

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.03.008

长玻纤增强聚丙烯复合材料的制备及力学性能

刘琳, 黄诚珑

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 使用熔融浸渍法制备了长玻璃纤维增强聚丙烯复合材料(LFTPP-G), 研究了不同纤维含量、不同牵引速度及不同相容剂马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)添加量对复合材料力学性能的影响。结果表明, 玻璃纤维在复合材料体系中起增强增韧作用, 复合材料力学性能随纤维含量增加而升高; 提高牵引速度可以提高生产效率, 但复合材料的力学性能及纤维分散性能随之降低; 相容剂PP-g-MAH的加入改善了玻璃纤维与树脂的界面结合。当使用自制的浸渍装置且玻璃纤维质量分数为50%、牵引速度为30 m/min、相容剂PP-g-MAH质量分数2%时, 制得LFTPP-G具有较好的综合力学性能, 其缺口冲击强度相较于纯聚丙烯树脂提高了1323%。

关键词: 长玻纤增强聚丙烯复合材料; 力学性能; 纤维分散; 界面结合

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)03-0042-05

Preparation and Mechanical Properties of Long Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composite

Liu Lin, Huang Chenglong

(School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: By using melt impregnation method, long glass fiber reinforced polypropylene composite (LFTPP-G) was prepared. The effects of glass fiber content, pulling speed and compatibilizer PP-g-MAH content on the mechanical properties were investigated. The results show that, glass fiber reinforces and toughens the composite and improves the mechanical properties of LFTPP-G when fiber content increases. Increasing pulling speed can improve the production efficiency but the mechanical properties and fiber dispersion drop along with the speed increases. PP-g-MAH improves the interfacial bonding between the resin matrix and glass fiber. When the self-developed impregnation die is used, the glass fiber content is 50wt%, the pulling speed is 30 m/min, the PP-g-MAH content is 2wt%, the comprehensive mechanical properties of LFTPP-G show the best, comparing with neat polypropylene resin, its notched impact strength is improved by 1323%.

Keywords: long glass fiber reinforced polypropylene composite; mechanical property; fiber dispersion; interfacial bonding

长玻璃纤维(玻纤)增强聚丙烯复合材料(LFTPP-G)^[1]熔融浸渍工艺是一种将长玻纤经由特制的树脂浸渍装置充分展开,并与熔融聚丙烯充分浸渍,最后经水槽冷却、牵引、切粒的聚烯烃类热塑性复合材料生产工艺^[2]。20世纪90年代,随着汽车工业的迅速发展,以及人们对节能环保意识的增强,促使汽车轻量化成为新型汽车的发展趋势。轻量化旨在研制出质量更轻、性能更好的新材料,同时保证整车的成本在可控的范围内^[3]。

LFTPP-G粒子通过注塑生产的结构件,具有不吸水、密度小、成本低的优势,成品中玻纤保留长度

长,有效提高了材料的模量和冲击性能。相较于传统金属材料, LFTPP-G具有非常高的比强度,同时抗蠕变性能及耐疲劳性能好;相较于短玻纤增强复合材料,其具有更好的韧性,且成品尺寸规格更加稳定^[4]。LFTPP-G被广泛应用于汽车塑料件的前端模块、保险杠、尾门及电池包上盖等^[5-7]。

对于LFTPP-G,纤维含量及长度、相容剂的使用、加工温度都会对其性能产生影响。J. L. Thomason^[8-10]研究了LFTPP-G层压板的性能后发现,当玻纤长度小于0.5 mm,复合材料刚度在玻纤质量分数0%~40%范围内线性增长,随后增长幅度

通信作者: 刘琳, 博士, 副教授, 主要研究方向为高分子材料合成和改性 E-mail: llsp@tongji.edu.cn

收稿日期: 2020-12-29

引用格式: 刘琳, 黄诚珑. 长玻纤增强聚丙烯复合材料的制备及力学性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(3): 42-46.

Liu Lin, Huang Chenglong. Preparation and mechanical properties of long glass fiber reinforced polypropylene composite[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(3): 42-46.

