

玻璃纤维增强聚丙烯复合材料界面改性研究*

张志谦 龙军 刘立洵 金政 王卓

(哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001)

文 摘 研究了聚丙烯(PP)微粒与马来酸酐(MAH)在紫外线辐照下进行接枝反应。考察了单体 MAH 的用量、辐照时间等对接枝率的影响,以及接枝率与复合材料弯曲强度和冲击韧性的关系。通过 IR、DSC 和力学性能测试表明,在紫外线辐照下可实现 PP - MAH 固相接枝,而且接枝 PP 含量的提高使复合材料的弯曲强度和冲击韧性得到改善。

关键词 玻璃纤维,聚丙烯,马来酸酐,固相接枝,复合材料界面

Investigation of Interface Modification of Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composite

Zhang Zhiqian Long Jun Liu Lixun Jin Zhen Wang Zhuo

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology Harbin 150001)

Abstract The grafting reaction of maleic anhydride (MAH) onto polypropylene powder (PP) by UV radiation is studied in this paper. The effects of concentration of MAH and radiation time on the grafting ratio, as well as the influence of content of grafted PP on flexural strength and impact toughness of composite are investigated. Based on the analysis of IR and DSC and the test of mechanical properties, it is shown that grafting reaction of MAH onto PP in solid phase can be carried out by UV radiation, and flexural strength and impact toughness of composite can be increased when the grafting ratio is high enough.

Key words Glass fiber, Polypropylene, Maleic anhydride, Solid phase grafting, Composite interface

1 前言

树脂基复合材料是一种比强度高、比模量大的结构材料,在航空、航天、电子、化工等领域获得了应用。但是传统的热固性树脂基复合材料抗损伤能力低、层间断裂韧性差、成本高等不足,限制了树脂基复合材料的推广应用。而玻璃纤维(GF)增强热塑性复合材料具有抗损伤能力强、断裂延伸率高、断裂韧性好、成本低等优点,尤其是用中长 GF 与聚丙烯(PP)微粒,通过成毡工艺将 GF 和 PP 混合制成 GMT - PP (Glass Mat Reinforced Polypropylene) 片毡,将这

种片毡材料经过预热后模压或冲压成型,冷却后脱模得到的复合材料制品,被大量应用于众多领域。其优点为:(1) GF 和 PP 是价格低廉的材料;(2) PP 密度低、韧性好、阻尼性好;(3) PP 可二次加工回收利用,不污染环境;(4)成型工艺过程简单,成型周期短^[1]。但是 PP 是半结晶非极性的聚合物,其分子链不具备高反应活性的极性基团,与 GF 复合后界面强度低,影响 GMT - PP 综合性能的发挥。PP 表面经接枝改性,可以提高 PP 表面的极性,增强 PP 与 GF 的界面结合力^[2~5]。接枝改性方法虽然很多,如

收稿日期:2001 - 11 - 05;修回日期:2001 - 12 - 30

*国家自然科学基金项目:59 973 006

张志谦,1934 年出生,教授,主要从事复合材料界面的研究工作

熔融接枝^[6]、化学热接枝^[7,8]、紫外光辐照接枝^[9-12]、 γ -射线辐射接枝等等,但对于在 PP 微粒表面上接枝极性官能团,又要保持 PP 微粒形状不变,工艺简单、容易操作,又无环境污染,当属紫外光辐照接枝技术。本文采用紫外光辐照接枝方法对 PP 表面进行改性,探索单体马来酸酐(MAH)用量、紫外光辐照时间对接枝率影响规律。

2 实验

2.1 原料

PP,密度 $0.90 \times 10^3 \text{ kg/m}^3 \sim 0.91 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$,粒径 $140 \mu\text{m} \sim 240 \mu\text{m}$;

短切 GF,直径 $24 \mu\text{m}$,长度 $30 \text{ mm} \sim 40 \text{ mm}$;

马来酸酐(MAH),AR 级;

二苯甲酮(BP),AR 级。

2.2 主要设备

固相光接枝反应器,高压反应釜改装;

综合热分析仪,STA449C,德国 NETZSCH;

漫反射红外光谱仪,Nexus670,美国 Nicolet。

2.3 实验方法

PP 接枝工艺:将 PP、MAH、BP、丙酮按一定比例加入反应器内,混匀浸渍 1 h,排除丙酮干燥后,通入 N_2 ,在室温条件下,控制紫外线辐照时间和搅拌速度进行接枝反应,产物经丙酮清洗除去游离的 MAH、均聚物和 BP 后,测定接枝率。

