

# 剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的制备及性能研究

韩海山 孙占英 沈春银 戴千策

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室,上海 200237)

**摘要** 制备了剑麻纤维增强聚丙烯(PP)复合材料,考察了纤维含量及马来酸酐接枝 PP(MPP)增容剂对复合材料孔隙率及力学性能的影响,并采用修正的数学模型分别对复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量进行预测。结果表明,随着纤维含量的增加,复合材料的孔隙率先增大后减小,纤维质量分数为30%时孔隙率达到最大值。未添加MPP增容剂时,复合材料的拉伸及弯曲性能在纤维质量分数小于30%时变化幅度较小,40%时则有较大幅度提高;冲击强度随着纤维含量增加而提高。当添加MPP增容剂时,复合材料的力学性能随纤维含量的增加而提高。拉伸性能的预测结果与实测结果比较一致。

**关键词** 聚丙烯 剑麻纤维 复合材料 马来酸酐接枝聚丙烯 孔隙率 力学性能

目前,汽车工业正向着轻量化、保护环境、节约能源的方向发展,其有以下两大发展方向:一是基于改善汽车燃油效率的轻量化,二是基于提升性能及安全性的轻量化。为了满足汽车工业发展的需求,天然纤维复合材料得到了广泛关注<sup>[1]</sup>。

与碳纤维、玻璃纤维相比,天然纤维(如木纤维、麻纤维、竹纤维等)由于具有价格低廉、可回收、可降解、可再生、对皮肤无刺激、对加工设备磨损少、噪声吸收性好等一系列优点而在增强热塑性复合材料中得到广泛应用,成为近年来材料研究开发的热点之一<sup>[2-3]</sup>。欧盟已经制定了可持续发展的政策,要求到2015年交通工具中材料可回收利用率达到95%,更长远的目标是开发绿色复合材料,即由天然纤维和来源于植物合成的塑料制造而成<sup>[4]</sup>。

天然纤维主要由纤维素、半纤维素和木质素构成。其中纤维素所占含量最多,约占总质量的60%~70%。纤维素每个结构单元上存在6个极性的羟基,这决定了天然纤维表面是极性的,导致天然纤维与非极性的高分子亲和力差,相容性不好,对天然纤维增强复合材料的性能提高和应用造成了许多限制。聚丙烯(PP)在汽车工业有着广泛应用,但其与天然纤维的相容性较差。马来酸酐接枝 PP(MPP)作为一种界面增容剂,其既可与天然纤维表面的羟基反应生成化学键<sup>[5]</sup>,又与PP有着良好的相容性,可用来增容天然纤维增强PP。

笔者以PP为基体,剑麻纤维为增强材料,MPP为增容剂,采用注塑工艺制备了剑麻纤维增强PP复合材料,考察了纤维含量及增容剂MPP对复合材料孔隙率及力学性能的影响,并对复合材料的拉伸性能进行了预测。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

PP: Y1600, 上海石油化工股份有限公司;

MPP: A108, 上海圆原高分子材料科技有限公司;

抗氧剂: IRGANOX1010, 168, 上海汽巴高桥化学有限公司;

剑麻: 东方剑麻有限公司。

### 1.2 设备和仪器

注塑机: TTI-80 型, 东华机械有限公司;

双辊炼塑机: 160B 型, 上海橡塑机械厂;

平板硫化机: YX-25 型, 上海西玛伟力模塑机械有限公司;

万能试验机: CMT2203、CMT4204 型, 深圳新三思试验设备有限公司;

冲击试验机: XJU-2.75 型, 承德试验机有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6360LV 型, 日本电子株式会社;

电子分析天平: AB204-E 型, 瑞士梅特勒-托利多公司;

电子光学显微镜: 上海第六光学仪器厂;

矢量分析软件: UTHSCSA Image Tool, 美国德克萨斯大学。

### 1.3 试样制备

先将剑麻束剪成一定长度,置于烘箱中在103℃干燥4~6h备用。然后将PP、MPP和抗氧剂按一定配比混合均匀,加入双辊炼塑机进行塑化,混

合均匀后加入一定比例的剑麻塑化均匀并造粒, 注塑成标准试样。

#### 1.4 性能测试

##### (1) 力学性能

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试, 弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试, 冲击性能按 GB/T 1043 - 1993 测试。