变缓;当玻纤长度大于 0.5 mm,较高的玻纤长度易堆积产生空隙,刚度线性增长趋势被打破;复合材料的拉伸强度在玻纤质量分数 0%~60% 的范围内增长,且当玻纤长度在 3~6 mm 时,拉伸强度达到最大值。Fu Xiang 等^[11]对比了乙烯-辛烯共聚物(POE)、马来酸酐接枝 POE (POE-g-MAH) 和马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH) 三种相容剂对 LFTPP-G 性能的影响,发现 PP-g-MAH 对 LFTPP-G 性能的提升最明显。周武雷等^[12]将马来酸酐、聚丙烯、过氧化二异丙苯 (DCP) 共混后,采用熔融浸渍工艺制备 LFTPP-G,研究引发剂 DCP 用量对材料性能的影响,发现材料力学性能随 DCP 用量的增加呈现先增后降的趋势,DCP 质量分数为 0.4% 时,综合性能最好。张峰等^[13]研究了三种不同注塑温度 (210, 250, 290 °C) 下 LFTPP-G 的力学性能,结果表明 290 °C 时复合材料的力学性能最好。

笔者采用自制的浸渍装置制备了 LFTPP-G,研究了不同玻纤含量、不同牵引速度、不同相容剂 PP-g-MAH 含量对复合材料力学性能、分散性能及界面结合性能的影响,为 LFTPP-G 生产工艺及制备提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯树脂: EP540V, 熔体流动速率 110 g/10 min, 荷兰 Lyondell Basell 公司;

PP-g-MAH: OREVAC CA100, 法国阿科玛公司;

长玻纤纱: SE4805-2400tex, 美国欧文斯科宁公司。

1.2 实验设备

长玻纤树脂浸渍装置: 自制;

挤出机: STS35 型, 科倍隆 (南京) 机械有限公司;

注塑机: J110AD-180 型, 日本铸造株式会社;

万能实验机: 5965 型, 美国英斯特朗公司;

摆锤冲击实验仪: Ceast 9050 型, 美国英斯特朗公司;

扫描电子显微镜 (SEM): 6010 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

首先将聚丙烯进行干燥以去除水分, 并与 PP-g-MAH 按一定比例预混; 将混合物加入双螺杆挤出机, 加热熔融后挤入自制浸渍装置; 长玻纤自纱

架引出, 通过张力辊分散展开后牵引至浸渍装置内, 完成聚丙烯熔体对长玻纤的浸渍; 浸渍的长玻纤束通过水浴槽冷却后, 经牵引装置牵引至切粒机, 切粒成 10 mm 长的 LFTPP-G 粒子; 最后使用注塑机将 LFTPP-G 粒子注塑成标准试样^[14]。挤出机加工温度为 180~280 °C, 螺杆转速 150 r/min; 自制浸渍装置温度为 280~290 °C; 注塑机加工温度为 180~270 °C, 注塑背压 1 MPa, 模具温度 40 °C。

1.4 测试与表征

(1) 力学性能测试。

根据 ISO527-2: 2012 测定复合材料的拉伸强度及拉伸弹性模量, 试样型号为 1A, 拉伸弹性模量测试速率为 1 mm/min, 完成拉伸弹性模量测试后, 将速率提升至 5 mm/min 直至试样拉断; 根据 ISO 178: 2010 测定复合材料的弯曲强度及弯曲弹性模量, 测试时跨距为 64 mm, 测试速率 2 mm/min; 根据 ISO 179-1/1eU: 2010 测定复合材料的简支梁无缺口冲击强度, 根据 ISO 179-1/1eA: 2010 测定复合材料的简支梁缺口冲击强度。

(2) 玻纤分散性能测试。

使用纯聚丙烯树脂与 LFTPP-G 粒子按照质量比 2: 3 预混, 使玻纤质量分数稀释至 30%, 将混合后的粒子加入注塑机, 注塑成尺寸为 200 mm × 90 mm × 2 mm 的平板, 如图 1 所示。为保证注塑工艺的稳定性, 丢弃前 10 模, 收集第 11 模至第 20 模平板样品。在较强的光源下进行观察, 对玻纤未分散处进行标记。统计 10 模样品中玻纤未分散的总数。