GMT-PP 复合材料成型工艺:将水、悬浮剂、PP、GF 按一定配比加入悬浮沉淀器的内筒内,搅拌均匀后迅速提起内筒,经自然干燥和真空干燥后剪切入模。模压工艺条件:温度为 170°C ,时间为 5 min,压力为 5 MPa。

3 结果与讨论

3.1 接枝率的表征

3.1.1 红外光谱表征

PP 表面接枝 MAH 后,其红外光谱发生了明显的变化,如图 1 所示。由图 1 看出,PP 接枝 MAH 后,其红外光谱在 1810 cm^{-1} 和 1860 cm^{-1} 处出现了两个新的吸收峰。这两个峰的波数正是 MAH 中的

羰基官能团 ($\text{C}=\text{O}$) 的特征频率 ($1750 \text{ cm}^{-1} \sim 1860 \text{ cm}^{-1}$),表明 PP 大分子上接上了 MAH 新的基团。

宇航材料工艺 2002 年 第 4 期

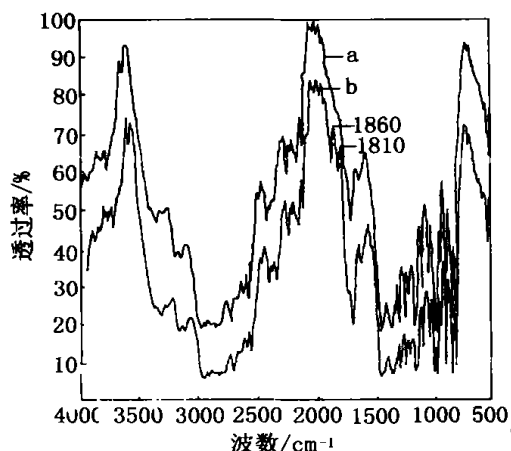


图 1 PP 接枝前后的漫反射红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectroscopy of PP and grafted PP

(a) 接枝前;(b) 接枝后。

3.1.2 DSC 表征

PP 表面接枝 MAH 后,热行为也发生了变化,PP 的表面接枝 MAH 后其熔点由 160.7°C 升高到 161.7°C ,熔点略有升高说明 MAH 接枝到 PP 大分子链上之后,增强了分子的极性,提高了大分子之间的作用力,从而使熔点略有升高。由 TG 曲线比较可以看出,PP 接枝 MAH 后,热分解温度由 413.3°C 升高到 416.7°C 。这是由于 PP 接枝 MAH 后,使 PP 大分子主链的热稳定性增加,从而提高了 PP 的耐热性。由于 PP 表面上 MAH 单体只占 PP 总体积的微量部分,因此接枝改性 PP 的热分解温度提高不大。

3.2 MAH 用量对接枝率的影响

单体 MAH 的用量对接枝反应的影响如图 2 所示。

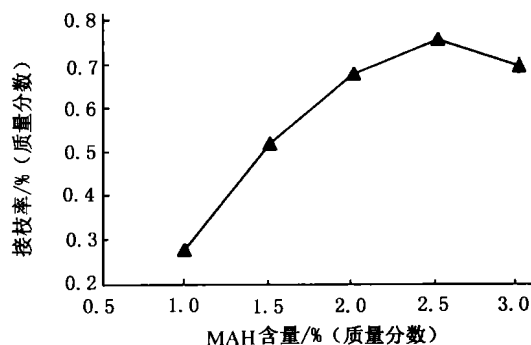


图 2 MAH 用量对接枝率的影响

Fig. 2 The effect of the concentration of MAH on the grafting ratio

结果表明,接枝率随 MAH 用量的变化而呈现一

定的规律变化。当 MAH 的用量低于 2.5% (质量分数) 时,随着 MAH 用量的增加接枝率增大,这是由于 MAH 在 PP 表面的吸附效应得到加强,MAH 与 PP 的接触几率增大的缘故;当 MAH 用量大于 2.5% 时,随着 MAH 用量的增大接枝率反而下降。这是因为 MAH 在 PP 表面的吸附作用达到了平衡,增加的 MAH 并不能分散到 PP 的表面上,而且容易自聚形成齐聚物,致使接枝率下降。

