.04 kJ/m²; 加入粒径为 0.106 mm 的 WGFRP 的复合材料的缺口冲击强度为 5.98 kJ/m², 提高了约 97%. 这说明当粒径增大时, 引起的应力集中及产生缺陷的可能性增多, 从而降低了复合材料的力学性能. 但是为了提高多层塑料复合板废料的回收利用率, 同时基于经济性的考虑, 本工作选用粒径为 0.150 mm 的 WGFRP 作为作一步研究。

表 1 WGFRP 粒径对 PP/WGFRP 复合材料力学性能的影响

WGFRP 粒径/mm	拉伸强度 /MPa	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /MPa
未过筛	25.59	3.04	40.24	1466
0.250	26.43	3.59	43.64	1599
0.180	28.09	4.43	44.04	1609
0.150	28.69	5.35	44.32	1650
0.106	28.82	5.98	44.63	1688

2.1.2 WGFRP 用量对复合材料力学性能的影响

表 2 是不同 WGFRP 用量的 PP/WGFRP 复合材料的力学性能. 随 WGFRP 用量的增加, 复合材料的缺口冲击强度、弯曲强度先上升后下降, 而弯曲模量一直上升, 拉伸强度略有下降. 这主要是因为 WGFRP 中含有大量的玻璃纤维和已固化的不饱和聚酯颗粒, WGFRP 粒子具有一定的长径比, 在通过注塑成型制备试样时, 部分 WGFRP 粒子沿试样的轴向取向. 测试弯曲性能时, 试样沿径向受力, 沿轴向取向的 WGFRP 粒子两端镶嵌在基体中, 无法从基体中拔出, 弯曲变形产生的微裂缝又无法绕过, 基体承受的弯曲应力几乎会全部传递给 WGFRP 粒子, 因此弯曲模量大幅度提高. 而弯曲强度在 WGFRP 用量 20 份时达到最大值, 然后逐渐下降. 在测试拉伸强度时, 试样沿轴向受力, WGFRP 粒子尽管具有一定的长径比, 但并不大, 由于 WGFRP 粒子与基体的界面粘结性能不好, 试样所受拉伸应力增大至一定程度时, WGFRP 粒子会从基体中拔出而无法分担基体传递给它的应力. 所以, WGFRP 对 PP 的拉伸强度没有贡献, 反而由于与基体的界面粘结不好, 在界面处引发应力集中而导致复合材料拉伸强度下降^[4].

在 WGFRP 为 20 份时, PP/WGFRP 复合体系的综合力学性能最佳, 缺口冲击强度提高了 66%, 弯曲强度提高了 14%, 弯曲模量提高了 42%, 拉伸强度仅降低了 11%。

表 2 WGFRP 的用量对 PP/WGFRP 复合材料力学性能的影响

WGFRP 用量/份	拉伸强度 /MPa	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /MPa
0	32.79	3.04	39.73	1157
10	30.07	3.59	44.30	1469
20	29.07	4.43	45.34	1640
30	28.69	5.35	44.32	1650
50	24.97	4.32	43.65	2077
60	23.86	3.65	43.51	2381
80	22.53	3.40	41.19	2768

2.1.3 硅烷偶联剂种类对复合材料力学性能的影响

表3是经质量分数1%的不同硅烷偶联剂处理的WGFRP(CA-WGFRP)(20份)填充PP的力学性能.其中经KH570处理过的WGFRP(KH570-WGFRP)的性能最好.这可以从KH570的结构来解释^[5].KH570的通式是RSiX₃,X表示能水解的三甲氧基,R表示亲有机的乙烯基.当用它处理WGFRP时,硅烷偶联剂分子中的X首先发生水解形成反应性活泼的多羟基硅醇,而后与WGFRP表面的游离羟基缩合形成硅氧键.而偶联剂分子中亲有机基团R—则与基体树脂的分子链发生缠结或化学反应,使WGFRP与基体树脂结合.

