

不同分子结构偶联剂改性玄武岩对玄武岩/聚丙烯复合材料发泡行为与性能的影响

朱能贵 李胜男 曾祥补 沈超 蒋团辉 龚维 何力 黄安荣

Effect of basalt modified by coupling agents with different molecular structures on foaming behavior and properties of basalt/polypropylene composites

ZHU Nenggui, LI Shengnan, ZENG Xiangbu, SHEN Chao, JIANG Tuanhui, GONG Wei, HE Li, HUANG Anrong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230707.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

玄武岩纤维-碳纤维混杂平纹织物增强环氧树脂基复合材料的制备与力学性能

Preparation and mechanical property of carbon-basalt hybrid fiber plain fabric reinforced epoxy resin matrix composites

复合材料学报. 2018, 35(4): 767-773 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170704.001>

氧化石墨烯对玄武岩织物/酚醛树脂复合材料性能的影响

Influence of graphene oxide on mechanical properties of basalt fabric reinforced phenolic resin

复合材料学报. 2017, 34(12): 2702-2707 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170321.003>

表面处理玄武岩纤维增强水泥基复合材料力学性能

Mechanical properties of cement matrix composites reinforced with surface treated basalt fibers

复合材料学报. 2017, 34(5): 1159-1166 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170302.003>

高分子固化剂-玄武岩纤维/砂土复合材料强度特性

Strength characteristics of polymer curing agent-basalt fiber/Sand composites

复合材料学报. 2019, 36(10): 2407-2417 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181108.007>

玄武岩纤维对喷射混凝土力学性能及微观结构的影响机制

Influence mechanism of basalt fibre on the toughness and microstructure of spray concrete

复合材料学报. 2019, 36(8): 1926-1934 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180929.001>

稀土改性对玄武岩纤维增强氰酸酯树脂复合材料性能的影响

Effect of rare earth modified basalt fiber on properties of basalt fiber reinforced cyanate resin composites

复合材料学报. 2019, 36(3): 611-616 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180911.002>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230707.002

不同分子结构偶联剂改性玄武岩对玄武岩/聚丙烯复合材料发泡行为与性能的影响



分享本文

朱能贵^{1,2}, 李胜男¹, 曾祥补^{1,2}, 沈超¹, 蒋团辉^{*1,2}, 龚维², 何力², 黄安荣¹

(1. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550022; 2. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025)

摘要: 以不同分子结构的偶联剂为改性剂、以玄武岩纤维 (BF) 为增强相、以聚丙烯 (PP) 为基体, 采用化学发泡二次开模工艺制备了 BF/PP 发泡复合材料, 通过 DSC、SEM 等表征技术, 研究了不同分子结构偶联剂改性 BF 时, BF/PP 发泡复合材料的热性能、流变性能、发泡行为及力学性能。结果表明, 通过不同分子结构偶联剂改性 BF 后, 复合材料的结晶性能和流变性能得到改善, 结晶度增加, 熔体粘弹性变好。KH-550 改性 BF 时, BF/PP 发泡复合材料的发泡质量最好, 此时泡孔尺寸为 84.52 μm , 泡孔密度为 $2.45 \times 10^5 \text{ cells/cm}^3$ 。BF 被偶联剂改性后, 发泡复合材料的弯曲强度、弯曲模量和拉伸强度相对于 BF 未改性时均有所提高; 用 KH-792 改性 BF 时, 弯曲强度、弯曲模量和拉伸强度最大, 最大值分别为 33.4 MPa、1919 MPa 和 21.4 MPa。本文将为 BF/PP 发泡复合材料的研发和工业化应用提供一定的理论参考。

关键词: 偶联剂; 聚丙烯; 玄武岩纤维; 发泡行为; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)03-1281-09

Effect of basalt modified by coupling agents with different molecular structures on foaming behavior and properties of basalt/polypropylene composites

ZHU Nenggui^{1,2}, LI Shengnan¹, ZENG Xiangbu^{1,2}, SHEN Chao¹, JIANG Tuanhui^{*1,2}, GONG Wei², HE Li², HUANG Anrong¹

(1. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550022, China; 2. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: In this paper, basalt fiber (BF) was used as reinforcement phase and polypropylene (PP) as the matrix, BF/PP foam composites were prepared using a chemical foaming secondary mold opening process. The thermal properties, rheological properties, foaming behavior and mechanical properties of BF/PP foam composites modified with different sub structure coupling agents were studied using DSC, SEM and other characterization techniques. The results show that after modifying BF with different molecular structure coupling agents, the crystallization and rheological properties of the composite improve, the crystallinity increase, and the melt viscoelasticity improve. When KH-550 is used to modify BF, the foaming quality of BF/PP foamed composites is the best, with a foam cell size of 84.52 μm . Cell density is $2.45 \times 10^5 \text{ cells/cm}^3$. After BF is modified by coupling agent, the flexural strength, flexural modulus, and tensile strength of the foam composite are improved compared to those of the unmodified BF; When modifying BF with KH-792, the maximum flexural strength, flexural modulus, and tensile strength are 33.4 MPa, 1919 MPa, and 21.4 MPa, respectively. This study provides a theoretical reference for the development and industrial application of BF/PP foam composite materials.

收稿日期: 2023-04-26; 修回日期: 2023-06-15; 录用日期: 2023-06-24; 网络首发时间: 2023-07-10 11:48:45

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230707.002>

基金项目: 黔科合平台人才-GCC[2022]045; 黔科合平台人才-GCC[2022]043; 国家自然科学基金 (51863003)

Talents from Guizhou Science and Technology Cooperation Platform-GCC[2022]045; Talents from Guizhou Science and Technology Cooperation Platform-GCC[2022]043; National Natural Science Foundation of China (51863003)

通信作者: 蒋团辉, 正高级工程师, 研究方向为聚合物改性及发泡研究 E-mail: jth1983@126.com

引用格式: 朱能贵, 李胜男, 曾祥补, 等. 不同分子结构偶联剂改性玄武岩对玄武岩/聚丙烯复合材料发泡行为与性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(3): 1281-1289.

ZHU Nenggui, LI Shengnan, ZENG Xiangbu, et al. Effect of basalt modified by coupling agents with different molecular structures on foaming behavior and properties of basalt/polypropylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(3): 1281-1289(in Chinese).

