

GF 对 SPTW/PP 电商包装复合材料力学性能的影响

王庆伟

(郑州电力高等专科学校, 郑州 450004)

摘要: **目的** 研究玻璃纤维(GF)对聚丙烯(PP)/六钛酸钾晶须(SPTW)复合材料力学性能的影响。**方法** 首先选用硅烷偶联剂 KH550 对六钛酸钾晶须进行改性,采用聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)作为相容剂,通过在 PP/SPTW 复合材料中引入不同质量分数的玻璃纤维(GF),利用熔融共混法制得一系列 PP/SPTW/GF 复合材料。采用 SEM 观察冲击断面结构和 XRD 观察复合材料晶型结构,并比较引入不同质量分数的 GF 后 PP/SPTW 复合材料力学性能的变化。**结果** 当复合材料中 GF 质量分数为 5%时,复合材料的弯曲强度、拉伸强度和冲击强度达到最佳,分别提升了 18.38%, 16.31%, 20.24%;当复合材料中 GF 质量分数大于 5%时,复合材料的力学性能开始下降。**结论** 在复合材料中引入 GF 后,能够明显改善复合材料的力学性能,且随着 GF 质量分数的逐渐增加,复合材料的力学性能整体呈现出先上升后下降的趋势。

关键词: 聚丙烯; 玻璃纤维; 六钛酸钾晶须; 电商包装复合材料; 力学性能

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)15-0053-05

Effect of GF on Mechanical Properties of SPTW/PP Composite Packaging Materials of E-commerce

WANG Qing-wei

(Zhengzhou Electric Power College, Zhengzhou 450004, China)

ABSTRACT: This work aims to study effects of glass fiber (GF) on mechanical properties of polypropylene (PP)/potassium hexatitanate whisker (SPTW) composites. The potassium hexatitanate whisker (SPTW) was modified by silane coupling agent KH550. The grafted maleic anhydride (PP-g-MAH) was used as the compatibilizer, and different percentage of GF was added in PP/SPTW to prepare PP/SPTW/GF composites by melt-blending method. The impact cross section structure was observed by SEM and the crystalline structure of PP composites was observed by XRD. Mechanical properties of PP/SPTW composites were investigated by comparing the effects of different percentages of GF with mechanical properties of PP/ SPTW composites. When the content of GF was 5%, the flexural strength, tensile strength and impact strength of the composites were the best and increased by 18.38%, 16.31% and 20.24%, respectively. The flexural strength of the composites began to decrease with the increase of the mass percentage of GF when the mass percentage of GF was more than 5%. GF can improve the mechanical properties of composites. With the increase of the content of GF, the mechanical properties of the composites increase and then decrease.

KEY WORDS: polypropylene; glass fiber; potassium hexatitanate whisker; e-commerce packaging composites; mechanical properties

近年来,国家大力推进工业化和信息化融合以及消费升级,我国相关行业、企业加快了信息化建设步伐,电子商务应用需求变得日益强劲,电子商务的快速发展也带动了电子商务物流包装业的繁荣。为了满

足物流运输的安全性需求,大多电商产品采用塑料外包装。聚丙烯(PP)作为五大通用塑料之一,是一种质轻、结构规整的结晶性热塑性树脂,具有优异的综合力学性能、化学稳定性、流变性、耐候性等,同时成

收稿日期: 2017-03-29

作者简介: 王庆伟(1963—),男,郑州电力高等专科学校讲师,主要研究方向为电商物流包装。

型加工容易、原料来源丰富、成本低廉,因此常将其用作电商产品的结构性包装材料。PP存在明显的低温脆性、拉伸强度不高、成型过程中产品收缩率大等缺点,这些缺点限制了PP在电商包装领域的使用。基于此,当前针对聚丙烯增韧增强的改性是电商包装领域用材研究的一个热点^[1-3]。