##### (2) 孔隙率

采用浮力法测定, 具体方法为: 将装有适量石蜡油的塑料杯放于电子分析天平中, 清零后放入待测样品测量干重, 记录读数  $m_1$ ; 再清零后将样品浸入石蜡油中测量湿重, 稳定后记录读数  $m_2$ , 复合材料孔隙率  $p$  按式 (1) 计算:

$$p = \left(1 - \frac{m_1 \rho_{\text{石蜡}}}{m_2}\right) \left(\frac{W_f}{\rho} + \frac{1 - W_f}{\rho_P}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\rho_{\text{石蜡}}$  ——石蜡油的密度;

$W_f$  ——复合材料中纤维的质量分数;

$\rho$  ——纤维的密度;

$\rho_P$  ——PP 的密度。

##### (3) 纤维长度及直径

将拉伸试样裁剪成合适大小, 放入二甲苯溶液中, 煮沸溶解 PP 后将分离出的纤维放入丙酮溶液洗涤, 然后取出均匀分散在玻璃皿中, 用电子光学显微镜进行图像采集, 至少分析 500 根纤维。

##### (4) 临界纤维长度

将单根剑麻纤维放入两片厚为 500  $\mu\text{m}$  的 PP 薄膜中央, 然后将其放入两片钢板模具之间, 在 190  $^{\circ}\text{C}$  下热压 6 ~ 8 min, 冷却至室温, 取出后按文献 [6] 裁取相应的尺寸, 利用 CMT4204 型万能试验机进行测试, 速度为 2 mm/min, 碎片长度与直径采用矢量分析软件采集, 至少测定 10 根样品。

##### (5) 单丝拉伸实验

采用 CMT2203 型万能试验机按文献 [7] 测定单根纤维的强度及模量, 拉伸速率为 1 mm/min, 至少测试 50 根纤维取平均值。以纤维长度为横坐标, 强度或模量为纵坐标作对数图, 将复合材料中纤维的数均长度代入得出此长度时纤维的强度或模量。

##### (6) 微观形态

将样品经液氮脆断和喷金处理后用 SEM 观察微观形态。

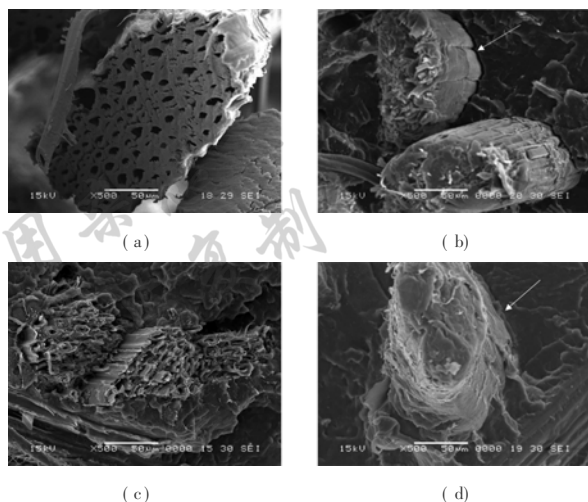
## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料的孔隙率

孔隙对复合材料的物理力学性能有着直接的影

响。天然纤维复合材料中的孔隙可以分为纤维内部的孔隙、纤维与基体之间的孔隙和基体中的孔隙 3 部分<sup>[8]</sup>。

图 1 为剑麻纤维及其复合材料的 SEM 照片。由图 1a、图 1b 可看出, 剑麻纤维内部具有近似圆形的孔隙, 纤维与基体之间也存在孔隙。添加 MPP 后, 纤维在复合材料制备过程中受到压缩, 形成了新的致密结构, 如图 1c 所示。纤维表面的羟基与 MPP 反应, 降低了纤维表面的极性, 提高了纤维与基体的结合强度, 使得纤维与 PP 基体牢牢地粘结在一起, 如图 1d 所示。



a—剑麻纤维断面; b—未添加 MPP 的复合材料;  
c—添加 MPP 的复合材料, 多根纤维;  
d—添加 MPP 的复合材料, 单根纤维

图 1 剑麻纤维及其复合材料的 SEM 照片

图 2 示出复合材料孔隙率随纤维含量变化的情况。由图 2 可看出, 随着纤维含量的增加, 两种复合材料的孔隙率均先增大后减小, 在纤维质量分数为 30% 时孔隙率均达最大。这是因为剑麻纤维自身是一种多孔材料, 其含量增加, 导致纤维内部孔隙和界面孔隙增加; 但纤维质量分数超过 30% 后, 纤维之间的接触概率有较大的提高, 以至于纤维之间的摩擦力增大, 纤维受到的拉伸压缩程度加大, 纤维内部

