

高韧性高强度聚丙烯复合材料的研究

王旭 唐伟 胡燕

(浙江工业大学化工材料学院,杭州 310014)

摘要 研究了自制的马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)和马来酸酐、苯乙烯接枝聚丙烯(PP-g-MAH-g-St) 2种增容剂对聚丙烯/聚烯烃弹性体/玻璃纤维(PP/POE/GF)复合材料力学性能的影响,利用扫描电子显微镜观察了试样断口形貌。结果表明,2种增容剂均显著改善了GF与PP基体的界面粘结强度,从而提高了复合材料的力学性能;就2种增容剂的效果而言,PP-g-MAH-g-St的增容效果远优于PP-g-MAH。当PP-g-MAH-g-St的质量分数为8%时,PP/POE/GF/PP-g-MAH-g-St复合材料的综合性能已接近常用工程塑料的性能。

关键词 玻璃纤维 聚丙烯 增容剂 复合材料 增强

聚丙烯(PP)具有优良的力学性能、耐化学腐蚀性和易加工成型等特点,但PP也存在冲击韧性低、低温易脆裂、耐候性差等缺点^[1~4]。因此对PP增强增韧是国内外十分重视的研究领域^[5,6]。

笔者分别采用马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)和马来酸酐、苯乙烯接枝聚丙烯(PP-g-MAH-g-St)作为增容剂,并将玻璃纤维(GF)和聚烯烃弹性体(POE)作为增强材料和增韧材料对PP进行综合改性,研究了GF和2种增容剂对复合材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:粒料,09535,上海赛科石油化工有限公司;

PP:粉料,YILONG,中国石油克拉玛依石化公司;

GF:ER13-2000-950,巨石集团有限公司;

POE:8180,美国杜邦公司;

MAH:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

苯乙烯(St):上海凌峰化学试剂有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP):化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 主要设备与仪器

双螺杆混炼挤出机:TE-35型,南京科亚实业有限公司;

注塑机:SZ-160/80NB型,宁波塑料机械厂;

微机控制电子万能试验机:CMT5014型,深圳新三思计量技术有限公司;

冲击试验机:XJ-300A型,吴忠试验机厂;

扫描电子显微镜(SEM):Hitachi S-4700型,日本日立公司。

1.3 试样制备

(1)增容剂制备 预先将一定量的PP、MAH、DCP或适量的St及其它助剂混合均匀,用双螺杆混炼挤出机进行熔融挤出接枝,控制挤出机螺杆温度范围为150~180℃,分别制得增容剂I(PP-g-MAH)和增容剂II(PP-g-MAH-g-St)。

(2)复合材料试样制备 如图1所示,按一定配比将PP、GF、POE及增容剂PP-g-MAH或PP-g-MAH-g-St等用双螺杆混炼挤出机进行熔融挤出造粒。在挤出造粒过程中将GF由第二加料口加入,控制双螺杆各区温度分别为:I区160℃、II区165℃、III区175℃、IV区180℃、机头185℃,然后用注塑机注射成型,分别制得由2种增容剂增容的标准试样。

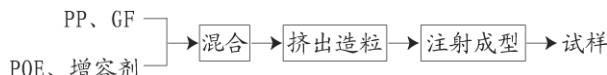


图1 PP/POE/GF/增容剂复合材料试样制备工艺流程

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试,拉伸速率为50 mm/min,测试温度为25℃;

弯曲性能按GB/T 9341-2000测试,下压速率为2 mm/min,测试温度为25℃;

悬臂梁缺口冲击强度按GB/T 1843-1996测试,测试温度为25℃;

将冲击试样断口表面喷金,用SEM观察断口形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 GF含量对PP/POE/GF体系力学性能的影响

在固定POE的质量分数为6%的条件下,GF含

量对 PP/POE/GF 体系力学性能的影响如图 2 ~图 4 所示。从图 2 可以看出, 随着 GF 含量的增加, 材料的拉伸强度呈先增加后降低的趋势, 在 GF 的质量分数约为 15% 时拉伸强度达到最大值, 而后逐渐降低。这可能是由于 GF 含量过多, 复合材料中纤维体积过大, 无法被基体充分浸润, 界面粘接较差, 加之空隙增加, 在外力作用下界面很容易脱粘, 从而造成拉伸强度的降低。由图 3 可以看出, 材料的断裂伸长率随着体系中 GF 含量的增加而呈下降趋势, 这主要是由于随着 GF 含量的增加, PP 分子链间的相对滑动更加困难, 从而使体系的整体刚性大幅提高所致。从图 4 可以看出, 随着 GF 含量的增加, 材料的缺口冲击强度呈先下降后增加的趋势, 在 GF 的质量分数约为 35% 时 POE 与 GF 产生了较好的协同效果, 显示出较高的缺口冲击强度。