Keywords: coupling agent; polypropylene; basalt fiber; foaming behavior; mechanical property

聚丙烯 (PP) 是日常生活中常用的热塑性塑料之一, 由于其具有性价比高、易加工、无毒无味等优点, 在汽车、家电和医疗器材等领域得到了广泛的应用^[1]。随着社会的发展, 人们通过各种发泡技术制备了聚丙烯发泡材料, 其具有轻质、价格低廉、吸收能量、尺寸稳定性好等优点, 在汽车内饰件、家电外壳等方面广泛应用^[2-3]。因为纯聚丙烯熔体强度较低, 所以发泡后泡孔尺寸大、密度小, 力学性能差, 应用范围窄。因此, 聚丙烯用于发泡时常需要添加增强相进行改性, 例如纤维、无机纳米粒子和成核剂等, 以改善聚丙烯发泡材料的发泡质量和力学性能, 从而使其应用更加广泛^[4-6]。

近年来, 玄武岩纤维 (BF) 因具有优异的化学稳定性、力学性能和热性能等常被用作聚合物增强材料, 例如常用来填充改性聚丙烯^[7]、聚酰胺^[8]和聚乳酸^[9]等。当 BF 与基体树脂复合改性时, 基体和 BF 界面间的粘附力和相容性对于增强复合材料的力学性能至关重要, 相容性好时界面处传递应力效率高, 增强效果好, 而相容性差时界面传递应力效率低, 增强效果不理想。众所周知, BF 本质上是惰性的, 在与聚合物共混改性时相容性较差, 因此常需要进行表面改性以提高其与聚合物基体的粘附力, 达到提高增强效果的目的。目前常用的表面改性方法包括基质功能化、偶联剂处理、功能化纳米材料涂层和等离子体聚合等^[10-12], 其中使用硅烷偶联剂改性是实际生产应用中成本较低、生产效率较高的改性方法。目前国内外对 BF 填充改性 PP 具有一定的研究, 例如 Guo 等^[7]用 KH-550 硅烷偶联剂对玄武岩织物进行处理, 制备了聚丙烯/改性玄武岩织物 (PP/MBF) 复合材料。研究发现该复合材料的力学性能高于纯 PP, 并且热稳定性和动态粘弹性均优于纯 PP。Wang 等^[4]对玄武岩纤维增强聚丙烯复合材料 (BFRPP) 和 PP 的力学性能、阻燃性能和热稳定性进行了研究和比较。结果发现玄武岩纤维可以提高聚丙烯的力学性能、阻燃性和热稳定性等。可以看到, 虽然以 BF 作为增强相填充改性 PP 的研究较多, 但不同分子结构偶联剂对 BF/PP 发泡复合材料的发泡行为及力学性能影响规律尚不清楚。因此, 研究不同分子结构偶联剂对 BF/PP 复合材料发泡行为和力学性能的影响具有重要意义, 有助于 BF/PP 发泡复合材料的工业化应用。

本文通过使用不同分子结构偶联剂对 BF 进行表面改性处理, 将改性后的 BF 与 PP 通过共混改性制备 BF/PP 复合材料, 然后采用化学发泡二次开模 (抽芯) 工艺制备了 BF/PP 发泡复合材料。在标准条件下进行性能测试, 通过性能表征寻找相应的规律, 阐明不同分子结构偶联剂对 BF/PP 发泡复合材料的发泡行为和力学性能的变化规律, 为 BF/PP 发泡复合材料的研发和应用提供一定的理论参考。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚丙烯: BX3920, 密度为 $0.89\sim0.91\text{ g/cm}^3$, 熔体流动速率为 $100\text{ g}/10\text{ min}$ (温度 230°C , 负荷 2.16 kg), 韩国 SK 公司; 发泡剂: EE25C, 主要成分为 NaHCO_3 , 常熟永和精细化工有限公司; 玄武岩纤维: 长度为 3 mm , 直径为 $8\sim15\text{ }\mu\text{m}$, 密度为 2.4 g/cm^3 , 海宁市丁桥安邦建材公司; 硅烷偶联剂: 型号 KH-550、KH-602、KH-792, 对应的分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$, 山东优索化工科技有限公司; 冰乙酸, 浓度为 17.5 mol/L , 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 蒸馏水, 自制。

1.2 样品制备

1.2.1 BF 的表面改性

常温下, 量取一定量的蒸馏水, 在蒸馏水中加入冰醋酸和偶联剂, 蒸馏水、冰醋酸和偶联剂的体积比为 $100:0.3:2$, 将配好的溶液搅拌均匀后静置 1 h , 使偶联剂充分水解; 然后将烘干的 BF 加入溶液中, 使用磁力搅拌器匀速搅拌 2 h , 以便 BF 与偶联剂更好地接触, 使 BF 的表面改性更充分, 然后将改性后的 BF 过滤、干燥后备用。

1.2.2 BF/PP 复合材料的制备

表 1 为 BF/PP 复合材料各试样的配比及偶联剂类型。按表所示的质量比分别称取适量 PP 和改性后的 BF, 混合均匀后加入到挤出机 (CTE-35, 科倍隆科亚 (南京) 机械有限公司) 中进行熔融共混, 通过挤出、干燥、切粒等步骤, 得到了 BF/PP 复合材料。挤出机 1~8 区温度分别为 165 、 170 、 175 、 175 、 180 、 180 、 180 、 175°C , 机头温度设置为 175°C , 螺杆转速设置为 400 r/min 。为便于描述, 在本文中不同分子结构的偶联剂以对应的偶联剂型号表示。

表 1 玄武岩纤维/聚丙烯 (BF/PP) 复合材料各试样的配比及偶联剂类型

Sample	PP/wt%	BF/wt%	Coupling agent model	Molecular structure
PP	100	0	—	—
BF/PP	90	10	—	—
BF/PP+KH-550	90	10	KH-550	$C_9H_{23}NO_3Si$
BF/PP+KH-602	90	10	KH-602	$C_8H_{22}N_2O_2Si$
BF/PP+KH-792	90	10	KH-792	$C_8H_{22}N_2O_3Si$

1.2.3 BF/PP 发泡复合材料的制备

将制备好的 BF/PP 复合材料置于干燥箱在 80℃ 下干燥 4~6 h，然后将其与发泡剂按质量比 100 : 2 称取适量，混合均匀后加入到注塑机 (EM120-V，拥有二次开模程序，震德塑料机械有

