

硅烷接枝聚丙烯对 GMT-PP 的 增容作用及增容机理

刘学习 戴干策

(华东理工大学聚合物加工研究室, 上海 200237)

摘要: 为了获得高刚性和高韧性的玻璃纤维毡增强聚丙烯(GMT-PP), 首先制备了硅烷接枝聚丙烯(PP-g-Si), 研究了 PP-g-Si 对 GMT-PP 的增容作用及增容机理。结果表明质量分数低于 20% 的 PP-g-Si, 可以提高 GMT-PP 的拉伸和弯曲性能, 而冲击强度几乎没有变化; PP-g-Si 对 GMT-PP 的增容机理为 PP-g-Si 的甲硅烷基氧与结合在玻璃纤维上的氨基硅烷的氨基相互吸附形成了氢键。

关键词: 硅烷接枝聚丙烯; 玻璃纤维毡; 增容作用; 增容机理

中图分类号: TQ325.14

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)11-0043-04

Compatibilizing mechanism and effect of silane grafted polypropylene on GMT-PP

LIU Xue-xi, DAI Gan-ce

(Laboratory of Polymer Processing, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: For the balance between stiffness and toughness of polypropylene composites which filled by glass fiber mat, the compatibilizing mechanism and effect of silane grafted polypropylene on GMT-PP performed were studied. The results show that silane grafted polypropylene can improve the tensile and flexural properties of the composites with the mass content less than 20%, while the Izod impact strength almost remains the same. The compatibilizing mechanism of silane grafted polypropylene for GMT-PP lies in hydrogen bond between silane grafted polypropylene and amino silane.

Key words: silane grafted polypropylene; glass fiber mat; compatibilizing effect; compatibilizing mechanism

纤维增强热塑性复合材料具有韧性好、耐腐蚀、低成本、易加工、无存放期限、可回收和重复加工等优点, 尤其是玻璃纤维(毡)增强聚丙烯, 被应用于众多领域。但聚丙烯是半结晶非极性的聚合物, 表面能低, 难以为液态树脂浸润, 其分子链上也不存在反应活性的极性基团, 与玻璃纤维复合后界面强度低, 影响玻璃纤维毡增强聚丙烯(GMT-PP)综合性能。而通过玻璃纤维的表面处理和基体改性是解决这一问题的有效方法, 采用最多的是用硅烷偶联剂处理玻璃纤维, 同时在基体中添加马来酸酐接枝聚丙烯。研究发现虽然这种方法有效地提高了玻璃纤维(毡)增强聚丙烯的拉伸和弯曲强度, 但同时却使复合材料的冲击强度大幅度下降^[1-4], 原因在于马来酸酐接枝聚丙烯与玻璃纤维上的硅烷偶联剂发生了化学键合, 界面结合过强, 冲击时玻璃纤维无法拔出, 不能有效吸收能量。为了克服这种过强的界面结合, 笔者制备了硅烷接枝聚丙烯(PP-g-Si), 期望通过 PP-g-Si 部分水解生成的羟基与玻璃纤维上硅烷偶联剂的氨基形成氢键, 既能产生有效界面结合, 又不

影响冲击过程中纤维的拔出。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯粒料(Y1600), 上海石油化工股份公司; 聚丙烯粉料(F401), 扬子石油化工股份有限公司; 连续针刺玻璃纤维毡(氨基硅烷处理), 山东泰山玻璃纤维厂; 马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH), 固相接枝, 实验室自制; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570), 上海耀华工贸有限公司; 过氧化二异丙苯(DCP), 上海化学试剂公司; 抗氧剂 1010、DSTP, 瑞士气巴-基嘉(Ciba-Geigy)公司。

1.2 硅烷接枝聚丙烯(PP-g-Si)的制备

DCP 和 KH-570 用少量丙酮溶解后, 与 PP 粉料在 GH-10 型高速混合机中充分混合。干燥后经双螺杆挤出机熔融挤出, 切粒。挤出温度 165~200℃, 螺杆转速 80 r/min。

1.3 GMT-PP 片材的制备

将组成基体的各种组分预混均匀后, 于双螺杆

收稿日期: 2004-07-17

作者简介: 刘学习(1973-), 男, 博士生; 戴干策(1934-), 男, 研究生, 教授, 博士生导师, 现主要从事化学工程原理方法与聚合物改性、加工相结合的材料与制品开发及相关基础研究, 通讯联系人, 021-64252353。