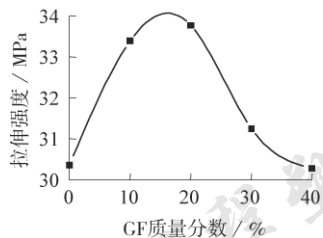


图 2 GF 含量对体系拉伸强度的影响

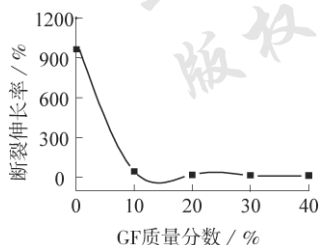


图 3 GF 含量对体系断裂伸长率的影响

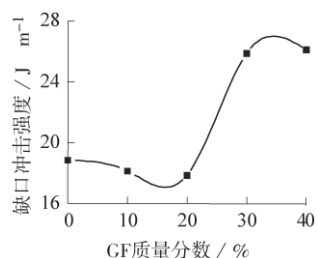


图 4 GF 含量对体系冲击强度的影响

2.2 增容剂含量对 PP/POE/GF 体系力学性能的影响

图 5 ~图 8 分别示出增容剂含量对体系拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量的影响。由图 5 ~图 8 可以看出, 增容剂的加入对 PP/POE/GF 复合材料的力学性能产生了很大的影响。2 种增容剂均能不同程度地提高 PP/POE/GF 复合

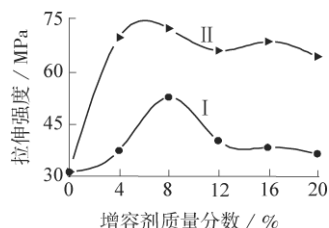


图 5 增容剂含量对体系拉伸强度的影响

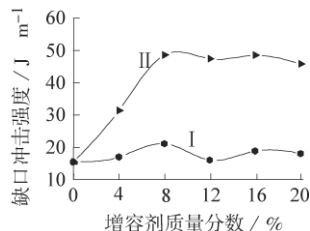


图 6 增容剂含量对体系缺口冲击强度的影响

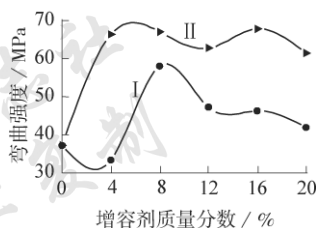


图 7 增容剂含量对体系弯曲强度的影响

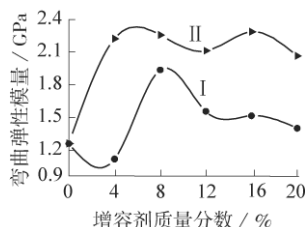


图 8 增容剂含量对体系弯曲弹性模量的影响

材料的拉伸性能和弯曲性能, 即材料的强度和刚性得到提高。这是由于接枝到 PP 上的 MAH 基团与 GF 表面的羟基发生了界面化学反应, 实现了 GF 与 PP 基体间的化学键合, 使界面粘结强度增大, 提高了界面应力传递和纤维承载效率, 赋予材料较好的强度^[7,8]。

图 5 ~图 8 显示, 增容剂 II 对体系的增容效果明显优于增容剂 I, 在增容剂 II 的质量分数为 8% 时材料的力学性能最优, 拉伸强度达到 72.61 MPa, 缺口冲击强度达到 48.53 J/m, 弯曲强度和弯曲弹性模量分别达到 67.02 MPa 和 2.25 GPa, 已接近常用工程塑料的性能。而在增容剂的质量分数超过 8% 之后它对复合材料力学性能的影响变小。PP-g-MAH-g-St 的增容效果之所以远低于 PP-g-MAH 的增容效果, 这是因为在通常的熔融接枝 PP 体系中, 由于 PP 在自由基作用下降解严重, 基体的力学性

能降低,接枝率一般较低;而如果在 MAH 熔融接枝 PP 的体系中添加 St 时,它可作为共单体抑制或减弱 PP 的降解,同时提高接枝单体的接枝率,这种加入共单体的熔融接枝体系实际上是多种单体共同接枝的体系^[9],所引起的共轭效应使 St 与 PP 大分子自由基的反应活性增大(而 MAH 相对较小),故 St 首先进攻 PP 大分子自由基形成稳定的 PP-St 大分子自由基,然后再与 MAH 或 St 反应,此反应速率远超过了 MAH 与 PP 大分子自由基的反应速率,所以提高了体系的力学性能^[10]。