限公司) 中，通过二次开模 (抽芯) 工艺制备标准测试发泡样条，制备流程如图 1 所示^[13]，发泡样条初始厚度为 3.2 mm，最终厚度为 4 mm，开模 (抽芯) 距离为 0.8 mm，发泡后的减重幅度为 20%。每组发泡试样各取 20 模备用，注塑工艺参数见表 2。

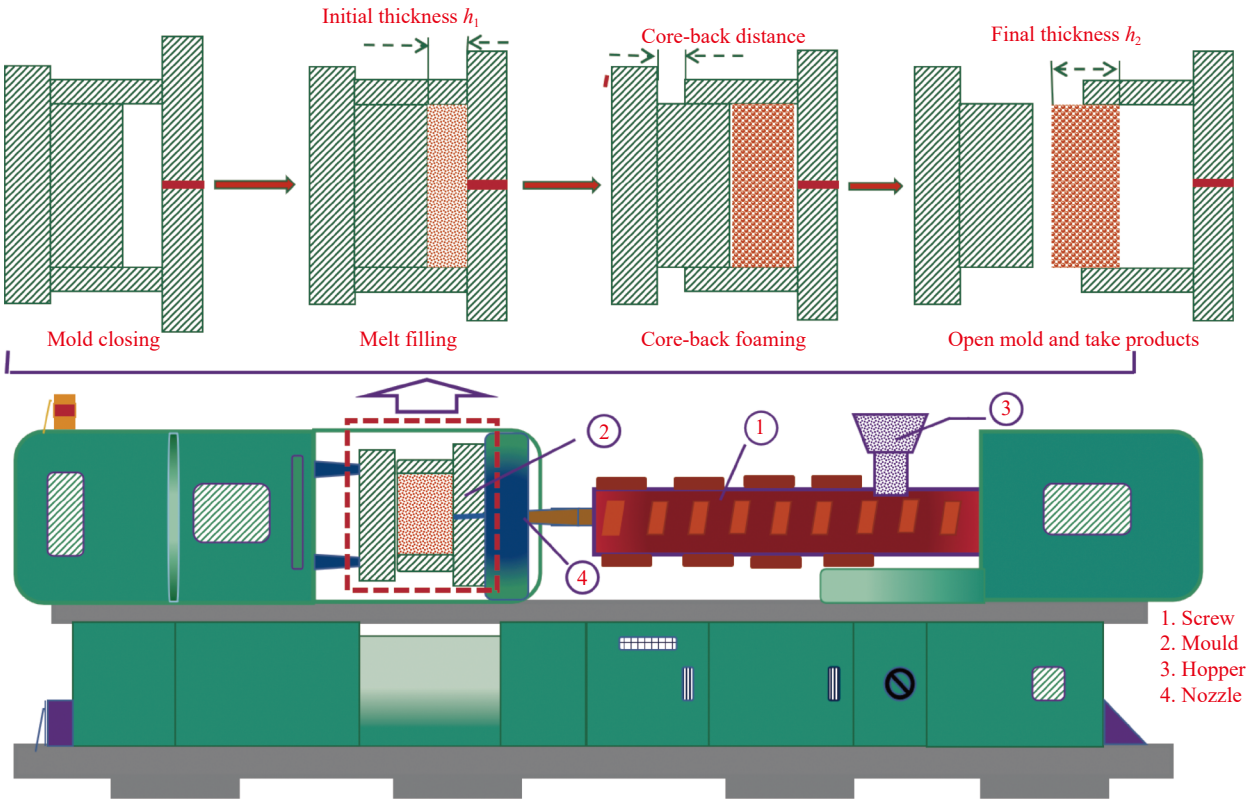


图 1 BF/PP 发泡复合材料的制备过程

Fig. 1 Preparation process of BF/PP foaming composite

1.3 性能测试与表征

1.3.1 DSC 分析

通过差示扫描量热仪 (Q25，美国新城公司) 在氮气保护下进行测试，取 4~6 mg 样品置于坩埚中，迅速从 30℃ 升温至 240℃，恒温 5 min 以消除样品的热历史，再以 10℃/min 的速率降温至 30℃，记录样品温度变化曲线并用下式计算结晶度 X_C ^[14]：

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 f_{PP}} \times 100\%$$

(1)

式中： ΔH_m 是样品的熔融热焓，由 DSC 曲线的熔化峰面积确定； ΔH_0 是聚丙烯完全结晶时的熔融焓，为 207 J/g； f_{PP} 是复合材料中 PP 的质量百分数。

1.3.2 流变测试

使用旋转流变仪 (MARS 60，赛默飞世尔德国有限公司) 对 BF/PP 复合材料的动态剪切流变性

表 2 BF/PP 发泡复合材料的注塑工艺参数
Table 2 Injection molding process parameters of BF/PP foamed composite

Parameters	Value (foam)
Melt temperature/℃	210
Injection pressure/MPa	4.5
Injection rate/(mm·s ⁻¹)	80
Mold temperature/℃	90
Core-back distance/mm	0.8
Cooling time/s	35

能进行表征。将试验样品置于直径为 20 mm 的圆形平行板间，测试间距为 1 mm，测试温度为 175℃，频率范围为 0.1~100 rad/s，温度达到设定值后按照设置的程序进行数据采集。

1.3.3 泡孔微观结构及其参数表征

SEM 图像采集：将制备的样条置于液氮中冷冻 4~5 h 后取出并快速冲断，断面喷金处理后使用 SEM (KYKY-2800B，北京中科科仪股份有限公司) 观察并进行图片采集。泡孔尺寸一般用泡孔的平均直径来表征，通过图片分析软件 Image-Pro Plus 统计出所选区域的泡孔直径、泡孔数量，然后按下式^[6]计算出泡孔密度：

$$N_0 = \left[\frac{n}{A} \right]^{3/2} \frac{\rho_0}{\rho_1} \tag{2}$$

式中：N₀ 为泡孔密度 (cells/cm³)；A 为 SEM 图像中所选择的统计面积 (cm²)；n 为电镜图片上采集到的泡孔个数；ρ₀ 为未发泡时样条的密度 (g/cm³)；ρ₁ 为发泡之后样条的密度 (g/cm³)。

