

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.03.009

连续玻纤增强 PVC 预浸料的制备成型工艺

林旭东,贾明印,薛平

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要:以聚氯乙烯(PVC)树脂为基相,连续玻纤为增强相,利用湿法粉末浸渍法制备了连续玻璃纤维增强 PVC 预浸料,研究了牵拉速度、悬浮液浓度和树脂槽压辊包覆角对预浸料纤维含量的影响。结果表明:增加牵拉速度、降低悬浮液浓度和包覆角可以提高预浸料中纤维质量分数,但是当悬浮液浓度大于 15%,包覆角大于 300°时,纤维含量基本保持不变。将制得的预浸料经热压和冷压后制备了连续玻纤增强 PVC 复合板材,研究了纤维含量和丙烯酸酯聚合物(ACR)流动改性剂对复合材料力学性能的影响,结果表明:材料拉伸强度和弯曲强度随着纤维含量增加而呈先升后降趋势,在 65% 时达到最优性能,分别为 302 MPa 和 261 MPa,加入 ACR 流动改性剂后材料拉伸强度提升 15% 左右,弯曲强度提升 19% 左右。

关键词:聚氯乙烯;玻璃纤维;湿法浸渍;预浸料;牵拉速度;悬浮液包覆角

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)03-0046-05

Moulding Process of Continuous Glass Fiber Reinforced PVC Prepreg

Lin Xudong, Jia Mingyin, Xue Ping

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : The continuous glass fiber reinforced polyvinyl chloride (PVC) prepreg was prepared by wet powder impregnation method. The effects of velocity of fiber tow in slurry bath, slurry concentration and coating angle of roller on the fiber content of prepreg were studied. The results show that the fiber content in prepreg could be increased by increasing velocity of fiber tow in slurry bath, reducing slurry concentration and coating angle. When the concentration of slurry is more than 15% and the coating angle is more than 300 degrees, the fiber content basically remains unchanged. The produced prepreg was used to prepare continuous glass fiber reinforced PVC composite sheet. The effects of fiber content and acrylate(ACR) flow modifier on the mechanical properties of composites were studied. The results show that the tensile strength and flexural strength of composites increase with the increase of fiber content, and reach the optimum performance at 65%, which are 302 MPa and 261 MPa, respectively. After adding ACR flow modifier, the tensile strength of composites is increased by 15% and the flexural strength of composites is increased by 19%.

Keywords : polyvinyl chloride ; glass fiber ; wet-powder impregnation ; prepreg ; manufacturing speed ; coating angle of slurry

连续纤维增强热塑性塑料(CFRTP)以其优异的力学性能、可长期保存性、可回收性和良好工艺性能被广泛应用于航空航天、汽车、交通运输、化工等领域^[1-3]。而预浸料作为半成品其产品质量决定了最终复合材料制品的性能。目前,市场上制备预浸料的工艺主要有溶液浸渍法、粉末浸渍法、纤维混杂法、薄膜层叠法、熔融浸渍法^[4-6]。其中,粉末浸渍法因树脂流动距离短、浸渍效果好、工艺更通用(只要树脂能被加工成粉末即可)正成为浸渍工艺的研究

热点。粉末浸渍法又可分为干法和湿法^[7-10],干法浸渍纤维和模具之间的摩擦力较大,易导致纤维断裂,且静电流化方法只适合于导电的碳纤维^[11-12],所以对于玻璃纤维湿法浸渍是一个更好的选择。S. Padaki 等^[13]对树脂粒径对粉末浸渍预浸料制品的影响做了模拟研究,研究表明更小的树脂粒径有利于粉末浸渍预浸料固化成型。Karthikramani 等^[14]利用湿法粉末浸渍制备了连续玻纤增强尼龙 11 / 聚醚醚酮(PEEK)预浸料,结果表明,牵拉速度和悬

通讯作者:贾明印,博士,副教授,主要从事高分子材料加工及装备研究 E-mail: jiamy@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2019-01-03

引用格式: 林旭东,贾明印,薛平. 连续玻纤增强 PVC 预浸料的制备成型工艺[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(3):46-50.

Lin Xudong, Jia Mingyin, Xue Ping. Moulding process of continuous glass fiber reinforced PVC prepreg[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):46-50.

