

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.07.022

偶联剂及相容剂对连续纤维增强聚丙烯性能的影响

李浩¹, 李彩利², 张珂珂², 邵将¹, 陈弦²

(1. 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065; 2. 四川大学化学学院, 成都 610065)

摘要:以聚丙烯(PP)为基体树脂,玻璃纤维与丙纶纤维混纺织物作为增强体,制备成连续纤维增强热塑性树脂基复合材料。为了改善树脂和纤维之间的界面作用以提升复合材料的综合性能,以KH550, KH560, KH570三种硅烷偶联剂对纤维进行表面处理,并采用马来酸酐接枝PP(PP-g-MAH)相容剂与PP共混改性进行对比。分别对复合材料进行常规力学性能、吸水性能、硬度测试,结合扫描电子显微镜观察复合材料断面形貌,分析了各种处理剂对纤维和树脂间作用的改善情况。结果表明,经过KH550偶联剂处理纤维后制备的复合材料界面改善效果明显,得到的复合材料力学性能最佳。

关键词:连续纤维; 聚丙烯; 硅烷偶联剂; 马来酸酐接枝聚丙烯

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)07-0112-05

Effects of Coupling Agent and Compatilizer on Properties of Continuous Fiber Reinforced Polypropylene

Li Hao¹, Li Caili², Zhang Yake², Shao Jiang¹, Chen Xuan²

(1. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Glass fiber and polypropylene fiber blended fabrics were used as reinforcements, and polypropylene was used as matrix resin to prepare continuous fiber-reinforced thermoplastic resin matrix composites. In order to improve the interfacial interaction between the resin and the fiber, and to improve the overall performance of the composites, KH550, KH560, KH570 silane coupling agents and maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MAH) were used as treated agents. The normal mechanical properties, water-absorbing properties, and hardness of the composites were tested, the cross-sectional morphology of the composites was observed by scanning electron microscopy, and the compatibility of the various treated agents for fiber-resin interactions was analyzed. The results show that the interface effect of the composites prepared after the treatment of fiber with KH550 coupling agent is obvious, and the mechanical properties of the composites obtained by this treatment method are the best.

Keywords: continuous fiber; polypropylene; silane coupling agent; maleic anhydride grafted polypropylene

聚丙烯(PP)具有加工性良好、化学性质稳定、介电系数高等优异性能^[1],但是也存在低温发脆、冲击强度低、力学性能不高、耐热性不高等缺点^[2]。为了弥补性能上的缺陷,纤维增强是PP功能化发展的一个热点方向。玻璃纤维具有强度高、阻燃性好、耐高温、价格便宜等特点^[3],目前,在工业中玻璃纤维增强PP复合材料的开发技术已经十分成熟,长纤维增强PP复合材料也开始规模化生产使用。

连续纤维增强树脂基复合材料保留了纤维尺寸的连续性,从而也就保持了纤维原有的强度,最大

限度地发挥了纤维的各种优异性能^[4-7],在汽车制造、新能源、建筑材料、军工、航空航天、火箭卫星等领域有着广阔的市场^[8-9]。复合材料是否拥有良好的综合性能一方面取决于纤维和树脂本身的性能好坏,另一方面与纤维和树脂界面间的相互作用有关。纤维和树脂在化学性质上差异很大,外加热塑性树脂熔体黏度大,无法浸透纤维织物,造成了两相间的相互作用比较弱。目前的处理方法主要有偶联剂处理法、等离子体处理法、表面接枝法、表面二次接枝法等^[10-12]。这些处理方式只能改善纤维织物表面

通讯作者: 李浩, 硕士, 主要从事连续玻璃纤维增强热塑性复合材料的研究 E-mail: polymer-lihao@foxmail.com

收稿日期: 2018-04-12

引用格式: 李浩, 李彩利, 张珂珂, 等. 偶联剂及相容剂对连续纤维增强聚丙烯性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(7):112-116.

Li Hao, Li Caili, Zhang Yake, et al. Effects of coupling agent and compatilizer on properties of continuous fiber reinforced polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(7):112-116.