1.3.4 力学性能测试

使用微机控制电子万能试验机 (CMT6104，美特斯工业系统 (中国) 有限公司) 测试拉伸性能和

弯曲性能，拉伸性能按 GB/T 1040.2—2006^[15] 标准测试，拉伸速率为 50 mm/min。缺口冲击强度通过摆锤式冲击试验机 (ZBC1400-B，美特斯工业系统 (中国) 有限公司) 测试，按 GB/T 1843—2008 标准测试^[16]，A 型缺口，缺口深度为 2 mm；弯曲性能按 GB/T 9341—2008^[17] 标准测试，测试速率为 2 mm/min。所有力学性能均测试 5 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 BF/PP 复合材料的结晶性能

PP 属于半结晶型聚合物，BF 的引入将导致聚合物分子间相互作用变化，从而影响其结晶，导致晶体形态的变化，最终影响熔融行为。图 2 为 BF/PP 复合材料的 DSC 曲线图，表 3 为 BF/PP 复合材料的热参数。可知，加入 BF 填充改性 PP 后，结晶峰温度和熔融峰温度均发生变化，相较于 BF 未改性时，加入偶联剂改性 BF 后的 BF/PP 复合材料的结晶峰温度和熔融峰温度有所降低，但偶联剂改性 BF 后 BF/PP 复合材料的结晶焓 (ΔH_c) 及熔融焓 (ΔH_m) 比 BF 未改性时高。BF/PP 复合材料的结晶度都高于纯 PP，偶联剂改性 BF 时 BF/PP 复合材料的结晶度高于 BF 未改性时，且 KH-550 改性 BF 时，BF/PP 复合材料的结晶度最高。这是由于 BF 在基质中的分散可以诱导结晶，使结晶温度和速率增加。

发泡时，泡孔固化定型是一个物理过程，冷却后熔体的黏度增大，泡孔长大困难，熔体逐渐失去流动性直至成玻璃态或结晶态时泡孔便固化定型^[18]。发泡过程中，结晶会影响泡孔的固化定型过程，结晶度提高，生成的晶体可以作为物理

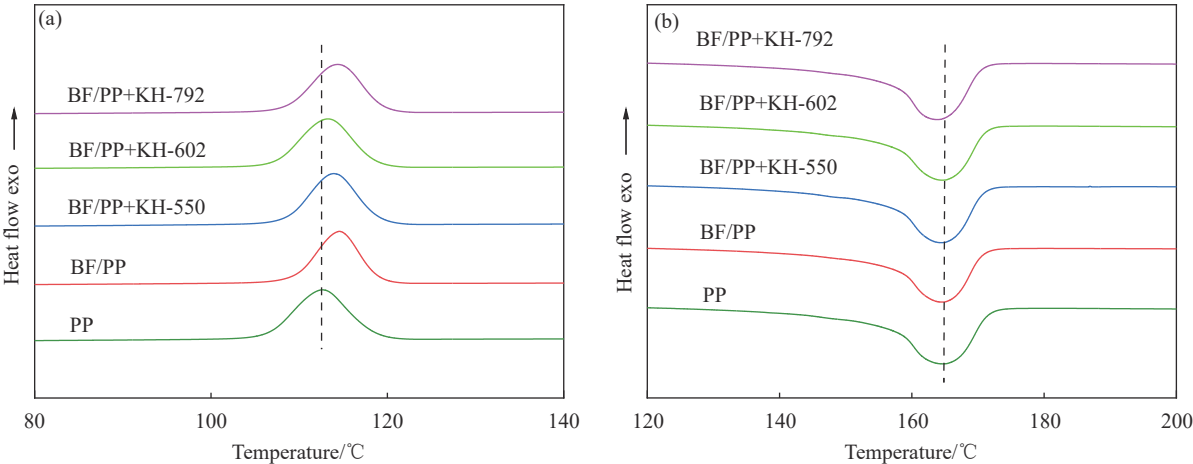


图 2 BF/PP 复合材料的 DSC 曲线：(a) 结晶曲线；(b) 熔融曲线
Fig. 2 DSC curves of BF/PP composite: (a) Crystallization curves; (b) Melting curves

表 3 BF/PP 复合材料的热参数
Table 3 Thermal parameters of BF/PP composites

Sample	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PP	112.6	164.8	84.6	94.7	45.8
BF/PP	114.6	164.7	77.1	85.7	46.0
BF/PP+KH-550	113.7	164.6	84.0	91.7	49.2
BF/PP+KH-602	113.0	164.7	82.3	88.5	47.5
BF/PP+KH-792	114.5	163.9	80.7	88.4	47.4

Notes: T_c —Crystallization peak temperature; T_m —Melting peak temperature; ΔH_c —Crystallization enthalpy; ΔH_m —Melting enthalpy; X_c —Crystallinity.

交联点，这有助于提高熔体强度和发泡性，并限制发泡过程中发泡剂气体的损失和气泡聚集^[19]。因此研究 BF/PP 复合材料的结晶性能对研究其发泡性能至关重要。

2.2 动态剪切流变性能

图 3 反映了不同分子结构偶联剂改性 BF 时，纯 PP 及各种 BF/PP 复合材料流变性能变化情况；主要采集储能模量 (G')、损耗模量 (G'')、损耗因子 ($\tan\delta$) 以及复数黏度 (η^*) 4 个数据，用来表征 BF/PP 复合材料熔体粘弹性变化。由图 3(a) 和图 3(b) 可以看出， G' 和 G'' 的变化趋势相同，都随频率的增加而增加，当剪切频率相同时，纯 PP 的 G' 和 G'' 都是最低，加入 BF 后，BF/PP 复合材料的 G' 和 G'' 都高于纯 PP，而且 BF 被偶联剂改性后得到的 BF/PP 复合材料的 G' 和 G'' 高于 BF 未改性时，其中，BF 经过 KH-792 处理的 PP/BF 复合材料的 G' 和 G'' 最大。这是由于 KH-550 含氨基和乙氧基两种不同的活性基团，KH-602 和 KH-792 均为双氨基型官能团且链长比 KH-550 长，KH-602 主要活性中心为 N—N，而 KH-792 有两个 C—C 活性中心，使得 KH-792 改性效果最好，与 PP 基体的粘附力最强，这使受到剪切作用时 BF 和 PP 基体间的缠结点不易破坏，因此 G' 和 G'' 变大，复合材料的粘弹性增强^[20-21]。而低频区时，同一试样的 $G'<G''$ ，说明材料主要发生黏性形变。 G' 和 G'' 越高的材料其熔体粘弹性也越好，有利于发泡时气泡的稳定长大。