目前,在聚合物材料中引入无机刚性纳米粒子或者微纳米级无机晶须、纤维等增强材料,从而增强增韧聚合物材料的加工工艺较为成熟。战美秋^[4]等研究了聚丙烯/镁盐晶须复合材料的形态结构与性能,发现镁盐晶须能够起到异相成核、细化球晶作用,且能增强界面粘合力和提高聚丙烯的拉伸强度和冲击强度。江学良^[5]等研究了改性玻璃纤维填充聚丙烯复合材料的制备方法及其力学性能,发现玻璃纤维对聚丙烯能够起到很好的骨架支撑作用,可有效承担应力和载荷,同时遏制银纹的生长,从而提高聚合物复合材料的力学性能,但只有当玻璃纤维与聚丙烯的质量比为2:5时,复合材料的力学性能才能达到最佳。这里拟采用GF和SPTW同时填充聚丙烯的方法,在聚丙烯基体中利用长尺寸的GF搭建支撑骨架,短尺寸SPTW填充骨架,在聚丙烯基体中构建纤维-晶须力学模型,充分发挥GF和SPTW的补强作用,减少填充物的添加量,降低材料成本,制得性价比比较高的电商包装用聚丙烯复合材料,满足电商产品的包装和保护要求。

1 实验

1.1 原料和设备

主要原料:聚丙烯接枝马来酸酐, KH PP-GMAH 01, 海尔科化;聚丙烯, K8003, 独山子石油化工股份有限公司;硅烷偶联剂, KH-550, 无色液体, 南京道宁化工有限公司;六钛酸钾晶须, 直径为 0.5 μm , 长度为 5 μm , 上海典扬实业有限公司;短切玻璃纤维, 直径为 11~13 μm , 长度为 6~9 mm, 中国巨石股份有限公司。

主要设备:鼓风干燥箱, SX2-2.5-10, 浙江省上虞市沪南电炉烘箱厂;高速混合机, SHR-10A, 张家港市星火降解设备机械厂;开放式密炼机, ZG-120, 东莞正工精密检测仪器设备厂;塑料破碎机, FB-500, 嵊州市三威粉碎设备有限公司;电子万能试验机, YHS-216D, 上海益环仪器科技有限公司;平板硫化机, XLB-D/Q400×400, 青岛金润琪橡胶机械有限公司;万能制样机, YK-3660, 东莞友科自动化设备有限公司;摆锤冲击试验机, XCJD-50, 上海益环仪器科技有限公司;SEM, JEOL-2010, 日本电子株式会社;XRD, Brux D8型X射线衍射仪。

1.2 样品制备

1.2.1 改性六钛酸钾晶须

首先, 配制硅烷偶联剂/乙醇溶液, 称取 4 g 硅烷

偶联剂 KH550 置于 980 mL 的无水乙醇中, 于 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下搅拌 10 min。其次, 称取 200 g 六钛酸钾晶须, 添加到已配制好的硅烷偶联剂/乙醇溶液中, 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下磁力搅拌 1.5 h。然后, 将改性后的六钛酸钾晶须移至真空干燥箱中, 在 75 $^{\circ}\text{C}$ 环境下进行烘干。最后, 用研钵将块状干燥产物研磨成粉状, 即可得到改性六钛酸钾晶须^[6]。

1.2.2 聚丙烯复合材料

PP-g-MAH 和 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶须在复合材料中的质量分数保持不变, 分别为 8% 和 12%, 在复合材料中添加不同质量分数的 GF, 分别为 0, 1%, 3%, 5%, 7%, 10%。采用熔融共混法按照上述比例制备一系列聚丙烯复合材料。其步骤如下: 将聚丙烯树脂颗粒、改性 SPTW、PP-g-MAH 通过高速混合机进行混合, 待物料充分混合均匀后, 在开放式密炼机上熔融共混, 双辊温度为 175 $^{\circ}\text{C}$, 待树脂完全熔融后, 加入已称量好的短切玻璃纤维, 混炼均匀后出片即可; 将物料粉碎后, 使用平板硫化机在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下, 压制成一定规格的板材; 利用万能制样机将制得的复合材料板材按照测试要求裁切成标准样条, 并进行相关测定和表征。