挤出机挤出片状熔体,再经压延机制得厚度为 0.8 mm 左右薄片。将 2 层玻璃纤维毡与 3 层聚丙烯叠层铺放,两边的聚丙烯为薄片,中间层聚丙烯是采用双螺杆挤出机挤出的片状熔体,物料体系首先在较低压力的作用下使玻璃纤维毡与聚丙烯紧密接触,经预热段加热至复合所需温度后,经热压段加压使体系浸渍充分,再经冷压定型、切割,得到连续纤维毡增强聚丙烯(GMT-PP)片材。

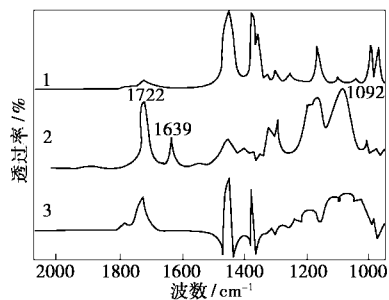
1.4 分析测试

GMT-PP 片材的拉伸、弯曲性能及 Izod 缺口冲击强度分别根据 ASTM D638、ASTM D790、ASTM D256 标准进行测定。试样经液氮脆断、喷金处理后扫描电镜观察。

2 结果与讨论

2.1 PP-g-Si 的红外光谱

为验证 PP 与硅烷偶联剂反应生成的接枝聚合物,对接枝聚合物进行了红外光谱分析,接枝聚合物用丙酮/乙醇混合溶剂抽提 8 h,至抽提液中无硅烷偶联剂 KH-570 为止,试验结果如图 1 所示。可知在 PP 与硅烷偶联剂 KH-570 反应生成物上出现 KH-570 特有基团的吸收谱峰碳酰基(1722 cm^{-1})和 Si-O-CH₃(1092 cm^{-1}),同时 KH-570 的双键(1639 cm^{-1})消失,说明在过氧化二异丙苯引发下,硅烷偶联剂 KH-570 与 PP 发生了接枝反应。



1—PP;2—KH-570;3—PP-g-KH570

图 1 PP、KH-570 和 PP-g-KH570 的红外图谱

2.2 PP-g-Si 对 GMT-PP 力学性能的影响

表 1 为 PP-g-Si 对 GMT-PP 力学性能影响的测试结果(玻璃纤维质量分数为 40%)。测试结果表明聚丙烯基体中加入 PP-g-Si 可以提高 GMT-PP 的拉伸强度,但 PP-g-Si 的含量对 GMT-PP 的拉伸强度影响不大;GMT-PP 的拉伸模量随 PP-g-Si 含量的增加持续增大;GMT-PP 的弯曲强度和弯曲模量随 PP-g-Si 含量的增加持续增大;GMT-PP 的冲击强度在 PP-g-Si 的质量分数低于 20% 时几乎没

有下降,即使在 PP-g-Si 质量分数增加到 40% 时,GMT-PP 冲击强度仅仅下降了 22.7%。

表 1 PP-g-Si 对 GMT-PP 力学性能的影响

PP-g-Si 质量分数/%	0	5	10	20	40
拉伸强度/MPa	84.0	85.0	85.4	88.3	91.6
拉伸模量/MPa	4611	5022	5188	5241	5302
延伸率/%	7.8	7.6	7.3	6.2	5.9
弯曲强度/MPa	97.9	103.6	110.3	121.6	127.5
弯曲模量/MPa	4301	4312	4490	4855	5221
冲击强度/ $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$	1171	1127	1119	1046	905

2.3 PP-g-MAH 对 GMT-PP 力学性能的影响

PP-g-MAH 对 GMT-PP 力学性能影响的测试结果见表 2(玻璃纤维质量分数为 40%)。

表 2 PP-g-MAH 对 GMT-PP 力学性能的影响

PP-g-MAH 质量分数/%	0	5	10	20	40
拉伸强度/MPa	84.0	103.9	110.6	106.4	105.6
拉伸模量/MPa	4611	5141	5472	5047	5232
延伸率/%	7.8	7.2	7.1	7.2	7.3
弯曲强度/MPa	97.9	121.3	133.4	139.3	132.5
弯曲模量/MPa	4301	4290	4352	4542	4307
冲击强度/ $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$	1171	674	596	541	459

