

界面柔性层对玻璃纤维毡增强聚丙烯复合材料力学性能的影响*

周晓东, 林群芳, 郭文军, 戴干策

(华东理工大学聚合物加工研究室, 上海 200237)

摘要:通过橡胶分子链在玻璃纤维表面的接枝,在玻璃纤维毡增强聚丙烯复合体系中引入了界面柔性层,研究了柔性层的种类及厚度对复合体系界面结合及力学性能的影响。结果表明,采用容易与玻璃纤维表面形成化学键等牢固结合并与基体树脂有一定相容性的橡胶分子链作为界面柔性层,可以获得高强度、高抗冲的玻璃纤维毡增强聚丙烯复合材料;柔性层的厚度对复合体系的力学性能有很大的影响,超过一定的厚度后,随着柔性层的增厚,玻璃纤维毡增强聚丙烯复合材料的力学性能呈下降的趋势。

关键词:玻璃纤维;聚丙烯;界面;柔性层;玻璃纤维毡增强热塑性聚合物复合材料

中图分类号:TQ325.1⁺4

文献标识码:A

文章编号:1000-7555(2001)02-0137-04

在聚合物基复合材料的界面引入柔性层,可以通过柔性层的形变松弛,提高复合材料的抗冲击韧性,这是由于纤维与基体热物理性能差异所引起的界面热应力^[1]能够使复合材料对冲击能量的吸收和分散能力得到大幅度提高^[2~6]。在增强纤维的表面涂覆一层柔性的橡胶后与聚合物基体复合,可望在复合体系中引入界面柔性层。界面柔性层的引入将对复合体系的界面结合情况、界面的应力传递行为及破坏行为产生很大的影响。本文通过几种橡胶在玻璃纤维表面的接枝,在玻璃纤维毡增强聚丙烯复合材料中引入了界面柔性层,研究了界面柔性层的引入对复合体系界面结合及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原材料

Y1200、M700R 的聚丙烯:上海金山石化塑料厂产品;三元乙丙橡胶(EPDM):牌号312、512,荷兰 DSM 公司产品;顺丁橡胶(CP-

BR)、丁苯橡胶(SBR)、氯丁橡胶(CR)、丁腈橡胶(NBR):均为上海橡胶制品四厂提供;过氧化苯甲酰(BPO)及各种溶剂均为化学纯试剂;玻璃纤维:南京玻璃纤维研究设计院提供,纤维的平均直径为 21 μm ;表面不含浸润剂;连续玻璃纤维毡:南京玻璃纤维研究设计院提供;偶联剂 A-174:上海耀华玻璃厂提供。

1.2 玻璃纤维增强聚丙烯界面柔性层的引入

将经过偶联剂 A-174 水溶液处理过的玻璃纤维及玻璃纤维毡先浸泡于 2% 的 BPO 丙酮溶液中,经真空除去溶剂后,再浸泡于不同浓度的橡胶甲苯溶液中,取出晾干,待玻璃纤维及玻璃纤维毡不再有液滴滴下时,将毡置于真空烘箱内,使毡在氮气氛中升温至 110 $^{\circ}\text{C}$,反应 1 h,橡胶分子链在玻璃纤维表面形成接枝,接枝橡胶的玻璃纤维与聚丙烯基体复合后,便在复合体系的界面引入了一层容易发生形变的柔性层。

1.3 玻璃纤维与聚丙烯复合体系界面剪切强度的测定

* 收稿日期:1999-04-06

基金项目:国家 863 计划资助项目

作者简介:周晓东(1969—),男,博士,副研究员。

裁取两块大小相等的聚丙烯薄片,将接枝橡胶的玻璃纤维单丝固定于聚丙烯薄片上,使纤维呈直线状,将样品置于 140 mm×90 mm×1.1 mm 的框模中,控制压板温度在聚丙烯熔点以上,在低压状态下预热 3 min 后加压至体系压力为 1 MPa,保压一定时间后将模具从压机上取出,控制一定的冷却速度使试样冷却,开模取出样品,并裁剪成拉伸样条,使纤维位于样条的中间并保持直线状。采用单丝临界长度法测得复合体系的界面剪切强度^[7]。

