

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.01.022

玻璃纤维增强煤基抗冲共聚聚丙烯的性能

李丽英, 郑鹏程, 刘举慧, 焦旗

(国家能源宁夏煤业有限公司煤炭化学工业技术研究院, 银川 750411)

摘要: 采用双螺杆挤出共混法制备了短玻璃纤维 (GF) 改性聚丙烯 (PP) 2240S 的共混物, 通过力学性能分析测试、扫描电子显微镜表征、熔体流动速率测试和熔融结晶分析等研究了改性体系的力学性能、显微结构、加工流动性和结晶性能等。结果表明, 当 GF 添加量为 30% 时, 复合体系的弯曲强度、弯曲弹性模量、拉伸强度等较纯 PP 分别提高约 112%, 269% 和 108%, 但 GF 与基体粘结力弱导致冲击强度没有提高; 为进一步改善界面作用力, 以 5% 马来酸酐接枝聚丙烯作相容剂, 相同 GF 添加量下 PP 的弯曲强度达 86.99 MPa, 弯曲弹性模量达 5 073 MPa, 拉伸强度达 78.5 MPa, 简支梁缺口冲击强度达 14.78 kJ/m², 比纯 PP 的相关指标分别提高约 161%, 302%, 190% 和 131%, GF 与 PP 界面粘结力增强, PP 的力学性能随 GF 含量的递增而大幅提高。但 GF 降低了 PP 的熔体流动速率, 并且体系的结晶温度基本未变, 结晶度降低, 可能与未产生界面横晶有关。

关键词: 聚丙烯; 玻璃纤维; 冲击强度; 熔融结晶

中图分类号: TQ325.1+4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2020)01-0109-05

Properties of Glass Fiber Reinforced Coal-Based Anti-Flushing Copolymerization Polypropylene

Li Liying, Zheng Pengcheng, Liu Juhui, Jiao Qi

(Coal Chemical Industry Technology Research Institute, National Energy Ningxia Coal Industry Co., Ltd., Yinchuan 750411, China)

Abstract : The mixture of short glass fiber modified polypropylene (PP) 2240S was prepared by methods of blending in twin screw extruder. The mechanical properties, microstructure, processing fluidity and crystallization properties of the modified system were studied through mechanical analysis, surface electron microscope characterization, melt flow rate test and melt crystallization analysis. The results show that compared with pure PP, the flexural strength, flexural modulus, tensile strength of the composite system are increased by about 112%, 269% and 108% respectively when the glass fiber is added to 30%, but the impact strength is not increased due to the weak bond force between the glass fiber and PP. In order to further improve the interface force, using 5% maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MAH) as a phase tolerance agent, the PP flexural strength of the same glass fiber added amount reached 86.99 MPa, the flexural modulus reached 5 073 MPa, the tensile strength reach 78.5 MPa, and the impact strength reach 14.78 kJ/m², compared with the performance of pure PP, the flexural strength, flexural modulus, tensile strength and impact strength increased by about 161%, 302%, 190% and 131% respectively, and the adhesion force of glass fiber and PP interface increase. The mechanical properties of PP increase greatly with the increase of glass fiber content. While the glass fiber reduced the melting index of PP, and the crystal temperature of the system is basically unchanged, and the crystallinity is reduced, which might be related to the absence of interfacial transverse crystals.

Keywords : polypropylene ; glass fiber ; impact strength ; melt crystallization

聚丙烯 (PP) 是目前应用最广、产量增长最快的树脂之一, 其自身优点很多, 已经在汽车、家电、办公器械等诸多领域获得广泛应用。单纯的 PP 产品在使用过程中存在收缩率大、制品尺寸稳定性差

等缺点, 尤其是在替代丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料、聚苯乙烯、聚氨酯、不锈钢等产品使用时, 力学性能远达不到实际应用的需要。因此, 在以塑代钢的塑料行业发展大趋势下, 经过改性的 PP 可以赋予

通讯作者: 李丽英, 高级工程师, 主要从事煤基聚烯烃产品的开发和研究 E-mail : 13469603916@163.com

收稿日期: 2019-10-30

引用格式: 李丽英, 郑鹏程, 刘举慧, 等. 玻璃纤维增强煤基抗冲共聚聚丙烯的性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(1):109-113.

