

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.09.001

PP-g-MAH 预浸渍玻璃纤维毡对 GMT 界面改性的作用^{*}

傅继春¹, 沈春银², 李宾¹, 张杨¹, 戴干策²

(1. 华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200237; 2. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 采用含有马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH, 简称 MPP) 的聚丙烯 (PP) 树脂对玻璃纤维 (GF) 毡预浸渍, 进行增强体改性, 通过直接浸渍工艺、增强体预浸渍工艺、累加浸渍工艺等不同工艺制备 GF 毡增强 PP 热塑性复合材料 (GMT)。对不同工艺制备的 GMT 界面形态进行了扫描电子显微镜分析, 并测定了预浸渍处理后 GF 的疏水性, 研究了预浸渍工艺中 MPP 的用量对 GMT 拉伸、弯曲、冲击等力学性能的影响。结果表明: 采用含 MPP 的 PP 树脂进行增强体预浸渍改性的方法, 改性树脂对 GF 的包覆效果良好, 经预浸渍改性法处理的 GF, 其疏水性增强; 并可以获得与 PP/MPP 改性树脂直接浸渍 GF 毡时相似的界面改性效果和相近的 GMT 力学性能; 样品界面改性效果相近的情况下, 增强体预浸渍改性方法所需的 MPP 用量明显少于改性树脂直接浸渍时的用量。

关键词: 预浸渍; 玻璃纤维毡增强热塑性复合材料; 界面改性; 马来酸酐接枝聚丙烯; 玻璃纤维

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)09-0001-06

Effect of PP-g-MAH Pre-impregnate Glass Fiber-mat on Interfacial Modification of GMT

Fu Jichun¹, Shen Chunyin², Li Bin¹, Zhang Yang¹, Dai Gance²

(1. School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2 State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The glass fiber-mat reinforcement was modified by pre-impregnating using polypropylene (PP) resin containing maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MAH, MPP for short), the glass fiber-mat reinforced thermoplastic composites (GMT) were produced according to direct-impregnating (d-GMT), pre-impregnating (p-GMT) and multi-impregnating (pm-GMT) technology respectively. The interfacial morphology of GMT prepared by different technology were investigated by scanning electron microscope. The hydrophobic property of pre-impregnated glass fiber was also revealed. The effect of MPP content in pre-impregnation technology on mechanical properties of GMT was studied by testing the tensile, flexural and impact properties. The results show that the GMT prepared by MPP/PP pre-impregnated glass fiber-mat (p-GMT) share the similar mechanical properties and interfacial morphology to the GMT whose MPP/PP resin is the whole matrix. However, the dosage of MPP of p-GMT is much smaller than that of the later one.

Keywords: pre-impregnation; glass fiber-mat reinforced thermoplastic composite; interfacial modification; maleic anhydride grafted polypropylene; glass fiber

复合材料是由两种或以上的性质不同的材料, 通过物理或化学方法相结合, 最终得到不仅能保留原有组分性能, 还会获得新性能的材料^[1]。复合材料包含基体和增强体, 两者以相对独立相存在。基体主要承担粘接定型、应力传递的作用, 增强体则主要起承担应力的作用, 两组分的相互补足和相互协同作用, 起到的效果要远高于其两组分的简单加和。复合材料中基体与增强体之间不是简单的接触, 而是存在一个与两相性质均不相同的, 有一定结构和厚度的界面层^[2]。外界的应力会通过界面层进行传递。只有两相间具有良好的界面粘接强度, 应力才能有效地传递给增强体, 获得单相所不具备的性能。

玻璃纤维 (GF) 是在复合材料市场份额中占据主导地位的增强纤维, 以 Si—O—Si 为骨架结构, 并含有大量 Ca, Na 氧化物, 其表面含有大量亲水性硅醇基团, 与部分基体相容性差。因此, 在制备 GF 增强树脂基复合材料前要对 GF 表面处理。常见的 GF 表面处理方式有: 热处理、酸碱刻蚀处理、偶联剂处理、等离子体处理、表面接枝聚合物等^[3-10]。就 GF 增强聚丙烯 (PP) 复合材料来说, 单纯的偶联剂

^{*} 国家自然科学基金项目 (21376086)

