

长玻纤母料增强聚丙烯研究

李 华,刘应良*,曹少魁*

(郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450052)

摘要:长玻纤增强聚丙烯复合材料被称为热塑性玻璃钢,由于具有较好的力学性能、成型工艺容易控制、易回收利用等特点,已经成为传统玻璃钢的替代产品。本文以聚丙烯作为基体,长玻纤母料作为增强相,加入相容剂以及其它助剂,制备可回收利用、满足环保要求的绿色复合材料,并对其拉伸、弯曲性能进行测试,进而得出长玻纤母料对聚丙烯的增强作用。研究结果表明:长玻纤母料与聚丙烯具有很好的相容性,能够错落有致地分布于聚丙烯基体中,达到很好的增强效果。

关键词:长玻纤母料;相容剂;绿色复合材料

引言

传统的玻璃钢是用玻璃纤维作为增强相,不饱和树脂作为基体的复合材料。传统的玻璃钢在成型、使用、后处理过程中都存在很多弊端,尤其是下脚料大小不等、形态不一、堆放占用场地较大,是一种环境破坏严重、不可再生利用的固体垃圾。尽管国内外对热固性玻璃钢废弃物的处理有多种方法,比如物理回收、化学回收、作为高炉炼铁的还原剂使用、作为水泥原料等,但是,处理过程消耗人力财力,需要回收设备的投入,很大程度地增加了生产热固性玻璃钢的成本与回收压力^[1]。

随着绿色材料这一概念的出现,热塑性玻璃钢越来越受到人们的青睐。热塑性玻璃钢是以热塑性树脂为基体、长玻纤为增强相的复合材料。聚丙烯因其密度为 $0.89\sim 0.91\text{g/cm}^3$,是塑料中最轻的品种之一,具有无毒、无味、强度、刚度、硬度、耐热性优异的特点,其化学性能稳定,几乎不吸水,与绝大多数化学药品不反应,因此,成为应用最广泛的高分子树脂基体材料之一^[2]。由于其良好的韧性、抗冲击性、可回收利用、快速成型以及成型过程中无有害气体产生等优势,以聚丙烯为基体的热塑性玻璃钢日益受到人们的瞩目^[3],其力学性能也可与热固性玻璃钢相媲美,在一定程度上甚至优于某些热固性玻璃钢,具有广泛的应用前景,有望取代热固性复合材料,成为 21 世纪的绿色工业材料^[4]。本文主要以聚丙烯作为基体、长玻纤母料作为增强相制备可回收再利用的热塑性玻璃钢,并对其拉伸、弯曲性能进行详细的研究。

1 实验

1.1 实验原料

聚丙烯 T30S,洛阳石化有限公司;长玻纤母料(LGFPP),上海赢火化工科技有限公司;阻燃剂,十溴二苯乙烷(DBDPE),协效阻燃剂三氧化二锑(Sb_2O_3),上海煦凡化工有限公司;抗氧剂 1010、抗氧剂 DLTP、紫外线吸收剂 UV-770,上海巨奇塑料技术有限公司;填充母料,河南万山化工有限公司;液体石蜡(化学纯),天津市富宇精细化工有限公司;相容剂 PP-g-MAH,深圳市华麟化工有限公司。

1.2 实验设备

电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9146A 型,上海精宏实验设备有限公司;同向双螺杆挤出机,SHJ-20

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.015

收稿:2014-10-07;修回:2014-11-01;

基金项目:国家自然科学基金项目(u1304212),郑州大学优秀青年教师发展基金项目(1421320043)资助;

作者简介:李华,硕士研究生,主要从事聚合物复合材料增强、阻燃等方面研究;

* 通讯联系人:刘应良,副教授,liuylxn@sohu.com;曹少魁,教授,caoshaokui@zzu.edu.cn.

型,南京杰恩特机电有限公司;电磁调速电机控制装置,JD1A-11,浙江正赛电器股份有限公司;全液压四缸直锁两板式注塑机,JPB-120 型,广东泓利机器有限公司;多功能制样机,ZYJ1251-D 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;X-5A 精密显微熔点测定仪,北京富凯仪器有限公司;CP-800 型高精度偏光显微镜,上海荼明光学仪器有限公司。

1.3 实验方案

本实验设计三组实验方案作为对比,配方的具体组分如表 1 所示。

表 1 实验方案组分
Table 1 The components of experimental project

方案		组分			
方案 1	PP	PP-g-MAH	/	/	加工助剂
方案 2	PP	PP-g-MAH	填充母料	/	加工助剂
方案 3	PP	PP-g-MAH	填充母料	LGFP	加工助剂