1.3 测试与表征

弯曲强度测试按照 GB/T 9341—2008 进行, 样品尺寸为 80 mm×10 mm×3 mm, 测试温度为室温, 十字头速度为 2 mm/min, 每组样品均测试 5 次, 取平均值; 冲击强度测试按照 GB/T 1843—2008 进行, 样品尺寸为 80 mm×10 mm×3 mm, 测试温度为室温, 无缺口, 每组样品均测试 5 次, 取平均值; 拉伸强度测试按照 GB/T 1040.1—2006 进行, 样品尺寸为 80 mm×10 mm×3 mm, 测试温度为室温, 拉伸速率为 3 mm/min, 每组样品均测试 5 次, 取平均值; SEM 测试采用 JEOL-2010 扫描电子显微镜, 测试样品为复合材料冲击断面, 测试前对样品进行喷金处理; 采用 XRD 测试分析复合材料中 PP 晶型, 仪器型号为 Brux D8 型 X 射线衍射仪, 样品尺寸为 20 mm×20 mm×3 mm。

2 结果与讨论

2.1 GF 对 PP/SPTW 复合材料力学性能的影响

2.1.1 弯曲强度

随着 GF 质量分数的增加, PP/SPTW/GF 复合材料弯曲强度的变化曲线见图 1。可以看出, GF 的质量分数对复合材料的弯曲强度影响较大, 适量的 GF 可以提高 PP/SPTW/GF 复合材料的弯曲强度。当 GF 质量分数为 5% 时, 复合材料的弯曲强度最大; 随着 GF 质量分数的继续增加, 弯曲强度反而呈下降趋势。这可能是因为当复合材料引入 GF 后, 材料受到弯曲时, PP 树脂会发生塑性屈服, 而 GF 为刚性材料, 其所承受的应力要比 PP 树脂大得多, 因此在 GF 局部

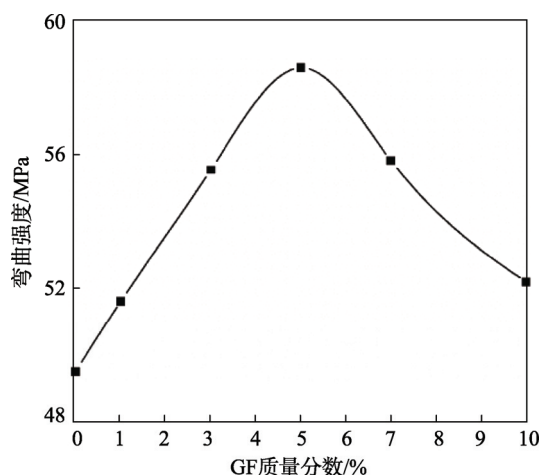


图 1 不同 GF 质量分数复合材料的弯曲强度
Fig.1 Flexural strength of composite under different mass percent GF

范围之内可形成一个较小的应力变小区域,当 GF 含量足够多时,可形成交迭,提高传递外力的作用,进而提高复合材料的弯曲强度^[7];六钛酸钾晶须同样可以在 PP 基体中均匀分散并交织成网状结构^[8],GF 与六钛酸钾晶须同为二维刚性材料,两者共同形成网状结构,同时起到增强骨架的作用,进一步提高了复合材料的弯曲强度;PP/SPTW/GF 在六钛酸钾晶须和 GF 的作用下,材料的各向异性减弱,进而使材料内部缺陷降低;受应力作用,能量能够快速有效地通过六钛酸钾晶须和 GF 进行传递和吸收,从而提高 PP/SPTW/GF 的弯曲强度^[9];随 GF 质量分数的增大,GF 在 PP 树脂基体中容易出现团聚现象,不能均匀分散在复合材料中,在团聚处形成缺陷,受到外力作用时,在缺陷处造成应力集中,从而导致复合材料弯曲强度的下降。

