

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.11.014

玻璃纤维增强聚乙烯复合材料的界面改性

谢明星, 沈云海, 沈家麟

(伟星新型建材有限公司, 上海 201400)

摘要: 为了改善玻璃纤维(GF)增强聚乙烯(PE)复合材料界面结合情况,通过在 GF 表面涂覆接枝极性基团的功能化聚烯烃及对基体树脂进行功能化改性,研究了改性方法对 GF 增强 PE 界面结合性能的影响。结果表明:极性基团马来酸酐(MAH)接枝高密度 PE (PE-HD-g-MAH)、MAH 接枝低密度 PE (PE-LD-g-MAH)、MAH 接枝聚烯烃弹性体 (POE-g-MAH),溶解后涂覆于 GF 表面可以有效地改善 GF 与 PE 复合体系的界面黏结,可考虑在 GF 的浸润剂中加入接枝 MAH 极性基团的功能化聚烯烃组分作为浸润剂中的成膜剂来实现工业化应用。在基体中添加接枝 MAH 基团的 PE-LD-g-MAH、POE-g-MAH 可显著提升 GF 与 PE 基体的界面黏结,随着接枝极性基团的功能化聚烯烃添加量增加,复合体系的界面结合强度提高,添加质量分数达到 7.5% 以后达到较大值,进一步增加至 10%,体系的界面剪切强度未出现明显增加;在功能化聚烯烃添加量较少的情况下,功能化聚烯烃的接枝率越高,复合体系界面结合性能就越好;对于极性基团接枝率较低的功能化聚烯烃,通过增加其在基体中添加量,亦可显著提升复合体系界面结合性能。

关键词: 玻璃纤维;聚乙烯;界面;马来酸酐接枝聚烯烃;复合材料

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)11-0100-05

Interfacial modification of glass fiber reinforced polyethylene composites

XIE Mingxing, SHEN Yunhai, SHEN Jialin

(Weixing New Building Materials Co., Ltd., Shanghai 201400, China)

Abstract : To improve the interfacial bonding of glass fiber(GF) reinforced polyethylene(PE) composites, the effects of surface coating of grafted polar-functionalized polyolefins on GF and functionalization of the matrix resin were studied. This investigation focused on the impact of these modification methods on the interfacial adhesion of the GF-reinforced PE. The results indicate that grafted polar-functionalized maleic anhydride (MAH) polyolefins-namely, maleic anhydride grafted high-density PE (PE-HD-g-MAH), maleic anhydride grafted low-density PE (PE-LD-g-MAH), and maleic anhydride grafted polyolefin elastomer (POE-g-MAH)-when they are dissolved and coated on the surface of GF, significantly improve the interfacial bonding between GF and PE matrix. These findings suggest that incorporating grafted maleic anhydride polyolefins as a film-forming agent in the fiber sizing agent could be considered for industrial applications. The incorporation of grafted maleic anhydride groups, such as PE-LD-g-MAH and POE-g-MAH added into the matrix significantly enhances the interfacial bonding between GF and the PE matrix. As the amount of functionalized polyolefins with grafted polar groups increases, the interfacial bonding strength of the composite system increases. This strength reaches a peak when the additive amount reaches 7.5%, and further increasing the amount to 10% does not result in higher interfacial shear strength significantly. When the amount of functionalized polyolefins is relatively low, a higher grafting rate of the functionalized polyolefins leads to better interfacial bonding performance. Additionally, for functionalized polyolefins with a lower grafting rate of polar groups, increasing their amount in the matrix can also significantly enhance the interfacial bonding performance of the composite system.

Keywords : glass fiber ; polyethylene ; interface ; polyolefins grafted with maleic anhydride ; composite

通信作者: 谢明星, 工程师, 研究方向为管材成型及管用聚乙烯材料的改性

收稿日期: 2024-08-25

引用格式: 谢明星, 沈云海, 沈家麟. 玻璃纤维增强聚乙烯复合材料的界面改性[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(11): 100-104.

