

表面处理芳纶浆粕增强聚丙烯 复合材料的结构与性能

李锦春¹, 杨永兵¹, 吕梦瑶¹, 尤秀兰², 许 颢¹

(1. 江苏工业学院, 江苏 常州 213016; 2. 上海兰邦工业纤维有限公司, 上海 201209)

摘要:以乙烯醋酸乙烯酯(EVA)为载体,采用溶剂法制备芳纶浆粕(PPTA-pulp)胶粒,利用双螺杆熔融挤出共混的方法制备了芳纶浆粕胶粒/聚丙烯(PP)复合材料,研究了氧等离子体处理及氧等离子体处理和聚丙烯接枝马来酸酐(MPP)组合使用对芳纶浆粕增强聚丙烯复合材料力学性能的影响,研究了复合材料的断面形态和动态力学行为。结果表明氧等离子体处理可以在芳纶浆粕表面引入活性基团,从而使纤维与基体之间的界面粘附得到增强,提高了复合材料的力学性能、动态储能模量和 PP 的玻璃化转变峰温度,添加 MPP 后,复合材料的力学性能得到更进一步改善。

关键词:芳纶浆粕;聚丙烯;复合材料;等离子体;动态力学性能

中图分类号:TQ325.14

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)02-0047-03

Structure and properties of polypropylene composites reinforced by surface-treated PPTA-pulp

LI Jin-chun¹, YANG Yong-bing¹, LU Meng-yao¹, YOU Xiu-lan², XU Hao¹

(1. Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China; 2. Shanghai Lanbang Technical Fiber Company, Shanghai 201209, China)

Abstract: PPTA-pulp colloidal particle is prepared with EVA as the matrix via the solvent method. The composites of Kevlar pulp (PPTA-pulp) colloidal particle and polypropylene (PP) are prepared using twin-screw extruder. Effects of oxygen plasma treatment and oxygen plasma treatment combined with compatibilizers on mechanical properties of PPTA-pulp-reinforced PP are studied. The morphology and the dynamic mechanical properties of the composites are investigated by using SEM and DMA. The results show that active groups are introduced after oxygen plasma treatment, which can advance the affinity between PPTA-pulp and PP molecular. The mechanical performance, storage modulus and glassification temperature of surface treated PPTA-pulp-reinforced PP are increased in comparison to the untreated composites. The mechanical properties of the composites are even better after treating with combination of oxygen plasma treatment and MPP addition.

Key words: Kevlar-pulp; polypropylene; composite; plasma; dynamic mechanical property

芳纶浆粕(PPTA-pulp)是 1984 年美国杜邦公司(DuPont)开发出的一种高度分散的芳纶(PPTA)差别化产品,其保留了 PPTA 的绝大部分优异性能,如高强度、高模量、高耐磨、尺寸稳定等^[1-3]。但其表面微纤之间的相互缠结造成其团聚现象严重,分散困难,采用简单的开炼、密炼或挤出是无法将其均匀分散在基体中的,影响其性能的充分发挥,另外芳纶的表面活性低,与绝大多数树脂之间界面粘结力较弱。为了改善其在基质中的分散程度和提高芳纶与基体间的粘结力,国内外研究者对芳纶纤维的预处理进行了大量的研究^[4-10]。笔者以乙烯醋酸乙烯酯(EVA)为载体,采用溶剂法^[11]制备芳纶浆粕胶粒,利用利用双螺杆熔融挤出共混的方法制备了 PPTA-pulp 胶粒/PP 复合材料,讨论了氧等离子体处理的 PPTA-pulp 及氧等离子体处理的 PPTA-pulp 和

马来酸酐接枝聚丙烯(MPP)组合使用对复合材料静态力学性能、微观结构及动态力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

芳纶浆粕,DEP-102,上海兰邦工业纤维有限公司;聚丙烯,F401 扬子石化(性能指标见表 1);马来酸酐接枝聚丙烯(MPP),自制;EVA,VA 含量 41%~42%,法国 Atofina 公司;过氧化二异丙苯(DCP),市售工业级;抗氧剂 1010,市售分析纯。