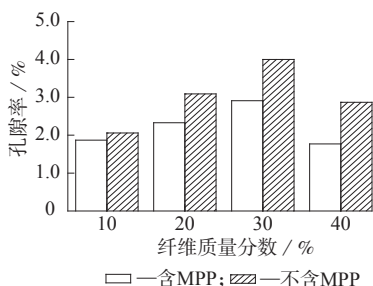


图 2 复合材料孔隙率随纤维含量变化的情况

的孔隙有较大程度的减少。由图2还可看出,相同纤维含量下,在添加MPP增容剂后复合材料的孔隙率减小。这是因为添加增容剂后纤维与基体牢牢结合在一起,此时界面孔隙降为零(见图1d)。

## 2.2 复合材料的力学性能

图3示出复合材料力学性能随纤维含量变化的情况。从图3可以看出,未添加MPP的情况下,纤维质量分数小于等于30%时,复合材料的拉伸及弯曲性能变化不大,当纤维质量分数达到40%时,拉伸及弯曲性能有较大幅度提高;添加MPP增容剂时,拉伸及弯曲性能均随着纤维含量的增加而提高。这是因为未添加MPP增容剂时,复合材料的孔隙率在纤维质量分数小于等于30%时随纤维含量的增加而变大,从而引起纤维与基体界面应力集中,导致材料承受载荷的能力降低<sup>[8]</sup>,部分抵消了纤维的增强作用,导致材料性能变化不大;当纤维质量分数为40%时,复合材料的孔隙率有较大幅度降低,纤维与基体界面的应力集中降低,材料承受载荷的能力提高,表现为力学性能有较大提高。而添加MPP增容剂时,纤维与基体的界面相容性及结合强度提高,界面的应力集中缺陷得以改善,所以复合材料的拉伸及其弯曲性能随纤维含量增加而提高。

从图3e可以看出,随着纤维含量的增加,两种复合材料的冲击强度均呈上升趋势,纤维质量分数40%时增加幅度明显。纤维含量相同时,MPP的加入改善了界面结合,使得纤维拔出减少,对外来能量的吸收能力变弱,从而使材料冲击强度降低。

## 2.3 复合材料的拉伸性能预测

对复合材料性能进行预测,反过来指导实验有着比较重要的现实意义。拉伸性能是纤维增强PP复合材料重要的力学性能之一,孔隙率对复合材料的拉伸性能有着显著的影响,因而预测复合材料的拉伸性能时需要将孔隙率因素考虑进去。为了综合考虑各孔隙部分,笔者就未添加增容剂时复合材料的拉伸性能进行了预测。

### (1) 拉伸强度

在纤维增强复合材料的拉伸强度预测中,临界纤维长度 $l_c$ 是一个很重要的参数,通过纤维断裂实验测得纤维平均断裂长度 $\bar{l}$ ,再由Oshawa方程即式(2)求得 $l_c$ <sup>[9]</sup>:

$$l_c = \frac{4}{3}\bar{l} \quad (2)$$

复合材料的界面剪切强度 $\tau$ 由Kelly-Tyson方

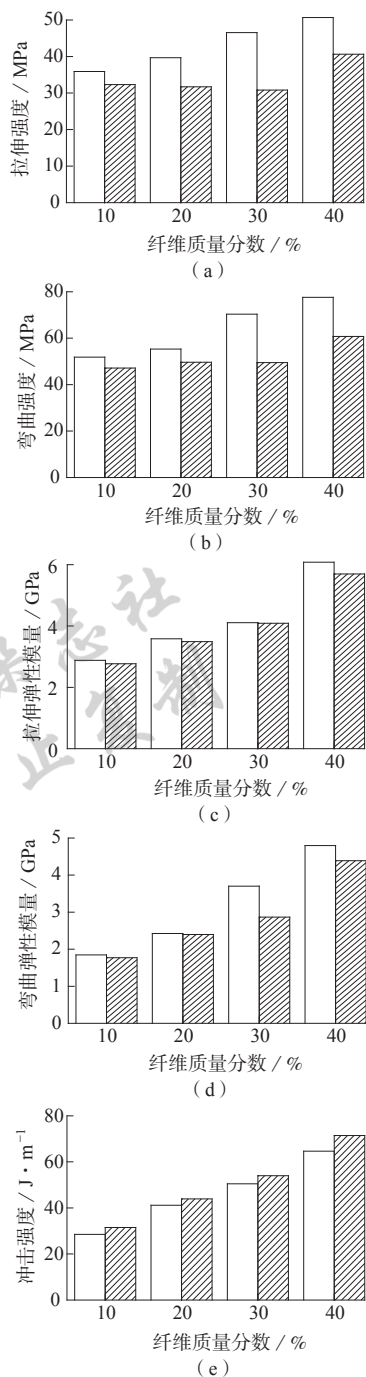


图3 复合材料力学性能随纤维含量变化的情况  
a—拉伸强度; b—弯曲强度; c—拉伸弹性模量;  
d—弯曲弹性模量; e—冲击强度

程即式(3)计算得到<sup>[10]</sup>:

$$\tau = \frac{\sigma_f d_f}{2l_c} \quad (3)$$

式中: $\sigma_f$ ——纤维强度;

$d_f$ ——纤维直径。

复合材料中纤维直径 $d_f$ 按式(4)计算,纤维数

均长度  $l_n$  及重均长度  $l_w$  按式 (5) 计算:

$$d_i = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \tag{4}$$

$$l_n = \frac{\sum n_i l_i}{\sum n_i} \quad l_w = \frac{\sum n_i l_i^2}{\sum n_i l_i} \tag{5}$$

复合材料的拉伸强度  $\sigma_c$  可用修正的 Kelly-Tyson 模型进行预测<sup>[10]</sup>, 引入孔隙率因子  $\frac{A}{(1-p)^2}$  对模型进行修正, 计算公式为:

$$\sigma_c = \frac{A}{(1-p)^2} \eta \left[ \sum_{l_i < l_c} \frac{\tau_i V_i}{d_f} + \sum_{l_j > l_c} \sigma_f V_f \left( 1 - \frac{l_c}{2l_j} \right) \right] + E_m \varepsilon_f (1 - V_f) \tag{6}$$

式中:  $A$ ——常数;  
 $\eta$ ——纤维取向因子, 本研究取值 0.375;  
 $V_i$ 、 $V_f$ ——纤维体积分数;  
 $E_m$ ——PP 基体的拉伸弹性模量;  
 $\varepsilon_f$ ——纤维的拉伸断裂伸长率。

表 1 列出复合材料拉伸强度预测所需的数据。

| 表 1 复合材料拉伸强度预测所需数据  |                 |                       |                 |                  |                    |                   |
|---------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|------------------|--------------------|-------------------|
| $\bar{l}/\text{mm}$ | $l_c/\text{mm}$ | $\sigma_f/\text{MPa}$ | $d_f/\text{mm}$ | $E_m/\text{GPa}$ | $\varepsilon_f/\%$ | $\tau/\text{MPa}$ |
| 5.14                | 6.85            | 500                   | 0.22            | 1663             | 2.5                | 8.03              |

当常数  $A$  在以下纤维含量区间取值时, 预测结果与实测结果得到较好吻合。

$$A = \begin{cases} 0.77, 10\% \leq W_f \leq 30\% \\ 1.1, W_f = 40\% \end{cases}$$

从上述取值范围可以看出, 当纤维质量分数为 40% 时,  $A$  值较大。这是因为纤维质量分数为 40% 时, 孔隙率降低, 纤维被压缩密实, 材料自身的力学性能提高,  $A$  值增大。表 2 列出复合材料拉伸强度的预测结果。从表 2 可以看到, 该修正的预测模型能很好地对复合材料的拉伸强度进行预测。

表 2 复合材料拉伸强度的预测结果

| $W_f/\%$ | $V_f/\%$ | 实验值/MPa | 预测值/MPa | 误差/ % |
|----------|----------|---------|---------|-------|
| 10       | 6.3      | 32.33   | 32.12   | 0.7   |
| 20       | 13.2     | 31.71   | 31.36   | 1.1   |
| 30       | 20.6     | 30.82   | 31.34   | 1.7   |
| 40       | 28.8     | 40.22   | 40.11   | 2.7   |