层与树脂的界面作用,纤维织物内部仍旧无法很好地被树脂浸渍,对于这些问题,在纤维纱的生产中混入聚合物纤维来改善是其中一个先进的技术。

笔者使用玻璃纤维和丙纶纤维的混合纱织物作为 PP 的增强材料,丙纶纤维与玻璃纤维均匀分散合股成纱并通过织布机成为纤维织物。这种混纤维织物能保证纤维织物内部的纤维也能与树脂基体充分接触浸渍,大大提升复合材料的综合性能。为了增加纤维和树脂间的界面作用,通过偶联剂对纤维表面进行处理,并探讨了共混相容剂的方式。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: AX03BE3, 美国埃克森美孚公司;

复合纤维: Compofil[®], 中国巨石股份有限公司;

硅烷偶联剂: KH550, KH560, KH570, 南京联硅化工有限公司;

马来酸酐接枝 PP(PP-g-MAH): 接枝率 0.9%~1.1%, 南京塑泰高分子科技有限公司。

1.2 设备和仪器

同向啮合双螺杆挤出机: SHJ-35 型, 南京浩特机械设备有限公司;

三辊压延机: F-PVU-260 型, 广州市普同实验分析仪器有限公司;

平板硫化机: KY-3201 型, 广东省东莞市厚街开研机械设备厂;

电子万能材料试验机: 5966 型, 英国 Instron 公司;

邵氏 D 型硬度计: LX-D-Y 型, 厦门市安测电子有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-5900LV 型, 日本电子株式会社;

电子天平: ME204E 型, 瑞士梅特勒-托利多公司。

1.3 试样制备

(1) 纤维织物处理。

①硅烷偶联剂处理: 将硅烷偶联剂分散在乙醇溶剂中, 配制成质量分数为 2% 的溶液, 再将清洁干净的纤维织物浸润在溶液中, 浸泡 10 min 后取出, 放在 120℃ 的烘箱中烘 2 h, 取出后备用。

② PP-g-MAH 处理: 将 PP-g-MAH 添加在基体树脂中, 通过双螺杆挤出机挤出造粒, 然后使用哈克压片机流延出片材, 再运用全自动平板硫化机加温、加压, 使 PP-g-MAH 和纤维织物在高温高压的条件

下发生反应, 完成对纤维表面的处理。

(2) 连续纤维增强 PP 复合材料的制备。

利用自行设计的成套加工装置进行复合材料制备实验。成型方式为热压成型, 主要成型工艺过程是: PP 树脂通过双螺杆挤出机充分塑化, 经过衣架式模头挤出后, 用压延机成型为实验所需要薄片。将经过预处理的纤维织物烘干, 然后将 PP 片材和纤维织物有序放进模具, 经过一段时间热压后冷却脱模, 制备出所需要的复合材料。热压温度为 200℃、压力为 4 MPa、时间为 10 min, 纤维体积分数为 40%。

1.4 性能测试与表征

(1) 拉伸强度测试: 依据 GB/T 3354-2014, 试样尺寸 150 mm × 10 mm × 2 mm, 试验速率 2 mm/min, 测试 5 个试样取平均值。

(2) 弯曲强度测试: 依据 GB/T 9341-2000, 试验速率 2 mm/min, 跨距 48 mm, 试样尺寸 75 mm × 10 mm × 2 mm, 至少测试 5 个试样取平均值。

(3) 吸水率测定: 将经过低温干燥处理的试样按照 GB/T 1462-2005 测试, 试样尺寸 20 mm × 20 mm × 2 mm, 测试 5 个试样取平均值。

(4) 邵氏硬度测试: 依据 GB/T 2411-2008, 试样尺寸 50 mm × 50 mm × 2 mm, 至少测试 5 次取平均值。

(5) SEM 分析: 将片材拉伸后的断面进行喷金处理, 在 SEM 下观察树脂与纤维之间的界面情况。

2 结果与讨论

2.1 处理剂对复合材料拉伸性能的影响

图 1 示出采用不同处理剂时复合材料的拉伸性能。从图 1a 可以看出, 使用偶联剂对复合材料拉伸强度影响显著。其中 KH550 处理纤维制备的复合材料拉伸强度最佳达到 167 MPa, 相比于未添加处理剂时强度提升率达 34.7%。使用 PP-g-MAH 时制备的复合材料拉伸强度最差, 只有 126 MPa, 提升率仅有 1.6%。硅烷偶联剂各自都具有不同的化学结构, 醇解后的官能团对纤维与树脂间的相互作用影响明显, KH550 醇解后主要的官能团是氨基和硅醇基团, 能够和玻璃纤维间形成较强的化学键或者氢键作用, 力学性能提升效果最佳^[13]。KH570 醇解得到硅醇基和末端双键, 硅醇键与玻璃纤维形成化学键作用, 双键促进一定程度上有利于提高与 PP 树脂间的相容性, 综合而言力学性能提升效果次之。

