

文章编号:1674-2869(2015)03-0052-06

改性玻璃纤维填充聚丙烯复合材料的制备与力学性能

江学良,周亮吉,黄胜,游峰

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘要:为比较不同改性剂对填充聚丙烯用玻璃纤维表面改性的优劣及改性剂的最佳用量,使用熔融共混法研究了两种硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂以及马来酸酐接枝聚丙烯改性玻璃纤维对玻璃纤维填充聚丙烯复合材料的力学性能的影响。并用扫描电子显微镜观察了几种不同的表面处理对聚丙烯/玻璃纤维复合材料断面形貌影响。结果表明,所使用的几种改性剂都能改善聚丙烯的力学强度和模量。扫描电镜照片显示聚丙烯与玻璃纤维间的界面相互作用的强弱与聚丙烯/玻璃纤维复合材料的力学性能之间有着紧密的关系。此外,力学数据结果表明,使用 8% 的马来酸酐接枝聚丙烯相容剂对聚丙烯/玻璃纤维复合材料的增强效果最佳,硅烷偶联剂的效果次于马来酸酐接枝聚丙烯,钛酸酯偶联剂的改性效果最差。

关键词:聚丙烯;玻璃纤维;偶联剂;相容性

中图分类号:TQ325.1

文献标识码:B

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.03.011

0 引言

聚丙烯(PP)被广泛的应用在日常生活的各个方面,然而随着科技社会的发展,PP 较低的强度和模量已不能满足在一些工程领域的应用。提高 PP 的拉伸强度和模量是扩宽 PP 应用的有效途径,也是 PP 高性能化的一个重要领域。玻璃纤维(GF)是一种一维结构的无机填料,具有高强度和模量,当其加入到聚合物基体时,其作为骨架能够有效的承担应力和载荷,从而可以显著提高聚合物基体的力学性能和耐热性能。目前,已有大量的玻璃纤维增强聚合物等方面研究报道^[1-5]。然而,由于玻璃纤维与聚合物基体之间的相互作用力很弱,很容易从聚合物基体中脱落形成空洞,因此常需要对玻璃纤维进行增容改性。常见的增容改性方法是向聚合物基体中加入一些含有与无机填料极性相似官能团的马来酸酐接枝聚合物或者偶联剂,常见的有硅烷偶联剂、铝酸酯偶联剂、钛酸酯偶联剂等。现普遍认为硅烷偶联剂改善无机填料与聚合物基体间的相互作用机理是化学键合理论^[6]:硅烷水解后与无机物和有机物表面间形成化学键,以桥接的方式使不相容的两相紧密结合。工业上主要是用液相处理法处理玻纤,即用浸渍、喷涂等方法对玻纤进行表面改性^[7]。增容剂马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP)由于加料方便、便于计量、增容效果好,常被用来改善无机填料与 PP 基体间的界面相互作用^[8]。另外,铝酸

酯、钛酸酯偶联剂多被用于改性碳酸钙等无机填料^[9-10],作用机理目前认为是化学键结合理论、浸润效应、表面能理论、物理作用理论和配位理论。铝酸酯、钛酸酯偶联剂被用来改性玻璃纤维的研究报道还很少^[11-13]。本文采用了多种偶联剂来改善玻璃纤维与 PP 基体间的界面相互作用,并研究了偶联剂的种类和用量对玻璃纤维填充 PP 力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯(PP),牌号 K8003,昆仑石油天然气股份有限公司新疆独山子炼化厂;玻璃纤维(GF),短切丝料,江西鑫创玻璃纤维有限公司,长约 3 mm。

马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP),C201,接枝率为 1.2%~1.5%(质量分数),余姚三创塑业有限公司;硅烷偶联剂,KH-550、KH-580,武大有机硅新材料股份有限公司;铝酸酯偶联剂,DL-411,东莞市山一塑化有限公司。