3.3 紫外光辐照时间对接枝率的影响

紫外光辐照时间对接枝率的影响规律如图 3 所示。由图 3 可见,光照时间在 2 min 之前,接枝率随光照时间的增加而增加,几乎呈线性关系;当光照时间达 3 min 时,接枝率达到最大值;当光照时间超过 3 min 之后,接枝率变化不大。其原因是:当光照时间在 3 min 之前,反应体系中的 BP 的能量随光照时间的增长而升高,使处于激发三线态的 BP 含量增大,夺取 PP 分子上叔碳上的氢而引发生成 PP 自由基,从而使接枝反应的速度加快,接枝率增大。当光照时间为 3 min 以后,由于与 PP 大分子碰撞频率较高的 MAH 单体已经反应掉,使得 PP 自由基缺乏与 MAH 的有效碰撞,而 EP 的激发三线态保持的时间短,因而 PP 自由基发生链转移和链终止而使接枝反应终止,从而使接枝率不再升高。

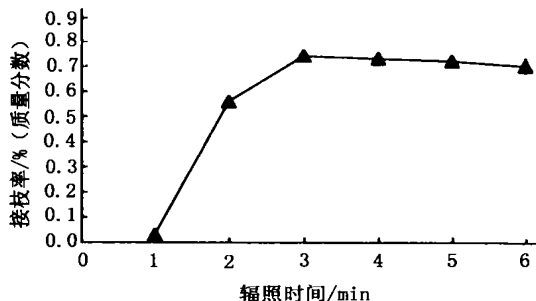


图 3 紫外光辐照时间对接枝率的影响

Fig. 3 The effect of UV radiation time on the grafting ratio

3.4 接枝 PP 对 GMT-PP 性能的影响

3.4.1 接枝 PP 对 GMT-PP 弯曲性能的影响

接枝 PP 的含量对 GMT-PP 弯曲性能的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出,添加接枝 PP 后,GMT-PP 复合材料的弯曲强度得到显著的提高,并且材料的弯曲强度随接枝 PP 添加量的增加而提高。当接枝 PP 的添加量达到 15% 后,材料弯曲强度变化幅度很小。这是由于接枝 PP 上的 MAH 基团和 GF

表面的羟基发生了界面化学反应,实现了 GF 与 PP 基体间的化学键合,使界面粘结强度增大,提高了界面应力传递和纤维承载效率,赋予材料较好的强度,宏观上表现为 GMT-PP 复合材料弯曲强度的提高。随接枝 PP 含量的增加,界面处的反应活性点数量存在一个从不足到饱和再到过剩的过程,因此弯曲强度达到一定数值后趋于稳定。

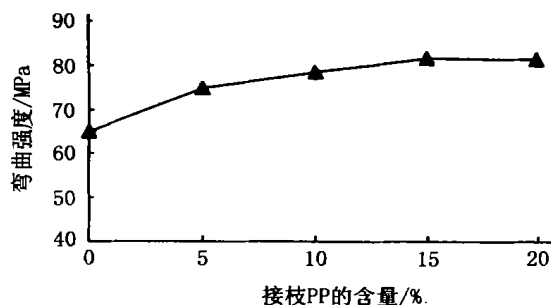


图 4 接枝 PP 含量对 GMT-PP 弯曲强度的影响

Fig. 4 The effect of grafted PP concentration on flexural strength of GMT-PP

3.4.2 接枝 PP 对 GMT-PP 冲击性能的影响

接枝 PP 的含量对 GMT-PP 冲击韧性的影响如图 5 所示。

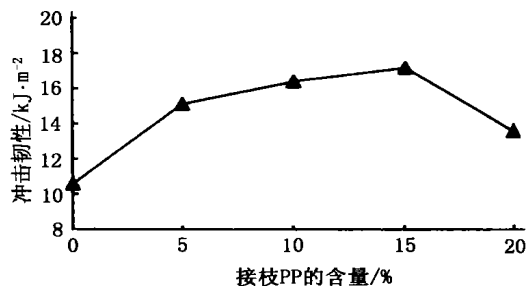


图 5 接枝 PP 含量对 GMT-PP 冲击韧性的影响

Fig. 5 The effect of grafted PP concentration on the impact toughness of GMT-PP

从图 5 可以看出,当 GMT-PP 片毡中添加接枝 PP 后,GMT-PP 复合材料的冲击韧性得到显著的提高。当接枝 PP 的添加量达到 15% 时,材料冲击强度达到最大,然后当接枝 PP 的添加量继续增大时,材料的冲击强度反而下降。这同样是由于接枝 PP 与 GF 间的化学键合,使界面粘结强度增大,从而使 GMT-PP 复合材料冲击韧性得到提高。随接枝 PP 含量的增加,界面处的反应活性点数量逐渐增加,冲击韧性也随之增大;但是当接枝 PP 含量继续增大时,GMT-PP 复合材料由于 GF 和 PP 界面的粘结强