浮液浓度决定了沉积到纤维上的树脂数量。

聚氯乙烯 (PVC) 作为最早实现工业化生产的塑料品种之一,具有优良阻燃、绝缘和耐腐蚀性能,并且价格低廉,所以以其作为基体,连续玻纤作为增强相,可制备出性能优异又经济的复合材料。笔者采用实验室自主设计的设备,运用湿法浸渍工艺制备连续玻纤增强 PVC 预浸料,研究了牵拉速度、树脂槽浓度及压辊包覆角对预浸料纤维含量的影响,再将制得的预浸料通过模压方法制备连续玻璃纤维增强 PVC 复合板材,并研究玻纤含量和丙烯酸酯聚合物 (ACR) 流动改性剂对复合板材拉伸强度和弯曲强度的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC: SG-5, 新疆天业公司;

玻璃纤维: EDR100-14-T635C, 泰山玻璃纤维有限公司;

ACR 流动改性剂: 市售;

钙锌热稳定剂: 溧阳市华杰塑料助剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

扫描电子显微镜: S-4700 型, 日本 Hitachi 公司;

光学显微镜: SZ45NTR-B 型, 舜宇光学科技公司;

热压平板硫化机: XLB-D/Q 型, 郑州鑫和机器制造有限公司;

冷压平板硫化机: 400×400 型, 郑州鑫和机器制造有限公司;

万能材料试验机: Instron1185 型, 美国 Instron 公司;

马弗炉: SX-5-12 型, 天津市泰斯特仪器有限公司。

1.3 性能测试

力学性能: 拉伸性能按照 GB/T 1447-2005 测试; 弯曲性能按照 GB/T 1449-2005 测试。

玻纤含量测试: 玻璃纤维含量按 GB/T 2577-2005 测试, 将制备的预浸料在马弗炉内 500℃ 灼烧, 由灼烧前后差值计算得到预浸料中玻纤含量。

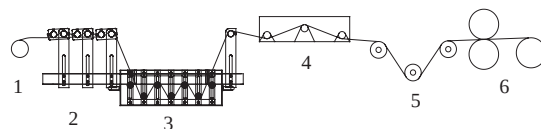
形貌结构: 采用光学显微镜观察纤维表面形貌, 扫描电子显微镜观察预浸带断面浸渍情况。

1.4 工艺路线

湿法粉末浸渍工艺路线示意图如图 1 所示。纤维在牵引机作用下由放卷装置引出后, 经预分散装置分散展开后进入树脂悬浮液槽, 悬浮液由 PVC 树脂、蒸馏水、ACR 流动改性剂和热稳定剂组成。槽中有数个上下高度可调节压辊, 底部有三个电磁搅拌器来保持悬浮液的分散性和均一性, 在纤维张力

作用下树脂粉末被压入纤维内部。

树脂粉末沉积到纤维上后, 纤维进入烘箱, 如图 2 所示, 烘箱中也有一系列上下交替压辊, 压辊可以保持纤维处于展开状态, 纤维同时承受三种传热方式即热传导、热对流和热辐射, 从而可以快速蒸发去除纤维中的水分并使树脂得到初步熔融。离开烘箱后, 纤维经过几个上下交替的加热辊, 在加热辊的作用下树脂得到进一步的熔融, 然后在张力作用下表面熔融的树脂被压入纤维内部, 同时保证最后预浸料中良好的纤维分散性, 最后由收卷装置收卷。



1—放卷装置; 2—预分散装置; 3—树脂悬浮液槽; 4—烘箱;
5—加热辊; 6—收卷装置

图 1 工艺路线示意图

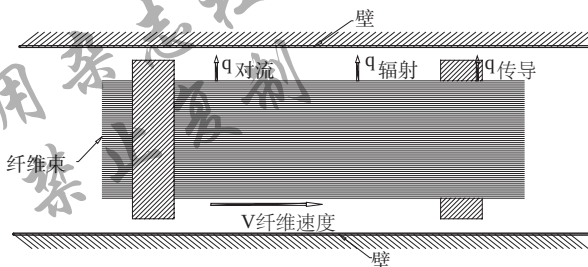
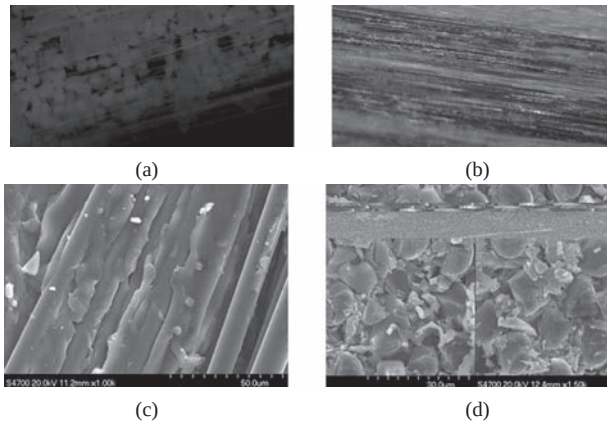