1.2 主要设备

同相啮合双螺杆共混挤出机:SHJ-36,南京杰恩特化工机械有限公司;全液压四缸两板式注射机:JPH-50,广东鸿利机器有限公司;电子式万能试验机:GP-TS2000S,中国深圳高品检测设备有限公司;扫描电子显微镜电镜:JSM-5510LV,日本电子光学实验室。

收稿日期:2015-1-15

作者简介:江学良(1972-),男,安徽肥东人,教授,博士。研究方向:聚合物加工与改性、有机-无机杂化材料、功能高分子材料。

1.3 试样制备

实验前将短玻璃纤维于 60 ℃ 下干燥 24 h.经硅烷偶联剂处理的玻璃纤维需在硅烷偶联剂水解后的醇溶液中浸渍完全,再用无水乙醇洗去未经反应的硅烷偶联剂,于 60 ℃ 下干燥 72 h.由于 KH-550 和 KH-580 这两种硅烷偶联剂都是氨基硅烷偶联剂,故配制水解液时不需要加入醋酸作为水解催化剂.经计算其最佳用量为 3 g(根据经验公式:硅烷用量=每组分中玻璃纤维用量×玻璃纤维的比表面积/硅烷的可润湿面积).经铝酸酯偶联剂处理的玻璃纤维需在铝酸酯偶联剂的甲苯溶液中浸渍完全,再经甲苯洗涤,于 60 ℃ 下干燥 72 h.再将 PP 和处理后的玻璃纤维按预设配比在双螺杆挤出机上共混,挤出后切粒、60 ℃ 下干燥至恒重.干燥后的母料置于注塑机中注塑成冲击强度测试样条和哑铃状拉伸样条,室温下静置 24 h 后测试其力学性能.

每组实验玻璃纤维的含量为 40 phr(含量单位,即 PP 基体为 100 g,则添加量为 40 g).之所以选择 40 phr 的高添加量是为了使改性后的测试结果比未改性的结果提高得更明显.为研究 MAPP 的用量对 PP/GF 相容性的影响及确定 MAPP 的最佳含量,选用了 5 个不同用量(质量分数 4%~15%)的 MAPP 制备样品以测试性能进行比较.铝酸酯偶联剂则选用 4 个不同用量(0.5%~2.0%相对于玻璃纤维填料的质量)进行改性.图 1、2、4、5 中标注字母和数字的含义如下:Untreated,GF 未经处理;S(KH-550),GF 经硅烷偶联剂 KH-550 处理;S(KH-580),GF 经硅烷偶联剂 KH-580 处理;MAPP 简称 M,M(4%),GF 经 4% 的 MAPP 处理;铝酸酯偶联剂简称 A,A(0.5%),GF 经 0.5% 的铝酸酯偶联剂处理.

1.4 性能测试

拉伸强度和断裂伸长率按照 GB/T 1040-1992 进行测试;弯曲强度按照 GB/T 9341-2008 进行测试.SEM 电镜:将试样在液氮中完全冷冻后将其脆断,对复合材料的断面进行喷金处理后,再用扫描电镜观察断面的形貌.

2 结果与讨论

2.1 不同改性剂对 PP/GF 复合材料拉伸性能的影响

图 1 和图 2 分别是不同改性剂对 PP/GF 复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响.添加了改性剂后,PP/GF 体系的拉伸强度都得到了提高,同时降低了断裂伸长率.添加了硅烷偶联剂和 MAPP 后

的拉伸强度比加入铝酸酯偶联剂的效果明显,其中 KH-580 的效果最好,比未经改性剂处理的高 90.8%.加入 MAPP 后,体系的拉伸强度得到明显提高,在质量分数为 8% 时达到最大值 43.7 MPa. MAPP 的加入同时降低了断裂伸长率,5 个样品的断裂伸长率都没有超过 20%,且断裂伸长率对 MAPP 含量的变化并不敏感.这是因为玻璃纤维的含量很高,PP/GF 复合材料在拉伸时已由纯 PP 的韧性断裂转变为脆性断裂.铝酸酯偶联剂的处理效果较差,其质量分数为 1.0% 时拉伸强度最高,但仅比未经处理的拉伸强度高 8.5%.