(2) 拉伸弹性模量

复合材料拉伸弹性模量的大小与纤维的力学性能、含量、直径、长度、取向分布及纤维与基体表面粘结程度、纤维交叉区域等因素密不可分。短纤维增强复合材料的拉伸弹性模量可基于 Halpin-Tsai 方

程的混合律公式计算得出。同样引入孔隙率因子  $\frac{B}{(1-p)^2}$  对预测模型进行修正, 计算公式如下<sup>[10-11]</sup>:

$$E_c = \frac{B}{(1-p)^2} [\eta_0 E_1 + (1 - \eta_0) E_2] \tag{7}$$

式中:  $E_c$ ——复合材料的拉伸弹性模量;  
 $B$ ——常数;  
 $E_1$ 、 $E_2$ ——复合材料的纵向、横向拉伸弹性模量。

表 3 列出复合材料拉伸弹性模量预测所需的数据。

| 表 3 复合材料拉伸弹性模量预测所需数据 |                        |           |                 |          |
|----------------------|------------------------|-----------|-----------------|----------|
| $E_m/\text{MPa}$     | $E_f^{(1)}/\text{MPa}$ | $\eta/\%$ | $d_f/\text{mm}$ | $\eta_0$ |
| 1.663                | 20.4                   | 2.5       | 0.22            | 0.375    |

注: 1) 纤维的拉伸弹性模量。

当常数  $B$  在以下纤维含量区间取值时, 预测结果与实测结果得到较好吻合。

$$B = \begin{cases} 1.25, 10\% \leq W_f \leq 30\% \\ 1.4, W_f = 40\% \end{cases}$$

从上述取值范围可以看出, 在纤维质量分数为 40% 时,  $B$  值较大, 其原因也是由复合材料孔隙率下降导致。表 4 列出复合材料拉伸弹性模量的预测结果。从表 4 可以看出, 该修正的预测模型能很好地对复合材料的拉伸弹性模量进行预测。

表 4 复合材料拉伸弹性模量的预测结果

| $W_f/\%$ | $V_f/\%$ | 实验值/MPa | 预测值/MPa | 误差/ % |
|----------|----------|---------|---------|-------|
| 10       | 6.3      | 2768    | 2654    | 4.1   |
| 20       | 13.2     | 3 492   | 3 333   | 4.6   |
| 30       | 20.6     | 4 089   | 4 177   | 2.2   |
| 40       | 28.8     | 5 697   | 5 438   | 4.5   |

3 结论

(1) 随着纤维含量的增加, 复合材料的孔隙率呈先增大后减小趋势, 纤维质量分数为 30% 时孔隙率达到最大。

(2) 未添加 MPP 增容剂时, 拉伸及弯曲性能在纤维质量分数小于等于 30% 时变化幅度较小, 40% 时则有较大幅度提高; 冲击强度随着纤维含量增加而提高。当添加 MPP 增容剂时, 复合材料的力学性能随纤维含量的增加而提高。

(3) 采用修正的数学模型可对复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量进行预测, 预测值与实测值比较一致。

参考文献

[1] Saheb D N, Jog J P. Natural fiber polymer composites: A review [J]. Advances in Polymer Technology, 1999, 18(4): 351-363.

- [2] 王善元,张汝光. 纤维增强复合材料[M]. 上海:中国纺织大学出版社,1998:10-12.
- [3] Bledzki A K, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibers[J]. Prog Polym Sci, 1999, 24: 221-274.
- [4] Marsh George. Next step for automotive materials[J]. Materials Today, 2003, 6(4): 36-43.
- [5] Mohanty S, Nayak S K, Verma S K, et al. Effect of MAPP as a coupling agent on the performance of jute PP composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2004, 23(6): 625-637.
- [6] Torres F G, Cubillas M L. Study of the interfacial properties of natural fibre reinforced polyethylene[J]. Polymer Testing, 2005, 24: 694-698.
- [7] 欧阳国恩,欧阳国荣. 复合材料试验技术[M]. 武汉:武汉工业大学出版社, 1993: 33-34.
- [8] Madsen B, Lilholt H. Physical and mechanical properties of unidirectional plant fibre composites——An evaluation of the influence of porosity[J]. Journal of Composites Science and Technology, 2003, 63: 1 265-1 272.
- [9] Oshawa T, Nakayama A, Miwa M, et al. Temperature dependence of critical fibre length for glass fibre reinforced thermosetting resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1978, 22: 3 203-3 212.
- [10] Senthil K K, Anup K G, Naresh B. Mechanical properties of injection molded long fiber polypropylene composites, Part 1: Tensile and flexural properties[J]. Polymer Composites, 2007, 28(2): 259-266.
- [11] Baley C. Analysis of the flax fibres tensile behavior and analysis of the tensile stiffness increase[J]. Composites: Part A, 2002, 33: 939-948.