Li Liying, Zheng Pengcheng, Liu Juhui, et al. Properties of glass fiber reinforced coal-based anti-flushing copolymerization polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(1):109-113.

更好性能,并且具备相对低廉的成本^[1-5]。煤基 PP 2240S 是 Novolen 气相法 PP 装置上生产的抗冲共聚 PP 产品。该产品在聚合时加入一定量的乙烯,使产品具有较好的常、低温抗冲击性能,具有较高的流动性和合理的刚性与韧性平衡。产品自投放市场以来,已经在运输周转箱、收纳箱等领域得到应用,但是与市场同类牌号 K7726 相比,2240S 的应用领域还很狭窄。为进一步拓宽其市场应用,加快向汽车和家电部件等推广应用提供技术支持,笔者从力学性能、加工流动性能、熔融结晶性能等方面研究了玻璃纤维 (GF) 增强 PP 2240S 的性能以及相容剂对增强体系性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: 2240S, 熔体流动速率 (MFR) 为 30 g/10 min, 国家能源宁夏煤业有限责任公司;

GF: 短纤 508A, 巨石集团有限公司;

马来酸酐接枝 PP (PP-g-MAH): KT-1, 市售;

抗氧剂: 1010, 168, 市售;

其它辅助助剂: 市售。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出造粒机: ZSK-26 型, 科倍隆 (南京) 机械有限公司;

注塑机: BT80 V- II 型, 博创机械股份有限公司;

鼓风干燥箱: DHG-9245A 型, 上海慧泰仪器有限公司;

万能材料试验机: 5966 型, 美国 Instron 公司;

简支梁冲击试验机: CEAST 9050 型, 美国 Instron 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC 200F3 型, 德国耐驰机械仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-4800 型, 日本日立公司;

MFR 仪: MFI2322 型, 承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 样品制备

将 PP 粒料、PP-g-MAH、抗氧剂和其它辅助助剂等按比例混合均匀后通过双螺杆挤出机的主喂料秤计量进料, GF 通过挤出机侧喂料秤计量进料。混合物料熔融塑化, 高速共混后挤出、冷却、切粒, 制备成 GF 改性 PP 粒料。挤出机螺杆直径 25 mm, 长径比 36, 转速 300 r/min, 挤出温度 195 ~ 220℃。

挤出粒料在干燥箱中烘干后利用注塑机制备成标准样条。注塑机注塑温度为 195 ~ 230℃。

1.4 性能测试及表征

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试, 弯曲强度和弯曲弹性模量按 GB/T 9341-2008 测试, 简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试。

试样经液氮冷却淬断后的断面形貌采用 SEM 观测。

MFR 按 GB/T 21060-2007 测试。

DSC 分析: 试样在 N₂ 保护下以 20℃/min 速率升温至 200℃恒温 5 min 消除热历史, 然后以 20℃/min 速率降温至 50℃, 再以相同速率升温至 200℃, 记录 DSC 曲线并进行非等温结晶行为的研究。其中, 结晶度 X_c 按式 (1) 计算。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot \frac{1}{W} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m ——样品的熔融热焓;

ΔH_m^0 ——样品的平衡熔融热焓, 取 209 J/g;