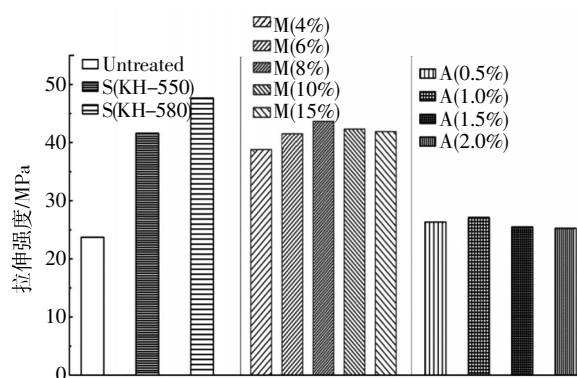


图1 不同改性剂对 PP/GF 复合材料拉伸强度的影响

Fig.1 Influence of different modified agent on the tensile strength of PP/GF composites

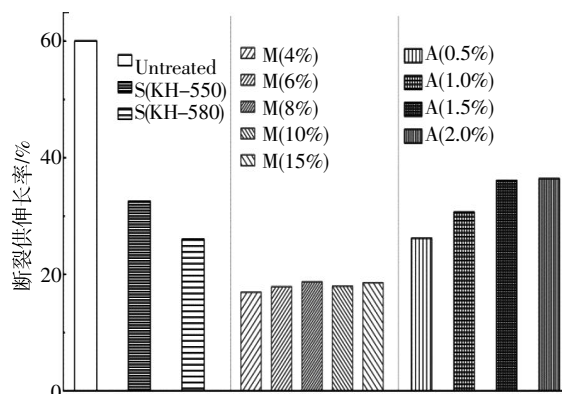


图2 不同改性剂对 PP/GF 复合材料断裂伸长率的影响

Fig.2 Influence of different modified agent on the elongation at break of PP/GF composites

玻璃纤维的加入影响了 PP 的结晶,使其在拉伸时 PP 的分子链舒展空间少,故而降低了其断裂伸长率.而拉伸强度并没有得到明显提高,这是因为玻璃纤维在挤出和注塑的过程中,会随着熔体流动的方向取向,产生“皮-芯”结构.这会导致皮层的拉伸强度比芯层的高,但当玻璃纤维用量较大时,熔融指数降低,这种取向作用便越不明显,玻璃纤维在基体中的排布变为随机取向^[14-15],且玻纤和 PP 的相容性非常差,其分散外力的作用并不明显.

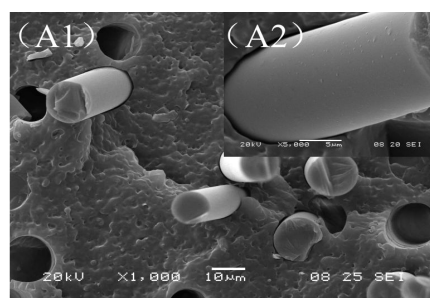
图 3 为不同改性剂对 PP/GF 复合材料冲击断面的 SEM 照片.从图 3(A1)中看到,未经处理的玻纤没有 PP 与其粘连,且 PP 基体中的孔洞较多,从图 3(A2)中看到,玻纤并未被 PP 包裹住,且外表面十分光滑,说明未改性的玻纤与 PP 基体相容性非常差.图 3(B1)是经 1.0% 的铝酸酯处理后的玻纤与 PP 共混的 SEM 图.可以看到,虽然玻纤棒断裂在 PP 基体里,但其与 PP 基体之间的缝隙非常明显,且裸露在断面的玻纤表面很光滑,说明此时玻纤与 PP 并没有很好地相容在一起,二者的相容性并不好.图 3(C1)为经 KH-550 处理后的玻纤与 PP 共混的 SEM 图,从图中可以看到,玻纤棒的端面都有折断的痕迹,且被 PP 包裹得比较严实.在受到外力冲击时,玻纤即使在 PP 基体中发生断裂也没有被拔出,这说明玻纤与 PP 已经较好的相容在一起.图 3(D)与(C)的情况类似,这是因为用了类似的氨基偶联剂 KH-580.从图 3(D2)可以看到纤维棒与基体间紧密粘连,其端面上还残留有 PP.所有玻纤表面都被 PP 包裹,复合材料的断面非常粗糙^[16],二者的相容性非常好.图 3(E)是经 MAPP 处理后的玻纤与 PP 共混的 SEM 图.可以看到,此时 GF 与 PP 的相容性非常好,看不到 GF 与 PP 两相的明显界面,玻纤棒的端面上也可以看到 PP,这说明 MAPP 在 GF 与 PP 两相之间可以起到很好的相容作用.图 3(E1)中还可以看到“拔丝”现象,PP/GF 复合材料的断面粗糙,且从图 3(E2)中的单根玻纤上看,玻纤的截面断面明显,与 PP 基体间没有缝隙,被 PP 紧密缠绕住,说明经 MAPP 改性后的玻纤已能与 PP 基体很好的相容在一起.