联系人: 沈春银, 副研究员, 主要从事纤维增强热塑性复合材料研究

收稿日期: 2016-07-02

表面处理可以有效提高 PP 对 GF 表面的润湿。但依据化学键理论,偶联剂与 PP 不能形成化学键结合,导致 GF 与 PP 基体界面粘接依然较弱。

马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH, 简称 MPP) 是一种适用于 GF 增强非极性聚烯烃复合材料界面改性的相容剂^[11-12]。MPP 的骨架结构是与 PP 相似的长碳链,在碳链上接枝有少量的马来酸酐基团。马来酸酐基团有着与活泼氢高反应活性的特点,可与偶联剂 KH550 预处理的 GF 表面的一NH₂ 反应,形成紧密的化学键结合;MPP 与 PP 分子链结构的相似性,使得它们能够在链段扩散中相容,形成良好的 PP/GF 间界面相。将 MPP 直接添加在 PP 基体中时,在树脂浸渍过程中只有少量与 GF 表面接触的 MPP 才可能与纤维表面产生化学键的结合,发挥界面改性作用^[13-15]。笔者将含 MPP 的改性树脂预浸渍处理 GF 表面,实现 MPP 对 GF 表面的预先改性,即 GF 预浸渍,探讨预浸渍的界面改性作用,并通过预浸渍降低 MPP 用量以提高其界面改性效率。

1 实验部分

1.1 主要原材料

共聚 PP: K7926, 上海赛科石油化工有限公司;

均聚 PP: Y2600T, 上海石油化工有限公司;

无碱 GF 连续针刺毡: 泰山玻璃纤维股份有限公司;

MPP: 南通日之升高分子材料科技有限公司;

抗氧化剂: 1010, 168, 瑞士汽巴基嘉公司。

1.2 主要设备及仪器

双钢带压机: 自制;

双螺杆挤出机: SJS-35 型, 上海化工机械四厂;

平板硫化机: YX-25 型, 上海西玛伟力模塑机械厂;

剪板机: Q11-1.8X1000 型, 上海星悦机械制造有限公司;

电子式万能试验机: XBD4204 型, 上海馨标检测仪器制造有限公司;

冲击试验机: XJU-2.75 型, 承德试验机有限公司;

光学显微镜: BL-SW640 型, 鄂州市贝朗科技有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6360LV 型, 日本电子株式会社。

1.3 试样制备

(1) 改性 PP 膜的制备。

将 PP 树脂、MPP 树脂及抗氧化剂经高速混料机

混合后,在双螺杆挤出机制膜机组上制成不同 MPP 含量的改性 PP 膜,根据实验要求,制备的改性 PP 膜可以有不同的面密度和 MPP 含量。

(2) GF 毡增强 PP 复合材料 (GMT) 片材制备。

使用双钢带压机进行 GF 毡的浸渍。如图 1 所示,将 GF 毡与改性 PP 膜以层叠结构叠合在一起,送入双钢带压机中,在连续化的加热和加压过程中,基体树脂膜熔融,即时渗透入 GF 毡内,实现对 GF 毡的浸渍。双钢带压机中,树脂膜熔体对 GF 毡浸渍流程如图 2 所示。物料在双钢带压机中经历热压浸渍过程,随钢带传送前进,经冷压段后出料获得浸渍片材。

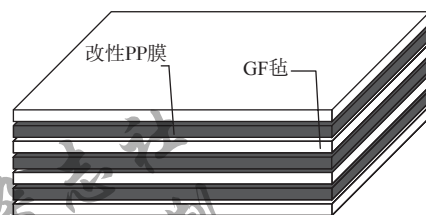


图1 用于浸渍的薄膜层叠结构进料示意图

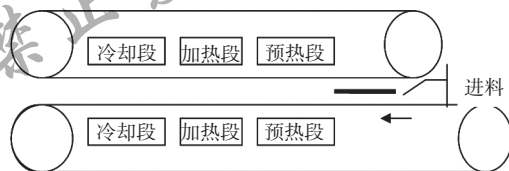


图2 双钢带压机浸渍流程示意图

浸渍后的片材在 220℃ 的烘箱中加热膨化,迅速转移到平板硫化机中,于 110℃,10 MPa 下平板模压成型,获得 GMT 模压片材。

依据浸渍工艺过程及改性 PP 膜中 MPP 含量的不同,制备 GMT 片材的工艺方法如下:

①直接浸渍工艺:使用多层改性 PP 膜与多层 GF 毡层叠,直接进行双钢带压机浸渍,在浸渍过程中 MPP 与 GF 表面基团作用,对 GF 表面进行改性,以改善界面粘接性能。所得 GMT 的基体全部为改性 PP 膜的成分。该工艺制备的 GMT 样品记为 d-GMT。

②增强体预浸渍工艺:使用单层改性 PP 膜与多层 GF 毡层叠,经双钢带压机预浸渍,获得 GF 含量约 60% 的预浸渍体;然后再添加多层无 MPP 的 PP 膜经双钢带压机浸渍,获得 GF 含量约 30% 的 GMT 片材。该工艺的特点是通过预浸渍将少量改性树脂包覆在 GF 表面,实现对 GF 表面预先改性,代替传统的改性树脂作为全部基体树脂参与浸渍,最终制得的 GMT 片材实际使用的 MPP 量明显少