XIE Mingxing, SHEN Yunhai, SHEN Jialin. Interfacial modification of glass fiber reinforced polyethylene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(11): 100-104.

聚乙烯(PE)是一种用量较大的通用塑料,因为出色的性价比在各领域获得广泛应用。PE管已在工业及日常生活中应用多年^[1-2],低的玻璃化转变温度赋予PE良好的耐低温性能,但在室温及较高的温度下,PE的分子链及链段活动性较强,容易发生蠕变,使制品在使用过程中产生明显的变形甚至破坏。为了改善这一性能,研究人员通过分子链间的交联,在PE中形成一些交联结构,或者在PE中引入一些无机材料如玻璃纤维(GF)、硅灰石、云母、碳酸钙等^[3-5],可以有效限制PE分子链的运动。但GF、硅灰石等无机材料在PE中的添加会带来新的问题,GF等无机材料与非极性的PE亲和性、相容性较弱,两者复合无法形成良好的界面黏结,在这种情况下无机材料无法起到增强的作用^[6-8],复合体系的力学性能较差。为了使PE与GF间能形成良好的界面黏结,必须设法提高GF与PE的界面黏结。笔者通过在GF表面涂覆接枝极性基团的功能化PE及对基体树脂进行功能化改性的方法对GF增强PE复合材料(PE/GF)进行了界面改性,研究了改性方法对PE/GF界面黏结性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

马来酸酐(MAH)接枝高密度PE(PE-HD-g-MAH,接枝率为1.1%)、MAH接枝低密度PE(PE-LD-g-MAH,接枝率为分别为0.6%,0.9%,1.2%)、MAH接枝聚烯烃弹性体(POE-g-MAH,接枝率为0.9%);上海圆暖高分子材料科技有限公司;

丙酮、二甲苯:化学纯,上海毕得医药科技股份有限公司;

硅烷偶联剂:KH-550,上海毕得医药科技股份有限公司;

PE:T2388,陶氏化学(中国)有限公司;

GF:无捻粗纱,362K,巨石玻璃纤维有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:SHJ-20,南京杰恩特机电有限公司;

光学显微镜:SC4616H 100,上海长方光学仪器公司;

单纤维强力仪:YG006,宁波纺织仪器厂。

1.3 试样制备

1.3.1 GF的表面处理

将362K的GF纱记为GF,用丙酮淋洗48 h去除

表面的浸润剂,烘干记作GF0,将GF0用1%的KH-550溶液进行表面涂敷,干燥,再用不同的接枝MAH的PE-HD,PE-LD及POE的二甲苯溶液涂覆,后进行干燥,得到GF表面处理的样品。

1.3.2 PE基体树脂的功能化改性

在PE(T2388)中分别添加一定量接枝MAH的PE-HD-g-MAH,PE-LD-g-MAH,POE-g-MAH,引入GF纱,采用双螺杆挤出机挤出造粒,控制进纱根数及主螺杆及喂料螺杆的转速,使得粒料中GF质量分数为25%。

1.3.3 微滴脱黏样品的制备

将纯PE(T2388)及改性PE颗粒放在180℃的加热板上熔融,并将GF单丝中间一段浸入熔融的PE中,最后将粘有少量PE的GF悬浮在加热板上方,待其自然冷却成为微珠,即可得到微滴脱黏样品。