从 SEM 图中可以得出,对于 PP/GF(100:40)体系, MAPP 的增容效果最好,硅烷偶联剂 KH-580 其次, KH-550 再次, 铝酸酯偶联剂最差.

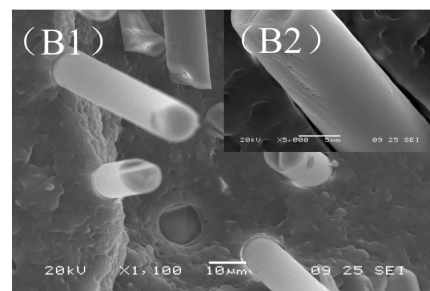
2.2 不同改性剂对 PP/GF 复合材料弯曲性能的影响

张彦庆^[17]认为,玻璃纤维在 PP 中起到“骨架”的作用,当材料受到外力作用时,塑料基体将外力传到纤束上,“骨架”便起到支撑和分散外力的作用,从而增强材料的弯曲模量.

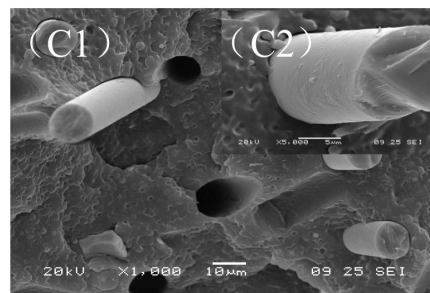
相容剂能降低两相界面张力,促进两相均匀分散,增强两相界面粘接力,并保持稳定的亚微观形态.通过选择相容剂的种类、用量、结构及加工条件,可以控制填料的粒径和分布,使之达到理想状态,从而获得高性能的复合材料.从图 4 中可以看到,玻璃纤维经过硅烷偶联剂处理后,与 PP 共混制得样条的弯曲强度和弯曲模量相对于未经处理



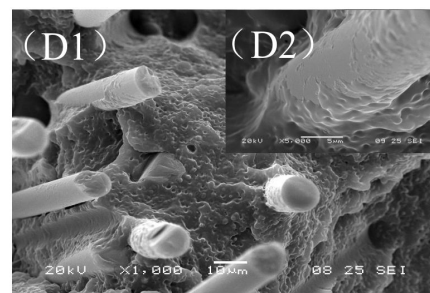
(A) 未经处理的玻纤



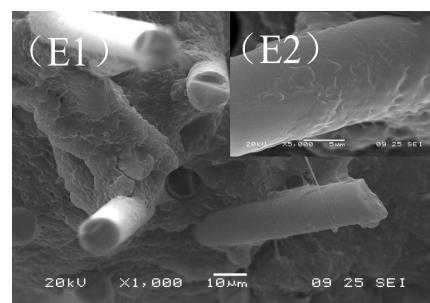
(B) 经质量分数 1.0% 的铝酸酯处理后的玻纤



(C) 经 KH-550 处理后的玻纤



(D) 经 KH-580 处理后的玻纤



(E) 经 MAPP 处理后的玻纤

图 3 不同改性剂对 PP/GF 复合材料断面的 SEM 图
其中,2 为 1 图的局部放大图

Fig.3 SEM photos of different modified agent on the brittle fracture surface of PP/GF composites

的得到了提高.经过处理的玻璃纤维与 PP 的相容性更好,“骨架”的作用越明显,表现为抗弯性能更加优越.

