

玻璃纤维增强改性聚丙烯塑料*

化学系高分子化学专业 汪远良 任冬苓 柴玲
指导教师 冯允公

在工程塑料中,由于对现有材料刚性、耐热性、耐蠕变性、尺寸稳定性等方面有更高的要求,故玻璃纤维增强热塑性塑料的方向得到了人们的注意,近十多年来对增强技术和理论的研究发展较快,老品种的性能不断提高,新品种不断出现,增强改性聚丙烯塑料就是其中之一。

聚丙烯刚性较差,耐热性低,国内外较多采用玻璃纤维或其它纤维(如石棉)对聚丙烯进行增强。由于聚丙烯是一种非极性的分子结构,用一般偶联剂处理的玻璃纤维加进聚丙烯树脂后,刚性及耐热性虽有所提高,但不理想。目前继续探索增强聚丙烯性能的工作主要有以下三个方面:(一)寻找新型的玻璃纤维偶联剂;(二)从偶联剂和添加剂恰当的配合方面去寻找新型的添加剂;(三)从改变聚丙烯的结构方面进行工作,目的是增加树脂本身和玻璃纤维之间的粘合力。^[1-5]

为了在聚丙烯大分子链中引进极性基团,考虑到国外所采用的溶液接枝法或辐射接枝法的工艺较繁,设备要求高,并有大量的溶剂回收工作,我们采用了简单的聚丙烯粉末表面处理改性的办法,对获得的增强改性聚丙烯塑料性能与结构作了初步的鉴定。

一、增强改性聚丙烯的试制

1、原料

聚丙烯树脂:粉料——MFI 2.69,北京向阳化工厂;MFI 1.34,兰州303厂。
粒料——MFI 1.59,北京向阳化工厂。

丙烯酸、丙烯酰胺:工业纯。

玻璃纤维:80支20股无碱玻璃纤维(以下简称玻纤)。

其它原料均为试剂级。

*电子显微镜工作部分由林少琨及生物系电子显微镜室测定,参加此项工作的还有化学系塑料厂加工班工人。

2、聚丙烯表面处理改性工艺

在已加入一定数量引发剂(如 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)和丙烯酸或丙烯酰胺的水介质中,加入定量的聚丙烯粉末,强烈搅拌,迅速升温至 85°C ,待反应完毕后,取出离心过滤,滤饼以自来水洗至中性并检验滤液中无聚丙烯酸或聚丙烯酰胺为止。再在 90°C 下进行干燥。

3、玻璃纤维增强工艺

我们曾采用长短纤维增强两种方法:

长纤维法:在SJ—G—45挤出机中,把改性聚丙烯挤至熔融涂覆模内,6—8束玻纤通过涂覆模经熔融的改性聚丙烯浸润后,从模头小孔中拉出,经冷却后切成5—10mm长的粒料。温度控制:加料段, $170\text{—}180^\circ\text{C}$; 机身, $220\text{—}230^\circ\text{C}$; 涂覆模, $220\text{—}230^\circ\text{C}$ 。

短纤维法:把切成10mm左右的定量玻纤与树脂混合后,直接加进SJ—G—45挤出机料斗内,从机头拉条切粒。温度控制:加料段, $170\text{—}180^\circ\text{C}$; 机身, $210\text{—}220^\circ\text{C}$; 模头, 220°C 。

(螺杆转速: 30转/分)

4、注射工艺条件

烘料: 80°C , 2小时。采用400克螺杆注射机,注射压力为 $45\text{—}50\text{Kg}/\text{Cm}^2$ 。温度控制:第一段, $180\text{—}190^\circ\text{C}$; 第二段, $210\text{—}220^\circ\text{C}$; 第三段, $220\text{—}230^\circ\text{C}$; 模温, 室温。

5、性能测试方法

1/ 冲击强度, GB1043—70; 2/ 弯曲强度, GB1042—70; 3/ 马丁耐热, GB1035—70。

此外,还进行了下列一些测试:

