

综 述

特殊纤维增强聚丙烯复合材料研究进展 *

许晓东¹ 董祥忠¹ 袁毅¹ 莫健华²

(1. 四川大学高分子科学与工程学院,成都,610065)

(2. 华中科技大学塑性成型模拟及模具技术国家重点实验室,武汉,430074)

摘要:对天然材料纤维、聚合物纤维、纤维组合材料及连续玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的研究近况进行了综述,并对它们进行了展望。

关键词: 天然纤维 聚合物纤维 连续玻璃纤维 增强聚丙烯 复合材料

聚丙烯(PP)是一种成本低、性能优异、用途广泛的高分子聚合物材料。在通用塑料工程化的研究和开发中,PP是最具有发展潜力的材料之一。通过玻纤增强改性的PP复合材料,在性能价格方面高于常用的聚酯、尼龙、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(ABS)等工程塑料,因此具有广泛的应用领域,成为目前应用广泛的树脂基复合材料。但是,它们仍有现实性的不足:(1)价格相对较高(与植物纤维相比);(2)回收再利用困难,会造成环境污染;(3)成型加工相对困难;(4)为满足某一特定性能的要求,还必须用纤维的组合增强;(5)在短切纤维粒料满足不了力学性能要求的场合,还必须使用长纤维增强。而植物纤维、聚合物纤维、长玻璃纤维、针状填料增强PP复合材料,不仅具有纤维增强PP材料的普遍优点,而且还具有一些普通玻纤增强PP复合材料无法比拟的优势。

1 天然纤维增强PP复合材料

植物纤维价廉易得,具有生物降解性,其高填充量的增强PP复合材料具备一定的环境相容性,是一种可减轻白色污染的新材料,还可提高材料对人体的亲和性。同时这类纤维大多来自其他产业(尤其是纺织工业与木材加工业)的废、副产品,不仅价格极其低廉,而且还具有极好的社会效益与经济效益。植物纤维加入PP中,在提高材料的刚度、强度的同时,但也会导致脆性增加、相容性不好及其他性能(如耐水性、流动性等)变坏,故需进行增韧、增容和改性等。目前,所使用的植物纤维,有剑麻纤维、苧麻亚麻纤维、黄麻纤维与木纤维等。另外,也有使

用蛋白质纤维的,如蚕丝等。

剑麻纤维(SF)由于其吸水性,通常与憎水性的聚烯烃不相容,导致了界面键合较弱而限制了SF在基体中的良好分散。表面接枝改性可提高界面相容性,使用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)表面接枝SF来增强PP,可增强PP与SF之间的作用力,改善材料的热稳定性,提高PP的模量和韧性,诱导晶型PP的生成,提高PP相的结晶度,降低无定型PP的玻璃化转变温度^[1]。用马来酸酐接枝PP、氢氧化钠、异氰酸盐、苄基氯化物和高锰酸钾对纤维进行处理,同样可改善界面的相容性^[2,3]。使用等离子体氧处理体系也可改善PP的抗冲击性^[4]。

对于木纤维增强PP加入三元乙丙橡胶(EPDM)进行增韧,可在高木纤维含量下基本保持纯PP的力学性能;对于木纤维一般采用马来酸酐接枝PP(PP-g-MAH)做相容剂,可有效地增加基体与木纤维之间的粘合作用^[5]。苧麻纤维也一样,存在纤维与基体间的界面结合性不好的问题,可以利用界面改性来改善,从而提高性能^[6]。蚕丝纤维用于PP的增强时,经马来酸酐接枝PP改性的丝纤维增强PP复合材料,其悬臂梁冲击值与玻纤增强PP的一样,且其拉伸强度与弹性模量也会随着丝含量的增加而提高^[7]。对于黄麻纤维增强,纤维的长度和分散很重要,如果纤维分散好,纤维长度也适当,可获得高强度复合材料;纤维的吸湿性也很重

收稿日期:2003-08-29。

作者简介:许晓东,1978年出生,江苏无锡人,主要从事聚合物加工研究,四川大学高分子科学与工程学院在读硕士。

*模具技术国家重点实验室项目(项目编号为2003.08)