2.1.2 拉伸性能

PP/SPTW/GF 的拉伸强度随 GF 质量分数变化的曲线见图 2。可以看出,GF 在一定添加量范围内,

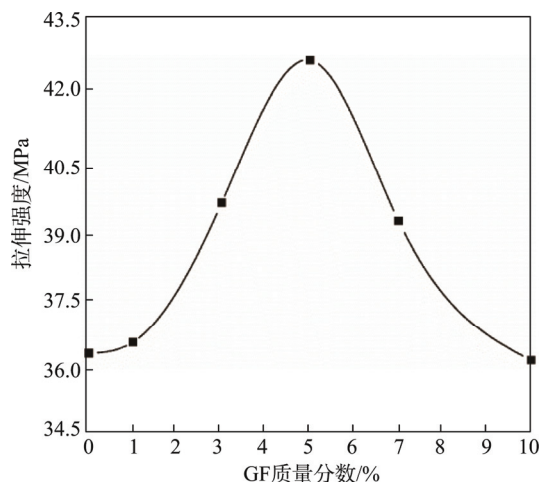


图 2 不同 GF 质量分数复合材料的拉伸强度
Fig.2 Tensile strength of composite under different mass percent GF

PP/SPTW/GF 的拉伸强度随 GF 质量分数的增加而提高;当 GF 质量分数高于一定程度时,随 GF 质量分数的增加,PP/SPTW/GF 的拉伸强度呈现出减小的趋势;当 GF 质量分数约为 5% 时,PP/SPTW/GF 的拉伸强度表现出最大值。这可能是因为复合材料中 PP 树脂与 GF 之间的相容性较差,两者之间相互作用力较弱。当 GF 质量分数较低时,短切玻璃纤维缠结和团聚程度低,因此拉伸强度呈上升趋势;随着 GF 质量分数的继续增加,GF 在 PP 树脂中团聚和缠结现象逐渐明显,进而降低了 GF 与 PP 树脂间的相互作用力,使得在承受外力作用时,应力不能很好地传递给 GF,导致复合材料拉伸强度下降^[10]。

2.1.3 冲击强度

GF 质量分数对 PP/SPTW/GF 冲击强度的影响变化曲线见图 3。可以看出,当 GF 的质量分数约为 5% 时,PP/SPTW/GF 的冲击强度达到最大值;当 GF 质量分数小于 5% 时,复合材料的冲击强度随着 GF 质量分数的增加而提高;当 GF 质量分数大于 5% 时,复合材料的冲击强度呈减小趋势。这可能是因为复合材料中,GF 可以与六钛酸钾晶须同时起到增强骨架结构的作用,在外力作用到复合材料时,可以有效承担应力和载荷,同时遏制银纹生长成裂纹^[11];GF 可以起到类似成核剂的作用,在一定含量下可适当提高 PP 的结晶度,促进 PP 结晶,使 PP/SPTW/GF 材料的微观晶体结构得到一定改善,复合材料内部缺陷生成率降低,有效提高复合材料的冲击韧性^[12-13]。

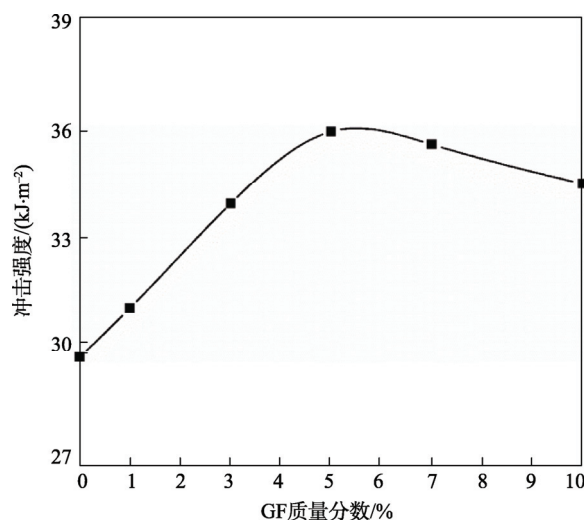


图 3 不同 GF 质量分数复合材料的冲击强度
Fig.3 Impact strength of composite under different mass percent GF