KH560 醇解后产物的主要官能团是硅醇基和环氧基,同样有硅醇基团作用,环氧基团与玻璃纤维和 PP 间的相互作用相对较弱,对复合材料力学性能提升也较差。PP-g-MAH 共混挤出后均匀分散在 PP 树脂中,能够与纤维接触的极性酸酐或羧酸基团很少,形成的化学键作用很弱,对力学性能提升效果最差。

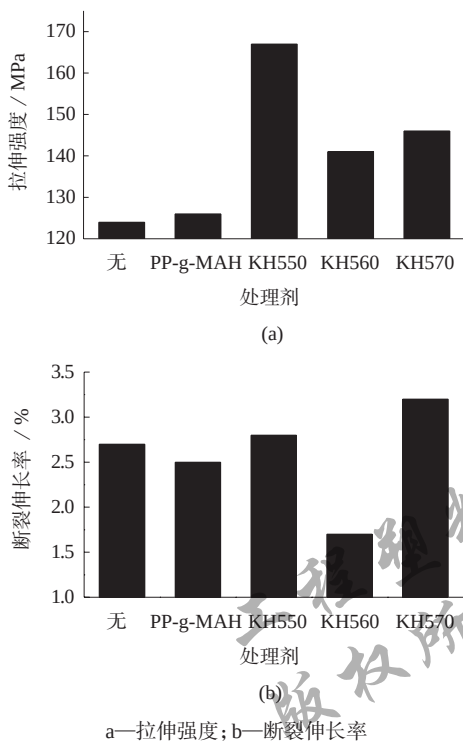


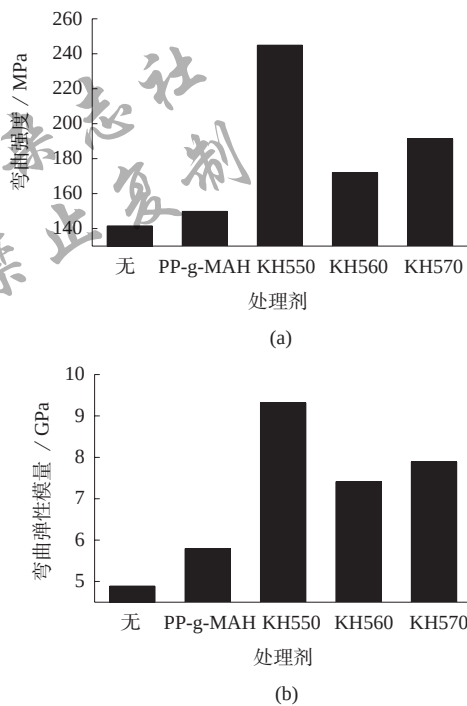
图1 采用不同处理剂时复合材料的拉伸性能

从图 1b 可以看出, KH560 对复合材料两相界面改善效果较差,复合材料的断裂伸长率最低,仅为 1.7%。PP-g-MAH 作为相容剂有一定改善界面作用,虽然真正处于界面处的相容剂比例很少,但是 PP-g-MAH 具有一定增韧 PP 的作用,从而使断裂伸长率达到 2.5%。KH550 和 KH570 对于复合材料的拉伸强度提升效果较好,其对应的断裂伸长率也比较高,经过 KH570 处理的纤维制备的复合材料断裂伸长率为 3.2%。纤维和基体间的相互作用点越多,拉伸应力作用下应力会通过作用点传递分散应力,防止出现应力集中^[14],因此,断裂伸长率相对就比较高;界面处作用点较少和作用力小的复合材料纤维很容易在缺陷处产生应力集中而断裂,断裂伸长率就较低。