1.4 测试与表征

1.4.1 GF单丝直径的测量

利用光学显微镜测定GF单丝直径 d 以及微脱黏样品的直径 D 和包埋的长度 L 。

1.4.2 界面剪切强度(IFSS)测试

采用单纤维强力仪测试(拉伸速度为2 mm/min)GF/PP复合材料的IFSS。

每组测定至少得到10个有效数据,将10个有效数据取平均值作为该样品的IFSS,计算标准差。

2 结果与讨论

2.1 接枝极性基团的PE表面处理GF对复合体系界面黏结的影响

经不同表面处理的GF与PE基体复合后,采用微脱黏法测定的IFSS见表1。

表1 采用不同方法处理的PE/GF的IFSS
Tab. 1 IFSS of PE/GF treated with different methods

Surface treatment of GF	Base resin	IFSS/MPa
GF	PE	3.31
GF0	PE	2.12
GF0+ KH-550	PE	2.18
GF0+ KH-550 +PE-HD-g-MAH	PE	5.69
GF0+ KH-550 +PE-LD-g-MAH	PE	5.85
GF0+ KH-550 +POE-g-MAH	PE	5.72

从表1可以看出:362K无捻粗纱中的纤维与PE基体有一定的强度的界面黏结,这主要是因为362K牌号的GF是用于增强聚丙烯(PP)树脂的,GF拉丝时采用浸润剂,PE与PP的性质相近,GF表面的浸润剂与PE也能形成一定的相互作用,测定的IFSS

为3.31 MPa。

GF去除原有的浸润剂再与PE复合,测定的IFSS仅为2.12 MPa,这是由于去除浸润剂的GF表面为极性的玻璃表面,表面含有硅羟基,与非极性的PE复合时,两者相容性、亲和性较差,难以形成较强的相互作用。

去除浸润剂的GF经KH-550偶联剂处理再与PE复合,基体与GF表面无法形成较强相互作用的机制,因此测得的复合体系IFSS较低。

去除原有浸润剂的GF经KH-550偶联剂处理,再涂敷接枝MAH的功能化PE-HD,PE-LD及POE,与PE基体复合后,体系形成了较强的界面相互作用,测定的IFSS显著提升,分别达到了5.69,5.85,5.72 MPa。将接枝MAH的功能化PE-HD,PE-LD及POE涂敷在已经KH-550偶联剂处理的GF表面,在干燥温度下,接枝在功能化PE-HD,PE-LD及POE分子链上的MAH基团,可能部分水解成马来酸,可与GF表面的硅羟基及KH550偶联剂的氨基形成化学键结合或氢键相互作用^[9-10](如图1所示);经表面改性的GF在与树脂基体的复合过程中,已经通过MAH基团与GF形成强相互作用的功能化PE-HD,PE-LD,POE与PE基体熔体接触时,因为功能化PE-HD,PE-LD,POE的分子链与基体PE的分子链具有较好的相容性,分子链间会发生程度很高的相互扩散,形成分子链间的缠结及互锁结构,基体树脂冷却凝固后成为一个整体,从而在GF与树脂基体间形成牢固的界面黏结^[11-12]。

接枝极性基团的聚烯烃溶解后涂覆于GF表面可以有效地改善GF与PE复合体系的界面黏结,在工业生产过程中,可以再考虑在GF的浸润剂中加入接枝MAH极性基团的功能化PE组分作为浸润剂中的成膜剂来实现,与GF生产厂家合作,可以将此方法产业化。

2.2 基体树脂改性对复合体系界面黏结的影响

借鉴已有PE/GF界面改性的研究成果^[13-15],通过在PE基体中添加接枝MAH的聚烯烃来改善PE/GF复合材料的界面黏结,探讨了不同添加量的PE-LD-g-MAH,POE-g-MAH对GF增强PE复合材料界面结合的影响。

2.2.1 基体树脂添加接枝MAH的聚烯烃对复合体系界面结合的影响

在基体中分别添加5% PE-LD-g-MAH,POE-g-

MAH(PE-LD-g-MAH, POE-g-MAH 接枝率均为0.9%),测定PE/GF材料的IFSS见表2。

表2 功能化聚烯烃的添加对复合材料IFSS的影响

Tab. 2 Effect of addition of functionalized polyolefin on interfacial shear strength of composites