注:加工助剂包括抗氧剂,阻燃剂,紫外线吸收剂等。

1.4 材料的制备

首先将聚丙烯、填充母料、玻纤母料于 80℃干燥 12h 后备用。按照方案 1,称取一定量的聚丙烯、相容剂 PP-g-MAH 和加工助剂混合均匀后,经双螺杆挤出机挤出造粒。挤出机的设定温度:一区,180℃;二区,185℃;三区,195℃;四区,200℃;机头温度 205℃;熔体温度 210℃;切粒机的转速为 120r/min。把造好的粒料再次放到烘箱中 80℃干燥 12h 待用。根据方案 2 和方案 3 将干燥的粒料与一定量的填充母料、玻纤母料混合均匀后,注塑制备标准样条。注塑机的设定温度:一区,195℃;二区,200℃;三区,200℃;四区,198℃。注塑好的标准样条在室温下放置 24h,确保内应力得到释放,降低对力学性能测试的影响,最后,在多功能制样机上切除赘物^[5,6]。

从样条上切取 2mm 厚的片状试样,放在显微熔点测定仪上逐步升温到 400℃,待试样彻底碳化后,改用偏光显微镜观察玻纤的分布情况。

1.5 力学性能测试

通过拉伸与弯曲试验对样品的拉伸、弯曲强度进行测量。拉伸试验的样品为标准哑铃形,其尺寸如图 1 所示,总长为 165mm,实验有效长度为 115mm,有效宽度为 10mm;弯曲试验的样品是长度为 80mm,厚度为 4mm,宽度为 10mm 的长条形标准样条。拉伸强度按 GB/T 1040.2—2006 进行测试,拉伸速度为 50mm/min;弯曲强度按 GB/T 9341—2008 进行测试,测试速度为 2mm/min,跨度为 64mm。三组实验方案的拉伸性能如图 2 所示,弯曲性能如图 3 所示。

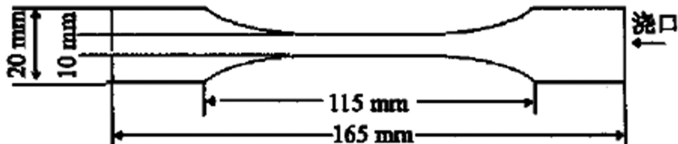


图 1 拉伸试样的形状和尺寸
Figure 1 Tensile specimen shape and size

2 结果与讨论

本实验将采用长玻纤母料作为增强相,尽管与玻璃纤维一样具有增强作用,但是,由于长玻纤母料中玻璃纤维进行了表面处理,增加了增强相和基体相以及其它填充助剂之间的相容性^[7]。十溴二苯乙烷(DBDPE)是一种新型溴系阻燃剂,因其分子结构中不含醚键,燃烧时不产生具有致癌作用的多溴二苯并呋喃(PBDF)和多溴代二苯并二噁英(PBDD),具有环保、高效等特点^[8],因此,本实验加工助剂中的阻燃

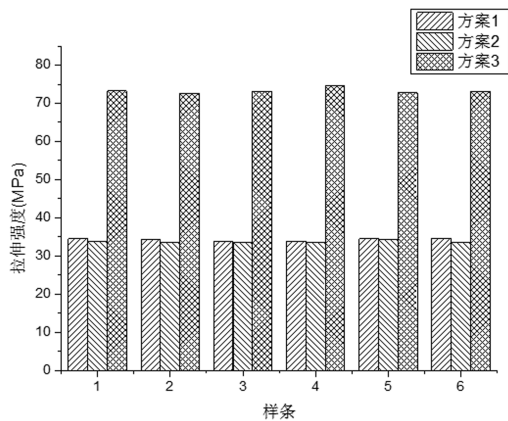


图 2 三组实验方案的拉伸强度
Figure 2 Tensile strength in three experiments

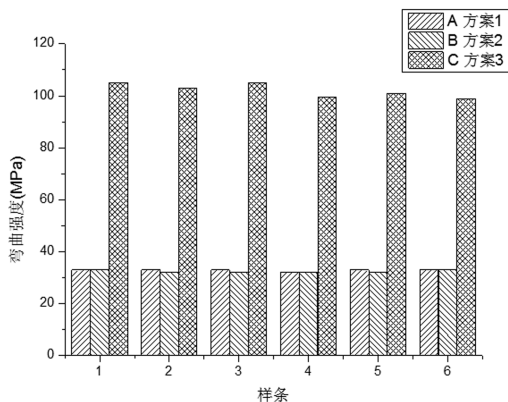


图 3 三组实验方案的弯曲强度
Figure 3 Bending strength in three experiments



图 4 偏光显微镜观察的玻纤分布情况
Figure 4 Glass fiber distribution inside the polymer matrix observed by POM

剂采用 DBDPE 与 Sb_2O_3 组成的复合协效阻燃剂。抗氧化体系采用抗氧剂 1010 与抗氧剂 DLTP 组成的协效抗氧剂,避免了材料在加工和使用过程中因氧化作用造成的性能下降;紫外线吸收剂 UV-770 用来增加材料的耐候性。

