

羧甲基纤维素对悬浮法短 GF/PP 复合材料纤维含量的影响^{*}

王 晓 许家瑞 罗万平 麦堪成 曾汉民

(中山大学材料科学研究所, 广州 510275)

摘 要 研究了以羧甲基纤维素 (CMC) 为稳定剂的悬浮液配方各组分对短玻璃纤维 (GF) 增强聚丙烯 (PP) 复合材料纤维含量、树脂含量的影响。实验结果表明, 悬浮液固液比的影响最大, 羟基化物及稳定剂浓度的影响较小。CMC 稳定剂具有用量少、效果好的优点。用这种悬浮液配方制得的短 GF/PP 复合材料, 其纤维体积分数的调节范围可达 10% ~ 85%。比传统的熔融挤出法的调节范围明显扩大。

关键词 复合材料, 悬浮浸渗法, 聚丙烯, 玻璃纤维

分类号 TB 332

用悬浮法制备热塑性树脂基纤维增强复合材料, 是近年来国内外正在发展的一种新的工艺方法^[1~4]。在应用悬浮浸渗法制备短玻璃纤维 (GF) 聚丙烯 (PP) 复合材料方面, 已经开展了一系列的工作, 以克服传统熔融挤出法的一些缺点^[4]。在文 [4] 中, 已研究了以聚乙烯醇 (PVA) 为稳定剂的悬浮液中各组分对复合材料纤维含量的影响, 指出了纤维含量在影响复合材料力学性能上的重要性, 讨论了悬浮浸渗法的优越性。

本文对悬浮液的配方进行了改进。采用羧甲基纤维素 (CMC) 代替 PVA, 作为悬浮液的稳定剂, 旨在降低悬浮液中稳定剂的用量。一般来说, 常用的稳定剂与 PP 的相容性并不好, 较大用量的稳定剂会降低复合材料中纤维与树脂之间的界面亲和力, 从而对复合材料的力学性能产生不利影响。所以, 应在不影响悬浮液稳定性以及复合材料纤维含量的提高的前提下, 尽可能减少配方中稳定剂的用量。CMC 由于其分子结构的特点, 可以满足这方面的要求。

本文对以 CMC 为稳定剂的悬浮液配方各组分对短 GF/PP 复合材料纤维含量的影响进行了系统地考察。所考察的配方因子包括固液比、稳定剂的浓度、羟基化物的浓度等。总结出规律, 以期实现对这种复合材料的纤维含量的有效控制, 为获得各种预定性能的复合材料提供控制参数。

^{*} 国家自然科学基金 (59625307)、广东省自然科学基金和中山大学“跨世纪人才培养计划”基金资助项目

收稿日期: 1997-01-17 王 晓, 男, 41岁, 讲师

1 实验部分

1.1 原 料

聚丙烯 (PP): 粉料, 过 180~125 μ m 筛, 茂名石化实华公司聚丙烯厂; 羟基化物和羧甲基纤维素 (CMC): CP.

1.2 悬浮液的基本配方与配制

悬浮液基本配方: PP 树脂粉料 100 g, 水, CMC, 羟基化物均为变量. 其中 CMC 为稳定剂, 羟基化物和稳定剂的作用是改善悬浮液的分散性及稳定性.

配方中的固液比 (L_s) $L_s = W_r / (V_s + V_c)$

稳定剂的浓度 (C_w) $C_w = W_w / V_s$

羟基化物的浓度 (C_c) $C_c = V_c / (V_s + V_c)$

其中, W_r 为聚丙烯树脂的重量, V_s 为水的容积, V_c 为羟基化物的容积, W_w 为稳定剂的重量.

将配方各组分混合之后, 在高速离心搅拌机中搅拌, 即制得分散性好的悬浮液.

1.3 GF/PP 复合材料的制备

复合材料的制备方法与文 [4] 所述的相同.

1.4 复合材料纤维含量的表征

复合材料中的纤维含量可用 4 个量来表征: 玻璃纤维体积分数 (V_{gf}), 聚丙烯树脂体积分数 (V_{pp}), 玻璃纤维重量分数 (W_{gf}), 聚丙烯树脂重量分数 (W_{pp}).

每个实验点都测出 5 个实验值, 然后计算其平均值.

2 结果与讨论

2.1 固液比对纤维含量的影响

图 1 表示了悬浮液的固液比对复合材料的纤维含量和树脂含量的影响. 其中, 稳定剂的浓度为 0.3%, 羟基化物的用量为 20%. 固液比的用量则为变量. 如图 1a 所示, 当悬浮液的固液比减小时 (即液固比增大时), 复合材料的 W_{gf} 和 V_{gf} 均增大; 而相应地, 复合材料的 W_{pp} 和 V_{pp} 则变小. 调节固液比的用量, 可使复合材料的 V_{gf} 在 10% ~ 85% 的范围内变化; 并且, 可使复合材料的 W_{gf} 在 25% ~ 90% 的范围内变化. 由图 1 可见, V_{gf} 和 V_{pp} 基本上各自落在一条直线上. 故两者均可视为服从线性关系.