表3 不同硅烷偶联剂处理的WGFRP对PP/CA-WGFRP复合材料力学性能的影响

偶联剂种类	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	缺口冲击强度 /(kJ·m ⁻²)
KH550	30.46	42.11	5.72
KH560	30.66	43.71	4.90
KH570	30.63	44.59	6.13

2.1.4 相容剂对复合材料力学性能的影响

表4是当KH570-WGFRP(经1%KH570改性)用量为20份时,相容剂用量对PP/KH570-WGFRP复合材料力学性能的影响.随着相容剂用量的增加,复合材料的冲击强度呈先上升后下降趋势,而拉伸强度变化不大.这主要是因为加入相容剂后起到了反应性增容的作用,相容剂中的PP链段与聚丙烯基体具有良好的相容性,而KH570-WGFRP中固化的UPR和玻璃纤维的表面具有许多活性基团,如—OH、—COOH等^[6],可与相容剂中的反应性基团反应形成共聚物存在于两相界面,使相间的粘合力增强,从而使复合材料的冲击强度显著提高.当相容剂用量为2份时,复合材料的冲击强度达到最大值,比未加入相容剂的复合材料提高约25%,比PP提高约113%.

2.1.5 双改性蒙脱土对复合材料力学性能的影响

表5为OMMT-3用量对PP/WGFRP/相容剂/OMMT-3复合材料的缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量的影响.随着OMMT-3用量的逐渐增加,PP/WGFRP/相容剂/OMMT-3复合材料拉伸强度和弯曲强度逐渐提高,用量大于5份之后,则随着OMMT-3用量的增加而降低,在OM-

MT-3为5份时拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量达到最大值;比不加OMMT-3的样品分别提高了16.5%、7.1%和28.5%.而复合材料的冲击强度变化不大.这是因为当OMMT-3含量较低时,OMMT-3的片层能够较均匀地分散,蒙脱土片层的厚度只有几纳米,虽然只有1~5份的含量,分散密度即单位体积内所含蒙脱土单元的数目却很大,它们的存在能够有效阻止微裂纹的扩展,因此使材料的强度提高.同时由于经过双改性的OMMT-3层间距较大,在PP/WGFRP/相容剂/OMMT-3复合材料中,部分相容剂首先插层进入OMMT-3硅酸盐片层间,再使PP插层,使高聚物和OMMT-3的接触面积增加,能与OMMT-3片层吸附并形成有效界面,容易形成插层型或者剥离型复合体系,使材料拉伸、弯曲性能提高.另外,偶联剂分子吸附于OMMT-3表面,对其进行包覆,改善了OMMT-3与PP基体的相容性,也对拉伸强度和弯曲性能的提高有所贡献.但是当OMMT-3的含量进一步提高后,OMMT-3在PP基体中并不能完全均匀分散,并产生聚集,有可能导致应力集中,反而使得材料的力学性能下降.

表4 相容剂的用量对复合材料力学性能的影响

相容剂用量/份	拉伸强度/MPa	冲击强度/(kJ·m ⁻²)
0	30.63	6.13
1	29.13	6.90
2	29.37	7.66
5	31.00	7.02
7	31.37	6.84
10	31.84	6.35

2.2 复合材料的TGA分析

2.2.1 WGFRP粒径的影响

热重分析(TGA)可用于表征不同材料的热稳定性,复合材料的热失重曲线对应的失重5%温度(T_5)、最大失重速率对应的温度(T_{dc})、失重50%温度(T_{50})、残留质量(residual mass)见表6和表7.

由表6可以看到,随WGFRP粒径的减小,复合材料的 T_5 、 T_{50} 逐渐增大, T_{dc} 提高不多,残余质量逐渐增多,说明复合材料的热稳定性逐步提高.这是因为废料通过不同目数筛,过筛后的WGFRP的成分

表5 OMMT-3的用量对PP/WGFRP/相容剂/OMMT-3复合材料力学性能的影响

OMMT-3 用量/份	拉伸强度/MPa	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa
0	29.37	7.66	43.78	1284.32
1	31.43	7.70	43.98	1455.76
3	32.88	7.83	44.44	1587.16
5	34.22	7.94	46.88	1650.22
7	32.54	7.80	43.88	1496.88