1.4 GMT-PP 材料的制备

将聚丙烯基体及其增韧体系先用框模在平板硫化机上压制成厚度为 1 mm 左右的薄片,然后将三层聚丙烯(中间层聚丙烯由两层 1 mm 厚的薄片组成)与两层玻纤毡叠层铺放,置于 320 mm×320 mm×8 mm 的上、下模板之间,在平板硫化机上将体系预热至 210 ℃,然后在 0.9 MPa 的压力下复合 4 min,取出快速冷却,开模即得到 GMT-PP 片材。

1.5 GMT-PP 材料力学性能的测定

将得到的片材用铣床铣成标准试样,材料的弯曲性能及 Izod 冲击强度(缺口)按 ASTM 标准制样,Charpy 冲击强度按国标制样(非缺口),按照标准,测定材料在室温的性能。

2 结果与讨论

2.1 玻璃纤维增强聚丙烯界面柔性层的引入

在玻璃纤维表面涂覆一层橡胶,可望在纤维与聚丙烯复合体系中引入界面柔性层。橡胶

分子链与玻璃纤维的结合方式决定了界面柔性层与玻璃纤维之间的结合强度,一般而言,在玻纤与柔性橡胶分子链之间如能形成牢固的化学键结合,将有利于提高整个界面的承载能力。

采用分子结构中含不饱和 C=C 双键的偶联剂(A-174)对玻璃纤维进行表面处理,再分别于玻璃纤维表面涂覆过氧化物引发剂(BPO)及各种橡胶,然后在一定的条件下,橡胶分子链在引发剂的作用下就可能与玻璃纤维表面的偶联剂进行接枝反应。涂覆于玻璃纤维表面的各种橡胶分子链,在引发剂的作用下,一方面与玻璃纤维表面含双键的偶联剂进行接枝反应,因而,一部分橡胶分子链通过化学键与玻璃纤维结合在一起;对于分子结构中不含双键的饱和碳原子,过氧化物亦可通过脱氢方式在饱和碳原子上形成聚合物链自由基活性点,参与交联反应。另一方面,橡胶分子链本身也可以发生交联反应,吸附在玻纤表面的橡胶分子链,交联后与玻纤形成“皮芯结构”。包覆在玻璃纤维表面的橡胶实际上还包括在玻璃纤维表面形成交联结构的部分橡胶。

不同的橡胶在玻璃纤维表面的接枝反应能力是有差异的,接枝反应的条件如橡胶溶液的浓度、引发剂浓度、偶联剂浓度、反应时间等对橡胶在玻璃纤维表面的接枝反应均有影响,通过控制反应条件,可以调节玻璃纤维表面接枝橡胶层的厚度,从而可以调节玻璃纤维增强聚丙烯复合体系中界面柔性层的厚度。

Tab. 1 Effect of introducing rubber chain on interfacial adhesion of composite system

Concentration of rubber solution (%)	Interfacial shear strength (MPa)	Concentration of rubber solution (%)	Interfacial shear strength (MPa)
untreated	3.08	1%CR	4.95
0.5%EPDM	3.93	2%CR	4.06
1%EPDM	3.50	1%SBR	3.45
2%EPDM	2.68	2%SBR	1.58
0.5%CPBR	5.74	0.5%NBR	3.18
1%CPBR	5.00	1%NBR	2.84
2%CPBR	4.99	2%NBR	1.62
0.5%CR	5.15		

2.2 界面柔性层的引入对复合体系界面结合强度的影响

引入各种橡胶柔性层的复合体系其界面剪

切强度的测定结果如 Tab. 1 所示。由 Tab. 1 可以看出,在引入的橡胶分子层较薄时,由于橡胶分子层能产生一定的形变,可以缓解界面处的

应力集中,使外加载荷在界面处均匀传递,可以松弛界面由于增强相与基体物理性质的差异而造成的热应力,另外,玻璃纤维表面的橡胶分子链可以提高纤维与基体之间的摩擦力,因此,体系的界面剪切强度较高。随着处理用的橡胶溶液浓度的增大,玻纤与聚丙烯基体之间的柔性橡胶分子层增厚,复合体系的界面剪切强度下降。用相同浓度的橡胶溶液处理玻璃纤维,涂覆顺丁橡胶和氯丁橡胶的玻璃纤维与聚丙烯复合后,复合体系的界面剪切强度较高。顺丁橡胶作为柔性层引入到界面层中,一方面由于顺丁橡胶在玻纤表面的接枝率较高,它与玻璃纤维形成较为牢固的化学结合。另一方面,顺丁橡胶与聚丙烯有一定的相容性,它与聚丙烯基体润湿性较好,分子链有一定的相互扩散,能够形成较强的相互缠结,同时,玻纤表面的顺丁橡胶层在处理过程中容易形成交联结构,橡胶层本身具有较高的强度,因此,复合体系的界面剪切强度较高。