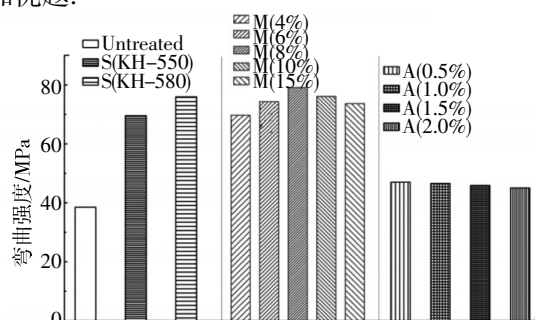


图4 不同改性剂对 PP/GF 复合材料弯曲强度的影响

Fig.4 Influence of different modified agent on the flexural strength of PP/GF composites

对比两种硅烷偶联剂处理后的性能可以看到, KH-580 的处理效果要略优于 KH-550. MAPP 能与无机填料(例如碳酸钙等)形成强的化学键,从而使填充后的材料具有优异的强度. MAPP 与一般的填料处理剂的增容效果不同,它既能提高聚合物与填料两相界面的粘结作用,又能起到界面润滑作用^[18].

MAPP 的加入可以显著提高 PP/GF 体系的弯曲性能. 图 5 为不同改性剂对 PP/GF 复合材料弯曲模量的影响. 抗弯能力的提高说明了玻纤能更好的与 PP 基体结合,材料承受外界的应力可以更好的分散到玻纤上. 从抗弯能力的测试上看, MAPP 的添加量也是在质量分数为 8% 时达到最高. MAPP 添加过多之所以会导致材料的性能降低,是因为 MAPP 中的 PP 不是高分子量的聚丙烯,而是齐聚物. 添加量过多则会影响 PP 基体的平均分子量和分子量分布,故而降低了材料的弯曲性能. 力学性能的提高说明了 MAPP 使得玻璃纤维与 PP 基体结合得更紧密. K·H·Wong^[19]等认为 MAPP 提高 PP 基体与纤维的结合是基于马来酸酐(MA)基团对纤维表面官能团(羟基)酯化反应.

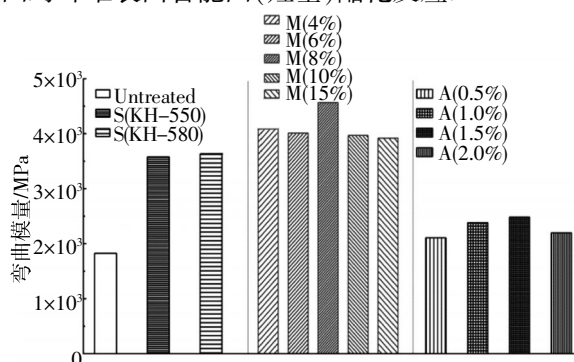


图5 不同改性剂对 PP/GF 复合材料弯曲模量的影响

Fig.5 Influence of different modified agent on the flexural modulus of PP/GF composites

铝酸酯用量越高,复合材料弯曲强度略有下降,而弯曲模量呈现先增大后减小的趋势,在质量分数 1.0% 时达到最高峰 2 483 MPa. 与未经处理的对比,铝酸酯偶联剂处理后的玻璃纤维能提高 PP 的弯曲强度和弯曲模量.

