

接枝改性聚烯烃在玻璃纤维浸润剂中的应用

周晓东 孙 斌 郭文军 戴干策

(华东理工大学 上海 200237)

摘要: 本文介绍了接枝极性基团的改性聚烯烃的合成及其对玻璃纤维增强聚烯烃复合体系界面结合的影响以及在玻璃纤维浸润剂配方中的应用。

关键词: 玻璃纤维 浸润剂 改性聚烯烃 界面

1 前言

玻璃纤维与分子链缺乏活性基团的聚烯烃(如聚丙烯、聚乙烯等)亲和性较差,复合时难于形成有效的界面粘结,为了获得力学性能较好的玻璃纤维增强聚烯烃复合材料,必须对纤维及基体进行改性,提高两者的亲和性,改善两相的界面粘结。在玻璃纤维与聚烯烃基体之间引入接枝极性基团的改性聚烯烃,一方面基体聚烯烃与改性聚烯烃分子链结构相似,具有较好的亲和性和相容性,另一方面,改性聚烯烃通过极性基团与玻璃纤维表面的 Si-OH 或偶联剂分子链形成化学键结合等强相互作用^[1],从而可以提高复合体系的界面粘结强度^[2~5],改善界面传递应力的能力。下面对接枝极性基团的改性聚烯烃的合成、改性聚烯烃对玻璃纤维增强聚烯烃界面结合强度的影响、改性聚烯烃在玻璃纤维浸润剂配方中的应用等作一介绍。

2 改性聚烯烃的合成

2.1 接枝单体的选择

为改善聚烯烃与玻璃纤维的界面粘结,改性聚烯烃分子链上接枝的极性基团一定要容易与玻璃纤维表面或已与玻璃纤维形成牢固结合的偶联剂之间形成化学键结合或极性相互作用。酸或酸酐基团可以达到这一要求,因此经常选用不饱和羧酸或酸酐作为接枝单体,其中包括马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸等单体。马来酸酐本身较难均聚,有利于在聚烯烃分子链上的不同位置接枝马来酸酐,可提高反应的接枝效率,使改性聚烯烃分子链能在多个位置与玻纤形成强相互作用,因此,选择马来酸酐作为此类改性聚烯烃的接枝单体将是最为有效的。

2.2 合成方法及产物接枝率的控制

马来酸酐接枝聚烯烃可以通过溶液接枝法、熔融接枝法、固相接枝法及固相悬浮反应接枝法等途径来合成。

溶液接枝法^[6~8]是指将聚烯烃溶解于有机溶剂中再加入马来酸酐、引发剂等进行接枝反应的方法。溶液法中常用的溶剂为二甲苯、氯苯或混合溶剂,可使用的引发剂包括:酰基过氧化物、二烷基过氧化物、过氧化氢化合物、过氧化酯类化合物等。反应结束后,反应混合物一般采用丙酮来进行沉淀分离,溶液接枝法一般在 115~140℃ 温度范围内进行,副反应较少,未反应的马来酸酐单体容易除去,产物的接枝率也比较高,但后处理时需回收溶剂。调节体系的反应温度、引发剂用量、马来酸酐用量、聚烯烃溶液浓度、加料方式等,可以控制接枝产物的接枝率。

熔融接枝法^[9~12]是将聚烯烃与马来酸酐、引发剂等在挤出机、密炼机等设备中于熔融状态下进行接枝反应的方法,反应温度一般在 190~230℃ 范围内,常用过氧化二异丙苯(DCP)、过氧化苯甲酰(BPO)等作为引发剂。这种方法操作简单,可连续生产,但容易引起聚烯烃的降解及交联反应,产物中未反应的马来酸酐单体较多且去除单体的过程比较复杂。接枝反应过程中聚烯烃的降解。可以通过加入一些含氮、磷、硫的化合物、不饱和烯烃橡胶、抗氧化剂或自由基捕捉剂来缓解。但一般的抗氧化剂及自由基捕捉剂在抑制聚烯烃降解的同时也抑制了接枝反应的进行,硬脂酰胺、己内酰胺、二甲亚砷等化合物能有效地抑制聚烯烃的降解,而对反应的接枝率影响较小,添加不饱和橡胶如三元乙丙橡胶(EPDM)、丁苯橡胶(SBR)等,在抑制聚烯烃降解的同时还可提高反应产物的接枝率。产物中未反应的马来酸酐可通过溶解沉淀、溶剂抽提、水洗等方法来去除。

固相接枝法^[13~21]是将聚烯烃粉末加入反应器中,升温至反应温度后,逐步加入单体、引发剂、催化剂、界面剂等进行反应的方法,其中引发剂一般选用 BPO,催化剂选用异氰脲酸三烯丙酯(TAIC),其作用是加快自由基的形成、提高自由基的稳定性、降低接