2.3 PP/POE/GF 复合材料试样的断口形貌

图9示出有无加入增容剂的 PP/POE/GF 复合材料试样冲击断面的 SEM 照片。

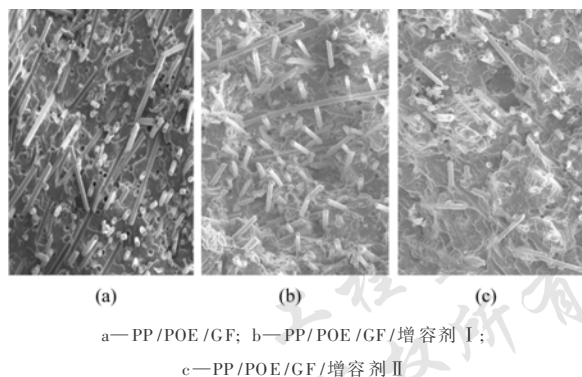


图9 PP/POE/GF 复合材料试样冲击断面的 SEM 照片

从图9a可以看出,未加入增容剂的试样在发生断裂破坏时,断面上遍布孔洞,大量的 GF 从基体中拔出,GF 表面非常光滑,几乎没有附着树脂基体,说明 GF 与 PP 基体的粘结性较差;而在图9b中,随着增容剂 I 的加入,GF 与 PP 基体的粘结情况得到一定改善,孔洞数量大为减少,GF 表面被一定量的树脂包覆;图9c反映了加入增容剂 II 后试样的断面形态,其断面粗糙,GF 完全被树脂包覆,说明 GF 与 PP 基体发生了强有力的界面结合,形成了良好的界面,

从而使应力能够通过界面有效地传递,并使材料的力学性能明显提高。

3 结论

(1) GF 对 PP/POE/GF 体系具有明显的增强作用,可以较好地改善体系的拉伸性能和冲击性能。

(2) 三元接枝增容剂 PP-g-MAH-g-St 的增容效果远优于二元接枝增容剂 PP-g-MAH,在 MAH-g-PP-g-St 的质量分数为 8% 时增容效果最佳,所制 PP/POE/GF 复合材料的综合性能已接近常用工程塑料的性能。

(3) 加入 PP-g-MAH-g-St 的 PP/POE/GF 复合材料试样断面粗糙,GF 完全被树脂包覆,GF 与 PP 基体发生了强有力的界面结合。

参考文献

- 王汝敏. 聚合物基复合材料及工艺. 西安:西北工业大学出版社, 1999.
- 于莉,汪文俊. PP 改性加工工艺的研究现状. 现代塑料加工应用, 2003, 15(4): 59
- Ding Chao, Jia Demin, He Hui, et al. How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene. Polymer Testing, 2005, 24(1): 94
- 熊忠,李鹏. POE 和 EPDM 增韧 PP/CaCO₃ 复合材料的研究. 塑料工业, 2005, 33(2): 45
- 周媛,谢雁,刘新民,等. 增韧增强 PP 复合材料的研究. 合成树脂及塑料, 2005, 22(2): 11
- 陈民杰,张勇,张隐西. 短玻纤增强聚丙烯的研究进展. 中国塑料, 2004, 18(8): 1
- 张志谦,龙军,刘立洵,等. 玻璃纤维增强聚丙烯复合材料界面改性研究. 宇航材料工艺, 2002(4): 28
- Tjong S C, Xu S A, Li R K Y, et al. Tensile deformation mechanisms of polypropylene/elastomer blends reinforced with short glass fiber. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 87(3): 441
- 李颖,谢续明. 马来酸酐-苯乙烯多组分单体熔融接枝聚丙烯的机理研究. 高等学校化学学报, 2000, 21(4): 637
- 陈秀娟,许国志. 马来酸酐及苯乙烯同时接枝聚丙烯的研究. 现代塑料加工应用, 2003, 15(3): 8

STUDY ON POLYPROPYLENE COMPOSITE WITH HIGH STRENGTH AND HIGH TOUGHNESS

Wang Xu, Tang Wei, Hu Yan

(College of Chemical Engineering and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 31004, China)

ABSTRACT The effects of self-made compatibilizer PP-g-MAH and PP-g-MAH-g-St on the mechanical properties of PP/POE/GF composites are studied, and the sample fracture section appearance is observed by SEM. The results show that the bonding strength between GF and PP matrix is improved markedly, so the mechanical properties of composites are improved; the compatibilizing effect of PP-g-MAH-g-St is much better than that of PP-g-MAH. PP/POE/GF/PP-g-MAH-g-St composite with 8% content of PP-g-MAH-g-St has excellent synthetic mechanical properties, which are close to those of normal engineering plastics.

KEYWORDS glass fiber, polypropylene, compatibilizer, composite, reinforcing