2.2 冲击断面

PP/SPTW/GF 冲击断面的 SEM 分析见图 4。由图 4a 可以看出,复合材料中尚未引入 GF 时,SPTW 能够被聚合物基体包裹,且均匀分散,可有效传递应力。对

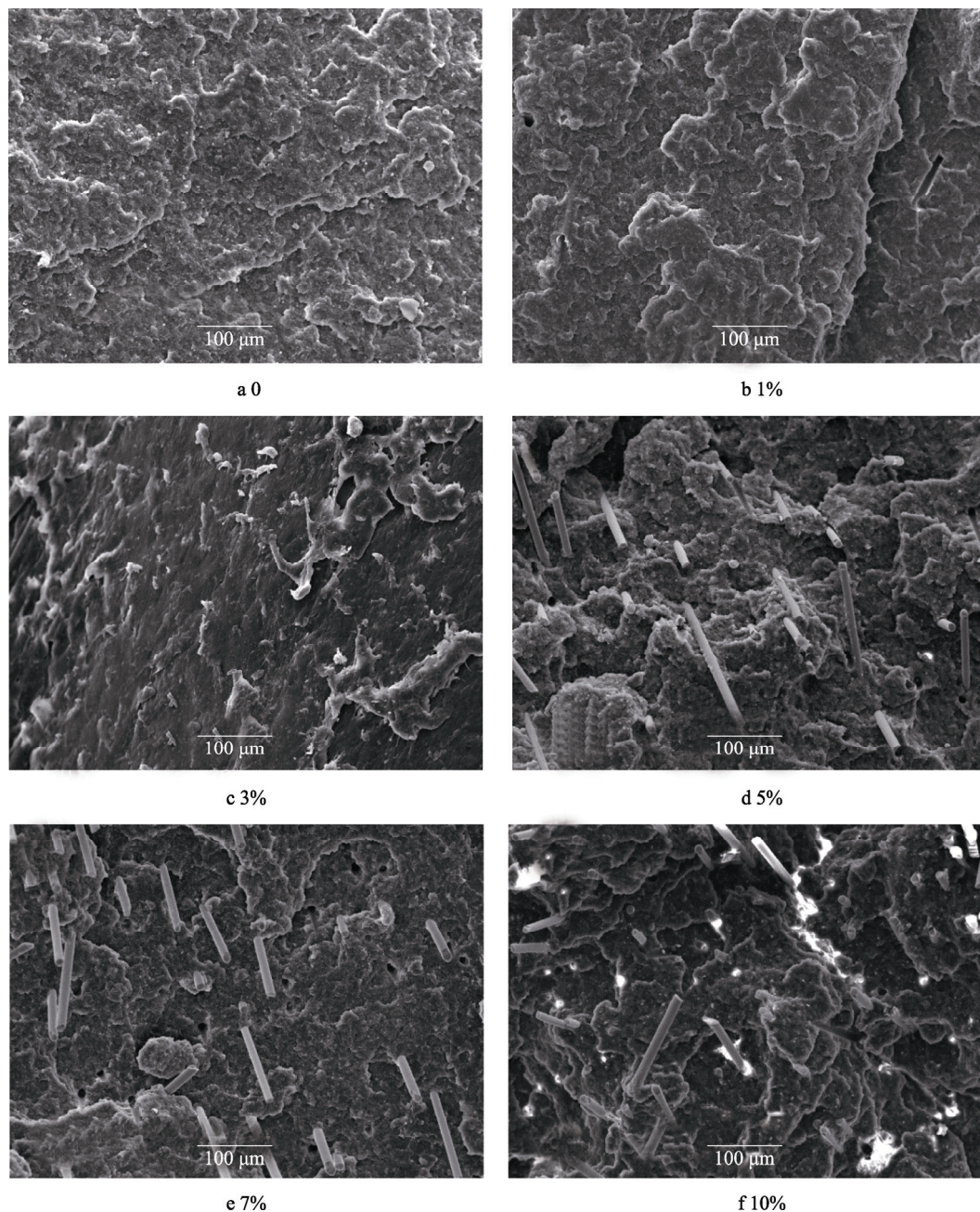


图4 不同GF质量分数复合材料冲击断面的SEM分析

Fig.4 The SEM images of the cross-section of composite with different mass percent of GF