从图 3(c) 可以看出，纯 PP 的损耗因子最大，偶联剂改性 BF 后，BF/PP 复合材料的损耗因子变小，均小于 BF 未改性时。损耗因子是熔体在交变剪切作用下，应变和所受应力的相位差，受应力应变的影响较大，损耗因子的值越小，熔体的弹性响应就越快^[22]。由图 3(d) 可以看到，纯 PP 时复数黏度最小，偶联剂改性 BF 后复数黏度变大，但 3 种偶联剂改性 BF 后相互之间变化不明显。

因为在发泡过程中气体容易穿透熔体，导致发泡后的泡孔破裂率高，并泡、穿孔等现象严重，发泡质量会变差，所以复数黏度小时不利于发泡，复数黏度过大时，发泡时气体的自由扩散运动容易受阻，扩散困难，会导致发泡后泡孔数量少，孔径大，发泡效果不理想。

综上分析可知，在 PP 基体中加入 BF 后，对 BF/PP 复合材料的流变性能产生一定的影响；偶联剂改性 BF 后，BF/PP 复合材料的粘弹性变好，弹性响应变快，对发泡效果会产生一定的影响。

2.3 偶联剂对 BF/PP 发泡复合材料发泡行为的影响

图 4 是 BF/PP 发泡复合材料的局部截面图，可以看到，BF 未进行改性时，BF 与 PP 的粘附性较差，BF 脱离 PP 基体时以拔出为主，BF 与 PP 存在明显的界面，而且界面较为光滑。当使用偶联剂对 BF 进行改性后，3 种不同分子结构偶联剂改性的 BF 与 PP 的界面粘附性和相容性都增强，表现为 BF 与 PP 之间界面不明显，拔出纤维较少。可以看到，KH-550 改性时 BF 与 PP 之间仍然存在一定比例的界面，而 KH-792 改性时 BF 与 PP 的界面相容性更好，界面粘附致密。主要由于 KH-792 和 KH-602 的链长比 KH-550 长，KH-602 主要活性中心为 N—N，而 KH-792 有两个 C—C 活性中心，因此 KH-792 改性效果最好，KH-550 改性效果最差，硅烷偶联剂的基团水解后能与 BF 表面的羟基进行脱水缩合反应，生成稳定的硅氧键 (Si—O)；而其有机基团能与 PP 树脂形成氢键或化学键，这样就形成“桥梁”连接作用，可以增强 BF/PP 界面的粘结性。BF 与 PP 的界面相容性对 PP/BF 发泡复合材料的发泡行为和力学性能有很大影响。

图 5 是 BF/PP 发泡复合材料断面的微观结构图，可以看出，纯 PP 发泡时泡孔尺寸大、分布不均，加入 BF 后泡孔形貌得到明显改善，泡孔尺寸变小，数量增多，分布变均匀。当利用不同

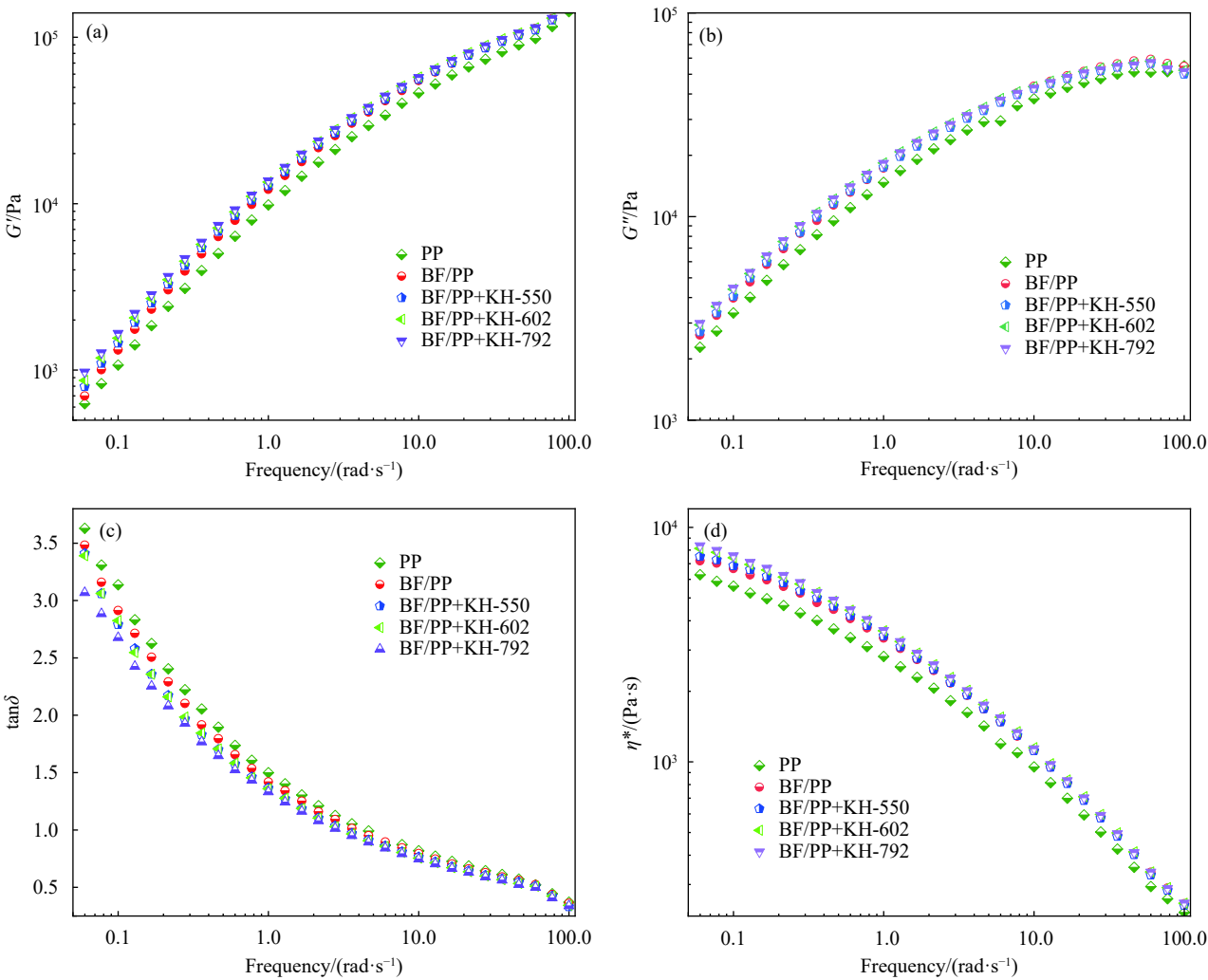


图3 BF/PP 复合材料的各种动态流变性能变化曲线: (a) 储能模量 (G'); (b) 损耗模量 (G''); (c) 损耗因子 ($\tan\delta$); (d) 复数黏度 (η^*)