2.2 处理剂对复合材料弯曲性能的影响

图 2 示出采用不同处理剂时复合材料的弯曲性能。由图 2 可以看出,偶联剂对复合材料的弯曲强

度和弯曲弹性模量均有提升效果,其中 KH550 对复合材料弯曲性能提升最明显。纤维未经处理时制备的复合材料弯曲强度为 141.522 MPa,弯曲弹性模量为 4.891 GPa。以 KH550 为相容剂时复合材料的弯曲强度达到 244.893 MPa,提升率为 73.1%,弯曲弹性模量为 9.319 GPa,增长 90.5%,提升效果很明显。以 PP-g-MAH 相容剂处理时复合材料的弯曲强度为 149.85 MPa,弯曲弹性模量为 5.797 GPa,提升效果最差。分析原因可能是: KH550 醇解后末端的氨基是极性官能团,对于提高界面作用效果明显; KH560 与 KH570 醇解后对界面改善作用相对较弱; PP-g-MAH 共混在 PP 基体中,真正能够有效改善界面性质的比例很少,因此改善效果最弱。



a—弯曲强度; b—弯曲弹性模量

图2 采用不同处理剂时复合材料的弯曲性能

2.3 处理剂对复合材料吸水率的影响

图 3 示出采用不同处理剂时复合材料的吸水率。从图 3 可以看出,纤维未经处理时制备的复合材料吸水率为 2.0%; 以 KH550 处理时复合材料的吸水率最高达到 2.3%; 以 PP-g-MAH 相容剂处理时复合材料的吸水率最低,仅有 1.9%。复合材料的吸水率大小与复合材料内部的孔隙率以及复合材料两相自身的亲水性有关。以硅烷偶联剂处理时复合材料的吸水率都高于用 PP-g-MAH 相容剂处理时的复合材料的吸水率,这是因为不同处理剂的处

理方式存在差别。PP-g-MAH 相容剂的处理方式是 PP-g-MAH 通过双螺杆挤出机熔融共混均匀分在 PP 树脂里,而硅烷偶联剂的处理方式是硅烷偶联剂稀溶液浸泡玻璃纤维和丙纶纤维织物。虽然都对纤维织物与基体树脂 PP 界面之间的相互作用有一定的改善,但是 PP-g-MAH 共混到基体树脂中后,不仅仅影响纤维和基体树脂界面之间的粘接性能,改善了基体树脂 PP 的性质,而硅烷偶联剂的处理仅仅是对纤维与树脂界面处产生影响。所以可以推断,PP-g-MAH 的加入,改善了基体树脂的流动性,使得复合材料内部的孔隙率下降,进而使得其吸水率也降低。

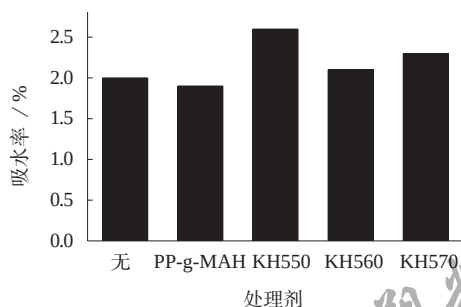


图3 采用不同处理剂时复合材料的吸水率

2.4 处理剂对复合材料硬度的影响

图4示出采用不同处理剂时复合材料的硬度。复合材料硬度的主要影响因素是基体树脂的硬度和纤维的含量。实验所制备的复合材料保持纤维含量及基体树脂都相同,排除这两个主要影响因素的干扰,影响复合材料硬度的因素就主要是处理剂的作用。

