

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.01.023

超支化聚合物对聚丙烯/剑麻纤维复合材料性能影响

赵鑫^{1,2}, 孙占英^{1,2}

(1. 河北科技大学材料科学与工程学院, 石家庄 050018; 2. 河北省柔性功能材料重点实验室, 石家庄 050018)

摘要: 为改善剑麻纤维(SF)与聚丙烯(PP)之间的相容性,在PP/SF复合材料中添加超支化聚酯(H101)、超支化环氧树脂(E102),研究了两种超支化聚合物(HBP)的热稳定性及对PP/SF复合材力学性能、熔体流动性和微观形貌的影响。热重分析表明,所使用的HBP均具有较好的热稳定性;扫描电子显微镜分析发现,HBP的加入使基体与纤维结合得更加紧密;力学性能测试表明,H101可不同程度地提高复合材料的拉伸、弯曲及冲击强度;E102可提高复合材料的拉伸及冲击强度,当E102含量为10%时,与PP/SF复合材料相比,冲击强度提高了72.24%。尽管HBP含量较高时复合材料的力学性能提高,但HBP会降低复合材料的熔体流动速率,选择HBP含量时需要综合考虑。

关键词: 超支化环氧树脂;超支化聚酯;天然纤维复合材料;聚丙烯;力学性能

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)01-0120-05

Effect of Hyperbranched Polymer on Properties of Polypropylene/Sisal Fiber Composites

Zhao Xin^{1,2}, Sun Zhanying^{1,2}

(1. College of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. Hebei Key Laboratory of Flexible Functional Materials, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: In order to improve the compatibility between sisal fiber (SF) and polypropylene (PP), hyperbranched polyester (H101) and hyperbranched epoxy resin (E102) were added to PP/SF composites respectively. The thermal stability of the two hyperbranched polymers (HBP) and their effects on the mechanical properties of the PP/SF composites were studied. Thermogravimetric analysis shows that the used HBP materials have good thermal stability. SEM analysis shows that the addition of HBP can make the matrix and fiber bond more tightly. The mechanical properties test shows that H101 can improve the tensile, flexural and impact properties of composites to varying degrees; E102 can improve the tensile and impact strength of composite materials, when the content of E102 is 10%, compared with PP/SF composites, the impact strength is increased by 72.24%. Although the mechanical properties of composites are improved when HBP content is high, HBP will reduce the melt flow rate of composites. Therefore, comprehensive consideration should be given to the selection of HBP content.

Keywords: hyperbranched epoxy resin; hyperbranched polyester; natural fiber composite; polypropylene; mechanical property

随着时代的发展,纤维增强复合材料作为复合材料行业的一个重要分支,已成为我国新兴产业的重点发展方向^[1]。天然纤维节能环保无污染,符合可持续发展理念,同时易降解,力学性能优异,因而具有广泛的应用前景^[2-5]。剑麻纤维(SF)是一种来源极其广泛的天然纤维,具有质地坚韧、强度高、密度低、易降解、力学性能优异等特点,广泛应用于聚

丙烯(PP)、聚乙烯等热塑性塑料的增强改性^[6-7]。但是,由于天然纤维表面含有大量极性基团,表现为较强的亲水性,树脂表面含有许多非极性基团,表现为疏水性^[8-12],从而导致了复合材料界面结合性能差、力学性能低。因此,提高天然纤维与树脂的相容性和界面结合强度是目前的主要研究方向。目前许多学者对纤维表面改性进行了深入研究,R. Karnani

基金项目:河北省人才工程培养项目(A201902020)

通信作者:孙占英,博士,副教授,主要从事植物纤维复合材料研究 E-mail: dlwxtj@163.com

收稿日期:2020-11-09

引用格式:赵鑫,孙占英.超支化聚合物对聚丙烯/剑麻纤维复合材料性能影响[J].工程塑料应用,2021,49(1):120-124.

Zhao Xin, Sun Zhanying. Effect of hyperbranched polymer on properties of polypropylene/sisal fiber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1): 120-124.

