



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106494044 A

(43)申请公布日 2017.03.15

(21)申请号 201610903380.9

(22)申请日 2016.10.17

(71)申请人 哈尔滨工程大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区南
通大街145号哈尔滨工程大学科技处
知识产权办公室

(72)发明人 徐晓冬 崔震林 易春龙 陈佳睿
孙梦尘 盛广阔 付真珍 赵丹
杨金川 崔乐乐 邱晓东

(51) Int. Cl.

B32B 27/06(2006.01)

B32B 27/32(2006.01)

B32B 27/12(2006.01)

B32B 19/04(2006.01)

B32B 37/10(2006.01)

B32B 37/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种玄武岩纤维与聚丙烯复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供的是一种玄武岩纤维与聚丙烯复合材料及其制备方法。是由重量比为40~80%的聚丙烯基体和重量比为20~60%的玄武岩纤维布增强体,通过热压成型法制成的将聚丙烯基体通过热压法制备成1-2mm厚的薄片,分别将表面改性后的玄武岩纤维布增强体和聚丙烯基体薄片裁剪成尺寸相同的片,依次放入模具中,通过平板硫化机在200℃经层层复合制得玄武岩纤维与聚丙烯复合材料。本发明所制备的玄武岩纤维/聚丙烯复合材料,具有高强度、高耐热性、吸声隔热、性价比高,可用于替代碳纤维制品以及玻璃纤维,可以满足交通、建筑、国防、民用结构材料等领域的需求,且具有操作简单、绿色环保的优点。

1. 一种玄武岩纤维与聚丙烯复合材料,其特征是:是由重量比为40~80%的聚丙烯基体和重量比为20~60%的玄武岩纤维布增强体,通过热压成型法制成的。

2. 根据权利要求1所述的玄武岩纤维与聚丙烯复合材料,其特征是:所述的聚丙烯基体是纯聚丙烯和极性单体接枝改性聚丙烯的混合物,其中极性单体接枝改性聚丙烯的重量比为10%~100%。

3. 根据权利要求1或2所述的玄武岩纤维与聚丙烯复合材料,其特征是:所述的玄武岩纤维布增强体的纤维直径为7-11 μm ,面密度为200~300 g/m^2 。

4. 一种权利要求1所述的玄武岩纤维与聚丙烯复合材料的制备方法,其特征是:将聚丙烯基体通过热压法制备成1-2mm厚的薄片,分别将表面改性后的玄武岩纤维布增强体和聚丙烯基体薄片裁剪成尺寸相同的片,依次放入模具中,通过平板硫化机在200 $^{\circ}\text{C}$ 经层层复合制得玄武岩纤维与聚丙烯复合材料。

5. 根据权利要求4所述的玄武岩纤维与聚丙烯复合材料的制备方法,其特征是:玄武岩纤维布增强体的表面改性方法为包括酸处理、碱处理、水处理、硅烷偶联剂改性、酸处理后硅烷偶联剂改性、碱处理后硅烷偶联剂处理、水处理后硅烷偶联剂处理中的一种。

6. 根据权利要求5所述的玄武岩纤维与聚丙烯复合材料的制备方法,其特征是:所述酸处理是以0.5-5 mol/L 的盐酸、硫酸、草酸、乙酸、食鱼水溶液或者它们的混合溶液为酸处理剂,在室温至80 $^{\circ}\text{C}$ 下浸泡0.5-12h。

7. 根据权利要求5所述的玄武岩纤维与聚丙烯复合材料的制备方法,其特征是:所述的碱处理是以0.5-5 mol/L 的NaOH或KOH水溶液为碱处理剂,在室温至80 $^{\circ}\text{C}$ 下浸泡0.5-12h。

8. 根据权利要求5所述的玄武岩纤维与聚丙烯复合材料的制备方法,其特征是:所述的水处理是在室温至50 $^{\circ}\text{C}$ 的水中,超声活化0.5h-1h。