不同,随粒径的减小,耐热性较差的ABS树脂等聚合物的含量在WGFRP中所占的比例越来越少,而耐热性较好的无机填料颗粒所占比例越来越多(本工作将样品置于马弗炉在700℃下灼烧6h后,粒径为0.250mm的WGFRP剩余质量为52.6%,粒径为0.150mm剩余的质量为70.4%,粒径为0.106mm的剩余质量为78.3%)。当成分不同的WGFRP与PP基体共混时,所得复合材料的热稳定性也就出现了如表6所示的差别。

表6 不同粒径的WGFRP改性PP复合材料的TGA结果

WGFRP 粒径 /mm	T ₅ /℃	T _{dc} /℃	T ₅₀ /℃	残余质量 /%
0.250	374.38	466.55	459.16	8.88
0.150	382.22	468.23	464.17	13.98
0.106	388.53	467.79	465.39	16.30

2.2.2 WGFRP 用量的影响

由图1、图2和表7可以看出,随着WGFRP用量的增加,复合材料的T₅逐渐降低,但T₅₀逐渐上升,残余质量逐渐增大,T_{dc}也逐渐升高,复合材料的热稳定性逐步提高。这主要是因为粒径为0.150mm的WGFRP中耐热性较差的ABS树脂颗粒还占有一定比例,随着WGFRP用量的增加,复合材料中越来越多的PP基体被ABS树脂所替代,所以在起始阶段复合材料的T₅逐渐降低。而随着WGFRP用量越来越多,复合材料中耐热性较强的无机填料颗粒的比重越来越多,所以T₅₀逐渐上升,残余质量逐渐增大,表明复合材料的热稳定性提高。

2.2.3 双改性蒙脱土的影响

由图3、图4和表8可见,OMMT-3的加入会提高复合材料的T₅,并且随着OMMT-3用量的增加,

复合材料的热稳定性逐步提高。这主要是:(1)聚合物分子链插层进入蒙脱土片层之间,片层间距明显扩大,有利于聚合物插层进入蒙脱土层间,由于聚合物分子链处于受限状态,限制了聚合物分子的热运动;(2)蒙脱土层状结构对有机小分子有阻隔作用,