图 1 玻纤分散平板

(3) 复合材料微观形貌观察。

截取对应复合材料拉伸试样断裂处, 置于 SEM 中, 放大倍数为 300 倍, 观察断裂处玻纤与基体树脂的结合情况并拍照。

2 结果与讨论

2.1 玻纤含量对复合材料力学性能的影响

玻纤通过界面作用与聚丙烯基体树脂结合。当

复合材料受力时,基体树脂通过界面作用将载荷传递给纤维,纤维承受绝大部分的载荷,起增强作用。基体树脂包覆玻纤表面,保护其免遭外界损伤。表1为不同玻纤含量时LFTPP-G的力学性能。由表1看出,当玻纤质量分数从20%增加至40%时,复合材料的拉伸强度增加了62.1%,弯曲强度增加了45.2%,缺口及无缺口冲击分别增长了101.7%及62.9%,力学性能提高明显,玻纤增强增韧效果显著;但当玻纤含量由40%增至50%时,力学性能提高趋势变缓。这是因为复合材料力学性能受玻纤含量和保留长度的共同影响。当玻纤含量较低时,玻纤保留长度较长,玻纤含量对复合材料力学性能起主要作用;当玻纤含量较高时,螺杆对玻纤的剪切作用加大,玻纤被剪断,保留长度变短。低玻纤保留长度时纤维含量的升高对复合材料增强效果变小,力学性能的提升变缓。J. L. Thomason^[15]经过研究表明,LFTPP-G复合材料在玻纤质量分数40%~50%时呈现出最好的力学性能。表明玻纤质量分数再由50%往上增长时,增强效果已不明显。相对于纯聚丙烯树脂(缺口冲击强度为3 kJ/m²),玻纤质量分数为50%的LFTPP-G在冲击性能上改善明显,其缺口冲击强度提高了约1323%。

表1 不同玻纤含量时LFTPP-G的力学性能

力学性能	玻纤质量分数/%			
	20	30	40	50
拉伸强度/MPa	94.7	123.0	153.6	162.5
拉伸弹性模量/GPa	5.5	6.8	10.1	11.9
弯曲强度/MPa	138.6	173.0	201.3	222.9
弯曲弹性模量/GPa	4.9	6.5	8.5	10.6
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	17.4	28.0	35.1	42.7
无缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	54.5	70.0	88.8	96.2

2.2 牵引速度对复合材料力学性能的影响

玻纤通过一定牵引速度穿过浸渍装置,通过装置内的张力辊使玻纤分散展开,并与熔融聚丙烯树脂浸润。牵引速度低,则生产效率低;牵引速度快,玻纤易与张力辊摩擦产生毛羽,需要人为清理,增加人力成本。在工业生产中,牵引速度通常控制在30~50 m/min。表2显示了使用质量分数为50%的玻纤制备LFTPP-G时,牵引速度对复合材料力学性能的影响。由表2看出,相对于30 m/min的牵引速度,50 m/min生产的复合材料拉伸强度下降了5.0%,弯曲强度下降了3.2%,缺口及无缺口冲击强度分别下降了18.6%和15.2%。这是因为高牵引速度下,玻纤在浸渍装置中与聚丙烯树脂接触时间减短造成的。由于浸渍装置的长度是恒定的,牵

引速度提高以后,熔融树脂与玻纤的浸润时间缩短,树脂无法充分浸渍每根单丝,浸渍性与分散性变差,力学性能下降。

表2 不同牵引速度时LFTPP-G的力学性能

力学性能	牵引速度/(m·min ⁻¹)	
	30	50
拉伸强度/MPa	162.5	154.7
拉伸弹性模量/GPa	11.9	11.6
弯曲强度/MPa	222.9	215.9
弯曲弹性模量/GPa	10.6	10.5
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	42.7	36.0
无缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	96.2	83.5