要,如果纤维吸潮,则材料的性能将急剧下降^[8]。

2 聚合物纤维增强 PP 复合材料

高含量纤维增强给复合材料的加工带来一系列的问题,如熔体粘度大,成型加工困难,横向应力较高等。使用热致液晶聚合物(TLCP)来增强 PP, TLCP 在与 PP 树脂熔融共混过程中原位取向成纤而得到 TLCP 微纤增强的 PP 复合材料。由于原位复合材料中的增强微纤在加工过程中处于熔融状态,且 TLCP 熔体具有剪切变稀的加工流变特性,使该材料具有优异的加工流变性^[9]。对于 PP/EPDM 体系,加入聚芳香酰胺类纤维,当基体的连续相是由 PP 组成时,可有效提高强度,适度调节 PP,EPDM 和纤维的量可获得高耐磨的复合材料^[10]。使用聚四氟乙烯(PTFE)纤维增强等规聚丙烯(i-PP),可提高粘结断面能量,但其提高量较为有限^[11]。

3 纤维组合增强聚丙烯复合材料

由于不同的使用环境对材料的性能要求不同,例如,有的场合要求高模量,有的要求耐热性高,有的则对材料的冲击韧性有特殊要求,同时还必须考虑降低成本以提高材料的使用效能及市场竞争能力。因此,将玻纤与其他材料(可以是其他填料或另一种纤维)组合用于增强 PP,可基本上满足这些专一或特殊的要求。采用针状填料硅灰石与连续玻纤毡组合增强 PP,可提高复合材料的拉伸、弯曲强度和模量;如在基体聚丙烯中添加功能化聚丙烯或用偶联剂对硅灰石进行处理,可改善界面结合,提高性能。但必须控制硅灰石和功能化聚丙烯的含量,它们过量时将导致材料性能的下降^[12]。用 TLCP 与玻纤(GF)组合增强 PP,由于 TLCP 的加入使得 GF 在加工过程中的折断率降低,使 TLCP/GF/PP 原位混杂复合材料中 GF 的平均长度比 GF/PP 复合材料中的长得多,且 TLCP 的微纤对裂纹的扩展有阻滞及延缓作用,从而材料的性能大大提高。如果再加入 PP-g-MAH 进行界面改性,则体系的拉伸强度可进一步提高^[13]。也可采用两种纤维组合增强,如用短玻纤(SGF)与短碳纤(SCF)组合增强 PP,可获得明显的增效性效果,SGF/SCF/PP 体系的断裂韧性比 SGF/PP 或 SCF/PP 的都要高,且微观结构也有所不同^[14]。

4 长玻纤增强 PP 复合材料

长玻璃纤维增强粒料指的是纤维单向排布的粒料,其纤维长度与粒料长度相等,一般大于 5mm。这种材料主要用于力学性能比短切玻璃纤维粒料要求更高的场合,具有较重要的应用前景,但由于该种材料的纤维较长,给注射成型带来一定的困难。如采用双螺杆挤出机对其进行混炼,可使纤维均匀分散,并与树脂熔体充分接触,但是由于挤出机螺杆的剪切作用,纤维的损伤非常严重,体系中纤维的长度很短,难以充分发挥纤维的增强作用。因此,开发了粉末浸渍法制造连续玻纤增强聚丙烯复合材料,其注塑制品的力学性能优良;随着预浸料切割长度的增大和纤维含量的增加,材料的力学性能还可提高;改善体系的界面结合,控制成型工艺条件,也可改善材料的一些力学性能^[15]。长纤维粒料内纤维浸渍程度越高,体系的强度越好;退火处理适当亦可较大程度地提高其拉伸强度^[16]。

5 展望

今后纤维增强聚丙烯复合材料的研究重点,将在以下几个方面:界面状态的研究;相容剂、改性剂等;长玻纤增强聚丙烯中,既保证纤维与树脂基体充分混合润湿又保证增强纤维能保留较长的长度的研究;特殊纤维增强聚丙烯的结晶行为及其对材料性能的影响的研究;组合增强 PP 中各增强剂之间最优组合的研究;材料的成型加工技术的研究,形态控制成型技术在材料的结晶取向、纤维的排列分布等方面影响的研究等。

参 考 文 献

- 1 周兴平,解孝林, Li R K Y. PP/PMMA 接枝剑麻纤维复合材料的结构和性能. 材料研究学报, 2002, 16(5): 551 ~ 555
- 2 Joseph P V, Joseph K, Thomas S. Short sisal fiber reinforced polypropylene composites: the role of interface modification on ultimate properties. Composite Interfaces, 2002, 9(2): 171 ~ 205
- 3 Fung K L, Li R K Y, Tjong S C. Interface modification on the properties of sisal fiber-reinforced polypropylene composites. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(1): 169 ~ 176
- 4 Elisete C, Hwie T I, Nicole D, et al. Oxygen plasma treatment of sisal fibers and polypropylene: Effects on mechanical properties of composites. Polymer Engineering and Science, 2002, 42(4): 790 ~ 797
- 5 郭宝华,陈静,周宁等. 高性能木纤维增强聚丙烯复合材料的制备. 工程塑料应用, 2002, 30(7): 13 ~ 15