Fig. 3 Various dynamic rheological properties of BF/PP composites: (a) Storage modulus (G'); (b) Loss modulus (G''); (c) Loss factor ($\tan\delta$); (d) Complex viscosity (η^*)

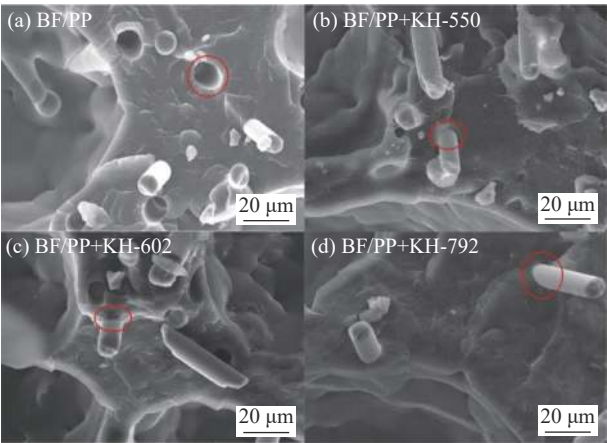


图4 BF/PP 发泡复合材料的局部 SEM 图像

Fig. 4 Partial SEM images of BF/PP foamed composites

分子结构的偶联剂对 BF 进行表面改性后, KH-550 改性时 BF/PP 发泡复合材料泡孔密度最大,

尺寸最小, 发泡效果最好。图 6 为纯 PP 及 BF/PP 发泡复合材料的泡孔尺寸和泡孔密度变化图, 可以看出, 纯 PP 发泡时发泡效果最差, 泡孔尺寸最大 ($147.3\ \mu\text{m}$), 泡孔密度最小 ($4.9\times 10^4\ \text{cells}/\text{cm}^3$); 当加入未改性的 BF 时, 由于 BF 的存在, 发泡时 BF 的表面在 PP 基体中充当了异相成核位点, 有助于发泡的成核过程, 相对于纯 PP 发泡时发泡质量改善, 泡孔尺寸减小, 密度增大^[23]。当使用 3 种不同分子结构偶联剂对 BF 进行改性后, KH-550 改性时发泡效果最好, 泡孔尺寸为 $84.5\ \mu\text{m}$, 泡孔密度为 $2.5\times 10^5\ \text{cells}/\text{cm}^3$, 发泡质量比 BF 不改性时大幅提高, 说明 KH-550 改性 BF 时, PP/BF 发泡复合材料具有较好的发泡效果。由前面分析知道, KH-550 相较 KH-792 和 KH-602 对 BF 的改性效果差, 当改性后的 BF 作为异相成核剂分散