表3显示了不同牵引速率时复合材料中的玻纤未分散总数。由表3看出,牵引速度从30 m/min提升至50 m/min,玻纤未分散总数从43个提升至58个,说明牵引速度越快,复合材料制品的外观越差。

表3 不同牵引速度时复合材料平板的玻纤未分散总数 个

项 目	牵引速度/(m·min ⁻¹)	
	30	50
10块板中玻纤未分散总数	43	58

综上所述,提高牵引速度可以提高生产效率,但是复合材料的力学性能和玻纤分散性会随之下降。

2.3 相容剂含量对复合材料力学性能的影响

表4显示了牵引速度为30 m/min、玻纤质量分数为50%时,不同相容剂PP-g-MAH含量对LFTPP-G力学性能的影响。由表4可知,随着相容剂含量的增加,复合材料力学性能逐步提升,但相容剂质量分数超过1%时增长幅度逐渐变缓。当相容剂质量分数从0%增加至2%时,LFTPP-G的拉伸强度增加87.4%,弯曲强度增加78.6%,无缺口冲击强度增加67.6%。此外,观察了不同相容剂含量时复合材料平板的玻纤分散性,未发现有明显差异,三者的玻纤分散性比较接近。

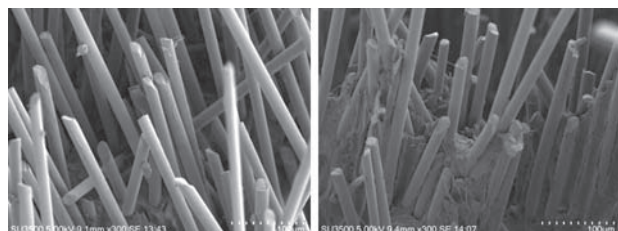
表4 不同相容剂含量时LFTPP-G的力学性能

力学性能	相容剂质量分数/%		
	0	1	2
拉伸强度/MPa	86.7	149.6	162.5
拉伸弹性模量/GPa	11.0	11.6	11.9
弯曲强度/MPa	124.8	216.4	222.9
弯曲弹性模量/GPa	9.4	10.4	10.6
无缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	57.4	83.7	96.2

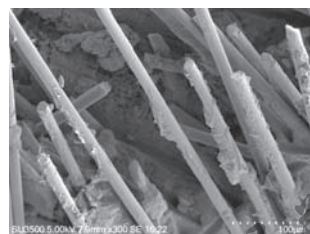
当相容剂质量分数从0%增加至2%时,LFTPP-G的拉伸弹性模量和弯曲弹性模量分别增长了8.2%和12.8%,其增长幅度明显小于拉伸、弯曲强度。这是因为聚丙烯树脂是塑性材料,在其受力时会发生屈服,而玻纤是刚性材料,玻纤承受的应

力比基体树脂大得多。因此其模量与复合材料的纤维含量有较为直接的关系,与相容剂加入量的关系相对较小。

图2分别显示了不同相容剂含量的拉伸试样断面的SEM照片。由图2可以看出,随着相容剂的含量增加,从断面拔出的玻纤表面粘附基体树脂量也越来越多。这得益于两者产生了化学结合和完善的界面结构。



(a) (b)



(c)

相容剂质量分数: a—0%; b—1%; c—2%

图2 不同相容剂含量的拉伸试样断面SEM照片

H. Hamada 等^[16]和 P. E. Lopes 等^[17]论述了 PP-g-MAH 在玻纤增强聚丙烯中的反应机理:在熔融挤出的过程中,相容剂 PP-g-MAH 游离分散至玻纤和聚丙烯树脂的界面,从环马来酸酐基 $[(CHCO)_2O]$ 上分解出的羧基 $(-COOH)$,与玻纤表面硅烷偶联剂中的氨基发生化学反应,产生了聚丙烯硅烷接枝共聚物,同时共聚物分散纠缠于聚丙烯高分子链中,形成了具有高界面附着力、化学结合与物理吸附共存的复杂结构。姚国英等^[18]对比了添加及未添加 PP-g-MAH 的玻纤增强聚丙烯复合材料淬断面后发现,加入 PP-g-MAH,玻纤与聚丙烯树脂的界面结合明显改善,尽管玻纤没有被完全包覆,但其表面粘附着较厚的树脂层,这与图3观察到的现象相同。