于 d-GMT 的 MPP 用量,为 d-GMT 的 $1/4$,样品记为 p-GMT。

③累加浸渍工艺:使用单层改性 PP 膜与多层 GF 毡层叠,经双钢带压机完成预浸渍,然后与多层相同的改性 PP 膜层叠再次浸渍。最终制得的 GMT 片材其 MPP 使用量与 d-GMT 的相同,而受热压过程则与 p-GMT 的相同,记为 pm-GMT。

GMT 模压片材的 GF 含量控制在 30% 左右。GMT 样品以工艺类型 + 改性 PP 膜中 MPP 含量来表示,如 dx% 表示采用直接浸渍工艺制备的 GMT,基体膜中 MPP 含量为 x%;px% 表示增强体预浸渍工艺制备的 GMT,基体膜中 MPP 含量为 x%;pmx% 表示累加浸渍工艺制备的 GMT,基体膜中 MPP 含量为 x%。各 GMT 工艺制备的模压片材基体膜中 MPP 含量分别为 0%,1%,2%,4%,6%,8%。

1.4 性能测试

(1) 预浸渍体纤维与树脂结合效果。

将预浸渍 GF 毡在 185°C 熔融状态下膨化分离,随机取出内部的纤维置于光学显微镜下观察树脂在纤维表面的状态。电子目镜 500 万像素,物镜 $\times 4$ 和 $\times 10$ 。

(2) 断口 SEM 形貌。

取 GMT 拉伸样条,用液氮脆断,将断口喷金处理后制成断口 SEM 试样,在扫描电子显微镜下观察断口形貌,观察不同 MPP 使用量与不同工艺下 GMT 样品断面状态

(3) 纤维疏水性。

将 GMT 样品加热膨化分离后,取出内部粘附有树脂的 GF,用二甲苯于 115°C 下溶洗 4 次,洗涤时间分别为 3,5,12,20 min。最终剩余的纤维再用无水乙醇充分清洗并干燥。夹取单纤维样品,置于两块载玻片间形成架桥结构。以去离子水浸润 GF,使水滴随机落在单纤维上。将其置于光学显微镜下观察并使用 Future WinJoe 软件拍摄液滴图像,测量所摄图像中液滴在纤维上的接触角^[16-19]。

(4) GMT 力学性能。

将所得的 GMT 片材经机械加工制备用于拉伸、弯曲、缺口冲击试验的标准样条。

使用电子式万能试验机和冲击试验机测试其拉伸、弯曲和缺口冲击性能。

拉伸性能测试依据 GB/T 1447-2005,拉伸速率为 2 mm/min , 5 mm/min 两段,分别测试弹性模量与强度。

弯曲性能测试依据 GB/T 1449-2005,弯曲速率为 2 mm/min 。

缺口冲击性能测试依据 GB/T 1843-2008,采用悬臂梁冲击测试,缺口处剩余宽度 8 mm 。

2 结果与讨论

2.1 预浸渍体纤维与树脂的结合效果

图 3 为 GF 含量 60% 时采用预浸渍工艺制得的预浸渍体的表面形态。由图 3 可见,预浸渍工艺中,改性 PP 膜能够在宏观上从叠层结构的中部渗透浸入 GF 毡增强体,达到叠层结构的表面并形成基体薄层。因此预浸渍树脂熔体对 GF 毡具有良好的渗透效果。

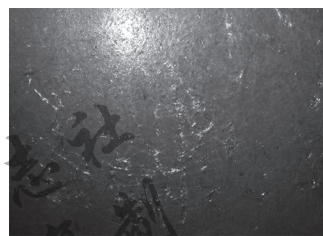
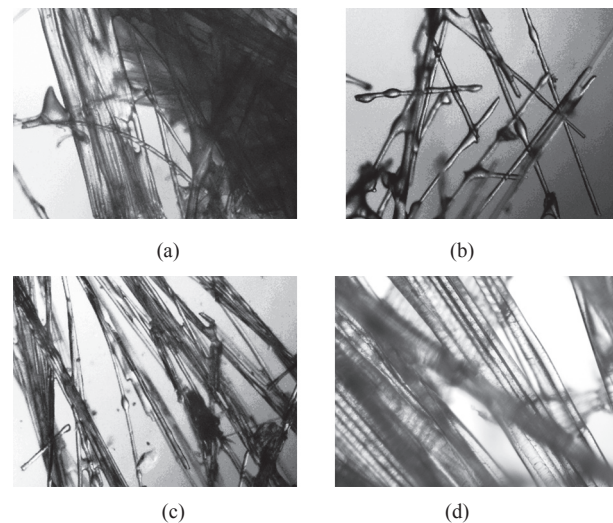