9. 根据权利要求5所述的玄武岩纤维与聚丙烯复合材料的制备方法,其特征是:所述的硅烷偶联剂改性是将玄武岩纤维布浸入4%硅烷偶联剂溶液中,于80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中反应1.5小时,然后取出玄武岩纤维布,将其置于鼓风干燥箱中,于120 $^{\circ}\text{C}$ 继续反应2小时;选用的硅烷偶联剂为KH540、KH550、KH792等带有氨基或环氧基的硅烷偶联剂的一种或它们的混合物。

10. 根据权利要求4至9任何一项所述的玄武岩纤维与聚丙烯复合材料的制备方法,其特征是:所述聚丙烯基体是纯聚丙烯和极性单体接枝改性聚丙烯的混合物,所述极性单体接枝改性聚丙烯的接枝方法为固相接枝、水相悬浮接枝或熔融接枝,所述极性单体为带有羧基、酰胺基团或环氧基团的极性不饱和单体。

一种玄武岩纤维与聚丙烯复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种聚合物基复合材料,本发明也涉及的是一种聚合物基复合材料的制备方法。具体地说是一种玄武岩纤维/聚丙烯复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 玄武岩纤维是一种绿色环保的矿物纤维,对人体没有危害,能在土壤中降解。随着制造玄武岩纤维的技术日益成熟,其制造成本已接近于玻璃纤维,它的弹性模量要优于玻璃纤维,除具有高技术纤维的高强度、高模量特点外,玄武岩纤维还具有耐高温性佳、抗氧化、抗辐射、绝热隔音、过滤性好、抗压缩强度和剪切强度高、适应于各种环境下使用等优异性能,是性能介于碳纤维与玻璃纤维之间的一种无机矿物纤维,在某些特定场合能够替代碳纤维、玻璃纤维使用,也是一种可以满足国民经济基础产业发展需求的新的基础材料和高技术纤维。

[0003] 聚丙烯(PP)是一种用途广泛的通用高分子材料,是最轻的塑料之一,其屈服、拉伸和压缩强度及硬度均优于聚乙烯,刚性好,高温(90℃)拉应力松弛性能好;耐热性能好,可在100℃以上使用;除浓硫酸、浓硝酸外,在许多介质中均稳定,几乎不吸水,成型加工性能优异;具有良好的力学性能、电性能、化学和物理机械性能等,且价格低廉。然而,由于聚丙烯在低温下较脆,容易断裂破坏,制品的收缩率大,而且聚丙烯是非极性的,表面能低,导致了它的染色性、粘结性、亲水性以及和其它极性高分子或无机填料等的相容性很差,限制了聚丙烯的应用领域。

[0004] 玄武岩纤维/聚丙烯复合材料将玄武岩纤维强度高、热稳定性好、耐腐蚀、绿色环保等优点与聚丙烯良好的加工性能和力学性能相结合,既可以改善聚丙烯低温较脆,表面能低,收缩率大等缺点,又可获得高强度且价格低廉的轻质复合材料。玄武岩纤维/聚丙烯复合材料与玻璃纤维/聚丙烯复合材料相比,力学强度更高,与碳纤维/聚丙烯复合材料相比,成本更低,可以满足交通、建筑、国防、民用结构材料等领域的需求,且具有操作简单、绿色环保的优点,是很有发展前景的一类轻质复合材料。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种重量轻、强度高、尺寸稳定性好、力学性能优异的玄武岩纤维与聚丙烯复合材料。本发明的目的还在于提供一种玄武岩纤维与聚丙烯复合材料的制备方法。

[0006] 本发明的玄武岩纤维与聚丙烯复合材料是由重量比为40~80%的聚丙烯基体和重量比为20~60%的玄武岩纤维布增强体,通过热压成型法制成的。

[0007] 所述的聚丙烯基体是纯聚丙烯和极性单体接枝改性聚丙烯的混合物,其中极性单体接枝改性聚丙烯的重量比为10%~100%。

[0008] 所述的玄武岩纤维布增强体的纤维直径为7-11 μm ,面密度为200~300 g/m^2 。

[0009] 本发明的玄武岩纤维与聚丙烯复合材料的制备方法为:

[0010] 将聚丙烯基体通过热压法制备成1-2mm厚的薄片,分别将表面改性后的玄武岩纤维布增强体和聚丙烯基体薄片裁剪成尺寸相同的片,依次放入模具中,通过平板硫化机在200℃经层层复合制得玄武岩纤维与聚丙烯复合材料。