枝反应的活化能,界面剂一般选用苯、甲苯、四氢萘、十氢萘等能溶解或溶胀聚烯烃的溶剂,其作用主要是溶胀聚合物,增加按枝反应的表面积。该方法反应温度较低(110~120℃),副反应较少,不用回收溶剂,残余单体容易除去,可以得到接枝率较高的产物。通过控制引发剂用量、反应温度、催化剂用量等因素可以调节产物的接枝率。

固相悬浮反应按枝法^[22]是在固相接枝反应的基础上发展起来的,在固相接枝反应中,对搅拌有很高的要求,如在反应体系中引入反应介质(一般用水),使反应混合物形成一个悬浮体系,可增加反应体系的流动性,有利于体系的传热、传质,使接枝反应均匀、平稳、容易控制。

不同的聚烯烃可以根据自身的特点,选择适合于本身的接枝方法进行接枝反应。接枝产物的红外光谱证明,马来酸酐与聚丙烯发生接枝反应以后,其酸酐基团仍然保留,尽管马来酸酐本身较难均聚聚合,但人们发现^[23],接枝于聚烯烃分子链上的马来酸酐本身还是发生了均聚反应,接枝的酸酐基团以聚合态的方式存在。

3 改性聚烯烃对玻纤增强聚烯烃界面结合的影响

3.1 改性聚烯烃对玻璃纤维增强聚烯烃界面结合的影响

杨卫疆^[3]在研究玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的界面结合强度时,采用 KH-550 偶联剂处理玻璃纤维,在基体中加入 5%(质量含量)采用固相接枝反

应接枝马来酸酐的改性聚丙烯(MPP),采用单丝临界长度法测定了复合体系的界面剪切强度,发现加入 5%的 MPP 后,复合体系的界面剪切强度从 3.69MPa 提高到 9.04MPa。

作者在进行粉末浸渍研究的过程中,考察了 MPP 对所得玻璃纤维增强聚丙烯预浸带界面结合的影响(见表 1)。将一定量的 MPP 粉末与基体聚丙烯粉末混合均匀后置于粉末槽中,使玻璃纤维束通过粉末槽,由于吸附作用,MPP 与基体聚丙烯粉末一起吸附于纤维的表面,加热使吸附于玻璃纤维表面的聚丙烯粉末熔融并适当加压便得到预浸带(处理玻璃纤维的偶联剂为 KH-550,MPP 为固相接枝马来酸酐的改性聚丙烯),得到的预浸带其拉伸性能随 MPP 的加入而提高。预浸带的断口形态表明,随着 MPP 的加入,预浸带的断口趋于平齐,拔出纤维的数目减少、长度变短,同时还发现纤维的表面包覆树脂的量增多。

作者在玻璃纤维毡增强聚丙烯复合材料(GMT-PP)的基体中加入 5%的 MPP 后,测得基体及 GMT-PP 材料的力学性能如表 2。结果表明,随着 MPP 的加入玻璃纤维毡增强聚丙烯复合体系的界面结合强度提高,力学性能有所改善。

表 1 改性聚丙烯的加入对粉末浸渍预浸带拉伸性能的影响

基体组成	预浸带拉伸断裂所需的拉力/N
100% PP	725
95% PP + 5% MPP	765
92% PP + 8% MPP	819
90% PP + 10% MPP	874

表 2 改性聚丙烯的加入对聚丙烯及 GMT-PP 力学性能的影响

基体中 MPP 的含量/%	基体的拉伸强度/MPa	GMT-PP 材料的拉伸强度/MPa	GMT-PP 材料的弯曲强度/MPa
0	33.82	66.13	95.88
5.0	33.46	69.72	114.28

玻璃纤维表面存在部分 Si-OH,玻璃纤维经偶联剂 KH-550 处理后,偶联剂分子中的 Si-OH 与玻璃纤维表面的部分 Si-OH 缩合,在纤维与偶联剂之间形成牢固的化学键结合。经偶联剂 KH-550 处理的玻璃纤维在与基体复合的过程中,可与添加于基体中的 MPP 发生反应。在纤维与改性聚丙烯之间形成化学键结合等强相互作用,基体树脂与改性聚丙烯之间相容性好,分子链相互扩散形成牢固的相互缠结,因此,可以提高复合体系的界面结合强度。

3.2 改性聚烯烃对玻璃纤维的涂覆处理对复合体系界面结合的影响

作者将几种结构及接枝率不同的改性聚丙烯以溶液形式涂覆于已经过偶联剂处理的玻璃纤维后(涂覆处理的溶液浓度为 2%)与不同的聚丙烯基体复合,得到的复合体系经单丝临界长度法测得其界面剪切强度如表 3。