图 3 预浸渍工艺制得预浸渍体的表面形态

图 4a~图 4d 分别为光学显微镜下预浸渍体加热膨化后取出的纤维的表面形态。



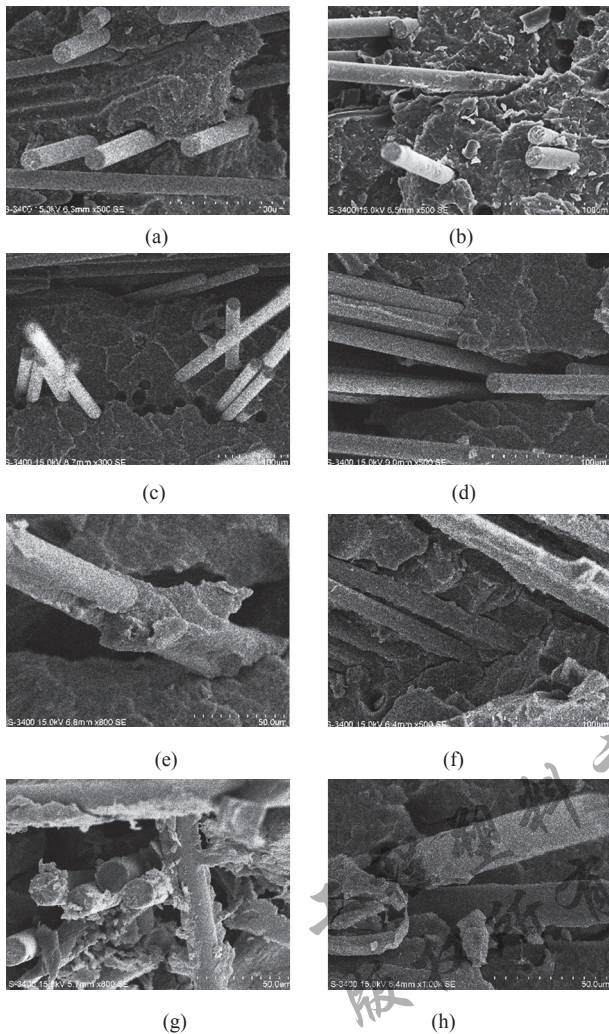
a, b—GF 含量 60%; c, d—GF 含量 70%

图 4 光学显微镜下预浸渍体膨化分离出的 GF 的表面形态

树脂在 GF 表面实现了良好的成膜包覆。当 GF 质量分数提高到 70% 后,这种良好的树脂包覆纤维的效果依然存在。以预浸渍过程实现了改性 PP 树脂包覆于大部分 GF 表面为前提,排除了存在未被 MPP 预处理的 GF 对力学性能的影响。

2.2 SEM 断口形貌分析

图 5 为不同 GMT 样品的拉伸样条经液氮脆断后断面的 SEM 图, pm0.66% 组为平行实验补充的。



a, b—d0%; c, d—pm0.66%; e, f—d2%; g, h—p2%

图5 不同工艺 GMT 样品中断面形貌的 SEM 图

由图 5a~5d 可知,当 GMT 基体中 MPP 的质量分数为 0.66% 或以下时,样品断面 SEM 图表现出明显的 GF 与 PP 界面粘接不良状况。断面中有较长的、表面光滑的拔出纤维,以及较多的纤维拔出后在断面基体部分留下的孔洞。在图 5a 中还出现了界面脱粘在基体树脂中留下的光滑接触面的痕迹。

由图 5e、图 5f 可知,当基体中 MPP 浓度在 2% 时,样品断面 SEM 图表现出明显的 GF 与 PP 界面良好的粘接状况。拔出纤维的表面有大量树脂包覆,而并非表现为光滑的纤维表面。断面有较多的包埋在基体中的未发生界面脱粘的纤维,牢牢与基体结合。

由图 5g、图 5h 可知,当预先使用含 2% MPP 的基体树脂膜预浸渍 GF 表面,再加纯 PP 基体树脂浸渍时,样品断面 SEM 图表现出与图 5e、图 5f 相似

的而明显好于图 5c、图 5d 的 PP / GF 界面粘接状况。拔出纤维的表面包覆有大量的树脂,拔出纤维长度较短。

p2% 样品中实际 MPP 使用量低于 pm0.66% 样品。SEM 断面形貌显示出使用 2% MPP 的树脂预处理 GF 表面,能够发挥出更高的 MPP 对 GF 表面的改性效率和界面粘接效果。p2% 样品相对于 pm0.66% 样品, MPP 较低的绝对使用量反而起到更好的界面改性效果。