[0011] 玄武岩纤维布增强体得表面改性方法为包括酸处理、碱处理、水处理、硅烷偶联剂改性、酸处理后硅烷偶联剂改性、碱处理后硅烷偶联剂处理、水处理后硅烷偶联剂处理中的一种。

[0012] 所述酸处理是以0.5-5mol/L的盐酸、硫酸、草酸、乙酸、食鱼水溶液或者它们的混合溶液为酸处理剂,在室温至80℃下浸泡0.5-12h。

[0013] 所述的碱处理是以0.5-5mol/L的NaOH或KOH水溶液为碱处理剂,在室温至80℃下浸泡0.5-12h。

[0014] 所述的水处理是在室温至50℃的水中,超声活化0.5h-1h。

[0015] 所述的硅烷偶联剂改性是将玄武岩纤维布浸入4%硅烷偶联剂溶液中,于80℃水浴中反应1.5小时,然后取出玄武岩纤维布,将其置于鼓风干燥箱中,于120℃继续反应2小时。选用的硅烷偶联剂为KH540、KH550、KH792等带有氨基或环氧基的硅烷偶联剂的一种或它们的混合物。

[0016] 所述聚丙烯基体是纯聚丙烯和极性单体接枝改性聚丙烯的混合物,所述极性单体接枝改性聚丙烯的接枝方法为固相接枝、水相悬浮接枝或熔融接枝,所述极性单体为带有羧基、酰胺基团或环氧基团的极性不饱和单体。

[0017] 本发明所得到的复合材料具有重量轻、强度高、尺寸稳定性好、力学性能优异的特点,具有良好的吸声性能和隔热性能,同时绿色环保,价格相对低廉,可以代替部分玻璃纤维和碳纤维复合材料在各个领域的应用。

[0018] 本发明以聚丙烯为基体,以玄武岩纤维布为增强体,通过热压成型法使玄武岩纤维布和聚丙烯经层层复合而制备,复合材料中基体材料聚丙烯占40~80%,增强体材料玄武岩纤维布占20~60%。

[0019] 本发明所制备的复合材料中基体材料聚丙烯为纯聚丙烯和极性单体接枝改性聚丙烯的混合物,其中接枝改性聚丙烯占10%~100%。本发明通过固相接枝、水相悬浮接枝、熔融接枝等方法将极性单体为带有羧基、酰胺基团或环氧基团的极性不饱和单体接枝到聚丙烯主链上以制备接枝改性聚丙烯。选用的极性单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯、马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺等。

[0020] 本发明所制备的复合材料中增强体材料为玄武岩纤维布,其纤维直径为7-11 μm ,面密度200~300g/m²。本发明对玄武岩纤维进行表面改性,以提高纤维布与基体材料聚丙烯的表面粘结力,表面改性的方法包括酸处理、碱处理、水处理、硅烷偶联剂改性、酸处理后硅烷偶联剂改性、碱处理后硅烷偶联剂处理、水处理后硅烷偶联剂处理等。

[0021] 本发明在对玄武岩纤维进行表面酸处理时选用的酸处理剂为0.5-5mol/L的盐酸、硫酸、草酸、乙酸、食鱼水溶液或者它们的混合溶液,所用方法为在室温至80℃下浸泡0.5-12h。

[0022] 本发明在对玄武岩纤维进行表面碱处理时选用的碱处理剂为0.5-5mol/L的NaOH或KOH水溶液,所用方法为在室温至80℃下浸泡0.5-12h。

[0023] 本发明在对玄武岩纤维进行表面水处理时采用的处理方法为在室温至50℃下水

中超声活化0.5h-1h。

[0024] 本发明在对玄武岩纤维进行硅烷偶联剂改性时选用的硅烷偶联剂为KH540、KH550、KH792等带有氨基或环氧基的硅烷偶联剂。

[0025] 与现有技术相比,本发明具有以下特征:

[0026] 1) 本发明的玄武岩纤维/聚丙烯复合材料是以玄武岩纤维布作为增强体材料,通过与聚丙烯基体片材的层层复合来制备复合材料。与短纤、长纤、连续玄武岩纤维增强聚丙烯复合材料相比,该方法具有设备和操作工艺简单、绿色环保、成本低廉的特点,所制得的玄武岩纤维/聚丙烯复合材料具有强度高、耐热性好和性价比高的优点。

[0027] 2) 本发明在制备玄武岩纤维/聚丙烯复合材料时,分别对基体树脂聚丙烯和玄武岩纤维进行了化学改性,使两相分别都带有反应官能团,在基体树脂和增强纤维布层层复合的过程中,通过两相界面处反应官能团间的化学反应,大大地改善了两相的粘结性,从而提高了复合材料的力学性能。

具体实施方式

[0028] 下面结合实例进一步描述本发明。

[0029] 实施例1:

[0030] (1) 接枝改性聚丙烯的制备:将1000份PP树脂、40份甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、30份苯乙烯、4份引发剂过氧化二异丙苯(DCP)置于高速混合机中混合均匀,加入双螺杆挤出机中于200℃对聚丙烯进行熔融接枝(GPP1),经水冷后对接枝产物进行造粒。采用化学滴定法(具体步骤参见:Yang J.H., Yao Z.H., Shi D.A., et al. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79, 535.)测定GPP1的接枝率为0.94%。

[0031] (2) 玄武岩纤维的表面改性:将玄武岩纤维布浸入2mol/L的盐酸水溶液中,于80℃下反应1小时,然后用蒸馏水洗涤2-3次,置于真空干燥箱中常温干燥12h。

[0032] (3) 玄武岩纤维/聚丙烯复合材料的制备:将接枝改性聚丙烯通过热压法制备成1-2mm厚的薄片,分别将表面改性后的玄武岩纤维布和接枝改性聚丙烯薄片裁剪成7cm×7cm大小,依次放入模具中,通过平板硫化机在200℃经层层复合制备玄武岩纤维/聚丙烯复合材料。采用GB/1040.4-2006测试标准测定复合材料的力学性能,测试结果见表1。

[0033] 实施例2:

[0034] (1) 接枝改性聚丙烯的制备:将1000份PP树脂、80份甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、60份苯乙烯、8份引发剂过氧化二异丙苯(DCP)置于高速混合机中混合均匀,加入双螺杆挤出机中于200℃对聚丙烯进行熔融接枝(GPP2),经水冷后对接枝产物进行造粒。采用化学滴定法测定GPP2的接枝率为2.13%。

[0035] (2) 玄武岩纤维的表面改性:将玄武岩纤维布浸入4mol/L的NaOH水溶液中,于80℃下反应1小时,然后用蒸馏水洗涤2-3次,置于真空干燥箱中常温干燥12h。

[0036] (3) 玄武岩纤维/聚丙烯复合材料的制备:采用与实施例1相同的方法制备玄武岩纤维/聚丙烯复合材料,采用GB/1040.4-2006测试标准测定复合材料的力学性能,测试结果见表1。

[0037] 实施例3:

[0038] (1) 接枝改性聚丙烯的制备:以GPP1即接枝率为0.94%的接枝改性聚丙烯为基体

材料。

[0039] (2) 玄武岩纤维的表面改性:将玄武岩纤维布浸入蒸馏水中,在室温下水中超声活化1h,然后用蒸馏水洗涤2-3次,置于真空干燥箱中常温干燥12h。

[0040] (3) 玄武岩纤维/聚丙烯复合材料的制备:采用与实施例1相同的方法制备玄武岩纤维/聚丙烯复合材料,采用GB/1040.4-2006测试标准测定复合材料的力学性能,测试结果见表1。

[0041] 实施例4:

[0042] (1) 以纯聚丙烯为基体材料。

[0043] (2) 玄武岩纤维的表面改性:将玄武岩纤维布浸入4%硅烷偶联剂溶液中,于80℃水浴中反应1.5小时,然后取出玄武岩纤维布,将其置于鼓风干燥箱中,于120℃继续反应2小时。

[0044] (3) 玄武岩纤维/聚丙烯复合材料的制备:采用与实施例1相同的方法制备玄武岩纤维/聚丙烯复合材料,采用GB/1040.4-2006测试标准测定复合材料的力学性能,测试结果见表1。