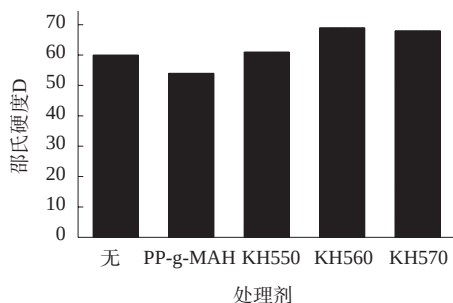


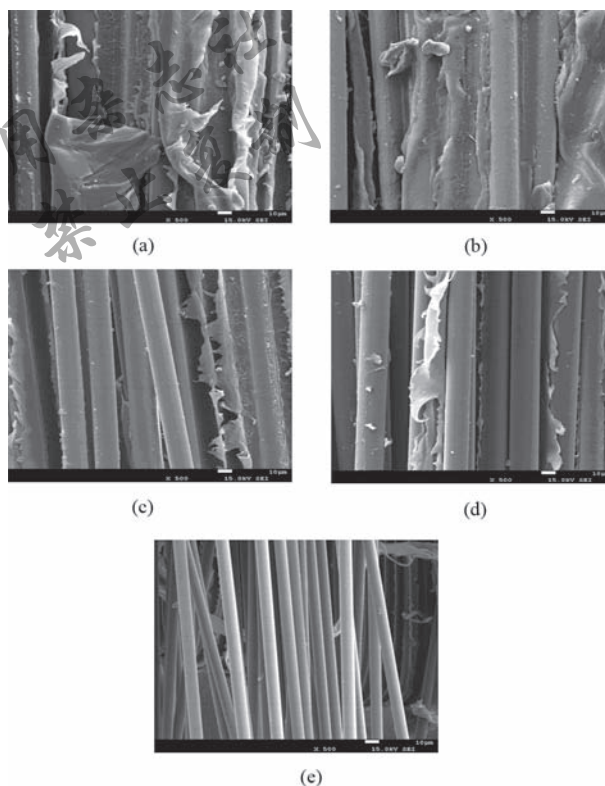
图4 采用不同处理剂时复合材料的硬度

由图4可看出,以硅烷偶联剂处理时复合材料的硬度高于用 PP-g-MAH 相容剂理时的硬度。以硅烷偶联剂 KH550, KH560, KH570 为处理时复合材料的硬度依次为 61, 69, 68; 以 PP-g-MAH 处理时复合材料的硬度为 54; 未经处理时复合材料的

硬度为 60。复合材料的拉伸强度高,则对应的界面粘接强度要好,复合材料的整体性就会更加好,其抵御变形的性能就好,所以硬度就会高。

2.5 处理剂对复合材料微观结构的影响

图5是复合材料拉伸断面 SEM 照片。从图5可以看出,纤维经过表面处理后,和基体树脂之间的粘接性能有了很大改变。PP-g-MAH 中含有的 MAH 基团与玻璃纤维表面的羟基可以发生反应,并且 PP-g-MAH 和基体树脂 PP 之间的相容性非常好,所以 PP-g-MAH 可以提高纤维和树脂基体之间的界面粘接力。同时,由于硅烷偶联剂的“桥梁”作用,在基体树脂和纤维之间形成了良好的粘接作用,所以用硅烷偶联剂处理后的复合材料,纤维和树脂基体之间的界面粘接力也得到了提高^[15]。



处理剂: a—无; b—KH550; c—KH560; d—KH570; e—PP-g-MAH

图5 采用不同处理剂时复合材料的微观结构

与纤维未处理的样品相比,其他4个样品撕裂断面的纤维表面都覆盖有一层基体树脂。这就说明,在受到外力作用时,未经处理的纤维很容易从基体树脂中拔出,纤维和基体树脂之间的结合力是很低的,没有形成牢固结合。而纤维经过处理后,和基体树脂之间形成了化学键,结合力大为加强。所以当受到外力的时候,纤维很难从基体树脂中拔出。对

比4种不同处理剂对纤维的处理效果。结合图1、图2的力学性能可以发现,拉伸强度和弯曲强度的高低与对纤维的处理效果有关。拉伸强度高,则纤维和基体树脂的结合力就大,对应的SEM照片中纤维表面覆盖的基体树脂就会多。图5d中纤维表面附着的基体树脂相对较少,纤维和基体树脂的结合力较小,则对应的复合材料的力学性能也就比较差。图5b样品中,纤维表面附着大量的基体树脂,说明纤维和基体树脂的结合力大,相对应复合材料的力学性能也就比较好。

3 结论

(1) 采用偶联剂处理玻璃纤维及将PP-g-MAH与树脂共混改性都能明显改善纤维与树脂间的相互作用,从而改善复合材料的性能。

(2) 偶联剂KH550处理对复合材料的性能提升效果最好。相对于未经处理制备的复合材料,其拉伸强度提升了34.7%,弯曲强度提升了73.1%。结合SEM分析可以发现,KH550对改善纤维织物与PP之间的界面作用效果最好。