2.3 GF 表面疏水性分析

接触角可以表征树脂与基体浸润现象,依据界面结合的浸润理论,良好的纤维与树脂浸润能力有利于提高界面粘接强度。树脂与 GF 平衡接触角 θ 越小,表示两者浸润性能越强,对应的是更好的界面改性效果和界面粘接性能。

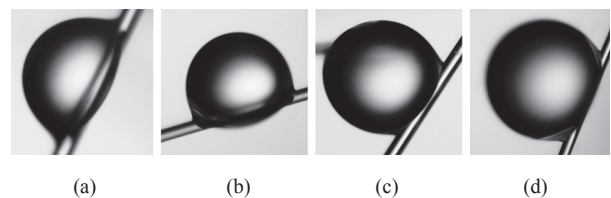
使用去离子水代替树脂熔体分析接触角 θ , 这里 θ 越大,表示 GF 表面获得了更多疏水性的成分,这时树脂与纤维润湿性越好^[20]。当 MPP 以化学键与 GF 表面结合后,即使经过良溶剂清洗也不会轻易被去除,残余的 MPP 可以提高 GF 表面的疏水性。不同工艺 GMT 样品中 GF 的去离子水接触角测定结果见表 1。

表 1 GF 与水滴接触角

项目	d0%	d0.5%	d2%	p2%
θ	94.15°	117.69°	139.0°	135.1°

由表 1 可知,对于 d0%, d0.5%, d2% 三组样品,基体中 MPP 添加量从 0% 提升至 2% 过程中,片材样品中被热有机溶剂清洗后剩余 GF 与水的接触角依次增大,GF 表面疏水性不断提高。

图 6 为不同工艺 GMT 样品中 GF / 去离子水的接触形态图像。



a—d0%; b—d0.5%; c—d2%; d—p2%

图6 GF 与水滴接触角显微图像

由图 6 可见, d0% 样品中纤维表面无 MPP 附着,仅剩余原有的少量成膜剂成分,其与水接触角最低。而基体中添加有 0.5%, 2% 的 MPP 后,样品中纤维疏水性依次明显提高,说明表面附着的 MPP 量依次增多。图 6 中, p2% 样品的剩余纤维与水接触角与

d2% 样品的接近,且明显高于 d0.5% 的。说明 p2% 纤维表面疏水性成分含量比 d0.5% 的高,且与 d2% 的相似。这几组样品使用了同一批 GF 和同样的浸渍和溶剂清洗过程,只有 MPP 添加量为变量。说明 MPP 直接添加于基体中和 MPP 预先处理 GF 表面两种情况下, MPP 对样品疏水性的贡献相似。这从纤维表面残余疏水成分的角度上说明了 MPP 预处理 GF 的工艺能够提高 MPP 的利用效率。

2.4 力学性能分析

对 p-GMT 与 pm-GMT 样品的分析,比较这两种引入 MPP 的工艺对 PP/GF 界面改性效率和材料力学性能的影响,可探索改性树脂预浸渍 GF 过程对 GF 表面改性效果。若改性 PP 膜预浸渍 GF 毡的工艺能实现提高 MPP 利用率的目的,则 GF 毡经少量改性 PP 预浸渍,再添加纯 PP 浸渍,相对于再添加改性 PP 浸渍,两者制备的 GMT 力学性能和界面特性应接近。即预浸渍过程实现了良好的 GF 表面改性,以至于再添加改性 PP,其改性效果不会进一步明显提高。图 7~图 9 分别为使用不同 MPP 含量的改性 PP 膜,采用 3 种工艺制备的 GMT 片材的弯曲性能、拉伸性能和冲击性能。这里横坐标为改性树脂膜中的 MPP 含量,不是树脂基体中总的 MPP 含量。在同一横坐标点处, p-GMT 整体 MPP 含量仅为 d-GMT 和 pm-GMT 的 1/4。