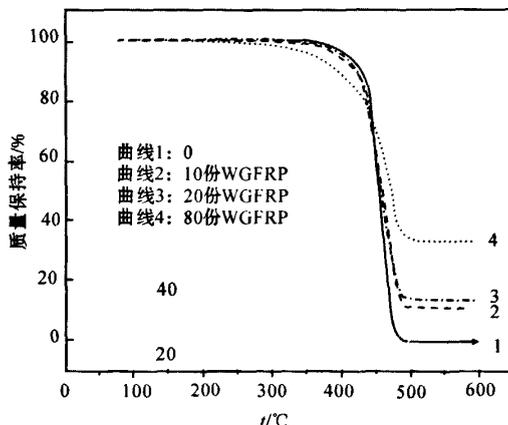


图1 不同WGFRP用量改性PP复合材料的热失重曲线

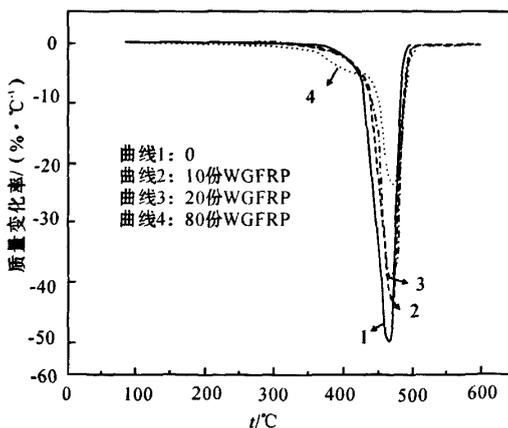


图2 不同WGFRP用量改性PP复合材料的DTGA曲线

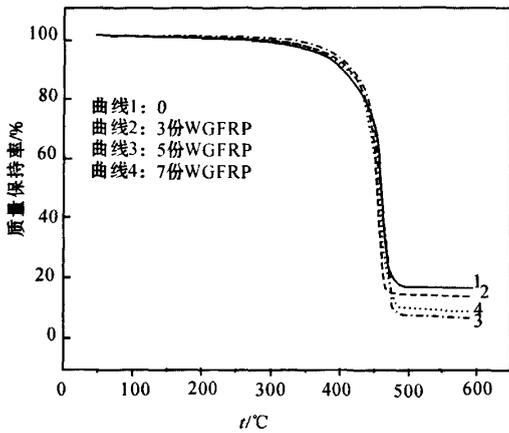


图 3 不同 OMMT-3 用量的 PP /WGFRP/PP-g-MAH/OMMT-3 复合材料的热失重曲线

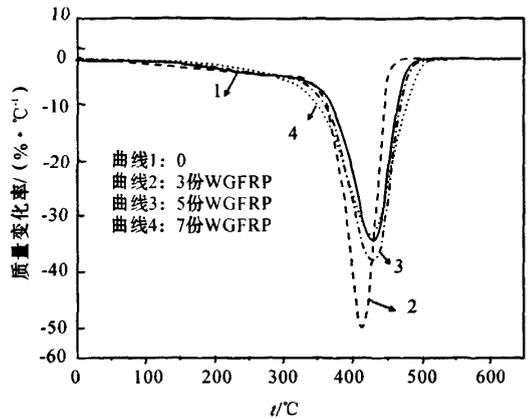


图 4 不同 OMMT-3 用量的 PP /WGFRP/PP-g-MAH/OMMT-3 复合材料的 DTGA 曲线

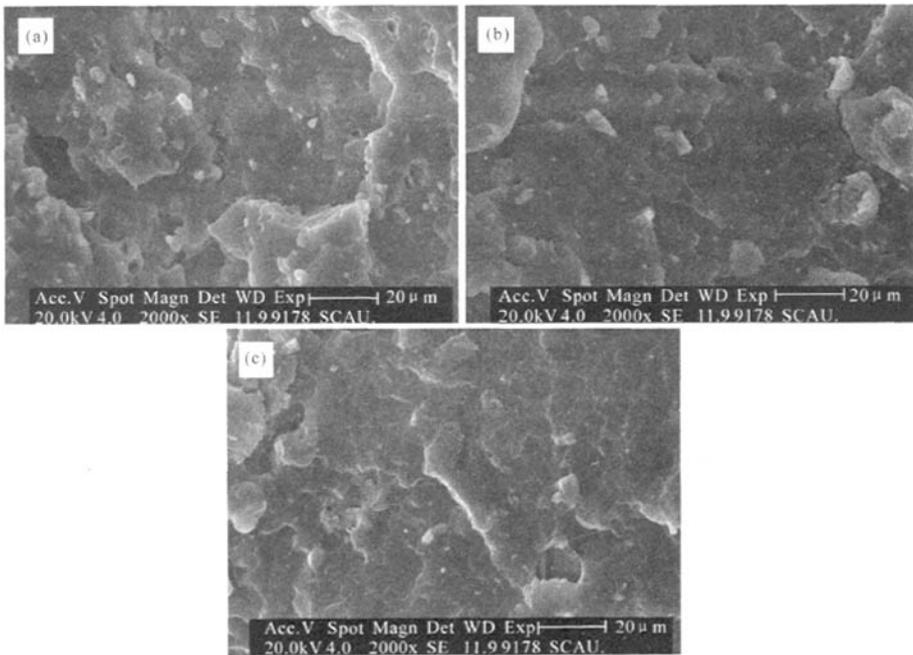


图 5 含不同粒径 WGFRP 的 PP/WGFRP 复合材料缺口冲击断面的 SEM 照片
(a)未过筛;(b)0.250 mm(c)0.106 mm

当蒙脱土复合材料受热分解时,产生的小分子副产物只能绕过分散在 PP 基体中的蒙脱土片层,减缓了解析产物的释放速率;(3)蒙脱土片层间与残炭之间可能存在一定的相互作用,促进了残炭的稳定.在这三种因素的综合作用下,复合材料的热稳定性提高.但是当 OMMT-3 含量超过 5 份后, T_{dc} 下降,复

合材料的热稳定性降低.这主要是由于 OMMT-3 的含量过多,导致一部分 OMMT-3 在基体中团聚,不能被插层或剥离,对复合材料的热分解起不到屏障作用,复合材料的热稳定下降.因此改性蒙脱土的用量并不是越多越好,而是存在一个临界值.