1.2 纤维的表面处理

表面清洗:纤维在生产过程中表面含有油脂,会影响复合体系的力学性能,在使用前需用丙酮清洗,除去纤维表面杂物,然后放入真空烘箱中备用。

等离子体处理:将样品放入 HD-2 型等离子体

处理设备空腔内,等离子体气体源为氧气,输出功率为 100 W,偏压为 100 V,处理时间为 2、5、8 min,工作压力为 20 Pa。PPTA-pulp 不同的处理方法及编号(芳纶浆粕质量分数为 5%)为:(A)未处理、(B) 2 min 等离子体处理、(C) 5 min 等离子体处理、(D) 8 min 等离子体处理、(E) 5 min 等离子体处理 + 5% 质量分数 MPP、(F) 5 min 等离子体处理 + 10% 质量分数 MPP。

1.3 试样的制备

母粒的制备:以甲苯为溶剂,芳纶浆粕质量分数 6% 的 EVA 为载体,在带有搅拌浆的三口烧瓶中加入一定质量的芳纶浆粕,启动搅拌浆使其与载体充分混合,然后加热回收大部分溶剂,烘干粉碎备用。

相容剂的制备:先将一定量的马来酸酐(MAH),引发剂过氧化二异丙苯(DCP)按比例混合,并用丙酮完全溶解,再将溶液倒入称量好的聚丙烯中,用高速混合机加热搅拌 5 min 使其充分混合,将混合物加入 SHJ-35 型双螺杆挤出机的料筒。挤出机各段温度分别为 170、180、190、190、200、200、210、210、200、190℃,挤出机喂料转速 10 r/min,双螺杆转速为 15 r/min。

复合材料的制备:将聚丙烯、芳纶浆粕胶粒及其他助剂按一定配比在高速混合机内预混合,放入挤出机料筒内挤出、造粒。挤出机各段温度分别为 170、170、190、190、200、200、210、210、190、190℃,挤出机喂料转速 10 r/min,双螺杆转速为 15 r/min。粒料放在干燥环境中确保吸湿量最低。经 HY600 型注塑机注塑成样条。温度分别为 200、210、200℃,注射压力 8 MPa。制品样条在干燥环境中至少放置 24 h,用于性能测试与结构表征。

1.4 测试方法

材料力学性能在 WDT-5 型电子万能试验机和 XJU-22 型冲击试验机上进行测试。拉伸性能测试按照 GB/T 1040—1992,弯曲性能测试按照 GB 9341—88,冲击性能测试实验按照 GB/T 1040—1992。红外光谱分析(FT-IR)采用 Nicolet Avatar 370 型红外测试仪测定(KBr 压片),扫描电子显微镜(SEM)使用 JSM-6360LA 型,在 Physica MCR301 平板流变仪上进行动态力学分析。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的力学性能

表 1 是原料和不同处理方法下芳纶浆粕纤维胶粒增强聚丙烯复合材料力学性能的比较。经氧等离子体处理后,复合材料的拉伸和弯曲性能明显高于

未处理的。随着处理时间的增加,复合材料的力学性能呈先增大后降低的趋势;纤维经氧等离子体处理 5 min 比氧等离子体处理 2 min 或 8 min 更有效。MPP 质量分数为 10% 的体系,其性能指标低于 5% 的。

表 1 不同处理方法材料性能比较

样品	拉伸 强度/ MPa	弯曲 模量/ MPa	弯曲 强度/ MPa	冲击 强度/ kJ·m ⁻²	断裂 伸长 率/%
PP	35.0	1318	36.6	4.5	176
PP/EVA(94:6)	33.2	1266	35.2	7.2	223
芳纶 A	35.1	1386	37.0	5.7	50
芳纶 B	36.8	1481	39.7	6.1	45
芳纶 C	42.7	1738	44.5	6.0	30
芳纶 D	39.8	1604	43.4	6.5	42
芳纶 E	43.7	1810	46.0	5.8	28
芳纶 F	40.5	1642	44.3	6.2	36

经氧等离子体处理后,芳纶浆粕纤维表面活性官能团含量增加,在熔融挤出过程中,这些活性基团可能与聚丙烯分子链发生反应,使纤维与基体之间的界面粘结得到增强,同时其表面粗糙程度的增加也有利于与基体的机械嵌合,M. Mukherjee 等^[12]在研究氟化和氧氟化处理凯夫拉短纤维增强乙烯-丙烯共混物时也得出同样结论。加入质量分数 5% 的 MPP 后,MPP 与处理过的 PPTA-pulp 分子就地形成界面相容剂,PPTA-pulp 与聚丙烯的有效结合程度更大、相容性更好,因此界面结合力更强。氧等离子体处理时间过长会使纤维受到损伤,虽然也有增强作用,与 5 min 处理相比性能有所下降。MPP 为 10% 的体系性能指标低于 5% 的,主要是因为制备相容剂过程中引发剂 DCP 的引入,使得 PP 相对分子质量下降,本身的强度不及聚丙烯,相容剂加入量过大,性能反而下降。由于在制备芳纶浆粕胶粒时加入了一定量的弹性体,与纯 PP 相比复合材料的冲击强度仍有所提高。