参考文献

- [1] 江镇海. 国内聚丙烯市场现状及发展[J]. 合成材料老化与应用, 2013(2):56-58.
Jiang Zhenhai. Current status and development of domestic polypropylene market[J]. Aging and Application of Composite Materials, 2013(2):56-58.
- [2] Kalaitzidou K, Fukushima H, Drzal L T. Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2007, 38(7):1 675-1 682.
- [3] 祖群. 高性能玻璃纤维研究[J]. 玻璃纤维, 2012(5):16-23.
Zu Qun. High-performance glass fiber research[J]. Glass Fiber, 2012(5):16-23.
- [4] 许治平. 高性能连续纤维增强聚醚醚酮复合材料的制备及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
Xu Zhiping. Preparation and properties of high performance continuous fiber reinforced polyetheretherketone composites[D]. Changchun: Jilin University, 2017.
- [5] Mallik P K. Fiber-reinforced composites[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 2007.
- [6] Nikforooz M, Montesano J, Golzar M, et al. Assessment of the thermomechanical performance of continuous glass fiber-reinforced thermoplastic laminates[J]. Polymer Testing, 2018, 67:457-467.
- [7] 杨莹. 热塑性复合材料——可循环利用和快速加工[J]. 玻璃钢, 2012(2):39-45.
Yang Ying. Thermoplastic composites——Recyclable and rapid processing[J]. FRP, 2012(2):39-45.
- [8] Lyu M Y, Choi T G. Research trends in polymer materials for use in lightweight vehicles[J]. International Journal of Precision Engineering & Manufacturing, 2015, 16(1):213-220.
- [9] Soutis C. Fibre reinforced composites in aircraft construction[J]. Progress in Aerospace Sciences, 2005, 41(2):143-151.
- [10] Rikiarie D, Malzinos P, Larena A, et al. Use of silane agents and poly(propylene-g-maleic anhydride) copolymer as adhesion promoters in glass fiber/polypropylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81:701-709.
- [11] Qiu W L, Mai K, Zeng H. Effect of macromolecular coupling agent on the property of PP/GF composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 71:1 537-1 542.
- [12] 王赫, 刘亚青, 张志毅, 等. 玻璃纤维表面处理技术的研究进展[J]. 绝缘材料, 2007, 40(5):35-37.
Wang He, Liu Yaqing, Zhang Zhiyi, et al. Research progress of glass fiber surface treatment technology[J]. Insulating Materials, 2007, 40(5):35-37.
- [13] Wang H, Sun T, Peng C, et al. Effect of different silane coupling agents on cryogenic properties of silica-reinforced epoxy composites[J]. High Performance Polymers, 2016, 30(1):.
- [14] Topac O T, Gozluklu B, Gurses E, et al. Experimental and computational study of the damage process in CFRP composite beams under low-velocity impact[J]. Composites Part A, 2017, 92:167-182.
- [15] Pickering K L, Khimi S R, Ilanko S. The effect of silane coupling agent on iron sand for use in magnetorheological elastomers Part 1: Surface chemical modification and characterization[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2015, 68(68):377-386.

梧州年处理15万t再生塑料项目投产

近日,梧州年处理15万t PET再生塑料加工项目投产。该项目引进国际先进的PET瓶破碎清洗加工设备,其投产可以有效带动再生塑料产业链上下游产业的集聚和发展,推动循环经济园区产业转型升级取得新进展。

据了解,该项目计划总投资15亿元,主要投资PET塑料回收再生、PE-HD塑料回收再生以及ABS塑料回收再生三大项目。项目建成达产后,预计年销售收入5亿元,利税

收入约3000万元。为保证原材料供应,目前国龙再生资源公司已投入1000万元,在南宁、玉林、梧州、柳州、桂林、贵港等市建立大型综合再生物资回收站,并计划今年内完成贺州、钦州、北海等市的再生资源回收站建设。园区管委会负责人表示,再生塑料是梧州循环经济产业园区的主导产业之一,年处理15万t PET再生塑料加工项目是延长再生资源产业链的重要一环,对梧州打造千亿元再生资源产业具有积极带动作用。(中塑在线)