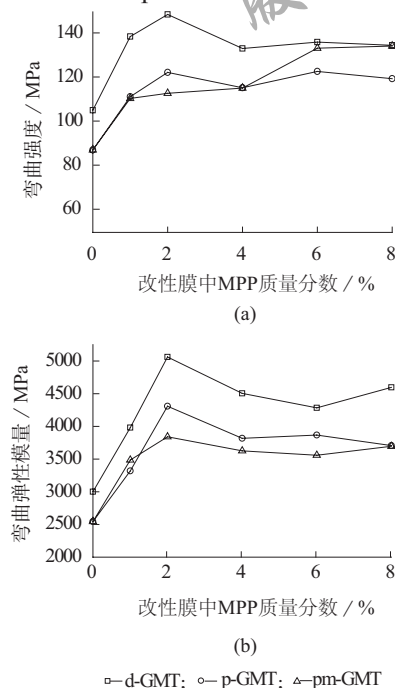


图7 3种工艺制备的 GMT 片材的弯曲性能

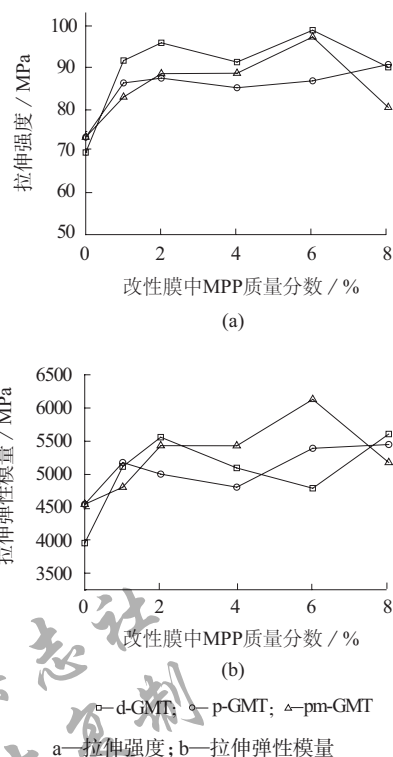


图8 3种工艺制备的 GMT 片材的拉伸性能

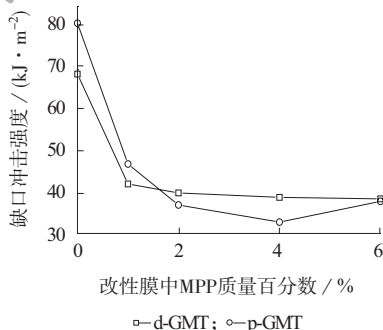


图9 2种工艺制备的 GMT 片材的冲击性能

(1) MPP 含量对力学性能的影响。

从 d-GMT 曲线来看,在改性 PP 膜中 MPP 含量 2% 以下的范围内,样品的拉伸性能及弯曲性能均有明显的随 MPP 用量提升而提高的趋势,且变化趋势十分明显。当样品基体中 MPP 含量 2% 时,相对于无 MPP 的样品,拉伸和弯曲性能均有 40% 左右的提升;即使 MPP 含量在 1% 时,相对于无 MPP 的样品,其拉伸和弯曲性能的提升幅度也可达到 30% 左右。在膜中 MPP 含量 2% 以上区域,样品的拉伸和弯曲性能则有下降的趋势,变化规律不明显。样品的缺口冲击强度则表现为明显的随 MPP 含量的提升而下降的趋势,且下降趋势十分明显。当 MPP 含量为 1% 时,样品的缺口冲击强度相对于无 MPP 的样品的下降幅度高达 37.8%。

从 p-GMT 曲线来看,除拉伸弹性模量的变化趋势不明显以外, p-GMT 的力学性能显示出与 d-GMT 相似的随改性 PP 膜中 MPP 含量变化而变化的趋势:在膜中 MPP 含量 2% 以下的范围内,材料力学性能随 MPP 含量升高而明显升高。但 p-GMT 中 MPP 的实际使用量只有对应的 d-GMT 样品的 1/4,而 p-GMT 却与 d-GMT 有着相似的变化规律转折点 2%。可以判定,当使用少量改性 PP 树脂预浸渍 GF 表面时, MPP 对 GF 表面的改性可以起到与相同浓度 MPP 直接添加于基体中浸渍时相似的效果。

(2) 预浸渍工艺中 MPP 的改性效率。

从 p-GMT 与 pm-GMT 的曲线比较来看,在改性 PP 膜中 MPP 含量 2% 或以下的区域内, pm-GMT 的性能并不比 p-GMT 的更高。这两组样品制备过程中受到的热与压力的过程相同,而 pm-GMT 组在 GF 表面被改性 PP 预浸渍处理后再使用含相同改性 PP 浸渍后,并不能进一步提高样品的力学性能(相对于 p-GMT 的而言),说明 GF 表面被少量改性 PP 预浸渍处理,能够实现与同种改性 PP 作为全部基体时相似的界面改性效果,从而使 MPP 利用效率得到提升, MPP 的使用量减少了 75%。