- 6 张长安,张一甫,曾竟成. 苕麻落麻纤维增强聚丙烯复合材料研究. 玻璃钢/复合材料, 2001, (5):16~17
- 7 Katori S, Kimura T. Mechanical properties of injection molded silk fiber/polypropylene composites. Journal of the Textile Machinery Society of Japan, 2002, 55(8):40~46
- 8 Kazuhiro S, Hironori M, Kazuya O, et al. Effect of pellet geometry and water absorption on strength of long jute fiber reinforced polypropylene. Journal of the Society of Materials Science, 2002, 51(7):826~831
- 9 Lazkano J M, Pena J J, Munoz M E, et al. Rheological implications of fiber formation and breakup in a PP/LCP blend. Journal of Polymer Engineering, 2002, 22(2):95~114
- 10 Arroyo M, Bell M. Morphology/behavior relationship and recyclability of composites based of PP/EPDM blends and short aramid fibers. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(11):2474~2484
- 11 Chen C C, Wang C. Interfacial strength of PTFE fibre/i-PP composites with transcrystalline layers of different thickness. Polymer Composites, 2002, 23(1):104~109
- 12 周晓东,胡千里,刘晓辉等. 硅灰石与连续玻璃纤维毡组合增强聚丙烯的力学性能. 中国塑料, 2001, 15(12):26~29
- 13 张洪志,何嘉松,张宝庆等. TLCP/GF/PP 复合材料中纤维的主承载与微纤的作用. 材料研究学报, 2002, 16(6):629~634
- 14 Fu S Y, Mai Y W, Lauke B, et al. Synergistic effect on the fracture toughness of hybrid short glass fiber and short carbon fiber reinforced polypropylene composites. Materials Science and Engineering A, 2002, 323(1~2):326~335
- 15 周晓东,张翼,潘伟等. 粉末浸渍长玻璃纤维增强聚丙烯的注塑. 中国塑料, 2001, 15(10):47~50
- 16 咸贵军,益小苏,卢晓林等. 长玻璃纤维/聚丙烯复合材料粒料注塑制品的拉伸强度. 复合材料学报, 2001, 18(2):41~45

DEVELOPMENT OF THE RESEARCHES ON THE SPECIAL-FIBER REINFORCED POLYPROPYLENE COMPOSITES

Xu Xiaodong¹ Dong Xiangzhong¹ Yuan Yi¹ Mo Jianhua²

(1. Institute of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, 610065)

(2. State Key Laboratory of Plastic Forming Simulation and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, 430074)

ABSTRACT

The researches on polypropylenes composites are introduced which are reinforced by natural material fiber, polymer fiber and continuous glass fiber. The prospect of works are also discussed.

Key words: natural fiber; polymer fiber; continuous glass fiber; reinforced polypropylene; composite

扬子石化成功开发大口径 PP 结构壁管专用料

由扬子石油化工股份有限公司研究院成功开发了大口径聚丙烯结构壁管专用料,研制的用于塑料埋地排水领域的大口径聚丙烯结构壁管专用料近日通过了江苏省产品质量监督检验中心所的检验,专用料的性能已经达到了国外同牌号的指标。

专用料的市场应用也得到了厂家的认可,通过在国内大口径塑料结构壁管生产厂家进行的应用试验,结果表明专用料具有良好的加工成型性,生产的管材与目前常用的高密度聚乙烯结构壁管相比具有更高的环刚度,管材无缺陷。

(由扬子石油化工股份有限公司研究院 傅勇供稿)

高性能低成本 PPA 马达节流阀体

据“Plastics Engineering”, 2003, 59(7):18 报道,美国 Del-

phi 汽车系统公司已选择 Solvay(索尔维)高性能聚合物公司的聚邻苯二甲酰胺(PPA)牌号 Amodel A-1565 HS 为材料,做海上外装马达空气控制阀(节流阀)体。节流阀控制马达的吸入空气量,马达操作者选择节流阀位置打开或关闭节流阀体内有蝶形阀。节流阀体内腔圆度是节流阀的重要控制指标,因为它决定蝶形阀密封是否完全和泄漏量是否降至最小。

Amodel A-1565 HS 是无机填充和玻纤增强 PPA 工程塑料牌号,热变形温度(HDT)271℃,弯曲模量 18.2 GPa,注塑成的节流阀体具有高精度的内腔尺寸和圆度。与以前用的材料比,不仅质轻,而且成本大为降低,制成的节流阀耐盐水(海水)腐蚀性更强。

(由扬子石油化工股份有限公司研究院 唐伟家供稿)