表7 WGFRP用量改性PP复合材料的TGA结果

试样编号	WGFRP用量/份	$T_s/^\circ\text{C}$	$T_{dc}/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	残余质量/%
1	0	410.45	462.14	457.30	0.10
2	10	401.71	466.19	462.92	10.59
3	20	393.67	467.69	464.63	12.79
4	80	358.28	470.23	471.80	32.08

表8 不同OMMT-3用量的PP/WGFRP/相容剂/OMMT-3复合材料的TGA结果

试样编号	OMMT-3用量/份	$T_s/^\circ\text{C}$	$T_{dc}/^\circ\text{C}$
1	0	384.37	466.81
2	3	388.13	461.07
3	5	399.24	467.06
4	7	400.07	465.68

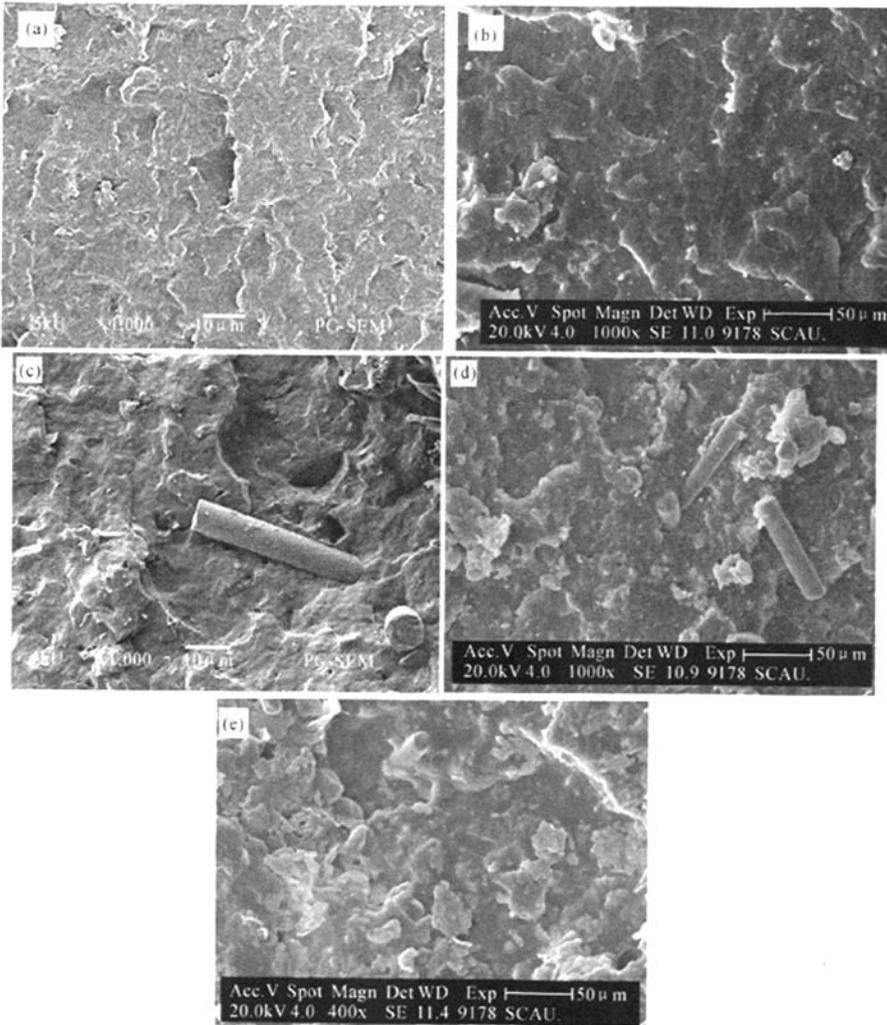


图6 不同WGFRP用量PP/WGFRP复合材料缺口冲击断面的SEM照片

(a)未加WGFRP;(b)10份WGFRP;(c)20份WGFRP;(d)50份WGFRP;(e)80份WGFRP

2.3 SEM 分析

2.3.1 WGFRP 粒径的影响

图 5 是含不同粒径 WGFRP 的 PP/WGFRP 复合材料(保持 WGFRP 用量为 20 份)缺口冲击断面的 SEM 照片。