度过强而使材料的冲击韧性降低;即当界面粘结性能过好时,材料受力时所产生的裂纹不能沿界面扩展,从而形成应力集中区,使 GMT-PP 复合材料冲击脆断,材料冲击韧性降低。

4 结论

(1) PP 表面固相接枝 MAH 的接枝率随 MAH 浓度的升高而增大,当 MAH 的浓度为 2.5% 时,接枝率最高。

(2) 紫外光辐照 2 min 以前,接枝率随光照时间的增加而增加,几乎呈线性关系,当光照时间达到 3 min 时,接枝率达到最大值。

(3) PP 接枝 MAH 后,熔点提高 1,热分解温度提高 3.4,说明 PP 的物理化学性质发生了变化。

(4) 接枝 PP 含量为 15% 时,GMT-PP 复合材料的弯曲强度提高了 25%,冲击韧性提高了 60%。

参考文献

- 1 Mader E, Freitag K H. Interface properties and their influence on short fiber composites. *Composites*, 1990; 21(5): 397~402
- 2 晋日亚,王培霞. 聚丙烯改性研究进展. *中国塑料*, 2001; 159(2): 20~23
- 3 Constable R C, Adur A M. Chemical coupling of glass-filled polypropylene using acid or anhydride modified polypropylenes. In: Annual Technical Conference-ANTEC, Conference Proceedings, V37, Sponsord by SPE Publ. Soc. of Plastics Engineering, 1991: 1 892~1 896
- 4 王宏岗,郑安呐,戴干策. 玻璃纤维增强聚丙烯复合

材料界面结合的研究. *华东理工大学学报*, 1996; (6): 34~37

5 Mierau U, Voigt D, Bohme F. Investigation of grafted impact-resistant polypropylene by temperature rising elution fractionation. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997; 63(3): 283~288

6 Rengarajan R, Vicic M, Lee S. Solid phase graft copolymerization: I. effect of initiator and catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990; 39(8): 1 783

7 Rengarajan R, Vicic M, Lee S. Solid phase graft copolymerization. *Polymer*, 1989; 30(6): 933

8 管蓉. 聚丙烯紫外辐照气相接枝马来酸酐. *中国塑料*. 2000; 14(7): 45~49

9 Yang W T, Ranby B. Bulk surface photografting process and its applications. I. reactions and kinetics. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996; 62(3): 533~544

10 Qu B J, Ranby B. Photocross-linking of low-density polyethylene. I. kinetics and reaction parameters. *Applied Polymer Science*, 1993; 48(4): 701~709

11 Yang W T, Ranby B. Bulk surface photografting process and its applications. II. principal factors affecting surface photografting. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996; 62(3): 545~557

12 Zhang P Y, Randy B. Surface modification by continuous graft copolymerization I. photoinitiated graft copolymerization onto polyethylene tape film surface. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990; 51(7): 1 129~1 139

(编辑 李洪泉)

有色金属、稀有金属提炼新工艺

本成果采用树脂—矿浆法提炼黄金等有色金属及稀有金属,该工艺方法是用树脂作吸附剂,直接与氰化矿浆(用氰化法将矿石或精矿中的金属转移到溶液中)接触,将矿浆中的金属吸附在树脂上,再用筛分法使树脂与矿浆分离,然后用解吸剂将树脂上的金属解脱下来,从而可得到高纯度金属溶液。树脂可返回循环使用,金属溶液通过电解、熔炼,即可得到高纯度的金属锭。

本工艺与常用的锌丝或锌粉置换法相比较,节掉了庞大的固液分离工序,节省投资 15%~20%。由于不需逆流洗涤,节省工业用水,从而减少工业废水处理费用和污染。因为吸附率、解吸率、电解率均很高,本工艺的总回收率还可进一步提高。

本工艺特别适用于从含粘土成分比较高的矿石或固液难分离的矿浆中提取有用物质,与常规方法相比,可提高回收率 10% 以上。

本工艺已在国内金矿开采中应用,效果喜人,经济效益和社会效益十分显著。推广应用前景看好。

·李连清·