Matrix	IFSS/MPa
100% PE	3.31
95% PE + 5% PE-LD-g-MAH	5.93
95% PE + 5% POE-g-MAH	5.58

从表2可以看到,在PE/GF树脂基体中加入5%的PE-LD-g-MAH或者POE-g-MAH,可以显著提升复合材料的IFSS。加入基体中的功能化PE-LD,POE与基体PE具有较好的相容性,可以与基体分子链形成良好的分散,并与基体形成分子链间相互缠结,与基体融为一体。在基体与GF复合过程中,分散于基体中并与基体融为一体的功能化聚烯烃可以通过极性的MAH基团与GF表面的硅羟基及偶联剂上的基团形成化学键或氢键等较强的相互作用,从而在GF与树脂基体间形成牢固的界面黏结。

2.2.2 接枝MAH的聚烯烃的添加量对体系界面结合的影响

研究了接枝MAH的功能化聚烯烃在基体中的添加量对复合材料IFSS的影响(见表3)。

表3 功能化聚烯烃的添加对复合材料IFSS的影响

Tab. 3 Influence of functionalized polyolefin additions on IFSS of composites

Types of functionalized polyolefins	Additions to matrix/%	IFSS/MPa
PE-LD-g-MAH Grafting rate of MAH:0.9%	2	3.86
	5	5.93
	7.5	6.25
	10	6.27
POE-g-MAH Grafting rate of MAH:0.9%	2	3.89
	5	5.58
	7.5	6.03
	10	6.11

从表3可以看到,无论是PE-LD-g-MAH,还是POE-g-MAH,随着这些功能化改性聚烯烃加入到PE基体中,因为较好的相容性,可均匀分散于基体中,并在原本不带极性基团的基体中引入了极性基团,通过这些极性基团树脂基体可与GF表面形成较强的相互作用。随着接枝极性基团的功能化聚烯烃在PE基体中含量的增加,基体中可与GF表面形成强相互作用的极性基团含量增加,因此随着功能化聚烯烃在基体树脂中的含量增加,复合体系的IFSS提高,但0.9%左右接枝率的功能化聚烯烃加

入量达到7.5%,基体中可与纤维表面形成强相互作用的极性基团含量趋于饱和,继续增加到10%,复合材料IFSS未出现明显增加。

2.2.3 功能化PE中MAH接枝率对复合材料界面黏结的影响

不同MAH接枝率的PE-LD-g-MAH对复合材料界面黏结的影响见表4。

表4 PE-LD-g-MAH接枝率对PE复合材料界面黏结的影响

Tab. 4 Effect of PE-LD-g-MAH grafting ratio on IFSS of PE composites

Grafting ratio of PE-LD-g-MAH/%	Additions to matrix/%	IFSS/MPa
0.6	2	3.57
	5	4.65
	7.5	6.02
0.9	2	3.86
	5	5.93
	7.5	6.25
1.2	2	5.19
	5	6.20
	7.5	6.31

从表4可以看到,复合体系的IFSS与添加PE-LD-g-MAH的接枝率密切相关,在较低添加量的情况下,接枝率越高,体系所引入的极性基团的数目较多,复合体系的IFSS越高。这是由于在功能化聚烯烃添加量较小的情况下,接枝率高的功能化聚烯烃所引入的极性基团的数目相应要多一些,与GF表面形成强相互作用的点就会多一些,因此表现出更高的IFSS。从表中还可以看出,对于接枝率相对低的功能化聚烯烃,随着在基体中添加量的增加,复合体系的IFSS明显增加,当添加量达到较高值时,复合体系亦可获得较高的IFSS,提高添加量可以弥补接枝率较低的不足。