3 结论

(1) 利用薄膜层叠熔融预浸渍可以实现良好的树脂对 GF 毡的预浸渍效果,获得的 GF 含量 60% 预浸渍体,其纤维表面可被树脂熔体成膜包覆。

(2) 预浸渍工艺制备的 p-GMT,与直接浸渍工艺制备的 d-GMT 相比,两种 GMT 的 SEM 图像中, PP/GF 界面形态相似;两者样品中 GF 经有机溶剂溶洗后,其与去离子水的润湿角相近, GF 的疏水性相近。

(3) 使用 MPP/PP 预浸渍 GF 毡工艺制备的 p-GMT 片材,与使用基体全部为 MPP/PP 时制备的 pm-GMT 片材相比,两者的力学性能相近,但前者 MPP 用量明显降低,其最适宜的 MPP 用量减少 75%,具有更高的改性效率。

参考文献

- [1] 贾立军,朱虹. 复合材料加工工艺 [M]. 天津:天津大学出版社, 2009.
- [2] Jia Lijun, Zhu Hong. Processing technology of composites[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2009.
- [3] Wacker G, Bledzki A K, Chate A. Effect of interphase on the transverse Young's modulus of glass / epoxy composites. Composites Part A[J]. Applied Science and Manufacturing, 1998, 29(5-6):619-626.
- [4] 陶莹莹,王亚娜. 玻璃纤维 / 聚丙烯复合材料的界面改性研究进展 [J]. 山东化工, 2015, 44(12):48-49.
- [5] Tao Yingying, Wang Yana. Research progress of composite material surface modification[J]. Shandong Chemical Industry, 2015, 44(12):48-49.
- [6] 朱文苑,曾金芳,王斌. 有机涂层在纤维增强聚合物基复合材料中的应用 [J]. 热固性树脂, 2008, 23(4):55-60.
- [7] Zhu Wenyan, Zeng Jinfang, Wang Bin. Application of organic-coatings in fibre reinforced polymer composites[J]. Thermosetting Resin, 2008, 23(4):55-60.
- [8] Thomason J L, Adzima L J. Sizing up the interphase: An insider's guide to the science of sizing[J]. Composites Part A, 2001, 32(3-4):313-321.
- [9] Liao Mengyuan, Yang Yuqiu, Hiroyuki H. Mechanical performance of glass woven fabric composite: Effect of different surface treatment agents[J]. Composites Part B, 2016, 86:17-26.
- [10] Liu Jianxun, Jiang Ming, Wang Yang, et al. Tensile behaviors of ECR-glass and high strength glass fibers after NaOH treatment[J]. Ceramics International, 2013, 39:9 173-9 178.
- [11] 王春雷,王春齐,江大志. 偶联剂对玻璃纤维增强环氧复合材料吸湿及力学性能的影响 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2010(4):49-52.
- [12] Wang Chunlei, Wang Chunqi, Jiang Dazhi. Effects of coupling agents on water absorption and mechanical properties of glass fiber reinforced epoxy resin composites[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2010(4):49-52.
- [13] 杨庆浩,程光旭,胥聪敏,等. 原位接枝剑麻纤维增强聚丙烯复合材料研究 [J]. 西安科技大学学报, 2010, 30(1):92-96.
- [14] Yang Qinghao, Cheng Guangxu, Xu Congmin, et al. Study on in suit grafted sisal fiber reinforced polypropylene composite materials[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2010, 30(1):92-96.
- [15] Wonoh Lee. Catecholamine polymers as surface modifiers for enhancing interfacial strength of fiber-reinforced composites[J]. Composites Science and Technology, 2015, 110:53-61.
- [16] 陈现景,岳云龙,于晓杰. 界面改性方法对玻纤增强聚丙烯复合材料力学性能的影响 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2008(1):14-16.
- [17] Chen Xianjing, Yue Yunlong, Yu Xiaojie. Influence of interfacial modification on mechanical properties of fiber glass reinforced polypropylene[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2008(1):14-16.
- [18] He Bobing, Liu Heng, Leng Jinhua, et al. Mechanical properties of long glass fiber-reinforced polypropylene composites and their influence factors[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2011, 30(3):222-228.
- [19] 陶莹莹,赵科. MAH-g-PP 乳液对 PP/GF 复合材料界面的影响 [J]. 化工时刊, 2012, 26(4):11-16.
- [20] Tao Yingying, Zhao Ke. Influence of the MAH-g-PP emulsion

(4) 发泡时间对片材力学性能的影响是很大的。发泡剂的含量确定为 0.6 份,发泡温度为 200℃,压力为 10 MPa,随着发泡时间的增加,发泡片材的拉伸强度先增加后降低,当发泡时间为 4 min 时,拉伸强度达到最大值 27.91 MPa。