综上所述,相容剂 PP-g-MAH 改善了玻纤与基体树脂的界面作用,提高了 LFTPP-G 的综合性能。当相容剂质量分数为 2% 时, LFTPP-G 的力学性能最好。

3 结论

(1) LFTPP-G 的力学性能随玻纤含量升高而升

高,当玻纤质量分数超过 40% 时,增长幅度变缓。在玻纤质量分数为 40%~50% 时,呈现最好的综合性能。

(2) 牵引速度提高能改善生产效率,但复合材料的力学性能和玻纤分散性能随之下降。

(3) 相容剂 PP-g-MAH 改善了聚丙烯与玻纤的界面结合,提高了复合材料的力学性能。当相容剂质量分数超过 1% 时,性能增长变缓;相容剂质量分数为 2% 时,复合材料力学性能最好。

(4) 使用自制的浸渍装置及长玻纤通过熔融浸渍法制备玻纤质量分数为 50% 的 LFTPP-G,控制牵引速度为 30 m/min 且加入质量分数为 2% 的相容剂 PP-g-MAH,可使复合材料具有较好的综合力学性能。

参考文献

- [1] 杨红平,石家利.论复合材料研究的发展与应用[J].天水师范学院学报,2006,26(2):61-63.
Yang Hongping, Shi Zongli. On development and application of composite materials[J]. Journal of Tianshui Normal University, 2006, 26(2): 61-63.
- [2] 武俊.长玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的制备及改性[D].无锡:江南大学,2009.
Wu Jun. Preparation and modification of long glass fiber reinforced polypropylene composite[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009.
- [3] 王敏,胡仁其,吴谦.长玻纤增强聚丙烯材料在汽车领域中的应用及前景展望[J].上海塑料,2019(4):10-15.
Wang Min, Hu Renqi, Wu Qian. Application and prospect forecast of long glass fiber reinforced polypropylene materials in automotive field[J]. Shanghai Plastics, 2019(4): 10-15.
- [4] 吴靖.长纤维增强热塑性复合材料的研究进展[J].化工进展,2005,14(2):1-4.
Wu Jing. Research advanced in long fiber reinforced thermoplastic composites[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2005, 14(2): 1-4.
- [5] 王丹阳.论汽车保险杠常用材料性能[J].科技创新导报,2020,17(12):37-38.
Wang Danyang. Different material performance on automobile bumper[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2020, 17(12): 37-38.
- [6] 邢号彬,付燕鹏,谭敦松,等.复合材料尾门轻量化设计[J].上海汽车,2017(2):37-39.
Xing Haobin, Fu Yanpeng, Tan Dunsong, et al. Lightweight design of composite material tail door[J]. Shanghai Auto, 2017(2): 37-39.
- [7] 叶淑英.新能源汽车电池包上盖专用阻燃聚丙烯的研制[J].工程塑料应用,2019,47(5):21-26.
Ye Shuying. Development of flame retardant polypropylene for battery pack top cover of new energy vehicle[J]. Engineering