2.3 PE/GF复合材料的力学性能

测定GF增强PE-LD复合材料(PE-LD-g-MAH接枝率为0.9%,GF质量分数为25%)的弯曲及冲击性能如图1所示。从图1可以看出,如果不添加接枝极性基团,PE-LD复合材料的弯曲、冲击性能都较低,加入接枝极性基团PE-LD-g-MAH后,PE/GF中基体可与GF表面形成较强的相互作用,从而提高体系的界面结合强度,有效地改善了复合材料的力学性能,随着PE-LD-g-MAH添加量的增加,复合材料的力学性能进一步提高,当添加量达到7.5%,力学性能达到较大值,进一步增大添加量,复合材料的力学性能不再增大。

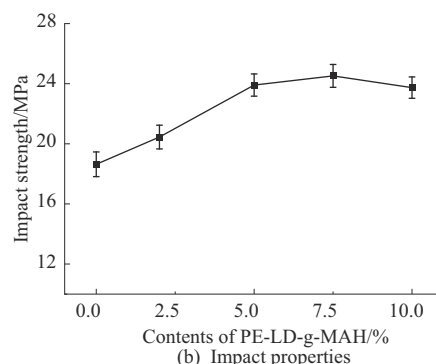
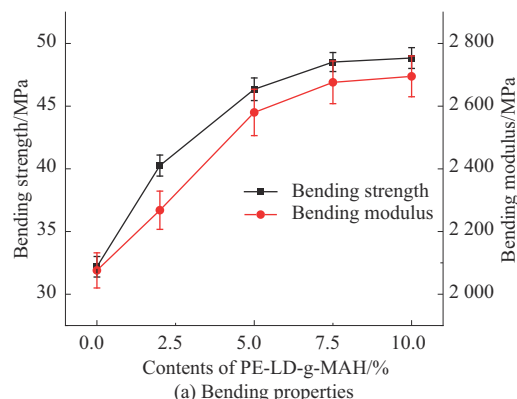


图1 PE-LD-g-MAH添加量对PE复合材料力学性能的影响

Fig. 1 Effect of PE-LD-g-MAH addition amount on mechanical properties of PE composites

3 结论

(1)与PE基体具有良好相容性的PE-HD-g-MAH,PE-LD-g-MAH,POE-g-MAH,溶解后涂覆于GF表面可以有效地改善GF与PE复合体系的界面黏结,可考虑在GF的浸润剂中加入接枝MAH的功能化聚烯烃组分作为浸润剂中的成膜剂来实现工业化应用。

(2)在PE基体中添加接枝MAH基团的PE-LD-g-MAH,POE-g-MAH可以有效地改善GF与PE基体的界面黏结,随着接枝极性基团的功能化聚烯烃添加量增加,复合体系的IFSS提高,添加量达到7.5%以后达到较大值,进一步增加添加量至10%,体系的IFSS不再出现明显增加。

(3)在接枝极性基团的功能化聚烯烃添加量较少的情况下,功能化聚烯烃的接枝率越高,复合体系界面结合性能就越好;对于极性基团接枝率较低的功能化聚烯烃,通过增加其在基体中的添加量,亦可显著提升复合体系的界面结合性能。

参考文献

- [1] 刘青山,肖雯雯,葛鹏莉,等. 聚乙烯复合管在油田苛刻环境的适用性[J]. 工程塑料应用,2020,48(10):122-128.