水煮试验:试样在 $95\text{—}100^\circ\text{C}$ 沸水中煮24小时后放置一昼夜再测试其性能。

热处理试验:试样按既定时间置于 $115\text{—}120^\circ\text{C}$ 的普通烘箱中,取出放置一昼夜后再测试其性能。

耐低温冲击强度测定:试样置于 -20°C 的冰盐水浴中冷冻,24小时后取出立即测其冲击强度。

二、增强改性聚丙烯性能及结构特性

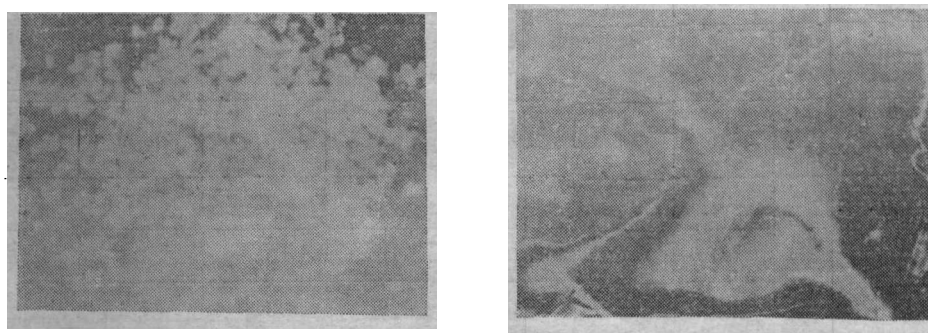
我们采用的改性办法是一种表面接枝的处理方法,即在过硫酸铵引发丙烯酸或

丙烯酸胺聚合的过程中，通过链转移反应，把丙烯酸或丙烯酰胺接枝到聚丙烯大分子链上，由于接上了一COOH 或CONH₂这些极性基团，因而增加了树脂与玻纤间的粘合力。经处理所得的改性聚丙烯粉末与未经改性的聚丙烯比较，具有如下的特点：

(1) 根据 J. P. Luongo 法用红外光谱的测试结果，等规度下降了2%左右，用正庚烷萃取法也得到同样的结果。

(2) 熔融指数(MFI)比未经处理改性的稍高(从2.69上升到4.04)，可能是处理过程中极轻度氧化降解所致。

(3) 图一是采用机械研磨混合后压片的混合物和经表面处理改性样品的电子显微镜照片。机械混合后的聚丙烯酸还是以粒子(照片中的亮点)的形式存在，而经用丙烯酸改性的聚丙烯结构与纯聚丙烯及机械混合物完全两样。



(a)

图 1

(b)

PP与聚丙烯酸机械混合(10:1)的扫描电子显微镜图×5000

用丙烯酸表面处理改性后的聚丙烯扫描电子显微镜图×3000

此外，表面改性的聚丙烯在水中表现有一定的浸润性(水层乳浊，粉末半浮半沉)；根据差热分析结果，结晶熔融温度不变，但热分解温度稍高于改性前的聚丙烯(图二)。

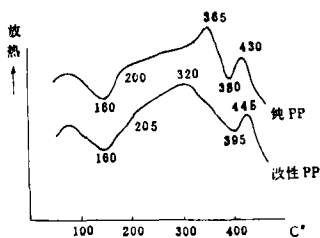


图2 升温速度5°C/分，300mg样品

表一是聚丙烯改性前后增强产物性能的比较。

表一 各类增强聚丙烯性能的比较

	未改性的增强聚丙烯		增强改性聚丙烯I型	增强改性聚丙烯II型	增强改性聚丙烯III型(混合型)	增强改性聚丙烯A型	纯聚丙烯
	长纤维	短纤维	长纤维	长纤维	长纤维	短纤维	
玻纤含量%	30	30	30	30	30	30	
玻纤偶联剂	A-1100	A-1100	A-1100	A-1100	A-1100	A-151	
马丁耐热°C	74	65	82	84	84	86	42
弯曲强度kg/cm ²	850	710	1070	970	990	1130	500—600
热处理72小时后弯曲强度kg/cm ²	850		1050			1100	
水煮24小时后弯曲强度kg/cm ²	825		1020			1100	
冲击强度无缺口	16		17	21	22	14	
kg·cm/cm ² 缺口	15		20	16	33	6	4
热处理72小时的缺口	22		27	29	31	7	
水煮24小时后冲击强度(缺口)kg·cm/cm ²	17		16	15	19	6	