与 PV A 型的悬浮液配方相比, CMC 稳定剂的优点是用量可以大大减少. 要获得如图 1 所示的纤维含量, 若以 PV A 为稳定剂, 则其用量要达到 3% 左右^[4]. 例如, 要获得 V_{gf} 为 30% 的复合材料, 若以 PV A 为稳定剂, 固液比的用量应为 1:12, C_c 应为 20%, C_w 应为 3%. 若以 CMC 为稳定剂, 固液比的用量则为 1:18, C_c 则为 20%, C_w 则为 0.3%. 可见 CMC 的用量仅为 PV A 的 1/10. 从分子结构与亚微观结构上看, PP 树脂与目前所用的各种悬浮液的稳定剂的亲和力并不好. 若复合体系中的稳定剂含量太多, 就会对树脂与纤维之间的界面效应产生不利影响. CMC 的优点在于, 在获得同样高的纤维含量的情况下, 其用量可以大大减少, 从而使这种不利影响小到可以忽略的地步. 同时, 通过纤维含量的提高, 使复合体系在总体上增强效果大大提高.

2.2 稳定剂浓度对纤维含量的影响

图 2 表示了悬浮液的稳定剂浓度对复合材料的纤维含量和树脂含量的影响. 其中, 固液

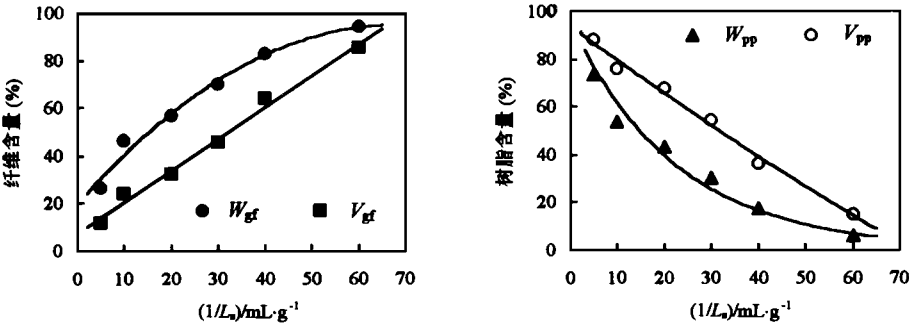


图 1 固液比对复合材料纤维 (a)和树脂 (b)含量的影响

Fig. 1 Influences of the resin concentration on the fiber (a) and resin (b) contents of the composites

比为 1: 30, C_c 为 20%. 稳定剂浓度为变量. 如图 2 所示, 在 0.1% ~ 0.8% 之间, 曲线有一个平坦区. 这说明, 在此区域内, 稳定剂的浓度对纤维含量的影响不大. 随着稳定剂浓度的增加, 图 2(a) 中的曲线开始出现高峰. 在 0.8% ~ 1.1% 之间, V_{gf} 和 W_{gf} 呈增加趋势. 约在 1.1% 处达到极大值, 然后开始下降. 并在 1.6% 处, 即 CMC 的溶解度饱和点附近, 大致降低到原来平坦区的水平. 而相应地, 随着稳定剂浓度的增加, 图 2(b) 中的曲线开始出现低谷. 在 0.1% ~ 0.8% 之间, V_{pp} 和 W_{pp} 均呈下降趋势. 约在 1.1% 处达到极小值, 然后开始增大. 并在溶解度饱和点处 (约 1.6%), 大致升到原来平坦区的水平. 这种现象与 PV A 的情形类似^[4]. 不同的地方在于, 平坦区比 PV A 的窄, 峰区比 PV A 的宽. CMC 浓度的取值也比 PV A 的小. 关于产生这种现象的机理, 在文 [4] 中已经作了详细的探讨, 这里不在重复. 而对于 CMC 来说, 平坦区变窄, 峰区变宽的原因, 也可以用这种机理来解释. 与 PV A 相比, CMC 的特点是在较小用量的情况下, 粘度就可以增加到很大. 因而, 随着用量的增加, 大粘度的液柱提早形成, 峰值就提前出现, 使得平坦区变窄^[4].