氯丁橡胶作为界面柔性层,它容易与玻璃纤维表面形成较强的相互作用,能够与聚丙烯熔体形成较好的润湿,吸附作用较强,另外,氯丁橡胶本身也具有较高的内聚强度,因此,采用氯丁橡胶涂覆纤维可使复合体系具有较高的界

面剪切强度。

采用 EPDM 处理玻璃纤维时,由于 EPDM 分子链上的双键数目很少,与纤维表面的偶联剂产生化学结合的数目亦较少,与玻璃纤维之间的结合较弱,且 EPDM 本身分子链间也难于形成程度较高的交联,其本身的强度也不高。因而,尽管 EPDM 与聚丙烯的结构相似,两者有一定的相容性,作为界面柔性层引入后,可与基体分子链形成较强的相互缠结,但复合体系的界面剪切强度不是很高。

丁苯橡胶与聚丙烯分子链间的相互扩散程度较低,分子链间的相互缠结作用不是很强。丁腈橡胶与聚丙烯的相容性也较差,在玻纤表面的接枝率也较低。因此,以丁苯橡胶及丁腈橡胶为复合界面的柔性层,复合体系的界面剪切强度较低。

2.3 界面柔性层的引入对 GMT-PP 力学性能的影响

分别将接枝三元乙丙橡胶、顺丁橡胶及未接枝橡胶分子链的连续玻璃纤维毡(毡的结构、单位面积克质量均相同),与相同的基体(Y1200 聚丙烯加 1% 的炭黑)在相同的条件下,复合成 GMT 片材,其冲击强度、弯曲强度及弯曲模量如 Fig. 1、Fig. 2。

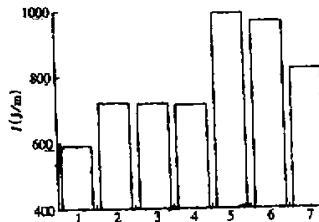


Fig. 1 Izod impact strength of GMT-PP

1: Fiber untreated by rubber solution; 2: fiber treated by 0.5% solution of EPDM in benzene; 3: fiber treated by 1% solution of EPDM in benzene; 4: fiber treated by 2% solution of EPDM in benzene; 5: fiber treated by 0.5% solution of CPBR in benzene; 6: fiber treated by 1% solution of CPBR in benzene; 7: fiber treated by 2% solution of CPBR in benzene.

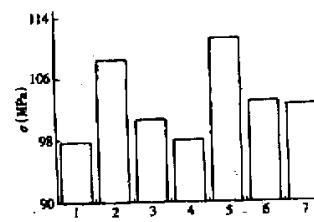
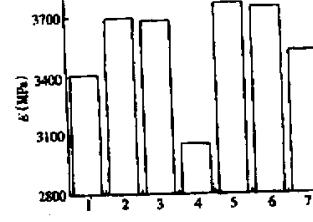


Fig. 2 Flexural property of GMT-PP



在玻璃纤维与聚丙烯之间引入界面柔性层后,在冲击载荷作用下,材料的破坏过程变得更加复杂,吸收能量的途径及方式增多^[2,6,7]。由于界面柔性层可以产生较大的变形,允许基体有较大的形变,使剪切带增多,基体变形可以吸收更多的能量,延缓了基体的开裂及界面脱粘。

当裂纹峰扩展到界面柔性层与基体的交界处时,柔性层可发生进一步的形变、柔性层与基体的脱粘、柔性层本身产生一些细小的裂纹来吸收能量。当裂纹穿透柔性层到达柔性层与纤维交界处时,还可以通过柔性层与纤维的脱粘来耗散能量。另外,纤维拔出过程由于摩擦所吸收