W——PP 在复合体系中的质量分数。

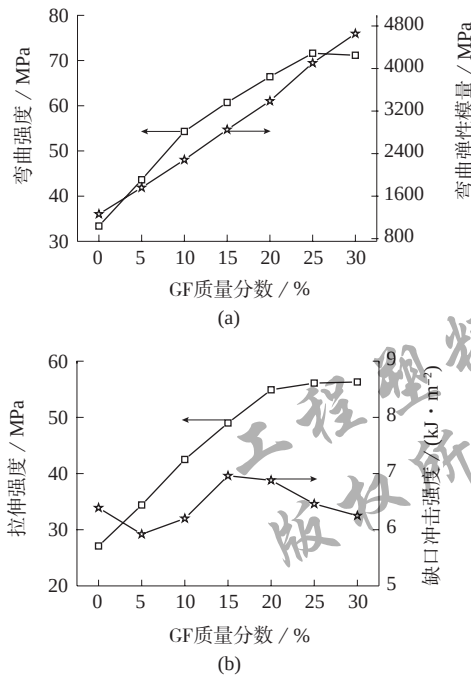
2 结果与讨论

2.1 GF 对 PP 性能的影响

(1) 力学性能。

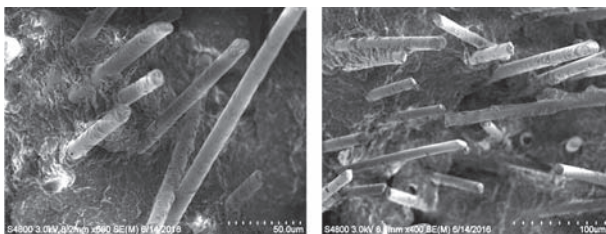
图 1 是 GF 增强 PP 的力学性能变化曲线。由图 1 可看出, PP 中添加 GF 后, 弯曲强度、弯曲弹性模量、拉伸强度等力学性能均显著提高, 并且随着 GF 含量的递增而近乎直线上升。当 GF 质量分数为 15% 时, 与纯 PP 的性能相比, 增强体系的弯曲强度提高了 27.34 MPa, 弯曲弹性模量提高了 1588 MPa, 拉伸强度提高了 22.0 MPa, 简支梁缺口冲击强度提高了 0.57 kJ/m², 提高幅度分别约为 82%, 126%, 81% 和 9%。当 GF 质量分数增加到 30% 时, 弯曲强度达 71.16 MPa, 弯曲弹性模量达 4656 MPa, 拉伸强度达 56.3 MPa, 提高幅度进一步增加, 分别约为 112%, 269% 和 108%; 简支梁缺口冲击强度为 6.25 kJ/m², 较纯 PP 稍有降低。由此可见, 改性料中 GF 充分发挥了自身高强度、高模量的优势, 当体系受力时, GF 承载了 PP 所不能承受的负荷或能量, 提高了 PP 的拉伸性能和弯曲性能, 增强效果显著。但是 GF 在体系中随机搭接的网络骨架, 能够传递应力, 却没有提高冲击强度。理论上讲, 材料受到冲击应力时, 基体树脂在应力作用下产生裂纹, 裂纹会绕过或穿过纤维, 如果发生偏转则增长了裂纹扩展路径, 使材料吸收更多的冲击能量;

如果与 GF 的取向趋于垂直,则冲击应力必须使 GF 断裂、拔出,吸收更多的能量来破坏材料^[6-7]。上述 GF 增强 PP 的冲击强度没有改变,说明了 GF 与基体的界面结合力很弱,受力时直接拔出。这一点在图 2 的 SEM 照片中得到证实,GF 受力拔出,表面粘结 PP 较少,没有能够改变冲击性能。另外,体系的韧性显著降低,最为突出的表现便是增强体系在受到一定载荷压力时试样受力面发生断裂,受到一定载荷拉力时试样瞬间脆断,与纯 PP 优异的断裂伸长率相比,增强体系断裂伸长率极小,基本都在 1% 以下。



a—弯曲性能; b—拉伸强度和缺口冲击强度

图 1 GF 增强 PP 的力学性能变化曲线



(a) (b)
a—放大 600 倍; b—放大 400 倍

图 2 GF 增强 PP 的 SEM 照片

(2) MFR。

表 1 是 GF 增强 PP 的 MFR 测试数据。结果显示,添加 5% 的 GF 便能使 PP 的 MFR 迅速由 29.97 g/10 min 降低至 17.8 g/10 min,当 GF 添加量增加至 30% 时, MFR 降低至 8.27 g/10 min,

GF 显著降低了 PP 的熔体流动性。MFR 是表示聚合物在加工过程中流动性高低的一项极为重要的指标。GF 是纤维状材料,它的加入会增加聚合物熔体的黏度,导致材料的流动性变差,因此,在挤出和注塑加工时应调整合适的注塑温度和剪切力,以避免 GF 碎断而降低力学性能。

表 1 GF 增强 PP 的 MFR 测试数据 (g/10 min)