3 结 语

相比未处理的 GF,经偶联剂处理后的 GF 与 PP 的相容性更好. 通过力学性能测试相容剂 MAPP 的最佳添加量为质量分数 8%,铝酸酯偶联剂的最佳为 1.0%. 通过力学性能测试和扫描电镜分析,对于 PP/GF(100:40)复合体系, MAPP 的增容效果最好,其次是硅烷偶联剂 KH-580,然后是硅烷偶联剂 KH-550,铝酸酯偶联剂效果最差.

致 谢

感谢武汉工程大学对本课题的资助!

参考文献:

- [1] PICKERING S J, KELLY R M, KENNERLEY J R, et al. A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites[J]. Compos Sci Technol, 2000, 60(4): 23 - 509.
- [2] NYGARD P, REDFORD K, GUSTAFSON C-G. Interfacial strength in glass fibre/polypropylene composites: influence of chemical bonding and physical entanglement[J]. Compos Interface, 2002, 9(4): 88 - 365.
- [3] GUPTA A P, SAROOP U K, JHA & MINAKSHI Verma G S. Studies on the effect of coupling agent on glass fiber filled polypropylene[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2003, 42(2): 297-309.
- [4] GRAUSE Guido, TOMOYUKI Mochizuki, TOMOHITO Kameda, et al. Recovery of glass fibers from glass fiber reinforced plastics by pyrolysis[J]. J Mater Cycles Waste Manag, 2013(15): 122 - 128.
- [5] CUI Y, TAO J. Fabrication and mechanical properties of glass fiber-reinforced wood plastic hybrid composite [J]. J Appl Polym Sci, 2009, 112: 1250 - 1257.
- [6] 张志坚, 花蕾, 李焕兴, 等. 硅烷偶联剂在玻纤增强复合材料领域中的应用[J]. 玻璃纤维, 2013(3): 11-22. ZHANG Zhi-jian, HUA Lei, LI Huan-xing, et al. Use of silane coupling agents in glass fiber reinforced composites[J]. Glass Fiber, 2013(3): 11-22. (in Chinese)
- [7] 李青, 王健, 李佳, 等. 玻璃纤维浸润剂工艺技术及应用[M]. 北京: 中国标准出版社, 2010. LI Qing, WANG Jian, LI Jia, et al. Glass fiber sizing agent technology and Application[M]. Beijing: China Standards Press, 2010. (in Chinese)

- [8] DOUFNOUNE R, HADDAOUI N, RIAHI F. Effect of coupling agents on the performance of PP/MAH-g-PP/ CaCO_3 ternary composites[J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2006, 55(11):989-1007.
- [9] 王训道, 李九菊, 蒋登高, 等. 铝酸酯偶联剂改性纳米碳酸钙的工艺研究[J]. 无机盐工业, 2005, 37(3):26-28.
- WANG Xun-qiu, LI Jiu-ju, JIANG Deng-gao, et al. Study on process of surface modification of nanometer calcium carbonate with aluminate coupling agent[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2005, 37(3):26-28. (in Chinese)
- [10] 李红玲, 董斌, 韩延安, 等. 钛酸酯偶联剂的偶联机理及研究进展[J]. 表面技术, 2012, 41(4):99-102.
- LI Hong-ling, DONG Bin, HAN Yan-an, et al. The coupling mechanism and research progress on titanate coupling agents[J]. Surface Technology, 2012, 41(4):99-102. (in Chinese)
- [11] 黄华胜, 李艺, 何星存. 铝酸酯对无机填料的表面改性应用及其效果评价[J]. 广西轻工业, 2008, 114(5):8-9.
- HUANG Hua-sheng, LI Yi, HE Xing-cun. Aluminate surface to surface modification of inorganic fillers and its application effect evaluation[J]. Guangxi Journal of Light Industry, 2008, 114(5):8-9. (in Chinese)
- [12] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京: 建材工业出版社, 2003.
- ZHEN Shui-lin. Powder surface modification[M]. Beijing: Chinese Building Materials Industry Press, 2003. (in Chinese)
- [13] 刘立华, 刘会媛, 刘冬莲. 铝酸酯偶联剂改性纳米碳酸钙效果研究[J]. 化工矿物与加工, 2005, 176(5):4-6.
- LIU Li-hua, LIU Hui-yuan, LIU Dong-lian. Research on surface modification of nano sized CaCO_3 by aluminate coupling agent [J]. Industrial Minerals & Processing, 2005, 176(5):4-6. (in Chinese)
- [14] 郭敏. 剪切作用下聚丙烯/玻璃纤维复合材料的形态控制与性能[D]. 成都: 四川大学, 2006.
- GUO Min. Morphology controlling and properties of polypropylene/glass fiber composites obtained via shear stress field[D]. Chengdu: Sichuan University, 2006. (in Chinese)
- [15] 江学良, 周亮吉, 孙刚, 等. 废旧聚丙烯框料的增强增韧研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(5):122-126.
- JIANG Xue-liang, ZHOU Liang-ji, SUN Gang, et al. Study on toughening and strengthening of waste polypropylene frame material[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(5):122-126. (in Chinese)
- [16] 李秀红. PC 与 PP 的玻纤增强改性及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.
- LI Xiu-hong. Research on performance of glass fiber reinforced polycarbonate and polypropylene composites[D]. Jinan: Shandong University, 2014. (in Chinese)
- [17] 张彦庆. 长玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的制备与研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- ZHANG Yan-qing. Preparation and research of long glass fiber reinforced polypropylene composites [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012. (in Chinese)
- [18] 王秀臻. 聚丙烯接枝马来酸酐的研制及应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- WANG Xiu-zhen. Preparation and application of polypropylene grafted MAH[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005. (in Chinese)
- [19] WONG K H, MOHAMMED D SYED, PICKERING S J, et al. Effect of coupling agents on reinforcing potential of recycled carbon fibre for polypropylene composite[J]. Composites Science and Technology, 2012 (72):835-844.