[0045] 实施例5:

[0046] (1) 接枝改性聚丙烯的制备:以GPP2即接枝率为2.13%的接枝改性聚丙烯为基体材料。

[0047] (2) 玄武岩纤维的表面改性:将玄武岩纤维布浸入4%硅烷偶联剂溶液中,于80℃水浴中反应1.5小时,然后取出玄武岩纤维布,将其置于鼓风干燥箱中,于120℃继续反应2小时。

[0048] (3) 玄武岩纤维/聚丙烯复合材料的制备:采用与实施例1相同的方法制备玄武岩纤维/聚丙烯复合材料,采用GB/1040.4-2006测试标准测定复合材料的力学性能,测试结果见表1。

[0049] 实施例6:

[0050] (1) 接枝改性聚丙烯的制备:以GPP1即接枝率为0.94%的接枝改性聚丙烯为基体材料。

[0051] (2) 玄武岩纤维的表面改性:将玄武岩纤维布浸入蒸馏水中,在室温下水中超声活化1h,然后用蒸馏水洗涤2-3次,置于真空干燥箱中常温干燥12h;再将水处理后的玄武岩纤维布浸入4%硅烷偶联剂溶液中,于80℃水浴中反应1.5小时,然后取出玄武岩纤维布,将其置于鼓风干燥箱中,于120℃继续反应2小时。

[0052] (3) 玄武岩纤维/聚丙烯复合材料的制备:采用与实施例1相同的方法制备玄武岩纤维/聚丙烯复合材料,采用GB/1040.4-2006测试标准测定复合材料的力学性能,测试结果见表1。

[0053] 实施例7:

[0054] (1) 接枝改性聚丙烯的制备:以GPP1即接枝率为0.94%的接枝改性聚丙烯为基体材料。

[0055] (2) 玄武岩纤维的表面改性:将玄武岩纤维布浸入4mol/L的NaOH水溶液中,于80℃下反应1小时,然后用蒸馏水洗涤2-3次,置于真空干燥箱中常温干燥12h;再将水处理后的玄武岩纤维布浸入4%硅烷偶联剂溶液中,于80℃水浴中反应1.5小时,然后取出玄武岩纤

维布,将其置于鼓风干燥箱中,于120℃继续反应2小时。

[0056] (3) 玄武岩纤维/聚丙烯复合材料的制备:采用与实施例1相同的方法制备玄武岩纤维/聚丙烯复合材料,采用GB/1040.4-2006测试标准测定复合材料的力学性能,测试结果见表1。

[0057] 实施例8:

[0058] (1) 接枝改性聚丙烯的制备:以GPP2即接枝率为2.13%的接枝改性聚丙烯为基体材料。

[0059] (2) 玄武岩纤维的表面改性:将玄武岩纤维布浸入4mol/L的NaOH水溶液中,于80℃下反应1小时,然后用蒸馏水洗涤2-3次,置于真空干燥箱中常温干燥12h;再将水处理后的玄武岩纤维布浸入4%硅烷偶联剂溶液中,于80℃水浴中反应1.5小时,然后取出玄武岩纤维布,将其置于鼓风干燥箱中,于120℃继续反应2小时。

[0060] (3) 玄武岩纤维/聚丙烯复合材料的制备:采用与实施例1相同的方法制备玄武岩纤维/聚丙烯复合材料,采用GB/1040.4-2006测试标准测定复合材料的力学性能,测试结果见表1。

[0061] 表1玄武岩纤维/聚丙烯复合材料的力学性能测试结果

[0062]

编号	样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	拉伸弹性模量/MPa
1	纯 PP	31.6	946.9	816.5
2	GPP1	28.8	822.0	803.8
3	GPP2	25.9	807.1	779.7
4	实施例 1	66.5	6.1	1719.7
[0063]				
5	实施例 2	86.1	6.5	2178.8
6	实施例 3	86.9	8.9	1639.5
7	实施例 4	58.8	8.3	1789.5
8	实施例 5	82.7	7.0	1742.9
9	实施例 6	124.9	13.9	1908.0
10	实施例 7	99.6	10.0	1878.6
11	实施例 8	101.2	11.0	1999.9