从表 2 可以看出,聚丙烯基体中加入 PP-g-MAH 可以提高 GMT-PP 的拉伸强度和拉伸模量,但 PP-g-MAH 的含量对 GMT-PP 的拉伸强度和拉伸模量影响不大;GMT-PP 的弯曲强度和弯曲模量随 PP-g-MAH 的含量的增加先是增加,当 PP-g-MAH 质量分数到达 20% 时出现最大值,PP-g-MAH 的含量再增加,GMT-PP 的弯曲强度和弯曲模量开始下降;GMT-PP 的冲击强度在 PP-g-MAH 质量分数为 5% 时就出现大幅度下降,下降幅度高达 42.4%,随后随着 PP-g-MAH 含量的增加线性下降,到 PP-g-MAH 质量分数为 40% 时,冲击强度下降了 60.8%。

2.4 GMT-PP 的断裂形貌

图 2 是不同基体 GMT-PP 的拉伸和冲击断裂端面形貌。从图 2 可以看出,当基体为 PP 或 PP/PP-g-Si 时,在拉伸和冲击破坏时有很多玻璃纤维拔出,说明纤维和基体之间仅仅是物理结合,复合材料 GMT-PP 为韧性断裂;而基体为 PP/PP-g-MAH 时,在拉伸和冲击破坏时几乎没有玻璃纤维拔出,说明纤维和基体之间形成了化学键合,形成了强的界面粘结,复合材料 GMT-PP 为脆性断裂。

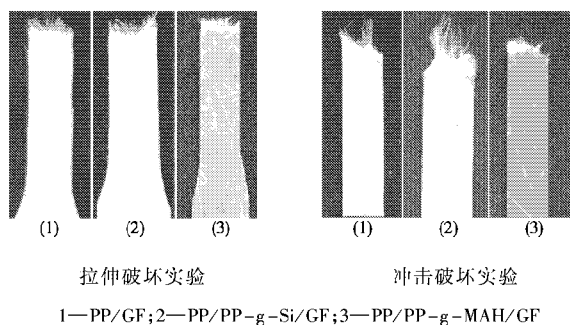


图 2 GMT-PP 的断裂形貌

2.5 扫描电子显微镜测试

采用扫描电子显微镜(SEM)观察 GMT-PP 复合材料试样,经液氮脆断后的断面形貌见图 3。从图 3

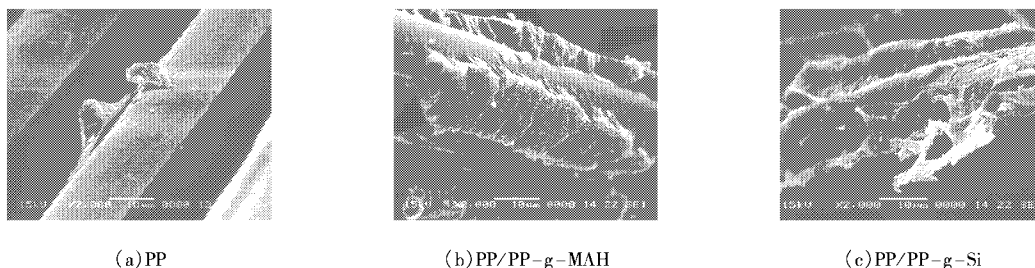


图 3 GMT-PP 的 SEM

2.6 PP-g-Si 对 GMT-PP 的增容机理

通过 PP-g-Si 对 GMT-PP 力学性能影响的研究、GMT-PP 的断裂形貌和 SEM,笔者认为 PP-g-Si 对 GMT-PP 的增容机理为:PP-g-Si 的甲硅烷基氧与氨基硅烷的氨基相互吸附生成了氢键^[5],示意图如图 4。

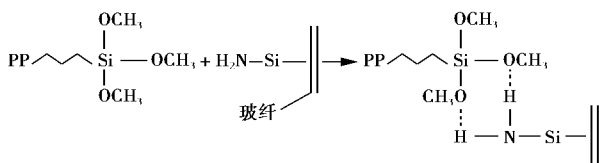


图 4 PP-g-Si 对 GMT-PP 的增容机理示意图

文献[6-7]认为,硅烷接枝聚丙烯可以与纯净玻璃纤维发生化学反应产生化学键,因此提高了界面结合强度。笔者所用玻璃纤维已用氨基硅烷预处理,玻璃纤维表面没有可以反应的羟基而是氨基,只能形成氢键。硅原子的电负性比碳原子小^[8],Si-C 键具有 12% 的离子特性,而 Si-O 键的离子特性则高达 50%,因此氧原子吸附氨基上的氢而形成了氢键。