已水解的硅烷偶联剂涂覆玻璃纤维后,将与玻璃纤维表面 Si-OH 发生缩合反应。改性聚丙烯处理玻璃纤维时,接枝在聚烯烃分子链上的马来酸酐与玻璃纤维表面的偶联剂的氨基发生反应,形成化学键结合,这样就在改性聚烯烃与玻璃纤维表面形成了很强的相互作用。经改性聚烯烃处理的玻璃纤维

在与聚丙烯基体的复合过程中,改性聚烯烃可与基体聚丙烯进行分子链间的相互扩散,可以获得较高的界面结合强度。

随着涂层聚合物马来酸酐接枝率的提高,涂层聚合物与玻璃纤维表面的 KH-550 偶联剂的化学结合

点将增多。几种涂层聚丙烯与基体树脂均有一定的相容性,涂层聚合物的分子链与基体分子链能形成较为牢固的相互缠结,因此,随着涂层树脂与纤维化学结合点的增多,体系的界面剪切强度将增大。

表3 聚丙烯种类及接枝率对复合体系界面剪切强度的影响

纤维涂层种类	涂层聚丙烯的马来酸酐接枝率/%	不同基体对应的界面剪切强度/MPa	
		Y1200	M700R
KH-550 + Y600	0.65	7.28	7.07
KH-550 + Y600	1.21	8.19	7.09
KH-550 + Y2600	0.85	7.27	7.04
KH-550 + Y2600	1.13	7.70	7.22
KH-550 + M700R	0.34	6.17	6.09
KH-550 + M700R	0.44	6.55	6.18
KH-550		3.49	3.04

Y600 与 Y2600 两种聚丙烯的分子结构相同, Y600 的分子量较高、分子链较长,容易与基体树脂形成更为牢固的相互缠结,因此,在马来酸酐接枝率相近的情况下, Y600 接枝物处理的纤维与聚丙烯基体形成的复合体系其界面剪切强度要稍高于 Y2600 接枝物处理的纤维。

采用不同的偶联剂与接枝马来酸酐的功能化聚丙烯(Y600,接枝率为1.21%)处理玻璃纤维后与聚丙烯(Y1200)的复合体系,其界面剪切强度如表4。

表4 偶联剂对复合体系界面剪切强度的影响

偶联剂类型	体系的界面剪切强度/MPa
KH-550	8.19
KH-570	5.77

KH-550 偶联剂分子含容易与马来酸酐反应的氨基,采用 KH-550 与接枝马来酸酐的聚丙烯处理玻璃纤维可以得到较高的界面结合强度。KH-570 偶联剂,可以通过其中的甲基丙烯酸酯官能团与涂覆在玻璃纤维表面的改性聚丙烯发生少量的双键聚合及酯交换等反应,另外, KH-570 还可以在热的作用下与聚丙烯中的叔碳原子发生接枝反应,基于各种作用的加和,复合体系亦具有较高的界面剪切强度。

4 改性聚烯烃在玻璃纤维浸润剂配方中的应用

在玻璃纤维与聚烯烃基体之间引入接枝极性基团的改性聚烯烃,可以有两种方法,一种是在基体中添加改性聚烯烃,另一种是在玻璃纤维表面涂覆改性

聚烯烃。两种方法均可明显改善玻璃纤维增强聚丙烯的界面结合,后一种方法改性聚烯烃的利用率要高一些,因为添加在基体中的改性聚烯烃在与纤维的复合过程中能够与纤维接触并产生有效强相互作用的部分所占的比例不会很高。在玻璃纤维表面引入改性聚烯烃也可以有两种方法,一是在玻璃纤维拉丝过程中,采用接枝极性基团的改性聚烯烃作为纤维浸润剂的一个组分,另一种是采用后处理的方式,先将玻璃纤维表面原有的浸润剂经高温处理去除,然后在纤维产品表面涂覆一层改性聚烯烃,由于玻璃纤维在热处理过程中强度有较大幅度的下降,前一种方法要比后一种方法优越得多。

玻璃纤维在拉丝过程中,通常要采用浸润剂对纤维进行处理,以减少拉丝过程对纤维的磨损、提高纤维单丝的集束性。作为玻璃纤维的浸润剂,一般由成膜剂、偶联剂、润滑剂、抗静电剂等多种组分组成,通常配制成固含量为5%~10%、以水为介质的乳液,其中的成膜剂是影响玻璃纤维增强聚合物复合材料界面结合强度的关键。用于改善玻璃纤维增强聚烯烃复合体系界面结合的改性聚烯烃在浸润剂配方中主要是作为成膜剂,因此改性聚烯烃作为浸润剂的一个组分,要求它能与浸润剂的其他组分形成一个相对稳定的乳化体系。对于低分子量、规整度低、软化点较低的接枝聚丙烯、聚乙烯,将其乳化并与其它组分充分在水相介质中分散形成稳定的乳液相对比较容易,而对于分子量较高、结构较规整、软化点高的接枝聚丙烯,其乳化较为困难,需在高压下并辅以适当的乳化剂,才能得到与其它组分相容性