从图 5a、5b 可以看出,加入未过筛或粒径为 0.250 mm 的 WGFRP 在复合材料中仍存在大量粒径为 10 μm 以上的粒子,大颗粒引起应力集中及产生缺陷的可能性增多,从而降低了复合材料的力学性能.而从图 5c 可以看出,加入粒径为 0.150 mm 的 WGFRP 在复合材料中的粒径多在 2 μm 以内,这种粒径的粒子在复合材料中充当刚性粒子,在适当的添加量下,能引发基体产生银纹或屈服变形,对基体有增韧作用。

2.3.2 WGFRP 用量的影响

从图 6 中可以看到,纯 PP 的冲击断面较光滑,属于脆性断裂,而加入粒径为 0.150 mm 的 WGFRP 以后,复合材料试样的冲击断面明显变得凹凸不平,纹路变得细小,有很多小细纹产生,这说明有大量银纹生成.并且填充量不同时,断面粗糙度也不相同,说明不同样品的试样冲击断面上反映出来的银纹数量以及发生面积均有所不同.随着 WGFRP 填充量的增加,裂纹明显变细,数量也明显增多,这也说明有更多细小的银纹生成.而银纹的形成过程是消耗能量的过程,大量银纹的形成将有利于能量的吸收,并能防止大裂纹的形成,有利于复合材料力学性能的改善.但是当填充量过大时,从图 6e 可以明显看到 WGFRP 产生了团聚,容易引起应力集中,使 WGFRP 粒子与基体界面发生缺陷,导致缺口冲击强度下降。

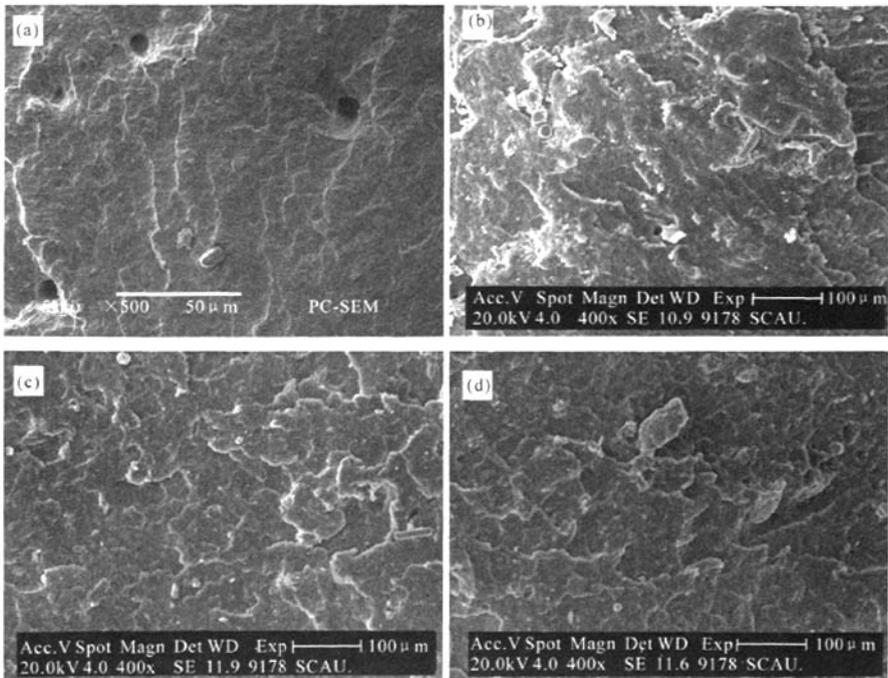


图 7 含不同 OMMT-3 用量的 PP/WGFRP/PP-g-MAH/OMMT-3 复合材料的 SEM 照片
(a)未加 WGFRP;(b)1 份 WGFRP;(c)5 份 WGFRP;(d)7 份 WGFRP