项目	GF 质量分数 / %						
	0	5	10	15	20	25	30
MFR	29.97	17.8	14.8	11.4	9.79	9	8.27

2.2 相容剂对 GF 增强 PP 性能的影响

(1) 力学性能。

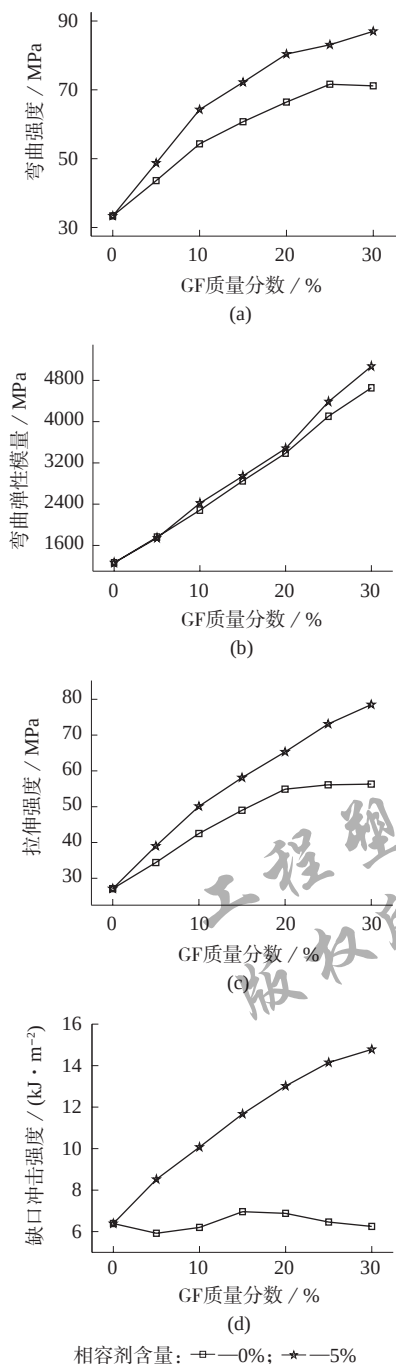
通过上述分析发现,GF 能够提高 PP 的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量,但是由于 GF 与基体 PP 界面结合力较弱,致使冲击强度没有得到改善。界面是复合材料极为重要的微观结构,也是外加载荷从基体向增强材料传递的纽带。PP 是一种分子链缺乏活性基团的非极性聚合物,很难与 GF 形成有效的界面结合。因此,相容剂的加入便是提高改性体系界面结合力的有效办法。PP-g-MAH 是一种在 PP 非极性的分子主链上引入了强极性侧基的反应型相容剂,用于 GF 增强 PP 时,其非极性 PP 长链与基体 PP 树脂相互作用,极性接枝单体与 GF 表面形成离子键,既能增加 PP 与 GF 之间的界面粘结,又能改善 GF 在 PP 中的分散性,从而提高填充 PP 的拉伸和冲击强度^[8-12]。

表 2 是添加质量分数 5% 的 PP-g-MAH 时 GF 增强 PP 的力学性能测试数据。结果显示,在 GF 的增强作用和 PP-g-MAH 的“桥梁”作用下,当 GF 添加量为 30% 时,与纯 PP 的性能相比,其弯曲强度、弯曲弹性模量、拉伸强度和冲击强度分别提高约 161%,302%,190% 和 131%,PP 的力学性能随 GF 含量的递增而大幅提高。

表 2 添加 PP-g-MAH 时 GF 增强 PP 的力学性能

GF 质量分数 / %	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
0	33.38	1263	27.1	88	6.39
5	48.72	1744	39.0	5.8	8.52
10	64.24	2418	50.1	4.2	10.07
15	72.20	2644	58.1	4.3	11.67
20	80.38	3480	65.3	4.3	13.02
25	83.09	4386	73.1	4.4	14.15
30	86.99	5073	78.5	4.5	14.78