图 2 纤维经过烘箱受热分析图

2 结果与讨论

2.1 预浸料形貌结构

图 3 为预浸料在不同阶段时的微观形貌图, 从图 3a 可以看出, 树脂粉末已充分沉积到纤维束中, 且纤维束中的水分已被完全蒸干。在烘箱和加热辊作用下, 树脂粉末完全熔融如图 3b 所示。预浸料经热压和冷压后, 纤维树脂界面结合良好, 纤维被充分浸渍且纤维分布也比较均匀, 如图 3c 和图 3d 所示。



a—树脂粉依附在纤维上; b—预浸料表面;
c—模压后表面; d—模压后断面

图 3 连续玻纤增强 PVC 预浸料微观形貌图

2.2 牵拉速度和悬浮液浓度对预浸料纤维含量影响

在复合材料中,纤维是主要承载的材料,而基体起到支撑、传递载荷作用,大部分的载荷由纤维承担,所以在保证纤维被充分浸渍前提下,纤维含量越高材料最终的强度也越高。湿法粉末浸渍中,树脂粉末以悬浮状态停留在水中,纤维经过悬浮液时在压辊作用下,纤维展开成一定宽度,其表面积增加,随即带走悬浮在水中的树脂粉末。图4为包覆角为 180° 时,牵拉速度和悬浮液树脂含量对预浸料纤维含量的影响。在悬浮液树脂含量恒定的情况下,随着牵拉速度的增加,纤维含量也增加,这是因为随着牵拉速度的增加,纤维在悬浮液中滞留的时间也减少,纤维从悬浮液中经过把树脂粉末带走的概率也降低。同样,随着悬浮液树脂浓度的增加,更多的树脂粉末会与纤维接触,从而纤维能带走的粉末也更多,纤维含量随着降低,但是当悬浮液浓度达到15%后,继续增加树脂浓度,预浸料纤维含量基本保持不变,这是因为悬浮在水中的树脂粉末已足够多,在该纤维束宽度下,能被压入到纤维内部的树脂粉末已达到上限,多余的树脂粉末只能沉积在纤维表面,而纤维表面的多余树脂粉末在纤维离开悬浮液进入烘箱时,会被两个压辊刮掉一部分,所以最后预浸料纤维含量还是保持基本不变。

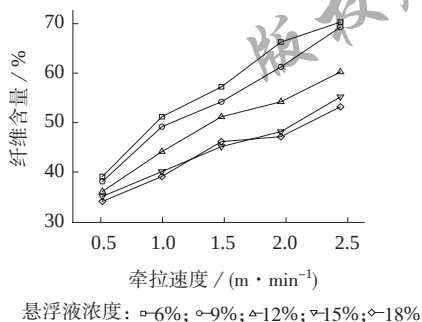


图4 牵拉速度和悬浮液浓度对材料纤维含量的影响

2.3 树脂槽压辊包覆角对预浸料纤维含量的影响

图5为牵拉速度为2.5 m/min、悬浮液浓度为15%时,包覆角对预浸料纤维含量的影响,从图中可以看出纤维含量随着包覆角增大而增加,但当包覆角达到 300° 时纤维含量基本不变,约38%左右。这是因为纤维在悬浮液中受到纵向牵拉力 T 和横向压力 F_N ,如图6所示。

$$\theta \propto \arctan(H/L) \quad (1)$$

$$F_N = 2T \sin \theta \quad (2)$$

由式(1)和式(2)可知,辊上下间距(H)越大或者水平间距(L)越小, θ 角和 F_N 变大,纤维被展的

越宽,树脂粉末更容易被压入到纤维内部,预浸料中纤维含量越低。但当 θ 角增大到 300° 后,纤维已被展成足够宽,内部能够填充的粉末已达到饱和,纤维含量趋于不变,同时过大的 θ 角会造成过大的张力,易导致纤维磨损断裂。