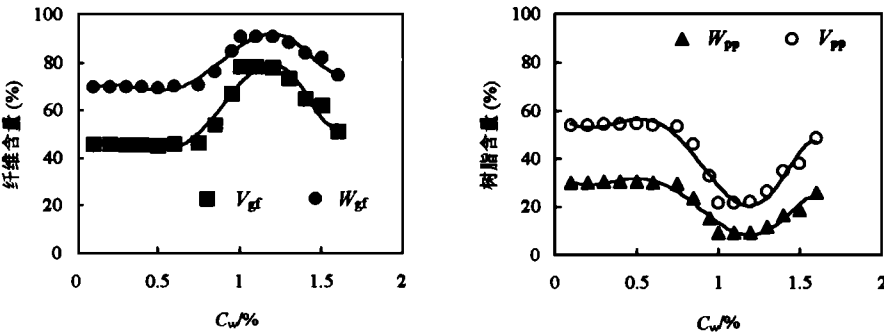


图 2 C_w 对复合材料纤维 (a)和树脂 (b)含量的影响

Fig. 2 Influences of C_w on the fiber (a) and resin (b) contents of the composites

2.3 羟基化物浓度对纤维含量的影响

羟基化物在悬浮液中是作为添加剂加进去的. 表 1 列出了羟基化物浓度对复合材料的

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

纤维含量、树脂含量的影响.在表 1 的配方中,固液比和稳定剂浓度均为常量.固液比为 1:30,稳定剂的浓度为 0.3%,而羟基化物浓度则为变量.由表 1 可见,随着羟基化物浓度的增加,复合材料的纤维体积分数、纤维重量分数有所下降,而其相应的树脂体积分数、树脂重量分数则有所上升.但同固液比与稳定剂浓度相比较,其变化的幅度不算大.在表 1 中,羟基化物浓度的最大改变量达有 50% (从 20%~70% 的变化),而其相应的体积含量的改变量则仅约为 7% 左右,相应的重量含量的变化量也仅约为 6% 左右.这种现象与 PV A 的情形类似^[4].其变化的趋势相同,变化的幅度也大致相等.

表 1 羟基化物浓度对 GF/PP 复合材料纤维含量的影响

Tab. 1 Influences of the concentration of hydroxylate on the fiber contents of GF/PP composites
/%

C_c	20	30	40	50	60	70
W_{gf}	69.6	69.5	68.8	66.3	64.8	63.6
W_{pp}	30.4	30.5	31.2	33.7	35.2	36.4
V_{gf}	45.5	45.3	44.5	41.7	40.1	38.9
V_{pp}	54.5	54.7	55.5	58.3	59.9	61.1

2.4 关于配方选择的讨论

通过上述对悬浮液配方各组分对复合材料纤维含量、树脂含量的影响的考察,为配方工艺参数的选择奠定了基础.可以由此导出配方选择的几条原则:① 当要改变复合材料纤维含量、树脂含量时,宜以固液比作为控制参数.② 稳定剂的浓度不宜选择在其溶解度饱和点附近.③ 配方中羟基化物浓度选择应以 20%~30% 之间为宜,稳定剂浓度选择应以 0.2%~0.4% 之间为宜,一经确定,就可以保持不变.

悬浮液的固液比对复合材料的纤维含量、树脂含量的影响较大,羟基化物的影响较小,而稳定剂的浓度在一个相当大的范围内基本上没有影响.只有在接近稳定剂溶解度饱和点时才有明显的影响.故可采用固液比作为控制复合材料的纤维含量、树脂含量的工艺参数,其它两个参数可以保持不变.对于稳定剂浓度来说,由于在一个相当大的范围内对纤维含量、树脂含量的影响不大,故越小越好.但太小时会影响到悬浮液的稳定性,对工艺实施造成困难.所以,宜在 0.2%~0.4% 之间.羟基化物对于保持悬浮液的稳定性是很重要的,但增加用量会提高悬浮液的成本.由于对纤维含量、树脂含量的影响不大,所以,在能保持悬浮液的稳定性的前提下,也不宜太多.

参 考 文 献

1 曾汉民,何国仁,杨桂成.聚苯硫醚悬浮液浸渍法制备纤维复合材料.中国专利公报,CN-GK 8510160 A, 1985

2 Still R D, Boeke P J. Stampable sheets of bonded laminate of metal sheet and fiber mat reinforced poly (arylene sulfide) and method of preparation using radio frequency energy. 美国专利, US 4522875, 1985

3 Wessling R A, Yats L D, Tolbert D K. Aqueous method of making reinforced composite material from latex, solid polymer and reinforcing material. 美国专利, US 4426470, 1984

4 王晓,许家瑞,罗万平,等. PV A型悬浮液配方对短 GF/PP 复合材料纤维含量的控制作用. 96中国材料研讨会论文摘要集, M 册. 北京: 化学工业出版社, 1996. 47

Effects of the Suspensions with CMC Stabilizer on the Fiber Contents of GF/PP Composites

Wang Xiao^{} Xu Jiarui Luo Wanping Mai Kancheng Zeng Hanmin*

Abstract The effects of the ingredients of the suspensions using CMC as a stabilizer on the fiber contents and the resin contents of the glass fiber reinforced polypropylene composites have been investigated. Experimental results show that the resin concentration gives great influence on the fiber contents while the concentrations of both hydroxylate and stabilizer give small influences. CMC stabilizer presents high efficiency even at low concentration. Using the suspension technique, a varying range from 10% ~ 85% of the fiber volume contents of the composites can be obtained. This varying range is larger than that by using extrusion technique.

Keywords composite, suspension, polypropylene, glass fiber

^{*} Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275