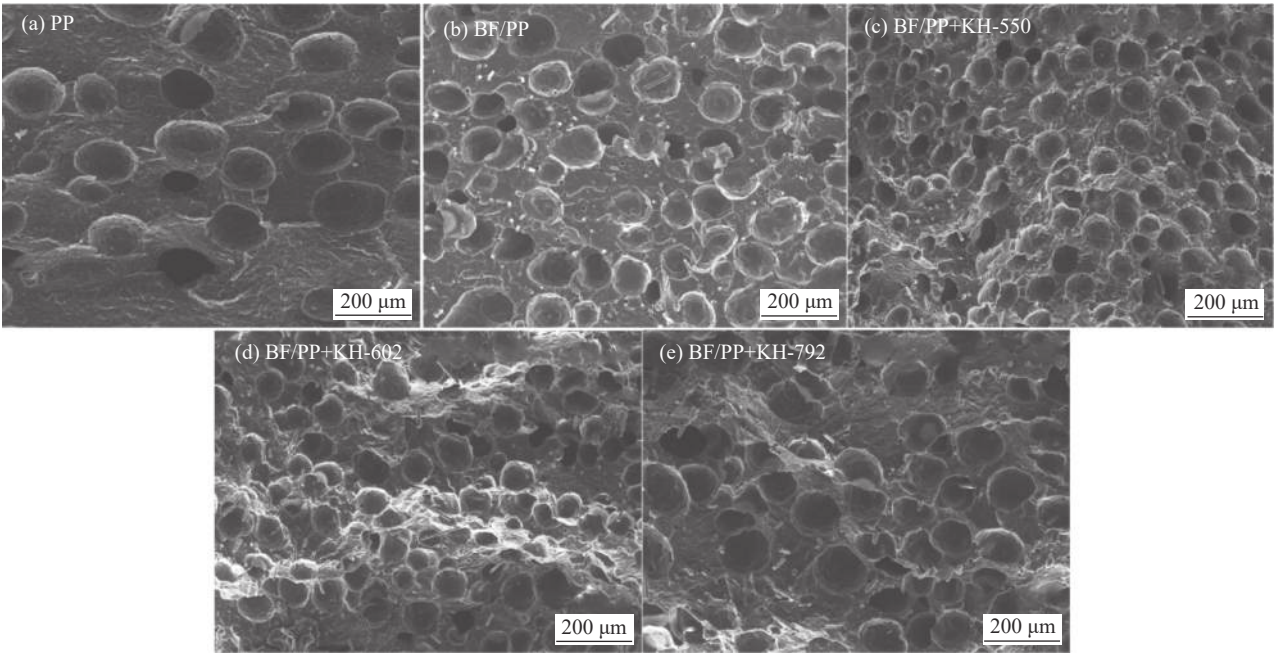


图 5 纯 PP 及 BF/PP 发泡复合材料的泡孔结构图

Fig. 5 Cell structure of pure PP and BF/PP foamed composites

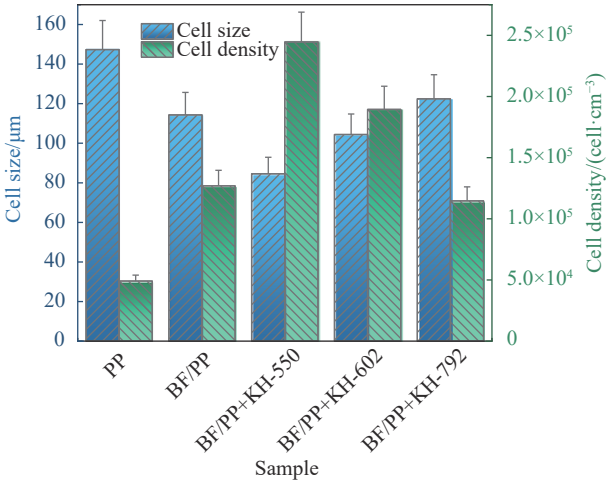


图 6 纯 PP 及 BF/PP 发泡复合材料的泡孔尺寸和泡孔密度变化图

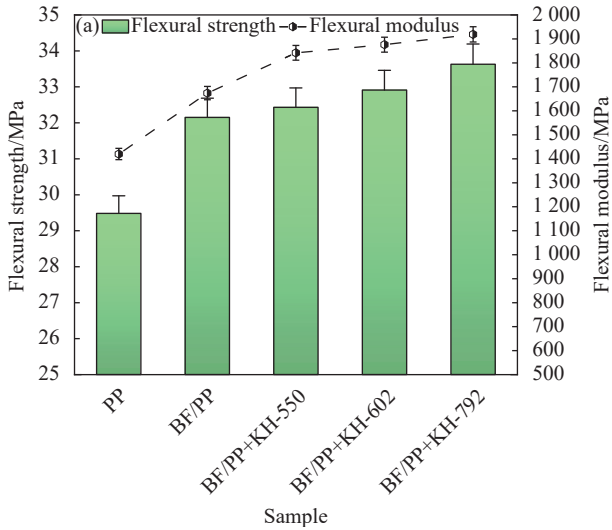
Fig. 6 Changes in cell size and cell density of pure PP and BF/PP foamed composite materials

在 PP 基体中时，KH-550 改性的 BF 与 PP 的界面活性中心多，能降低泡孔成核位垒，提高了气泡成核效率，因而发泡后泡孔尺寸较小、密度较大。而 KH-792 改性时 BF 与 PP 的界面粘附性较好，粘附致密，不利于异相成核过程，因此发泡质量相对会有所下降。

2.4 力学性能表征

图 7 反映了 BF/PP 发泡复合材料力学性能的变化。由图 7(a) 和图 7(b) 可知，纯 PP 发泡后的弯曲强度、弯曲模量和拉伸强度均低于 BF/PP 发

泡复合材料。通过不同分子结构偶联剂改性 BF 后，发泡复合材料的弯曲强度、弯曲模量和拉伸强度相对 BF 未改性时均有所提高；KH-792 改性 BF 时，弯曲强度、弯曲模量和拉伸强度最大，最大值分别为 33.4 MPa、1919 MPa 和 21.4 MPa，这是因为 BF 刚性好，对 PP 有增强作用，而加入 KH-792 偶联剂改性后 BF 与 PP 基体的粘附性变好，材料受力时应力在 BF/PP 界面处传递效率更高，所以增强作用更明显。由图 7(c) 可以看出，BF 未改性时，BF/PP 发泡复合材料的缺口冲击强度比纯 PP 发泡还要低，使用偶联剂对 BF 改性后，



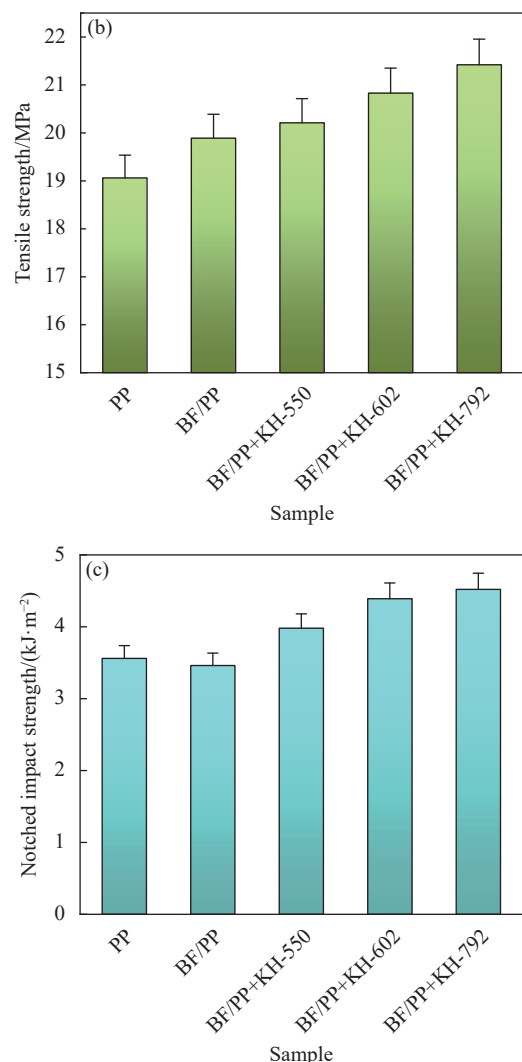


图7 BF/PP发泡复合材料力学性能变化: (a)弯曲性能; (b)拉伸强度; (c)缺口冲击强度

Fig. 7 Changes in mechanical properties of BF/PP foam composites: (a) Bending properties; (b) Tensile strength; (c) Notched impact strength

BF/PP发泡复合材料的缺口冲击强度变好。研究人员发现,当发泡材料受冲击应力作用时,如果泡孔尺寸很小,密度很大,那么分布在基体材料中的泡孔会具有钝化裂纹尖端的作用,使冲击强度提高^[24],但本研究的BF/PP发泡复合材料发泡后泡孔尺寸相对较大,密度较小,达不到钝化裂纹尖端的效果,因此冲击强度主要受BF与PP界面状态的影响,说明偶联剂改性BF后增强了BF与PP基体间的界面。