的能量要高于其他类型的复合体系,因此,在体系的界面引入柔性层后,材料冲击强度有明显的改善。

采用适当浓度的顺丁橡胶及 EPDM 溶液处理玻璃纤维后,一方面由于橡胶分子链与玻璃纤维形成接枝或交联网状结构包覆于纤维表面,与纤维形成了较强的相互作用。另一方面,纤维表面的橡胶分子链在复合过程中可与聚丙烯基体形成较好的润湿,由于分子链间的相互扩散,在橡胶分子链与基体聚丙烯分子链间形成相互缠结,复合体系的界面结合强度有所提高。界面柔性层能将所受载荷迅速分散,均匀地传递到纤维上;而无柔性界面层的复合材料,当受力较小时,也会发生应力集中,使局部区域的应力很大,从而引起局部破坏,进而引起更大的应力集中,这样的逐步破坏过程降低了复合材料的总体承载能力。同时,界面柔性层的存在,可以有效地松弛复合体系由于热性质的差异而

产生的热应力,因此,材料的弯曲强度与弯曲模量也有所提高。

顺丁橡胶由于其不饱和双键含量较高,与玻纤一侧的结合及其自身的强度及模量高于EPDM,顺丁橡胶与聚丙烯的亲和性与EPDM相近,其自身发生形变所吸收的能量要高于EPDM,因此采用顺丁橡胶作为柔性层所得到的材料其冲击性能、弯曲强度及弯曲模量均高于采用EPDM作为界面柔性层的复合体系。

随着处理纤维的橡胶溶液浓度的增大,包覆在纤维表面的橡胶分子链增厚,界面层形变时吸收的能量减少,体系的界面结合强度也降低,复合体系的冲击强度、弯曲强度及弯曲模量均降低。表面涂覆不同厚度顺丁橡胶的纤维与聚丙烯的复合体系其动态力学行为如 Fig. 3。由 Fig. 3 可看出,随着纤维表面顺丁橡胶分子链的增厚,体系的储能模量逐渐降低,而损耗模量的变化不很显著。

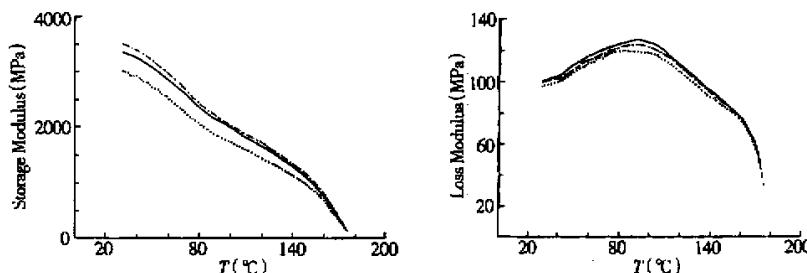


Fig. 3 Dynamic mechanical property of GMT-PP

Fibers treated by CPBR solution of different concentration ---: 0.5%; ——: 1%; ·····: 2%.

采用韧性较好的聚丙烯及其增韧体系作为基体,可以得到抗冲击性能较好的 GMT-PP 材料,但这类聚丙烯及其增韧体系的其它力学性能通常较差,会造成 GMT-PP 材料的其它力学性能(如弯曲、拉伸等)下降,同时还受到基体熔体流动性的限制。通过在纤维与基体之间引入界面柔性层,可以获得高抗冲、高强度的 GMT-PP 材料。

参 考 文 献

- [1] 柯毓才 (KE Yu-cai), 孙志和 (SUN Zhi-he), 苏炳辉 (SHU Bing-hui), 等. 玻璃钢/复合材料 (Fiber Reinforced Plastics/Composites), 1986, (3): 30~37.
- [2] Broutman L J, Agarwal B D. Polymer Engineering and

Science, 1974, 14(8): 581.

- [3] Xanthos M, Woodhams R T. Journal of Applied Polymer Science, 1972, 16(2): 381.
- [4] 张复盛 (ZHANG Hu-sheng), 胡卢广 (HU Lu-guang). 复合材料学报 (Acta Material Composite Sinica), 1997, 14(2): 12~16.
- [5] 欧玉春 (OU Yu-chun), 方晓萍 (FANG Xiao-ping), 马宇鹏 (MA Yu-peng). 高分子学报 (Acta Polymerica Sinica), 1997, (1): 31~37.
- [6] 孙慕瑾 (SUN Mu-jing), 罗道友 (LUO Dao-you), 胡宝荣 (HU Bao-rong), 等. 复合材料学报 (Acta Material Composite Sinica), 1997, (1): 1~5.
- [7] Kardos J L. Amer. Chem. Sci. Polym. Prepr., 1983, 24(1): 185.

(下转第 145 页。to be continued on P. 145)