图 3 显示了相容剂对 GF 增强 PP 力学性能的影响。由图 3 可看出,当 GF 添加量由 5% 增加到



a—弯曲强度;b—弯曲弹性模量;c—拉伸强度;d—缺口冲击强度

图3 相容剂对玻纤增强PP力学性能的影响

30%时,与未加相容剂时相比,添加相容剂的PP弯曲强度同比提高5.1~15.83 MPa,弯曲弹性模量同比提高16~417 MPa,拉伸强度同比提高4.6~22.2 MPa,冲击强度同比提高2.6~8.53 kJ/m^2 。其中,冲击强度提高2倍之多,断裂伸长率也由1%以下提高到4%以上,这充分说明了相容剂加强GF与PP基料界面粘结力的优异“纽带”作用。而图4中添加相容剂的GF增强PP的SEM照片也显示,

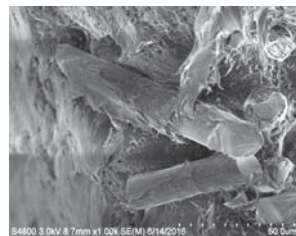


图4 添加相容剂的GF增强PP的SEM照片

受力拔出的纤维表面粘结了大量的PP,证明了相容剂对改善GF与PP基体界面,提高增强体系力学性能的显著作用。

(2) MFR。

表3为添加质量分数5%的PP-g-MAH时GF增强PP的MFR测试数据,与未添加PP-g-MAH时的对比见图5。

表3 添加PP-g-MAH的GF增强PP的MFR g/10 min

项目	GF质量分数/%						
	0	5	10	15	20	25	30
MFR	29.97	19.7	16.8	15.9	13.6	12.1	11.4

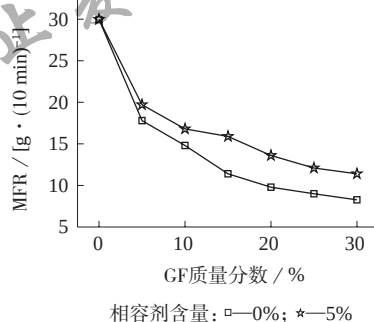


图5 相容剂对GF增强PP的熔体流动速率的影响

由表3和图5可看出,添加相容剂时增强PP的MFR远低于纯PP,但均高于未添加相容剂时。主要原因在于PP-g-MAH的MFR大于85 $\text{g}/10 \text{ min}$,一定程度上影响了增强体系的加工流动性,也有助于GF在基体中的分散和试样表观质量的改善。

(3) 熔融结晶行为。

PP基体由于引入GF,其结晶过程变得十分复杂。有研究表明,GF增强PP体系中,基体的结晶度在一定范围内随着GF含量的增加而增加,结晶温度也随之提高,说明GF在一定程度上起到成核剂的作用^[13];也有研究者认为GF对PP没有成核作用,而是起到空间位阻效应,反而使体系的结晶度下降。出现这两种争议主要还是取决于GF与基体间的作用、体系冷却历程和温度、应力诱导分子链取向等是否影响了GF与基体在界面处产生界面横

晶。界面横晶的出现将改变复合体系的界面结构,对于界面应力传递行为和复合体系破坏行为产生很大的影响。

表4列出了添加5%相容剂时GF增强PP的熔融结晶特征数据。结果显示,GF增强PP的熔融温度有所提高,结晶温度变化不大,结晶度则是较纯PP均有降低。由此推测,该复合体系中远离纤维的基体结晶过程并未明显滞后于纤维表面处的基体结晶,基体内部的球晶可以穿越纤维继续生长而无明显的横晶现象。未产生横晶现象与GF和基体间强的界面作用,以及体系快速冷却降温有关。

表4 添加相容剂的GF增强PP熔融结晶分析数据

项目	GF质量分数/%						
	0	5	10	15	20	25	30
熔融温度/℃	165.5	169.7	170.2	167.9	166.9	167.4	167.6
结晶温度/℃	120.9	119.1	119.3	120.0	121.1	120.7	121.0
结晶度/%	45.22	37.88	40.96	36.68	42.36	39.25	39.82