将不同基体的 GMT-PP 试样在索氏抽提器用四氢萘萃取 72 h 以完全溶解掉 PP,残留的玻璃纤维做全反射红外光谱(ATR-FTIR),谱图见图 5。

可以看出基体为 PP 时,纤维表面光滑,几乎没有附着树脂,说明极性的玻璃纤维与非极性的聚丙烯之间结合力非常弱,仅仅是熔融的聚丙烯基体物理包覆玻璃纤维。在复合材料破坏时,聚丙烯基体与玻璃纤维很容易发生脱落,从而没有充分发挥玻璃纤维的增强作用。当基体为 PP/PP-g-MAH 时,由于基体树脂可以和玻璃纤维上的氨基硅烷发生化学反应^[4],玻璃纤维表面形成了致密的树脂层,但是脆性的。当基体为 PP/PP-g-Si 时,玻璃纤维表面被树脂完全包裹,玻璃纤维与树脂紧密结合,玻璃纤维与基体之间发生了强有力的界面结合,而且是韧性的。

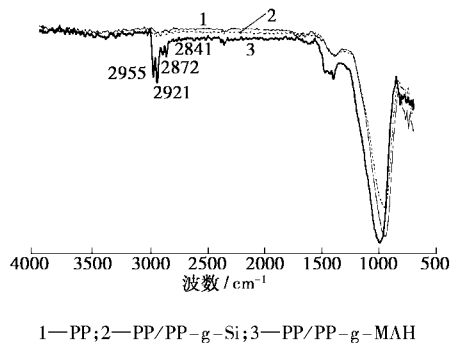


图 5 四氢萘萃取 72 h 后残存玻璃纤维红外光谱图

由文献[9]可知,2 955 cm^{-1} 处的吸收峰为反对称 CH_3 伸缩振动谱带,2 921 cm^{-1} 处的吸收峰为反对称 CH_2 伸缩振动,2 872 cm^{-1} 处的吸收峰为对称 CH_3 伸缩振动,2 841 cm^{-1} 处的吸收峰为对称 CH_2 伸缩振动,这 4 处的吸收峰为聚丙烯的特征吸收峰。当基体为 PP 或 PP/PP-g-Si 时,谱图上几乎没有这些聚丙烯特征谱带,说明玻璃纤维表面的 PP 主要为物理结合,已基本被四氢萘所萃取。而基体为 PP/PP-g-MAH 时,谱图上出现了明显的聚丙烯特征谱带,说明部分 PP 分子链以化学键的形式仍然连接在玻璃纤维表面。由此证明,PP-g-MAH 分子链上的酸酐极性基团与玻璃纤维表面化学键接的氨基硅烷偶联剂发生了界面化学反应,而 PP-g-Si 分子链上

的甲硅烷基氧与玻璃纤维表面化学键接的氨基硅烷偶联剂仅仅发生了物理结合(氢键)。

为了进一步验证,将残留的玻璃纤维进行了扫描电子显微镜观察,测试结果见图 6。可以看出原始玻璃纤维表面较光滑,上面明显吸附有硅烷偶联剂,直径大约为 $17.05 \mu\text{m}$ 。马来酸酐接枝聚丙烯与硅烷偶联剂发生了化学反应生成了致密层,使用四

氢化萘无法萃取,玻璃纤维明显变粗,直径增加到 $22.02 \mu\text{m}$ 。硅烷接枝聚丙烯与硅烷偶联剂仅仅是发生了物理吸附形成了氢键,这种物理吸附层可以使用四氢化萘萃取,因此玻璃纤维直径不仅没有变粗,甚至比原始玻璃纤维还要细,测量直径为 $14.58 \mu\text{m}$,原因是四氢化萘溶解掉了部分物理吸附的硅烷偶联剂层。