Preparation and properties of functionalized short glass fiber filled polypropylene composites

JIANG Xue-liang, ZHOU Liang-ji, HUANG Sheng, YOU Feng

School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: Melt blending method were used for preparing polypropylene/glass fiber blends. Four kinds of modifiers such as silane coupling agent KH-550 and KH-580, aluminate coupling agent and maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP) were used to modify the surface of glass fiber. The best modifier and its optimum dosage were obtained by testing the mechanical properties. The effect of different surface treatment on the fractured surfaces morphologies of polypropylene/glass fiber composites was observed by scanning electron microscope. The results show that the surface treatment of glass fiber improves the mechanical strength properties of polypropylene/glass fiber composites. Scanning electron microscopy photos reveal that the interfacial interaction of glass fiber and polypropylene is closely related with the final mechanical properties of polypropylene/glass fiber composites. In addition, the mechanical properties of the composites indicate that when 8% MAPP is used as compatibilizer, the reinforcing effect on polypropylene matrix is best, followed by the silane coupling agent and the aluminate coupling agent.

Keywords: polypropylene; glass fiber; coupling agent; compatibility

本文编辑: 龚晓宁

(上接第 51 页)

Preparation of surface frosted shale brick by sulfate addition method

HUANG Zhi-liang, MENG Peng, WANG Rui-zi, LI Zi-qian, XIA Jun-jie, CHEN Chang-lian

School of Material and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: The surface frosted shale brick was prepared by sulfate addition method using collophanite bearing shale as raw materials. The soluble sulfate salt (frothing agent) in shale was carried out to the surface of the shale green body by capillarity. After sintering, the sulfate layer was coated tightly on the surface of shale brick, which could restrain the surface frosting of brick efficiently. The results show that the copper sulfate pentahydrate, magnesium sulfate hexahydrate and seven water ferrous sulphate and their different dosages have different frosting effects; the best frost layer is obtained with six hydrated sulfate magnesium of 7% mass percent; the doping of frost agent improves the rupture strength of the shale brick from 15 MPa to 20 MPa, but the dosage has little influence on the rupture strength.

Keywords: collophanite bearing shale; sulfate addition method; frosted shale brick; frost phenomenon

本文编辑: 龚晓宁