等^[13]采用木质纤维素纤维改性和PP基体改性相结合的方法制备了具有良好界面附着力的木质纤维素复合材料。He Liping等^[14]用氨基硅油对苧麻纤维进行改性,提高了苧麻纤维的疏水性,改善了苧麻纤维与PP基体的界面相容性。M. S. Bodur等^[15]采用不同的化学方法对棉纤维表面进行改性,发现纤维与基体之间的界面附着力和相容性有了明显改善。

超支化聚合物(HBP)表现为新颖的三维树状结构,高度支化、高度规则化、结构紧凑且含有大量活性端基^[16],如羟基、环氧化物、氨基等,使用合适的端基可以增强HBP和聚合物基体之间的相容性^[17-19]。在过去几年中,HBP由于其独特的物理和化学结构,在添加剂、涂料、药物、纳米技术、超高分子科学等方面受到广泛关注^[20-21]。其中超支化环氧树脂、超支化聚酯等由于低黏度、溶解性好、活性基团多等特性而具有良好的应用前景。Zhang Zhongwei等^[22]制备了低黏度液体超支化环氧树脂改性短碳纤维增强复合材料,结果表明超支化环氧树脂的加入有利于形成更好的界面附着力。靳奇峰等^[23]采用超支化环氧树脂增韧改性苯并恶嗪树脂,制备出不同质量比的均相共混体系。宋位华等^[24]采用超支化聚酯改善大麻纤维/天然橡胶复合材料的界面结合强度。结果表明,超支化聚酯的加入使复合材料力学性能提高,纤维与橡胶结合更紧密。

为了改善SF与PP之间的相容性,提高PP/SF复合材料的性能,笔者研究了超支化环氧树脂和超支化聚酯对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

SF:广东省东方剑麻集团有限公司;

PP:Y2600T,熔体流动速率(MFR)为26 g/10 min,上海石油化工股份有限公司;

超支化环氧树脂:E102,武汉超支化树脂科技有限公司;

超支化聚酯:H101,武汉超支化树脂科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电鼓风干燥箱:101-2AB型,天津市泰斯特仪器有限公司;

电子天平:HZF-A500型,美国康州HZ电子科技有限公司;

微型双螺杆挤出机:WLGD-10G型,上海新硕

精密机械有限公司;

微型注射机:WZ-10G型,上海新硕精密机械有限公司;

微机控制电子万能试验机:ETM-104C型,深圳万测试验设备有限公司;

悬臂梁冲击试验机:SIUT-3002I型,扬州赛思检测设备有限公司;

热重(TG)分析仪:STARe型,瑞士Mettler Toledo公司;

熔体流动试验机:ZRZ1452型,深圳新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Inspect S50型,美国FEI公司。

1.3 试样制备

将SF剪成3~5 mm的短纤维,用蒸馏水清洗去除表面的杂质,烘干备用。开启微型双螺杆挤出机、注塑机,待挤出机温度达到设定温度时,开始将PP, HBP, SF从挤出机加料口加入,共混3 min后注入料筒中,待料筒注满后放置到注塑机上,注塑、冷却、固化成型,制成标准样条。复合材料样品配方见表1。挤出注射工艺参数如下:挤出机温度180℃,注塑机料筒温度180℃,注射压力0.6 MPa,螺杆转速100 r/min,模具温度60℃,保压时间10 s。

表1 不同HBP含量复合材料样品质量配方 %

样品名称	PP	HBP	SF
PP/SF	80		20
PP/2%HBP/SF	78	2	20
PP/4%HBP/SF	76	4	20
PP/6%HBP/SF	74	6	20
PP/8%HBP/SF	72	8	20
PP/10%HBP/SF	70	10	20