- Plastics Application, 2019, 47(5):21-26.
- [8] Thomason J L. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene:1.Tensile and flexural modulus[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 1996, 27(6):477-484.
- [9] Thomason J L. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene:2. Thermal properties[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 1996, 27(7):555-565.
- [10] Thomason J L. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene:3.Strength and strain at failure[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 1996, 27(11):1 075-1 084.
- [11] Fu Xiang, He Bobing, Chen Xian. Effects of compatibilizers on mechanical properties of long glass fiber-reinforced polypropylene[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2010, 29(6):936-949.
- [12] 周武雷,潘惠平,张道海,等. DCP对长玻纤增强聚丙烯复合材料性能的影响[J]. 塑料, 2015, 44(3):45-47.
Zhou Wulei, Pan Huiping, Zhang Daohai, et al. Effect of DCP on properties of long glass fibers reinforced polypropylene composite[J]. Plastics, 2015, 44(3):45-47.
- [13] 张峰,吴斌,张凯舟,等. 注塑温度对长玻纤增强聚丙烯复合材料性能的影响[J]. 塑料, 2012, 41(6):60-62.
Zhang Feng, Wu Bin, Zhang Kaizhou, et al. Effect of injection temperature on tensile strength of long glass fiber reinforced PP[J]. Plastics, 2012, 41(6):60-62.
- [14] 谢孝勋,孙晨霜,黄诚珑,等. LFT-G用玻璃纤维工艺性及其复合材料性能的评估[J]. 玻璃纤维, 2016(5):23-25.
Xie Xiaoxun, Sun Chenshuang, Huang Chenglong, et al. Evaluation of processability and composite properties of glass fibers for LFT-G[J]. Fiber Glass, 2016(5):23-25.
- [15] Thomason J L. The production and properties of injection molded long fiber PP with high fiber content:OC Technical Report 04-T-73[R]. Toledo:Owenscorning, 1996.
- [16] Hamada H, Fujihara K, Harada A. The influence of sizing condition on bending properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene composites[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2000, 31(9):979-990.
- [17] Lopes P E, Sousa J A. Influence of interphase characteristics on mechanical properties of polypropylene/glass fiber composites with PP-g-MAH interfacial compatibilizer[J]. Polimeros, 1999, 9(4):1 359-1 365.
- [18] 姚国英,张英强,白欣晔. 大分子增容剂对GFPP体系性能和形态结构的影响[J]. 上海应用技术学院报:自然科学版, 2008, 8(3):165-168.
Yao Guoying, Zhang Yingqiang, Bai Xinye. The influence of macrocompatibilizer on the properties of GFPP composites[J]. Journal of Shanghai Institute of Technology:Natural Science, 2008, 8(3):165-168.

(上接第41页)

- Huang Xingyu, Chen Jing, An Junying, et al. Effects of different matting agents and deodorants on properties of automotive PC / ABS alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3):132-137.
- [11] 李炜. 低气味ABS树脂制备工艺研究[J]. 化工生产与技术, 2019, 25(3):26-29.
Li Wei. Process research on low odor ABS resin[J]. Chemical Production and Technology, 2019, 25(3):26-29.
- [12] 李永华,魏丽娟,王益波. 低气味/低VOC含量绿色环保ABS树脂制备[J]. 中国塑料, 2019, 33(6):24-30.
Li Yonghua, Wei Lijuan, Wang Yibo. Preparation of ecologically friendly ABS resin with low odor / low VOC[J]. China Plastics, 2019, 33(6):24-30.
- [13] 刘杨,曹贤武. PC/ASA合金VOC含量来源分析及影响因素研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(3):24-28.
Liu Yang, Cao Xianwu. Study on source and influence factors of VOC content of PC / ASA alloy[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(3):24-28.
- [14] 付金鹏,王帅,陈永东,等. 一种低气味、高抗冲PC/ASA共混材料及其制备方法:CN103740081A[P]. 2014-04-23.
Fu Jinpeng, Wang Shuai, Chen Yongdong, et al. A low-odor and high-impact PC / ASA blending material and its preparation: CN103740081A[P]. 2014-04-23.
- [15] 陈腾渊,潘志军,黄雄关,等. 低气味高耐候ASA/PC/PETG合金材料及其制备方法:CN106751327A[P]. 2017-05-31.
Chen Tengyuan, Pan Zhijun, Huang Xiongguan, et al. A low odor and high weather resistance ASA / PC / PETG alloy material and its preparation:CN106751327A[P]. 2017-05-31.
- [16] 奥尔布莱克 R J. 聚合物脱挥[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
Albalak R J. Polymer devolatilization[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2005.