比图4a—b,可发现在PP/SPTW中添加少量GF后,其冲击断面较PP/SPTW复合材料更粗糙。对比图4b—d,可以观察到复合材料中GF出现拔丝和断裂的情况,这说明适量的GF不仅能够均匀分散在基体中,而且可在复合材料受到外力作用时通过断裂和拔丝作用,吸收大量的能量,从而对聚合物起到增强增韧作用。随着GF质量分数的继续增加,可以看出在图4f中,GF出现明显的团聚现象,且聚合物中出现大量空洞与缺陷,因此在外界应力作用下,复合材料极易在GF团聚处和复合材料有大量空洞处形成缺陷,进而导致复合材料出现断裂情况,大大降低了复合材料的冲击强度,这与上述试验结果是一致的^[14]。

2.3 X射线衍射

纯PP以及GF质量分数分别为0和5%的复合材料的X射线衍射图见图5。通常纯PP主要呈现5个 α -晶型特征衍射峰^[15],分别位于 13.6° , 16.4° , 18.1° , 20.6° , 21.3° 处。加入GF后,复合材料的晶型 2θ 为 16.4° ,而其他晶型相对较弱,这说明GF可促进该晶型的生成。对比GF质量分数分别为0和5%的复合材料X射线可以看出,在引入GF后,PP/SPTW的晶型未发生改变,这表明GF和SPTW可作为PP树脂的成核剂,同时,两者促进生成的晶型完全一致,可进一步证明两者间在该复合材料晶型的形成方面存在一定的相互协同作用,这与以上结论保持一致。

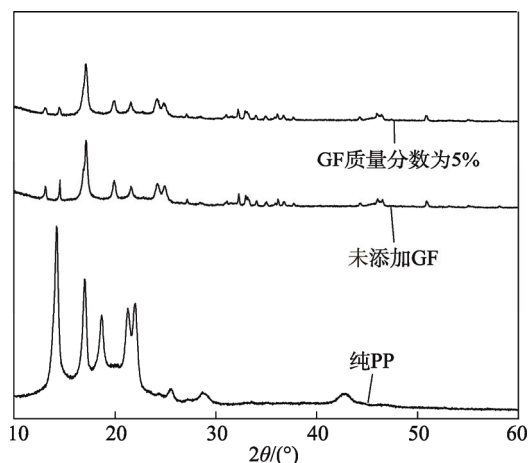


图5 纯PP和不同GF质量分数的复合材料的X射线衍射图

Fig.5 Pure PP, 0 and 5% GF mass percent of composites were measured by X-ray diffraction

3 结语

1) 适量的GF可以对PP/SPTW复合材料起到增强增韧作用,但GF添加量过大时,复合材料的综合力学性能反而会降低。

2) GF与SPTW皆可作为PP树脂的成核剂,且两者促进生成的晶型完全一致,它们在提高PP树脂力学性能方面存在一定协同作用。

3) GF质量分数为5%左右时,PP/SPTW复合材料的综合力学性能最佳。

参考文献:

- [1] BLEDZKI A, HEIM H P, PABMANN D, et al. Manufacturing of Self-Reinforced All-PP Composites[J]. Synthetic Polymer-Polymer Composites, 2012 (1): 719—738.
- [2] 彭富昌, 邹建新, 叶蓬, 等. PP/TiO₂复合材料的力学性能研究[J]. 攀枝花学院学报, 2005, 22(5): 116—118.
PENG Fu-chang, ZOU Jian-xin, YE Peng, et al. Study on the Mechanical Properties of PP/TiO₂ Composites[J]. Journal of Panzhihua University, 2005, 22(5): 116—118.
- [3] MONTEIRO S N, LOPES F P D, FERREIRA A S, et al. Natural Fiber Polymer Matrix Composites: Cheaper, Tougher and Environmentally Friendly[J]. Journal of the Minerals Metals and Materials Society, 2009(6): 17—22.
- [4] 战美秋, 陈广义, 魏志勇, 等. 聚丙烯/镁盐晶须复合材料的形态结构与性能研究[J]. 功能材料, 2012, 43(22): 3167—3170.
ZHAN Mei-qiu, CHEN Guang-yi, WEI Zhi-yong, et al. Structure and Properties of Isotactic Polypropylene/magnesium Salt Whisker Composites[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(22): 3167—3170.
- [5] 江学良, 周亮吉, 黄胜, 等. 改性玻璃纤维填充聚丙烯复合材料的制备与力学性能[J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37(3): 52—56.
JANG Xue-liang, ZHOU Liang-ji, HUANG Sheng, et