较好,稳定的乳化体系。

对于采用接枝马来酸酐等极性基团的改性聚烯烃作为组分的浸润剂体系,其偶联剂选用 KH-550 效果较好。根据复合体系基体树脂的不同,来选择不同分子结构的改性聚烯烃,提高浸润剂中改性聚烯烃与基体树脂的相容性,有利于提高复合体系的界面结合强度。改性聚烯烃在浸润剂中的含量及其分子链上极性基团的接枝率对复合体系的界面结合强度均有影响,一般来说,适当提高改性聚烯烃分子链上极性基团的接枝率有利于提高复合体系的界面结合强度。另外,作为玻璃纤维浸润剂组分的接枝聚烯烃的模量对复合体系的应力传递行为及界面的破坏行为有很大的影响,在复合体系中引入界面柔性层,有利于热应力的松弛及应力的均匀传递,可以在复合材料强度及模量不明显下降的同时,提高复合体系的韧性。

参考文献

- 1 Plueddemann E P. USP. 3,956,353,1976
- 2 王宏岗. [硕士学位论文]. 华东理工大学,1996
- 3 杨卫疆. [博士学位论文]. 华东理工大学,1997
- 4 郭文军. [硕士学位论文]. 华东理工大学,1998
- 5 周晓东. [博士后研究报告]. 华东理工大学,1998
- 6 Minoura Y.J. Polym. Sci.,1969,13(8):1625
- 7 李立强,陆荣,邢希增. 化学与粘合,1990,(3):33
- 8 高善娟,王红. 塑料工业,1989,(4):10
- 9 吴智华,沈经纬. 高分子材料科学与工程,1996,12(3):34
- 10 Jancar J, Kucera J. Polym. Eng. Sci.,1990,30:1714
- 11 Cylord N C, Mishra M K. J. Polym. Sci.: Polym Lett. Ed.,1983,21:23
- 12 Ruggeri et. al. Eur. Polym. J.,1983,19:863
- 13 Singh P. Prog. Polym. Sci.,1992,17:251
- 14 Rengarajan R, Vici M and Lee S. J. Annl. poly. Sci.,1990,39:1783
- 15 Lee S, Rengarajan R and Parameswaran V R. J. App. polv. Sci.,1990,41:1891
- 16 Rengarajan R, Vici M and Lee S. Polymer,1989,30:933
- 17 Khunova V. Poly. Plast. Tech. Eng.,1993,32:289
- 18 杨明山. 塑料工业,1995,(2):6
- 19 童身毅,解孝林,张良均. 合成树脂与塑料,1994,11(1):15
- 20 李乔均等. 现代塑料加工应用,1996,8(1):14
- 21 袁强,李春成. 中国塑料,1995,9(5):7
- 22 林春雷. 合成材料老化与应用,1997,(1):12
- 23 De Roover B, Sclavons M, Carlier V. J. polym. Sci.: Part A: Polymer Chemlstry,1995,33:829

APPLICATION OF MODIFIED POLYOLEFIN IN GLASS FIBER SIZING

Zhou Xiaodong Sun Bin Guo Wenjun Dai Gance

(East China University of Science and Technology)

Abstract: The synthesis of modified polyolefin which grafted polar groups, effects on interfacial adhesion of glassfiber reinforced polyolefin composite system and applications in glass fiber sizing were introduced in this paper.

Key words: glassfiber sizing modified polyolefin interface

收稿日期:1999-04-19

欧洲拉挤型材和格栅的应用

比利时复合材料分销商和建造商 Construplast 公司认为拉挤型材和拉挤格栅在整个欧洲的港口、炼油厂、污水处理等许许多多工程腐蚀环境中有着巨大的潜在应用市场。

通过与比利时的拉挤型材和拉挤格栅制造商 Bekaert 公司合作, Construplast 公司已经将拉挤格栅成功地应用于比利时 Antwerp 港口。Construplast 公司已将 250m² 的 Polygrate——一种玻璃纤维增强塑料格栅安装在一座用作进港船只发信号的钢铁建筑物上,并免除了使用传统的材料如木头或钢铁所需要的许多维护。

另外,该公司还为一炼油厂设计了一座 FRP 步行桥,该桥总长 20.5m、宽 1m,在 Construplast 公司的车间内分四部分预装,然后运至现场组装,只需两个工人一天的时间。

最近,Construplast 公司为荷兰的一所医院的污水处理设备安装了一座步行桥和围栏系统,以代替已腐蚀的钢铁结构。该工程由于位于地下,只有两扇 60cm × 60cm 的门可以进入,安装较为复杂,该桥跨距为 8m、宽 80cm,承载为 300kg/m²。

(顾建忠)

FRP/CM 2000. No. 1