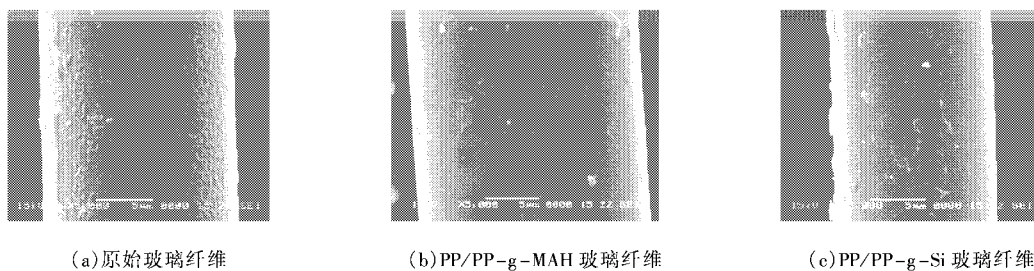


图 6 四氢萘萃取 72 h 后残存玻璃纤维 SEM

3 结论

硅烷偶联剂 KH-570 在过氧化二异丙苯引发下与 PP 发生了接枝反应。PP-g-Si 在质量分数低于 20% 时可以提高 GMT-PP 复合材料的拉伸和弯曲性能,而几乎不降低冲击性能。PP-g-Si 对 GMT-PP 的增容机理为 PP-g-Si 的甲硅烷基氧与氨基硅烷的氨基相互吸附生成了氢键。GMT-PP 的拉伸和冲击断面以及 SEM 测试结果表明,在基体中添加 PP-g-Si 后的断裂仍为韧性断裂。

参考文献

[1] van den Oever M, Peijs T. [J]. Composites, 1998, 29: 227 - 239.

(上接第 42 页)

的充放电循环后,极片表面出现具有蜂窝型孔的网状结构,可以认为这是覆盖在活性物质表面的一层柔性的钝化膜。透过钝化膜可以看到球形的 MCMB 颗粒并未发生明显的变化,而沉积在其上的氧化物颗粒的平均粒径有减小的趋势,这可能是因为在多次的充放电过程中合金粒子发生粉化所致。但是相对于氧化物或合金类负极材料,该种 SnO_2 -MCMB 复合材料的粉化已经得到相当程度的改善,说明 MCMB 的规则结构确实对防止合金 Li_xSn 的粉化起到很大作用,提高了材料的循环性能。

参考文献

[1] Courtney Ian A, Dahn J R. [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(6): 2045 - 2052.

[2] Rijdsdijk H A, Contant M, Peijs A A J M. [J]. Composites Science and Technology, 1993, 48: 161 - 172.

[3] Davies P, Echalié B. [J]. J Mater Sci Lett, 1989, 8: 1241 - 1243.

[4] 余剑英. 连续玻璃纤维增强聚丙烯的熔体挤压浸渍技术及界面与性能的研究[D]. 武汉: 武汉工业大学, 1999.

[5] 普鲁特曼 E P. 硅烷和钛酸酯偶联剂[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1987. 50 - 51.

[6] Feller J F, Grohens Y. [J]. Composites Part A, 2004, 35: 1 - 10.

[7] Qiu W L, Mai K C, Zeng H M. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71: 1537 - 1542.

[8] Pauling L. The Nature of the Chemical Bond[M]. 2nd edition. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1948. 69.

[9] 章晓斌. [J]. 浙江化工, 1991, 22(4): 36 - 38. ■

[2] Courtney I, Mckinnon W R, Dahn J R. [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(1): 59 - 68.

[3] Lee J Y, Zhang R, Liu Z. [J]. Electrochem and Solid-state Lett, 2000, 3(4): 167 - 170.

[4] Wang Chunsheng, Appleby A J, Little F. [J]. J Electrochem Soc, 2001, 148(1): 174 - 185.

[5] 曹高萍. 锂离子电池碳负极材料及其改性研究[D]. 天津: 天津大学, 1998.

[6] Li H, Huang X J, Chen L Q. [J]. Electrochem and Solid-state Lett, 1998, 1(6): 241 - 243.

[7] Peled E. [J]. J Electrochem Soc, 1979, 126: 2047.

[8] Fong R, Sacken U V, Dahn J R. [J]. J Electrochem Soc, 1990, 137(7): 2009 - 2013.

[9] Peled E, Golodnitsky D, Ardel G. [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(8): 1208 - 1209.

[10] Aurbach D, Markovsky B, Levi M D, et al. [J]. J Power Sources, 1999, 81 - 82: 95 - 111.

[11] 朱承飞, 程新群, 史鹏飞. [J]. 电池, 2002, 32(1): 10 - 12. ■