- al. Preparation and Properties of Functionalized Short Glass Fiber Filled Polypropylene Composites[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2015, 37(3): 52—56.
- [6] 张峻岭. 二氧化钛对PP/SPTW复合材料性能的影响研究[J]. 包装工程, 2016, 37(19): 59—63.
ZHANG Jun-ling. Effect of TiO₂ on PP/SPTW Composite Properties[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(19): 59—63.
- [7] 连荣炳, 徐名智, 李强, 等. 玻璃纤维增强聚丙烯复合材料性能研究[J]. 塑料科技, 2008, 36(8): 40—44.
LIAN Rong-bing, XU Ming-zhi, LI Qiang, et al. Study on Properties of Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composite[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(8): 40—44.
- [8] 吴永, 郑安节, 韩飞宇, 等. 一种新型的短纤维加强聚合物发泡复合材料[J]. 包装工程, 2008, 29(6): 46—47.
WU Yong, ZHENG An-jie, HAN Fei-yu, et al. A New Type of Short Fiber Reinforced Polymer Composites[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(6): 46—47.
- [9] 程芳伟, 姜其斌, 张志军, 等. 六钛酸钾晶须在高分子复合材料中的应用[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(12): 123—126.
CHENG Fang-wei, JIANG Qi-bin, ZHANG Zhi-jun, et al. Application of Potassium Hexatitanate Whisker on Polymer Composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(12): 123—126.
- [10] 童玉清, 田明, 徐瑞芬, 等. 新型的高杀菌纳米二氧化钛/聚丙烯复合材料的结构和物理特性研究[J]. 复合材料学报, 2003, 20(5): 87—94.
TONG Yu-qing, TIAN Ming, XU Rui-fen, et al. The Novel High-antimicrobial Nano-TiO₂/PP Composites and Its Structure and Properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(5): 87—94.
- [11] 庄辉, 刘学习, 任璞, 等. 长玻纤增强聚丙烯复合材料的力学性能比较[J]. 塑料工业, 2007, 35(4): 24—26.
ZHUANG Hui, LIU Xue-xi, REN Pu, et al. Mechanical Properties Comparison of Long Glass Fiber Reinforced Composite[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(4): 24—26.
- [12] 吴培熙, 张留成. 聚合物共混改性[M]. 北京: 中国轻工出版社, 1996.
WU Pei-xi, ZHANG Liu-cheng. Polymer Blending Modification[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1996.
- [13] 倪焕春, 刘娅. 改性TiO₂纳米粒子对聚丙烯抗紫外光老化及结晶性能的影响[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(10): 1404—1407.
NI Huan-chun, LIU Ya. Influence of TiO₂ Composite Nanoparticles on the Antiultraviolet Ability and Crystallization of PP[J]. Chemical Research and Application, 2009, 21(10): 1404—1407.
- [14] 王志峰. 纳米二氧化钛及其复合材料的制备与性能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2010.
WANG Zhi-feng. Preparation and Properties Research on Nano TiO₂ and Its Composite[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2010.
- [15] NUNEZ A J, KENNY J M, REBOREDO M M, et al. Thermal and Dynamic Mechanical Characterization of Polypropylene-woodflour Compolsites[J]. Polymer Engineering & Science, 2002, 42(4): 733—742.