LIU Qingshan, XIAO Wenwen, GE Pengli, et al. Applicability of

- polyethylene composite pipe in harsh environment of oil field[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(10):122–128.
- [2] 王选伦,杨鸣波,吕军. 聚乙烯管材专用料的现状及发展展望[J]. *工程塑料应用*, 2003, 31(8):65–68.
- WANG Xuanlun, YANG Mingbo, LYU Jun. Status quo and development prospect of the special material for pe tube[J]. *Engineering Plastics Application*, 2003, 31(8):65–68.
- [3] 侯子龙,魏文杰. 国内地暖管专用PERT的市场分析[J]. *合成树脂与塑料*, 2019, 36(2): 90–93.
- HOU Zilong, WEI Wenjie. Market analysis for PERT floor heating tube specialty[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2019, 36(2): 90–93.
- [4] 马小伟,乔亮杰,陈湛,等. 地暖管材专用PE-RT DGDZ3606的开发与应用[J]. *合成树脂与塑料*, 2019, 36(5): 47–51, 81.
- MA Xiaowei, QIAO Liangjie, CHEN Zhan, et al. Development and application of floor heating tube material PE-RT DGDZ3606[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2019, 36(5):47–51, 81.
- [5] 李红伟,章勇锋,齐武军,等. 聚乙烯管道及其增强复合管道在实际工程应用中的问题[J]. *中国塑料*, 2023, 37(8):69–78.
- LI Hongwei, ZHANG Yongfeng, QI Wujun, et al. Problems of polyethylene pipes and reinforced polyethylene composite pipes in practical engineering application[J]. *China Plastics*, 2023, 37(8):69–78.
- [6] SHUBHRA Q T H, ALAM A K M M. Effect of gamma radiation on the mechanical properties of natural silk fiber and synthetic E-glass fiber reinforced polypropylene composites: A comparative study[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2011, 80(11): 1 228–1 232.
- [7] FELLER J F, GROHENS Y. Coupling ability of silane grafted poly(propene) at glass fibers/poly(propene) interface[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, 35(1):1–10.
- [8] LEE N J, JANG J. The use of a mixed coupling agent system to improve the performance of polypropylene-based composites reinforced with short-glass-fibre mat[J]. *Composites Science and Technology*, 1998, 57(12):1 559–1 569.
- [9] BIKIARIS D, MATZINOS 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(3):701–709.
- [10] ZHOU X D, DAI G C, GUO W J, et al. Influence of functionalized polyolefin on interfacial adhesion of glass fiber-reinforced polypropylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 76: 1 359–1 365.
- [11] LIN Q F, ZHOU X D, DAI G C, et al. Some studies on mechanical properties of wood flour/continuous glass mat/polypropylene composite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85: 536–544.
- [12] LIN Q F, ZHOU X D, DAI G C. Effect of hydrothermal environment on moisture absorption and mechanical properties of wood flour-filled polypropylene composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, 85:2 824–2 832.
- [13] WEI B, CAO H, SONG S. Surface modification and characterization of basalt fibers with hybrid sizings[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42(1):22–29.
- [14] HAMADA H, FUJIHARA K, HARADA A. The influence of sizing conditions on bending properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2000, 31(9):979–990.
- [15] MÄDER E, MOOS E, KARGER-KOCSIS J. Role of film formers in glass fibre reinforced polypropylene — new insights and relation to mechanical properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2001, 32(5):631–639.

(上接第84页)

- [16] 袁端鹏,陈蕊,郝留成,等. 成型工艺对高压开关灭弧喷口的性能影响研究[J]. *绝缘材料*, 2019, 52(10):41–45.
- YUAN Duanpeng, CHEN Rui, HAO Liucheng, et al. Influence of forming process on performance of Quenching nozzle of high voltage switch[J]. *Insulating Materials*, 2019, 52(10):41–45.
- [17] 杨保利,吴明清,张佩,等. 烧结工艺对聚四氟乙烯喷口制品性能的影响[J]. *绝缘材料*, 2018, 51(10):45–49.
- YANG Baoli, WU Mingqing, ZHANG Pei, et al. Influence of sintering process on properties of polytetrafluoroethylene nozzle[J]. *Insulating Materials*, 2018, 51(10):45–49.
- [18] 朱琦琦,陈蕊,郝留成,等. 高压开关断路器用灭弧喷口材料电气强度测试条件研究[J]. *绝缘材料*, 2022, 55(7):99–103.
- ZHU Qiqi, CHEN Rui, HAO Liucheng, et al. The research on test conditions of electrical strength of arc-extinguishing nozzle materials for high voltage switch circuit breaker[J]. *Insulating Materials*, 2022, 55(7):99–103.