参考文献

- [1] Ikada Y, Tsuji H. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, 21(3):117-132.
- [2] 董丽婷,马桃林,罗桥. 石墨烯/氧化石墨烯-聚乳酸的制备与表征[J]. *包装学报*, 2015, 7(1):23-29.
Dong Liting, Ma Taolin, Luo Qiao. Preparation and characterization of graphene/PLA and graphene oxide/PLA[J]. *Packaging Journal*, 2015, 7(1):23-29.
- [3] Arrieta M P, López J, Rayón E, et al. Disintegrability undercomposting conditions of plasticized PLA-PHB blends[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 108:307-318.
- [4] Dolores S M, Patricia A M, Santiago F, et al. Influence of biodegradable materials in the recycled polystyrene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(23): 41 161-41 167.
- [5] Kale G, Auras R, Singh S P, et al. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions[J]. *Polymer Testing*, 2007, 26: 1 049-1 061.
- [6] Zhao Yaoming, Wang Zhaoyang, Wang Jun, et al. Direct synthesis of poly(D, L-lactic acid) by melt polycondensation and its application in drug delivery[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91(4):2 143-2 150.
- [7] 张海龙,高玲美,邵洪伟. 聚乳酸载药微球的制备及应用研究进展[J]. *西北药学杂志*, 2010, 25(2):158-160.
Zhang Hailong, Gao Lingmei, Shao Hongwei. Research progress of preparation and application of PLA with drug-loaded microspheres [J]. *Northwest Pharmaceutical Journal*, 2010, 25(2):158-160.
- [8] Yen Hungjen, Tseng Chingshiow, Hsu Shanhuai, et al. Evaluation of chondrocyte growth in the highly porous scaffolds made by fused deposition manufacturing (FDM) filled with type II collagen[J]. *Biomed Microdevices*, 2009, 11:615-624.
- [9] 汪秀丽,张玉荣,王玉忠. 淀粉基高分子材料的研究进展[J]. *高分子学报*, 2011(1):24-37.
Wang Xiuli, Zhang Yurong, Wang Yuzhong. Recent progress in starch-based polymeric materials[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2011(1):24-37.
- [10] Marzieh A, Ismaeil G, Hamed A, et al. A new approach in compatibilization of the poly(lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 144:254-262.
- [11] 左迎峰,顾继友,乔治邦,等. 干法酯化淀粉/聚乳酸复合材料—混合比例对性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(1):72-77.
Zuo Yingfeng, Gu Jiyu, Qiao Zhibang, et al. Dry method esterified starch/poly(lactic acid) composites—effect of mixing ratio on the properties[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2015, 31(1):72-77.
- [12] 李守海,王春鹏,杨雪娟,等. 橡实淀粉/聚乳酸复合材料的制备与结构性能研究[J]. *生物质化学工程*, 2015, 49(1):20-25.
Li Shouhai, Wang Chunpeng, Yang Xuejuan, et al. Preparation and structural properties of acorn starch/poly(lactic acid) composites[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2015, 49(1):20-25.
- [13] Luciana M B, Pedro J O S, Maria I B T. NMR relaxometry evaluation of nanostructured starch-PLA blends[J]. *Polymer Testing*, 2015, 45:161-167.
- [14] 周晓东,孙斌,郭文军,等. 接枝改性聚烯烃在玻璃纤维浸润剂中的应用[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2000(1):12-15.
Zhou Xiaodong, Sun Bin, Guo Wenjun, et al. Application of modified polyolefin in glass fiber sizing[J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2000(1):12-15.
- [15] Zhou Xiaodong, Dai Gance, Guo Wenjun, et al. Influence of functionalized polyolefin on interfacial adhesion of glass fiber-reinforced polypropylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 76:1 359-1 365.
- [16] Quentin Benard. Roughness and fibre reinforcement effect onto wettability[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253:4 753-4 758.
- [17] 胡福增. 聚合物及其复合材料的表界面[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2001.
Hu Fuzeng. Interface of polymer and composites[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2001.
- [18] Park S J. Effect of silane coupling agent on interphase and performance of glass fibers/unsaturated polyester composites[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 242:174-179.
- [19] 赵振国. 接触角及其在表面化学研究中的应用[J]. *化学研究与应用*, 2000, 12(4):370-374.
Zhao Zhenguo. Contact angle and its application in surface chemistry research[J]. *Chemical Research and Application*, 2000, 12(4):370-374.
- [20] Tserki V. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres[J]. *Composites: Part A*, 2005, 36:1 110-1 118.

(上接第 6 页)

on the interface of PP/GF[J]. *Chemical Industry Times*, 2012, 26(4):11-16.