2.2 红外光谱分析

从图 1 原样的红外谱图可看出 PPTA-pulp 的基本结构特征峰:3 330 cm⁻¹, N—H 伸缩振动;1 654 cm⁻¹, C=O 伸缩振动。PPTA-pulp 经过氧等离子体处理后,1 654 cm⁻¹ 的羰基伸缩振动峰明显增强,3 433 cm⁻¹ 处出现 O—H 的伸缩振动峰,表明等离子体处理后 PPTA-pulp 表面产生了具有很高活性的自由基,会被氧气氧化生成羟基、羧基等极性基团。在制备复合材料过程中,这些活性基团可能与聚丙烯

分子链发生反应, 从而使复合材料的力学性能明显提高。当加入 MPP 后, MPP 中的羰基可能与 PPTA-pulp 表面的羟基反应生成酯基, 使界面结合进一步增强。随着处理时间的延长, 羰基和羟基的伸缩振动峰不断增强, 说明其含量不断增多。但是处理时间过长, 纤维本身性能受到损失, 反而影响其性能。

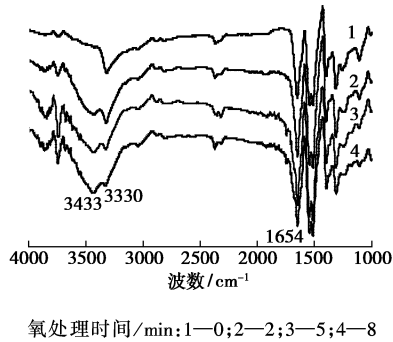


图 1 不同氧处理时间的 PPTA-pulp 红外光谱

2.3 SEM 分析

图 2(a) 是试样 A 拉伸断裂的 SEM 照片, 可看出 PPTA-pulp 与 PP 之间存在着清晰的界面, 复合材料在液氮下断裂时, PPTA-pulp 主纤维抽出明显, 从基体中被拉出留下的空腔表面光滑, 说明两相的界面结合力较弱, 在受到外力时, 纤维的断裂和基体的断