玻璃纤维增强塑料的主要组份是玻璃纤维和树脂,其性能优劣很大程度上取决于界面效应。对于非极性的聚丙烯树脂基体而言,它与玻璃纤维的界面作用力比较差,一般容易从界面破坏。鉴于复合材料中纤维与高分子树脂基体之间界面传递载荷的作用,通常情况下需对该界面进行适当的修饰改性。如果界面粘结强度适当,可以有效地阻止裂纹扩展,并在界面脱粘过程中吸收冲击能量。如果界面粘结太强,

则会导致材料发生脆性破坏,使其抗冲击性能下降;相反,若界面粘结太弱,又会发生纤维大量抽拔,复合材料的抗冲击性能就会大幅度下降^[4]。本实验使用马来酸酐接枝的 PP(pp-g-MAH^[9,10])作为相容剂,通过 pp-g-MAH 中的非极性基团增强与 PP 相容,同时通过 pp-g-MAH 中的极性基团改善高分子树脂与玻纤表面的粘接性能。

图 2 中三组实验方案的结果表明,方案 1 与方案 2 的平均拉伸强度约为 34.2MPa 与 33.7MPa,都明显小于方案 3 的拉伸强度。在方案 2 的基础上加入长玻纤母料后,设计了方案 3 作为对比配方,其平均拉伸强度值被增加至 73.2MPa,相对于方案 1 与方案 2 分别增加了 1.14 倍与 1.17 倍。图 3 中的弯曲强度测试结果与图 2 中的拉伸强度具有相似的变化趋势,方案 1 与方案 2 的平均弯曲强度分别是 32.8MPa 与 32.3MPa,都明显低于方案 3 的弯曲强度;当加入长玻纤母料后,方案 3 的弯曲强度被增加到 102MPa,相对于方案 1 的平均值增加了 2.10 倍。显然,采用合适的界面修饰,长玻纤母料做为增强相,对材料的增强作用非常明显,尤其对弯曲强度更加显著。图 2 与图 3 还表明,拉伸强度与弯曲强度的测量数值波动都小于 1MPa,说明各组分之间的相容性很好,材料基本不存在局部破坏现象。这个结果也可以由图 4 中偏光显微镜观察下观察到的错落有致的玻纤分布情况得以证明。

3 结 论

通过加入相容剂(pp-g-MAH)改善聚丙烯与玻璃纤维之间的相容性,长玻纤母料对聚丙烯具有很好的增强作用,并且其拉伸与弯曲强度非常稳定,能够有效地保证产品使用过程中的安全性,因此,长玻纤母料增强聚丙烯复合材料是一种很有应用前景的可回收利用的热塑性玻璃钢材料。

参 考 文 献:

[1] 李彦春. 玻璃钢行业废弃物回收利用现状及展望. 中国不饱和聚酯树脂行业协会,第十二届年会论文集. 中国长春,2008 年 10 月.
[2] 郑安呐,戴干策,王宏岗. 复合材料学报,1999, 16(3): 1~9.
[3] 潘玉琴. 纤维复合材料,2006, 3: 55~59.
[4] 牛艳华,吴智华,姜向新. 塑料工业,2004,9(增刊): 97~100.
[5] 方鲲,牛宝德,刘俊等. 中国发明专利,200610070280. 9. 2007-5-16.
[6] Ferreira J A M, Costa J D M, Reis P N B, Richardson M O W. Compos Sci Technol, 1999; 59: 1461~1467.
[7] 刘亚兰,申士杰,李龙,邵灵敏. 绝缘材料,2010,43(4): 34~39.
[8] 罗兴,何敏,郭建兵,张凯舟,张道海,邵会菊. 塑料工业, 2013, 41(12): 75~80.
[9] 陈晓丽. 聚烯烃反应挤出接枝 MAH 和 GMA 的研究. 青岛科技大学硕士研究生学位论文,2006 年 06 月.
[10] 孙莉,徐立新,钟明强. 塑料工业,2006,34(增刊): 218~220.

Study on Long Glass Fiber Reinforced Polypropylene

LI Hua, LIU Ying-ling*, CAO Shao-kui*

(Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Long glass fiber reinforced polypropylene composites are usually called as thermoplastic glass fiber reinforced plastics. It has become an good candidate for common thermoset glass fiber reinforced plastics due to excellent mechanical property, easily controllable processing approach and recyclability. Long glass fiber reinforced polypropylene composites were fabricated through injection molding by adding the compatilizer and other additives. The aim is to achieve a kind of friendly-environmental recyclable composites, meeting the requirement of environmental protection. The tensile and bending properties of the composites were evaluated on the universal tensile machine to prove the enhancement effect of long glass fiber polypropylene particles. The results indicated that long glass fiber can be compatible with polypropylene very well, which affords a uniform distribution inside the polymer matrix for effective reinforcement effect.

Key words: Long glass fiber reinforced polypropylene particle; Compatilizer; Friendly-environmental composite
10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.015