3 结论

(1)不同分子结构偶联剂改性玄武岩纤维(BF)后改善了BF/聚丙烯(PP)复合材料的结晶性能和

流变性能,发泡时抑制泡孔快速长大,防止泡孔结构变形,有助于获得形状规整、分布均匀的泡孔结构。

(2)使用KH-550偶联剂改性BF时BF/PP发泡复合材料的发泡效果最好,泡孔密度大、尺寸小、分布均匀。KH-792偶联剂改性时BF与PP的界面粘附更致密,发泡时不利于异相成核,泡孔密度反而变小、尺寸变大、分布不均匀。

(3)使用KH-792偶联剂改性BF时,BF与PP基体的粘附性最好,BF/PP发泡复合材料的弯曲强度、弯曲模量、拉伸强度以及冲击强度都是最大。

参考文献:

- [1] LI X, MENG L, ZHANG Y, et al. Research and application of polypropylene carbonate composite materials: A review[J]. *Polymers (Basel)*, 2022, 14(11): 2159-2181.
- [2] ZHAO J, QIAO Y, WANG G, et al. Lightweight and tough PP/TALC composite foam with bimodal nanoporous structure achieved by microcellular injection molding [J]. *Materials & Design*, 2020, 195: 109051.
- [3] AGARWAL J, SAHOO S, MOHANTY S, et al. Progress of novel techniques for lightweight automobile applications through innovative eco-friendly composite materials: A review[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2019, 33(7): 978-1013.
- [4] WANG S, ZHONG J, GU Y, et al. Mechanical properties, flame retardancy, and thermal stability of basalt fiber reinforced polypropylene composites[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(10): 4181-4191.
- [5] YANG C, WANG G, ZHAO J, et al. Lightweight and strong glass fiber reinforced polypropylene composite foams achieved by mold-opening microcellular injection molding[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14: 2920-2931.
- [6] WANG G, ZHAO J, WANG G, et al. Strong and super thermally insulating in-situ nanofibrillar PLA/PET composite foam fabricated by high-pressure microcellular injection molding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124520.
- [7] GUO J, MU S, YU C, et al. Mechanical and thermal properties of polypropylene/modified basalt fabric composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(36): 42504.
- [8] YU S, OH K H, HWANG J Y, et al. The effect of amino-silane coupling agents having different molecular structures on the mechanical properties of basalt fiber-reinforced polyamide 6, 6 composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 163: 511-521.

- [9] LIU S, WU G, YU J, et al. Surface modification of basalt fiber (BF) for improving compatibilities between BF and poly lactic acid (PLA) matrix[J]. *Composite Interfaces*, 2018, 26(4): 275-290.
- [10] K V B, SHIRVANIMOGHADDAM K, RAJAN G S, et al. Surface treatment of basalt fiber for use in automotive composites[J]. *Materials Today Chemistry*, 2020, 17: 100334.
- [11] 马志远, 关明杰. 偶联剂处理对碳纤维竹展平板复合材料界面结合强度的影响[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(1): 419-427.
MA Zhiyuan, GUAN Mingjie. Effect of coupling agent treatment on interfacial bonding strength of carbon fiber/flattened bamboo composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(1): 419-427(in Chinese).
- [12] 李静, 申士杰, 李伟娜, 等. 酸刻蚀对玄武岩纤维表面偶联剂吸附量及纤维/环氧树脂复合材料力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(4): 888-894.
LI Jing, SHEN Shijie, LI Weina, et al. Effects of acid modification on coupling agent amount of basalt surface and mechanical property of BF/epoxy composites[J]. *Acta Materiae Composite Sinica*, 2014, 31(4): 888-894(in Chinese).
- [13] LIU B, GU J, JIANG T, et al. Designer petals shape ZnO nanoparticles as nucleating agents: Verification the mechanism of cavity nucleation in the polymer for foaming [J]. *Polymer Testing*, 2021, 104: 107398.
- [14] LIU B, JIANG T, ZENG X, et al. Polypropylene/thermoplastic polyester elastomer blend: Crystallization properties, rheological behavior, and foaming performance[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(5): 2102-2117.
- [15] 中国国家标准化管理委员会. 塑料拉伸性能的测定标准: GB/T 1040.2—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Standard for determination of tensile properties of plastics: GB/T 1040.2—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006(in Chinese).
- [16] 中国国家标准化管理委员会. 塑料缺口冲击强度测定标准: GB/T 1843—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of China. Standard for determination of notch impact strength of plastics: GB/T 1843—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [17] 中国国家标准化管理委员会. 塑料弯曲性能的测定标准: GB/T 9341—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Standard for determination of bending properties of plastics: GB/T 9341—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008(in Chinese).
- [18] 王卫霞, 周帅, 辛忠, 等. 山梨醇类成核剂对改性聚丙烯发泡性能的影响 [J]. *中国塑料*, 2016, 30(5): 87-92.
WANG Weixia, ZHOU Shuai, XIN Zhong, et al. Effect of sorbitol nucleating agent on foaming behavior of modified polypropylene[J]. *China Plastics*, 2016, 30(5): 87-92(in Chinese).
- [19] LI M, LI S, LIU B, et al. Rheological behavior, crystallization properties, and foaming performance of chain-extended poly (lactic acid) by functionalized epoxy[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(52): 32799-32809.
- [20] 张恒, 周玉惠, 张飞, 等. 聚丙烯/ β -环糊精复合材料发泡性能及力学性能的研究 [J]. *材料导报*, 2020, 34(2): 4148-4152, 4165.
ZHANG Heng, ZHOU Yuhui, ZHANG Fei, et al. Studies on foaming properties and mechanical properties of polypropylene/ β -cyclodextrin foamed composite[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(2): 4148-4152, 4165(in Chinese).
- [21] ZHU N, JIANG T, ZENG X, et al. High strength and light weight polyamide 6/carbon fiber composite foams for electromagnetic interference shielding [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(17): e53818.
- [22] CAO J, WEN N, ZHENG Y Y. Effect of long chain branching on the rheological behavior, crystallization and mechanical properties of polypropylene random copolymer[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2016, 34(9): 1158-1171.
- [23] ZHANG X, WANG X, DONG B, et al. Synergetic effect of crystal nucleating agent and melt self-enhancement of isotactic polypropylene on its rheological and micro-cellular foaming properties [J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2020, 57(1): 101-121.
- [24] GHANBARI A, SEYEDIN S, NOFAR M, et al. Mechanical properties and foaming behavior of polypropylene/elastomer/recycled carbon fiber composites[J]. *Polymer Composites*, 2021, 42(7): 3482-3492.