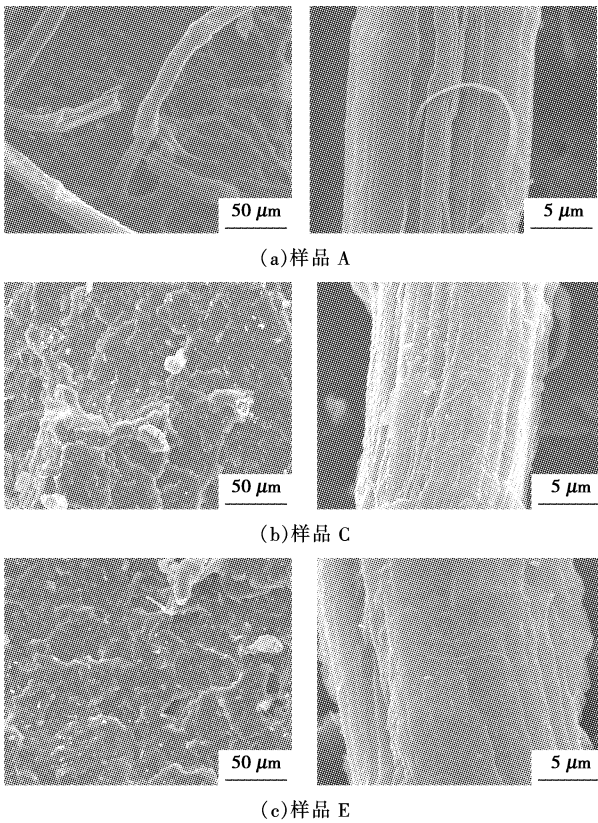


图 2 PPTA-pulp 质量分数为 5% 复合材料断面 SEM 照片

裂几乎是分开的。从图 2(b) 可看到芳纶纤维等离子体处理后, 由于表面的活性基团与基体结合, 使得纤维和基体之间形成类似网状结构, 改善了纤维与基体之间的粘合, 主纤维抽出现象减少, 大部分主纤维都包覆在基体中, 微纤维抽出增多。在此基础上加入 5% 质量分数 MPP, 图 2(c) 试样 E 已经看不到明显的分散相 PPTA-pulp 主纤维被拔出的痕迹, 复合材料的断面较光滑, 体系的界面粘合性得到进一步改善。界面结合太强也导致材料呈现出脆性, 试样 E 的缺口冲击强度与试样 C 相比有所降低。局部放大的 SEM 照片可明显看出处理后抽出纤维的表面粘有基体树脂。这些界面形态的变化, 直接引起材料宏观力学性能的变化, 验证了复合材料力学性能的进一步提高。

2.4 动态力学性能分析

试样动态力学性能测试结果见图 3。随着温度的升高, PP 分子链段运动不断增加, 复合材料的储存模量逐渐降低, 在测定温度范围内试样 A、C、E 的储存模量均高于纯 PP。其中氧等离子体处理的 PPTA-pulp 和 5% MPP 组合使用的复合材料 E 在整个温度范围内具有最高的储存模量, 氧等离子体处理的复合材料 C 的储存模量次之, 这可以解释为氧等离子体处理影响纤维表面的性质, 改善了基体和纤维之间的界面相容性; PPTA-pulp 胶粒/MPP/PP 体系中, MPP 与 PPTA-pulp 分之链就地形成的 (PPTA-pulp)-g-PP 嵌段共聚物起了界面相容的作用, 使得 PPTA-pulp 与基体树脂 PP 之间的作用力进一步改善。

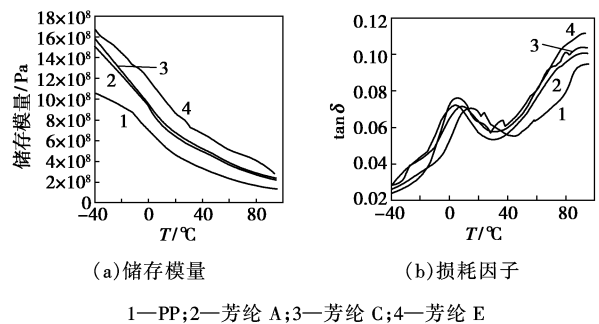


图 3 储存模量和损耗因子随温度的变化曲线

图 3(b) 中可以看出 PP 的松弛峰出现在 5°C 附近, 这对应于 PP 的玻璃化转变。由于增强纤维的加入, 与纯 PP 相比, 复合材料中 PP 的玻璃化转变峰均向高温移动, 试样 E 中 PP 的玻璃化转变峰温度最高。另外与纯 PP 和未处理的相比, 处理后复合材料

(下转第 51 页)

SiO₂ 纳米粒子的制备参考 Stöber 方法^[12]:以 20 mL 水与 50 mL 无水乙醇混合液为溶剂,在磁力搅拌作用下与一定量的正硅酸乙酯(3 ~ 15 mL)混合均匀,然后逐滴加入约 10 mL 氨水,反应开始几分钟后,溶液中逐渐出现乳白色浑浊,表明 SiO₂ 纳米粒子开始形成, SiO₂ 纳米粒子的粒径可通过反应物的用量来控制。持续搅拌 12 h 并回流 1 h 后,将混合液离心洗涤 4 ~ 5 次以充分去除剩余反应物,最后将 SiO₂ 纳米粒子分散在 30 mL 无水乙醇中备用。

SiO₂ 自组装膜的制备:为使石英片具有良好的亲水性,先将其放入体积比为 7:3 的浓硫酸和双氧水的混合液中浸泡 3 h,再先后用去离子水和无水乙醇超声清洗,然后放入干燥箱 150℃ 烘烤 1 h。将石英片放在旋涂机上,滴 30 ~ 50 μL SiO₂ 溶胶于其上,以 500 r/min 的速度旋转 6 s,然后以 3 600 r/min 的速度旋转 20 ~ 30 s,以使 SiO₂ 纳米粒子在石英片上较为整齐地排布。