1.4 测试与表征

拉伸性能采用采用微机控制电子万能试验机按GB/T 1040-2006测试,1BA型试样,试验速度2 mm/min。

弯曲性能采用微机控制电子万能试验机按GB/T 9341-2008测试,试验速度2 mm/min。

冲击性能采用悬臂梁冲击试验按GB/T 1843-2008测试。

热稳定性使用TG分析仪测试,氮气条件,测试温度范围30~600℃,升温速率10℃/min。

MFR使用熔体流动试验机测试,测试条件为负重2.16 kg,温度230℃。

断口形貌分析:对断面进行喷金处理,采用SEM观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 两种 HBP 的热稳定性

图1为两种HBP的TG曲线。从图1可以看出,当失重5%时,H101和E102的温度分别为204℃和173℃,相比来说H101的热稳定性更好。实验的加工温度为180℃,因此其在复合材料的成型加工过程中热损失较少。

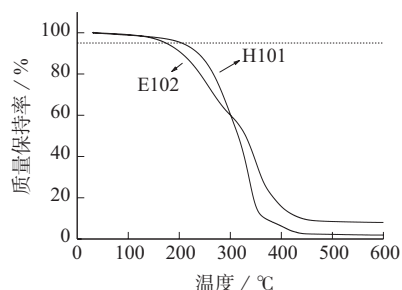


图1 两种HBP的TG曲线

2.2 两种 HBP 对 PP/SF 拉伸强度的影响

图2为不同HBP含量时复合材料的拉伸强度。从图2可以看到,当HBP加入PP/SF体系中后,复合材料的拉伸强度均有所提高,随着HBP含量的增加,拉伸强度呈上升趋势,这说明HBP可改善SF和PP的相容性。Li Jiongiong等^[25]也发现,添加HBP后,环氧树脂/氧化石墨烯复合材料的界面性能有所提高。PP/SF的拉伸强度为28.50 MPa,当E102含量为8%时,复合材料的拉伸强度为33.47 MPa,提高了17.44%;当H101含量为10%时,复合材料的拉伸强度为31.76 MPa,提高了11.44%。总的来说,E102对复合材料拉伸强度提高显著。

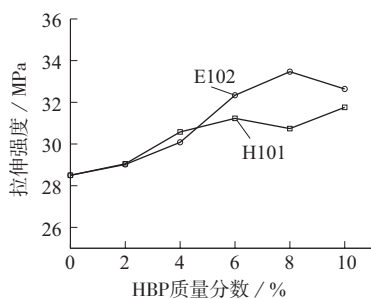


图2 不同HBP含量时复合材料的拉伸强度

2.3 两种 HBP 对 PP/SF 冲击强度的影响

图3为不同HBP含量时复合材料的冲击强度。由图3可以看出,加入H101或E102后复合材料的冲击强度均有不同程度的提高,其中加入E102

后冲击强度显著优于H101。PP/SF的冲击强度为15.92 kJ/m²,当E102含量为10%时,复合材料的冲击强度达到27.42 kJ/m²,比PP/SF体系提高了72.24%;当H101含量为10%时,复合材料的冲击强度为18.04 kJ/m²,比PP/SF提高了13.32%。这是因为在纤维改性及共混过程中,HBP作为相容剂增加了纤维与基体间的分子链长度,从而形成柔性界面,提高了复合材料的冲击强度。Lu Shaorong等^[26]发现加入HBP后形成了长分子链,提高了复合材料的冲击性能,这与笔者的研究是一致的。

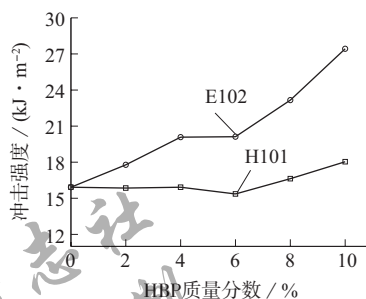


图3 不同HBP含量时复合材料的冲击强度

2.4 两种 HBP 对 PP/SF 弯曲强度的影响

图4为不同HBP含量时复合材料的弯曲强度。可以看出,加入H101后,复合材料的弯曲强度先升高后趋于平缓。PP/SF的弯曲性能为47.57 MPa,当H101含量为4%时,弯曲强度达到最高,50.33 MPa,提高了5.80%。E102含量较低时,会略微降低复合材料的弯曲强度,而当E102含量超过6%时,弯曲强度随着E102含量增加而降低。这一结果再次说明HBP加入使得高分子链增长,主要起到增韧作用。