2.3.3 双改性蒙脱土用量的影响

从图 7 可以看到,未加 OMMT-3 试样的断裂面很平滑,其上分布着许多细而直的线条,裂纹较少,是典型的脆性破坏的断裂面形态,加入 OMMT-3

后,复合材料的冲击断面呈现完全不同的断裂形态,表面凹凸不平,非常粗糙,呈现出花瓣状.这是由于大量高分子链段进入 OMMT-3 片层间,使得粘土的片层结构被破坏,均匀地分散在基体中,部分蒙脱

土片层完全剥离,在受到外力作用时时,OMMT-3片层在基体中发生取向,有利于提高复合材料的拉伸及弯曲性能,这与玻璃纤维增强机理有些类似.同时可以看到,当OMMT-3用量为5份时(图7c),断裂面上的花瓣状形态最明显,继续增加OMMT-3的用量(图7d),花瓣状不能完全展开,这样对力学性能不利,可能出现了OMMT-3团聚的现象,会造成应力集中,可能诱导裂纹的产生,使得复合材料力学性能下降.

3 结论

(1)使用硅烷偶联剂KH570表面处理能够促进WGFRP在基体中的均匀分散,改善了材料的冲击强度.

(2)相容剂的加入,大大改善了PP基体与WGFRP的相容性,更有效地提高了复合材料的冲击强度.在相容剂用量为2份时,PP/KH570-WGFRP/相容剂复合材料的缺口冲击强度最好,比未加入相容剂的复合材料提高了约25%,比PP提高了约113%.

(3)多层塑料复合板废料和双改性蒙脱土的加入提高了聚丙烯的热稳定性.

(4)SEM观察到PP/WGFRP/相容剂复合材料在断裂过程中发生塑性变形,其韧性较好,加入双改性蒙脱土后,复合材料的形态进一步改善.

参考文献:

- [1] MYALSKI J, SLEZIONA J. The assessment of possibilities for utilisation of composites with thermosetting matrix[J]. *J of Mater Pro Tech*, 2005(162): 96-101.
- [2] KAMINSKY W, PREDEL M, SADIKI A. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed[J]. *Poly Deg and Stab*, 2004(85): 1045-1050.
- [3] TOCHÁČEK J, JANČÁŘ J, KALFUS J, et al. Degradation of polypropylene impact-copolymer during processing [J]. *Poly Deg & Stab*, 2008, 93(4): 770-775.
- [4] SUN C J, SAFFARI P, SADEGHIPOUR K, et al. Effects of particle arrangement on stress concentrations in composites[J]. *Mater Sci & Eng*, 2005, 405(1): 287-295.
- [5] WU W, SHEN S L, CHENG C L, et al. Investigation on the mechanical strength of magnetic hollow silica prepared from Pickering emulsion route[J]. *Mater Chem & Phy*, 2009, 113(2): 696-701.
- [6] 齐双春, 刑广恩. 玻璃钢废料改性不饱和聚酯树脂的研究[J]. *塑料工业*, 2005, 33(7): 20-22.

Studies of polypropylene modified by waste of PMMA/ABS/UPR multilayer plates

ZENG Yi-zheng, YOU Chang-jiang, LI Jian-xiong, JIA De-min

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The waste of PMMA/ABS/UPR multilayer plates (WGFRP) which was treated by silane coupling agents, compatibilizer, double-surface organo-modified montmorillonite (OMMT), were used to modify polypropylene by melt compounding. The structure and properties of the composites were studied by thermogravimetric analyzer (TGA) and scanning electron microscope (SEM). The results show that when WGFRP(100 mesh and modified by 1wt% KH570) was 20 phr, compatibilizer was 2 phr, the impact strength of the composites was 113% higher than pure PP, the tensile strength had a little change; The mechanical properties and thermal stability were further increased by adding OMMT. SEM reveals that the fracture surface of PP/KH570-WGFRP/compatibilizer composites had plastic deformation and better toughness, the morphology was improved by the addition of OMMT. TGA results suggest that thermal stability of PP increases with the increase amount of WGFRP and OMMT.

Key words: waste of plastics multilayer plates; polypropylene; ABS; unsaturated polyester; organo-modified montmorillonite