SiO₂/Au 复合粒子阵列的制备:采用 JED-400 型磁控溅射/电子束蒸发镀膜机(北京中科科仪技术

发展有限公司),把覆 SiO₂ 纳米粒子的石英片放在镀膜机的基片架上,靶距为 70 mm,薄膜厚度检测设备(INFICON XTM/2 Deposition Monitor)进行在线膜厚检测,当本底真空度抽到 3×10^{-3} Pa 后通入工作气体(氩气),工作压强达到 1 Pa 左右开始直流溅射镀膜,镀膜速度控制在 0.05 nm/s 左右,镀膜厚度分别控制为 20 ~ 50 nm。

单分散 SiO₂/Au 复合粒子的制备:把镀膜后的石英片放在二氯甲烷超声 1 ~ 2 min 即可得到单个 SiO₂/Au 复合纳米粒子。

1.3 样品的表征

将 SiO₂ 溶胶用乙醇稀释并超声处理后,用 BT-2003 型激光粒度分布仪检测其粒度分布的均匀情况;用 PHILIPS TECNAL-10 型透射电镜及 JSM-6330F 型热场发射扫描电镜观测二氧化硅及其金包裹的复合纳米粒子的结构和形貌;用 MSAL XD-2 型 X 射线粉末衍射仪对复合粒子进行 X 射线衍射(XRD)分析;用 Cary-5000 型紫外可见近红外吸收光谱仪进行吸收光谱测试。

(上接第 49 页)

中 PP 的玻璃化转变峰的强度变小,说明处理后芳纶浆粕纤维与基体之间的界面粘合得到改善,PP 分子链段的运动受约束,使得应力能够很好的从基体向纤维转移^[10];加入 5% MPP 后,复合材料 E 中 PP 的玻璃化转变峰值最低。

3 结语

氧等离子体处理后改变了 PPTA-pulp 纤维的表面形态,提高了纤维与基体的界面粘合,复合材料的拉伸、弯曲强度和弯曲模量明显增强。经氧等离子体处理 5 min 和 5% 质量分数 MPP 混合使用后,力学性能进一步提高。由于界面结合太强,材料冲击性能有所降低。芳纶浆粕纤维的添加提高了复合材料的储存模量和 PP 的玻璃化转变峰温度,复合材料中 PP 的玻璃化转变峰峰值变小,其中氧等离子体处理和 5% MPP 组合使用的复合材料的储存模量和 PP 的玻璃化转变峰温度最高,而转变峰峰值最低。

参考文献

- [1] 尤秀兰,傅群.芳纶浆粕纤维的结构性能与应用[J].产业用纺织品,2001(8):27-29.
- [2] 李锦春,尤松,尤秀兰.聚丙烯浆粕增强无石棉橡胶密封板的

研制[J].特种橡胶制品,2006(5):33-34.

- [3] 李锦春,陈志刚,尤松,等.填充聚丙烯腈复合型浆粕的摩擦/密封复合材料[J].化工学报,2007,58(6):1598-1602.
- [4] Sheu G S. Surface properties and interfacial adhesion studies of aramid fibers modified by gas plasmas[J]. Composites Science and Technology, 1992, 52(7):489-4971.
- [5] Brown J, Mathys Z. Plasma surface modification of advanced organic fibers[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32:2599-2604.
- [6] Birodavid A, Pleizier G, Yves D. Application of the microbond technique: IV. Improved fiber-matrix adhesion by RF plasma treatment of organic fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 47(5):883-894.
- [7] 边俊峰,栗付平.等离子体改性芳纶织物与氟橡胶的粘接[C]//第四届先进材料技术研讨会.北京,1997:274-276.
- [8] The Ministry of Commerce and Industry of the State of Israel(Jerusalem, IL). Method of improving the sorption capacity of polymers: US, 4066387[P]. 1978-01-03.
- [9] Mukherjee M, Das C K. Properties of syndiotactic polystyrene composites with surface modified short Kevlar fiber[J]. Materials Science Engineering, 2006, 15:206-214.
- [10] Sunan S, Taweechai A. Kevlar reinforcement of polyolefine-based thermoplastic elastomer. Polymer[J]. Polymer, 1999, 40(23):6437-6442.
- [11] Frances A. Fiber containing particulate elastomeric composition: US, 4514541[P]. 1985-04-30.
- [12] Mukherjee M, Das C K. Fluorinated and oxyfluorinated short Kevlar fiber reinforced ethylene propylene polymer[J]. Polymer Composite, 2006, 10:205-212. ■