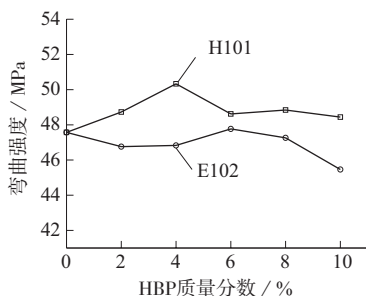


图4 不同HBP含量时复合材料的弯曲强度

2.5 两种 HBP 对 PP/SF 流动性能的影响

图5为不同HBP含量时复合材料的MFR。根据图5得知,随着HBP含量增加,复合材料的MFR均有所下降,但总的来说,随着HBP含量增加,E102体系的MFR优于H101体系。尽管HBP含

量较高时复合材料的力学性能提高,但同时成型加工方面会有一定难度。因此,综合考虑 HBP 在复合材料中的占比很有必要。

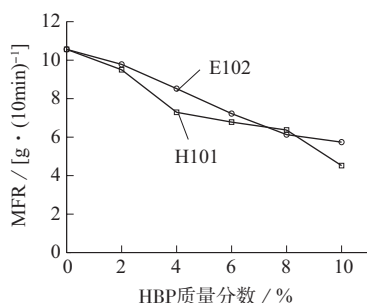
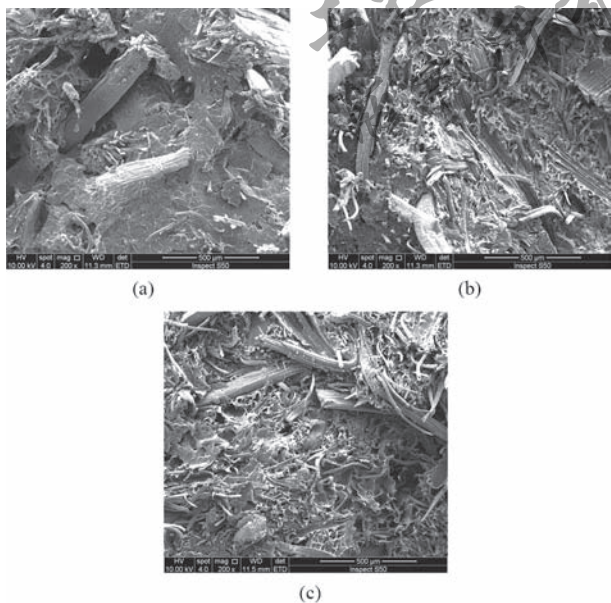


图5 不同 HBP 含量时复合材料的 MFR

2.6 SEM 分析

图 6 为不同复合材料的 SEM 照片。由图 6a 可以看出,对于 PP/SF 体系,在 SF 和 PP 基体之间有较大的空隙和孔洞,许多纤维被拔出且从 PP 基体中分离出来,说明 SF 与聚合物基体结合较差^[27-28]。由图 6b 和 6c 可以看出,加入 HBP 后,由于附着力的增加,纤维的拔出量减少,纤维与 PP 紧密粘接在一起。即使有非常少量的纤维被拉出,被拉出的部分也是处于撕裂状态。



a—PP/SF ; b—PP/H101 / SF ; c—PP/E102 / SF

图6 复合材料 SEM 照片

3 结论

(1) TG 分析测试表明,两种 HBP 热稳定性较好。

(2) E102 可提高复合材料的拉伸强度及冲击强

度,且随着 E102 含量增加,冲击强度呈增大趋势。且当 E102 含量为 10% 时,与 PP/SF 复合材料相比,冲击强度提高 72.24%。当 E102 含量为 8% 时,拉伸强度达到最大值 33.47 MPa。但复合材料的弯曲强度略有降低。