注：表中增强改性聚丙烯I型，是用丙烯酸处理的；

II型，是用丙烯酰胺处理的；

III型，是用I型加未改性的增强聚丙烯以1:1混合的样品；

A型，是用丙烯酸处理的聚丙烯以含A-151偶联剂的短玻纤增强样品。

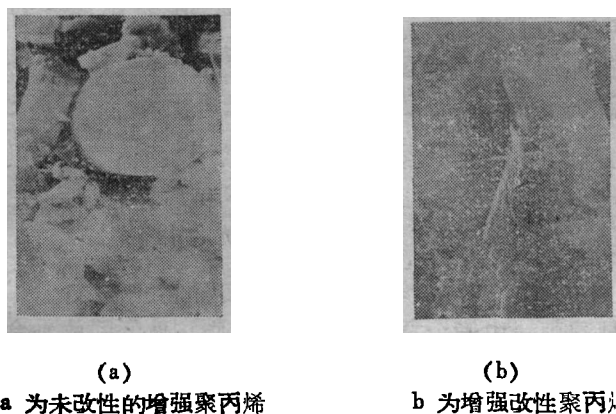
1、冲击强度

从表一看到，用长玻纤增强聚丙烯后，其缺口冲击强度得到较大的提高，而增强改性聚丙烯又比未改性的增强聚丙烯高。用增强聚丙烯与增强改性聚丙烯相混，冲击强度可以得到更高的数值。

影响冲击强度因素较复杂。玻纤加入树脂后可减少树脂对缺口冲击的敏感。树脂和玻纤粘合得较好（如图三的B），对吸收和传播冲击能有重要作用，即可使冲击能更有效地迅速分布于更大范围的树脂相上。除粘合状态外，树脂基体的性能也很重要，如III型增强改性聚丙烯，就是两种树脂数量和结构适当配合的结果。

此外,长纤比短纤的增强改性聚丙烯有更高的冲击强度。在破坏了的试样断口中,长纤互相牵连,断口表面粗糙凹凸不平,短纤的断口则较平整、光滑。

从表一还可看到,经热处理后冲击强度也明显的提高,但对短纤维及混合型(Ⅱ型)样品则无意义。



图三 玻纤增强聚丙烯扫描电子显微镜照片

2、弯曲强度

弯曲强度是工程塑料刚性量度的重要指标,我们在聚丙烯中加进极性基团,分子链的刚性增加,更重要的是改性后的树脂与玻纤有良好的粘合,材料承受弯曲应力时提高了对压缩形变和拉伸形变的抵抗力(见表一和图三中增强改性聚丙烯总是有较高的弯曲强度)。而提高这种树脂的弯曲强度还要考虑偶联剂的配合,增强改性聚丙烯(A型)就是一例(在115—120℃热处理72小时和沸水煮24小时后,弯曲强度下降不多)。

3、耐热性

从表一可看到,聚丙烯树脂经增强后,马丁耐热性大为提高,经改性再增强,马丁耐热性提高更多。结晶性增强塑料耐热性的提高,一般是由于高分子的结晶对玻纤表面有较大的凝集能。从偏光金相显微镜的观察(图四),增强改性聚丙烯的玻纤表面被许多“微晶”所附聚,似较粗糙,而一般增强聚丙烯的玻纤表面,则为两条明亮而光滑的线条。由于改性聚丙烯中极性基团和“微晶”与玻纤表面的互相作用,束缚了大分子链的移动,所以表现出较高的马丁耐热数值,经热处理后的样品,玻纤表面附集的“微晶”增加,马丁耐热可提高3—5℃。