3 结论

(1) 短GF改性PP可以极大地提高PP的弯曲强度、弯曲弹性模量、拉伸强度等,但GF与基体粘结力较弱导致冲击强度没有提高。采用PP-g-MAH作相容剂,可以改善GF与基体PP的界面作用力,使PP弯曲强度、弯曲弹性模量和拉伸强度进一步提高,GF用量30%时简支梁缺口冲击强度较纯PP提高2倍之多;PP的力学性能随GF含量的递增而大幅提高。

(2) GF大幅降低PP的MFR,使体系黏度升高,流动性降低,挤出和注塑加工时应调整合适的注塑温度和剪切力,以避免GF碎断而降低力学性能。

(3) GF降低了PP的结晶度,推测认为是受界面作用力和快速冷却的影响,GF与基体界面处没有形成明显的界面横晶所致。

参考文献

- [1] 赵敏. 改性聚丙烯新材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010:309-325.
Zhao Min. New material of modified polypropylene[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010:309-325.
- [2] 杨明山. 聚丙烯改性及配方[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
Yang Mingshan. Modification and formulation of polypropylene [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [3] 朱永斌, 刘廷华. 汽车塑料化及其前景[J]. 塑料, 2005, 34(5):40-42.
Zhu Yongbin, Liu Tinghua. The plastics of automobile and its prospect[J]. Plastics, 2005, 34(5):40-42.
- [4] 沈洵, 谢荣海. 改性聚丙烯在汽车及家用电器领域的应用与发展[J]. 上海塑料, 2008(2):38-42.
Shen Xun, Xie Ronghai. Application and development of modified polypropylene in automobile and household appliances [J]. Shanghai Plastics, 2008(2):38-42.
- [5] 张勋生, 周崎. 纤维增强聚丙烯复合材料及其应用的新发展[J]. 汽车工业与材料, 2004(12):24-27.
Zhang Xunsheng, Zhou Qi. New development of fiber reinforced polypropylene composites and its application[J]. Automotive Technology and Materials, 2004(12):24-27.
- [6] 武俊. 长玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的制备及改性[D]. 无锡: 江南大学, 2009:23-25.
Wu Jun. Preparation and modification of long glass fiber reinforced polypropylene composites[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009:23-25.
- [7] 张宁, 李忠恒, 陶宇, 等. 长玻纤增强聚丙烯复合材料的研究[J]. 塑料工业, 2006, 34(12):29-32.
Zhang Ning, Li Zhongheng, Tao Yu, et al. Study on PP composite reinforced by long glass fibre[J]. China Plastics Industry, 2006, 34(12):29-32.
- [8] 刘学习, 戴干策. PP-g-Si与PP-g-MAH对PP/GF的增容机理比较[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(5):128-131.
Liu Xuexi, Dai Gance. Compare the compatibilizing mechanism of silane-grafted polypropylene with maleic anhydride grafted polypropylene on PP/GF composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(5):128-131.
- [9] 黎敏, 陈一民, 陈如意, 等. 高性能玻纤增强聚丙烯材料的研制及应用[J]. 塑料工业, 2014, 42(9):113-117.
Li Min, Chen Yimin, Chen Ruyi, et al. Development and application of high performance glass fiber reinforced polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(9):113-117.
- [10] 邵静波, 刘涛, 张师军. PP-g-MAH对玻璃纤维增强PP的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2006, 23(4):50.
Shao Jingbo, Liu Tao, Zhang Shijun. Effect of PP grafting maleic anhydride on property of glass fiber reinforced polypropylene materials[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2006, 23(4):50.
- [11] 邓如生. 共混改性工程塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003:68.
Deng Rusheng. Engineering plastics modified by blending[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003:68.
- [12] 刘立洵, 李俊伟, 张志谦, 等. 玻璃纤维/聚丙烯复合材料界面研究[J]. 材料科学与工艺, 2000(2):105-107.
Liu Lixun, Li Junwei, Zhang Zhiqian, et al. Interface of glass fiber/polypropylene composites[J]. Material Science and Technology, 2000, 8(2):105-107.
- [13] 崔新宇, 周晓东, 戴干策. 玻璃纤维增强聚丙烯材料结晶行为研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2):138-142.
Cui Xinyu, Zhou Xiaodong, Dai Gance. Study on crystal behavior of fiberglass reinforced polypropylene material[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2002, 18(2):138-142.