(3) H101 可不同程度地提高复合材料的拉伸强度、弯曲强度及冲击强度。当 H101 含量为 10% 时,复合材料的冲击强度为 18.04 kJ/m²,比 PP/SF 提高了 13.32%; 拉伸强度为 31.76 MPa,提高了 11.44%。PP/SF 的弯曲强度为 47.57 MPa,当 H101 含量为 4% 时,弯曲强度达到最高值 50.33 MPa,提高了 5.80%。

(4) 通过 SEM 观察到,加入 HBP 后,复合材料的纤维与基体结合较好。

参考文献

- [1] 徐定红,周颖,何玮,等. 复合材料用天然纤维的化学处理研究进展[J]. 工程塑料应用,2019,47(4):138-143.
Xu Dinghong, Zhou Ying, He Weidi, et al. Progress in chemical treatment of natural fiber reinforced composites using natural fibers[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4):138-143.
- [2] Sarkar F, Potluri P, Afroz S, et al. Ultrahigh performance of nanoengineered graphene-based natural jute fiber composites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11:21 166-21 176.
- [3] Sanjay M R, Madhu P, Jawaid M, et al. Characterization and properties of natural fiber polymer composites:A comprehensive review[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 172:566-581.
- [4] Väisänen T, Das O, Tomppo, L. A review on new bio-based constituents for natural fiber-polymer composites[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 149:582-596.
- [5] 吴金勇,刘丽娜,傅深渊. 纤维增强 EP 复合材料摩擦学性能研究进展[J]. 工程塑料应用,2019,47(3):136-139.
Wu Jinyong, Liu Lina, Fu Shenyuan. Research progress on tribological properties of fiber reinforced epoxy composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):136-139.
- [6] Xiao Xiane, Lu Shaorong, Qi Bo, et al. Enhancing the thermal and mechanical properties of epoxy resins by addition of a hyperbranched aromatic polyamide grown on microcrystalline cellulose fibers[J]. RSC Advances, 2014, 4:14 928-14 935.
- [7] 张吉润,刘彤. PE/BPF、PP/BPF 复合材料的制备与性能研究进展[J]. 塑料科技,2018,46(11):118-122.
Zhang Jirun, Liu Tong. Research progress in preparation and properties of PE/BPF and PP/BPF composites[J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(11):118-122.
- [8] 王江凯,苏梦宇,孙占英,等. 聚丙烯/植物纤维复合材料的研究进展[J]. 工程塑料应用,2019,47(7):151-155.
Wang Jiangkai, Su Mengyu, Sun Zhanying, et al. Research