## PREPARATION AND PROPERTIES OF SISAL FIBER REINFORCED PP COMPOSITE

Han Haishan, Sun Zhanying, Shen Chunyin, Dai Gance

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

**ABSTRACT** The sisal fiber reinforced polypropylene(PP) composite was prepared. The effects of fiber content and maleic anhydride grafting PP(MPP) compatibilizer on the porosity and mechanical properties of composite were studied, and the tensile strength, tensile modulus of the composites were predicted respectively by modified mathematical model. The results showed that with the increase of fiber content, the porosity of the composite increased firstly and then decreased, and it achieved the maximum porosity at 30% fiber content. Without MPP, the tensile and flexural properties changed little before 30% and got comparatively large increase at 40%; and the impact strength increased with fiber content increasing. While adding MPP, the mechanical properties of the composites increased with the increase of fiber content. The predicted values showed a good consistency with measured values.

**KEYWORDS** polypropylene, sisal fiber, composite, MPP, porosity, mechanical property

### 环境消纳塑料专用树脂问世

福建师范大学化学与材料学院与福建省改性塑料技术开发基地采用未经任何处理的树脂粉末,根据不同的材料和用途,研制出不同牌号的“可环境消纳塑料专用树脂”,并以这些树脂为原材料开发出一系列“可环境消纳”的塑料制品。这项国家科技攻关计划项目目前已通过科技鉴定。

据介绍,“可环境消纳”聚烯烃塑料材料是一种新型的环保材料。该项目从原料的源头做起,生产专用树脂牌号,统一产品的环保标准,根据我国垃圾的处理工艺特点,在配方体系中综合考虑了可降解、可焚烧、可堆肥的成分,并使之相互促进。此外,项目组还应用了助剂组配技术,较好地解决了“可环境消纳”与材料性能的关系。以其为原料生产的塑料制品实现了掩埋、堆肥、焚烧和降解的综合垃圾处理方式,满足了环保要求,即每种垃圾处理方式都能使废弃物尽快与土壤同化。

(中化信)

### 用于电子产品的导热配混料

Cool 聚合物公司的一系列新导热配混料能提供改进的耐热性和更好的散热性,用于电子设备如注塑线轴、螺线管、汽车点火装置、离合器螺管和外套螺管。新的配方能提供高达 280℃ 的耐热温度和与其它部件(通常是金属)之间最

大的热传导率。Cool 聚合物公司已有从 PP 到 LCP 的一系列树脂配混料,电绝缘类配混料采用陶瓷添加剂,导热又导电类的配混料采用基于石墨的添加剂。

(中塑)

### 用于汽车车体的 PPO/PA 共混料

SABIC 公司开发了一种新型导电 PPO/PA 共混料(Noryl GTX 977),其线胀系数较低,能更好地处理汽车车体板间的缝隙。该材料专为在线静电喷涂设计,在不损失耐冲击性能或刚度的情况下线胀系数可从  $9\text{ K}^{-1}$  减少到  $7\text{ K}^{-1}$ 。Noryl GTX 977 能帮助缓解在垂直面板如挡泥板和后挡板上的共同问题,允许板间有更好的尺寸公差、更小的缝隙,而且改进了在炎热气候和明媚阳光下的齐平性。

(塑工)

### 透明 TPO 首次登场

Exxon Mobil 化学公司首次推出其生产的透明聚烯烃类弹性体(TPO),用于厨房厨具、家用电器、工具和其它小器具的手柄。透明品级 TPEF471-60 具有 82% 的透光率,11% 的雾度,7.5 的黄色指数;半透明品级 TPEF371-60 具有 10% 的透光率。这两种品级都具有高流动性,邵氏 A 硬度为 60,是洗碗碟机中软质 PVC 的安全替代品。其可与 PP 粘合,同时也具有一系列特殊的如金属般的、珠光的或透明的色彩效果。

(塑工)