- progress of polypropylene / plant fiber composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(7):151–155.
- [9] Kaewkuk S, Sutapun W, Jarukumjorn K. Effects of interfacial modification and fiber content on physical properties of sisal fiber / polypropylene composites[J]. *Composites Part B:Engineering*, 2013, 45:544–549.
- [10] Sarker F, Karim N, Afroj S, et al. High-performance graphene-based natural fiber composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10:34 502–34 512.
- [11] Shi Shaohong, Yang Changhua, Nie Min. Enhanced interfacial strength of natural fiber / polypropylene composite with mechanical-interlocking interface[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5:10 413–10 420.
- [12] Kandola B K, Mistik S I, Pornwannachai W, et al. Natural fiber-reinforced thermoplastic composites from woven-nonwoven textile preforms:Mechanical and fire performance study[J]. *Composite Part B:Engineering*, 2018, 153:456–464.
- [13] Karnani R, Krishnan M, Narayan R. Biofiber-reinforced polypropylene composites[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2004, 37:467–483.
- [14] He Liping, Li Wenjun, Chen Dachuan, et al. Effects of amino silicone oil modification on properties of ramie fiber and ramie fiber / polypropylene composites[J]. *Materials and Design*, 2015, 77:142–148.
- [15] Bodur M S, Bakkal M, Sonmez Q H E. The effects of different chemical treatment methods on the mechanical and thermal properties of textile fiber reinforced polymer composites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2016, 50:3 817–3 830.
- [16] Li Shuiping, Lin Qing, Zhu Huajun, et al. Investigations on mechanical characteristics of glass fiber reinforced epoxy composite modified with amino-terminated hyperbranched polymer[J]. *Fibers and Polymers*, 2016, 17(2):282–288.
- [17] Li Shuiping, Wu Qisheng, Cui Chong, et al. Synergetic reinforcements of epoxy composites with glass fibers and hyperbranched polymers[J]. *Polymer Composites*, 2017, 39:2 871–2 879.
- [18] Li Shuiping, Cui Chong. Enhancing the mechanical properties of epoxy resin by addition of an amino-terminated hyperbranched polymer grown on glass fiber[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 51:1 829–1 837.
- [19] Li Shuiping, Lin Qing, Huo Haijun, et al. Mechanical characterization of epoxy composites with glass fibers grafted by hyperbranched polymer with amino terminal groups[J]. *Polymer Bulletin*, 2016, 73(11):2 947–2 960.
- [20] Wang Guowei, Zhuang Linghua, Sun Jie, et al. Salt-free dyeing of ramie fabric with an amino-terminated hyperbranched polymer[J]. *Cellulose*, 2014, 21(5):3 725–3 736.
- [21] Zhang Feng, Chen Yuyue, Lin Hong, et al. Synthesis of an amino-terminated hyperbranched polymer and its application in reactive dyeing on cotton as a salt-free dyeing auxiliary[J]. *Coloration Technology*, 2007, 123(6):351–357.
- [22] Zhang Zhongwei, Tan Yefa, Feng Ke, et al. Effect of hyperbranched epoxy resin on mechanical properties of short carbon fiber-reinforced epoxy composites[J]. *Polymer Composites*, 2016, 37(9):2 727–2 733.
- [23] 靳奇峰, 谭荔元, 佟丽娜, 等. 超支化环氧树脂改性苯并恶嗪树脂的制备与性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(3):150–154.
- Jin Qifeng, Tan Liyuan, Tong Lina, et al. Preparation and properties of benzoxazine with hyperbranched epoxy modifier[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2017, 33(3):150–154.
- [24] 宋位华, 龚勇吉, 杨乐, 等. 超支化聚酯对大麻纤维 / 天然橡胶复合材料性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(10):84–89.
- Song Weihua, Gong Yongji, Yang Le, et al. Effect of hyperbranched polyester on properties of hemp fiber / natural rubber composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2019, 35(10):84–89.
- [25] Li Jiongjiong, Zhu Wenjie, Zhang Shifeng, et al. Amine-terminated hyperbranched polyamide covalent functionalized graphene oxide-reinforced epoxy nanocomposites with enhanced toughness and mechanical properties[J]. *Polymer Testing*, 2019, 76:232–244.
- [26] Lu Shaorong, Li Shanrong, Yu Jinhong, et al. The effect of hyperbranched polymer lubricant as a compatibilizer on the structure and properties of lignin / polypropylene composites[J]. *Wood Material Science and Engineering*, 2013, 8:159–165.
- [27] 孙占英. 剑麻纤维表面接枝超支化聚酰胺-胺及其对 PP 力学性能的影响 [J]. *工程塑料应用*, 2018, 46(9):127–130.
- Sun Zhanying. Surface grafting modification of sisal fibers by hyperbranched polyamidoamine and its effects on mechanical properties of polypropylene[J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(9):127–130.
- [28] 李鑫, 左祺, 徐磊, 等. 苧麻织物铺层设计及化学改性对复合材料力学及界面性能影响 [J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(7):61–67, 79.
- Li Xin, Zuo Qi, Xu Lei, et al. Effect of ramie fabric laminate design and chemical modification on mechanical properties and interfacial properties of composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(7):61–67, 79.