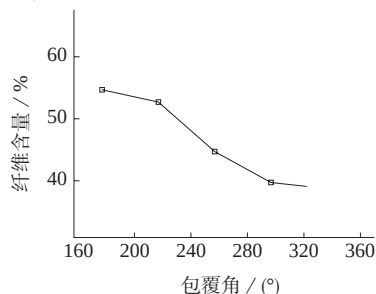


图5 不同包覆角时材料的纤维含量

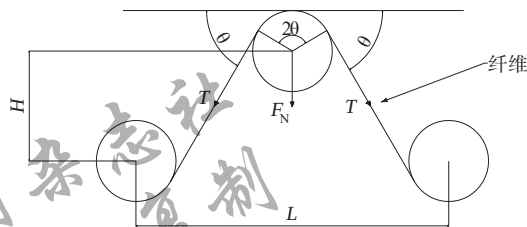


图6 纤维受力图

2.4 玻纤含量对复合材料力学性能的影响

(1) 拉伸强度。

图7为玻纤含量对复合材料拉伸强度的影响。从图7可以看出,材料拉伸强度随着纤维含量增加呈现先增加后下降的趋势,在纤维含量为65%时达到最优性能302 MPa,约为纯PVC拉伸强度的6倍,这是因为在外载荷作用下,纤维起到主要承受载荷的作用,而基体材料一般只起到传递纤维间的剪切应力和防止纤维屈曲的作用,所以刚开始拉伸强度随着纤维含量增加而增加,但是当纤维含量过高时,存在个别纤维难以被树脂完全浸渍,以致纤维贫胶且在复合材料中产生孔隙,导致材料拉伸强度降低。

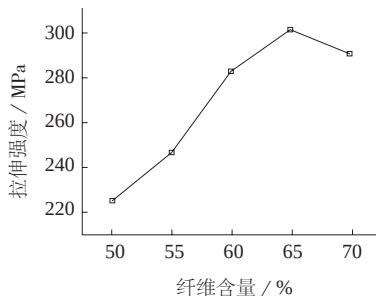


图7 不同玻纤含量时材料拉伸性能

(2) 弯曲强度。

复合材料在承受弯曲时的应力状态比较复杂,主要承受拉应力和压应力,还有剪应力和局部挤压

应力,图8为纤维含量对复合材料弯曲强度的影响。从图中可以看出,弯曲强度的变化与拉伸强度一致,都呈现先增后减小趋势,在纤维含量为65%时达到最优性能(261 MPa),约为PVC纯料弯曲强度的3.5倍。当纤维含量超过65%时,材料孔隙增加界面结合变差,弯曲强度降低。

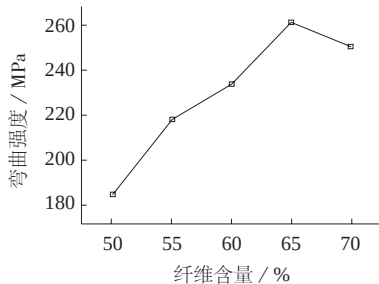


图8 不同纤维含量时材料弯曲性能

2.5 流动改性剂对复合材料力学性能的影响

图9为在纤维含量为65%时,不同ACR流动改性剂对材料拉伸强度和弯曲强度的影响。从图中可以看出,加入流动改性剂后材料拉伸强度和弯曲强度均得到提升,在ACR含量为2%时,材料拉伸强度和弯曲强度达到最优性能,分别为345 MPa和303 MPa,材料拉伸强度提升15%左右,弯曲强度提升19%左右。超过2%后呈下降趋势,说明加入ACR流动改性剂后,PVC树脂流动性能得到改善,树脂更易流动填充到纤维缝隙中,复合材料孔隙率降低,外加载荷被充分传递到树脂并传递到纤维上,材料力学性能得到改善,但加入过多的ACR流动改性剂反而会降低材料力学性能。

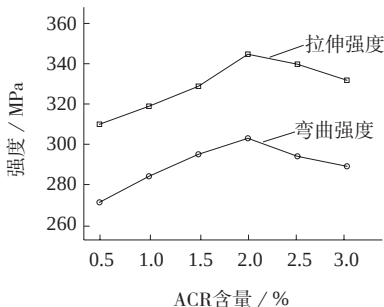


图9 不同ACR流动改性剂含量时材料力学性能

3 结论

(1) 牵拉速度、悬浮液浓度和包覆角都会影响预浸料纤维树脂含量。其中预浸料纤维含量随着牵拉速度增加而增加,受悬浮液浓度和包覆角增大影响类似,都是先呈现下降趋势,当达到某一临界值(浓度为15%、包覆角为300°)后趋于稳定,在牵拉速度为2.5 m/min时,纤维含量可达到38%左右。

(2) 随纤维含量的增加,材料拉伸强度和弯曲强度都呈现先升高后降低的趋势,在纤维含量为65%时达到最优性能,加入ACR流动改性剂后,PVC树脂流动性得到改善,ACR含量为2%时,材料拉伸强度提升15%左右,弯曲强度提升19%左右。

参考文献

- [1] 孙银宝,李宏福,张博明.连续纤维增强热塑性复合材料研发与应用进展[J].航空科学技术,2016,27(5):1-7.
Sun Yinbao, Li Hongfu, Zhang Boming. Progress in research and application of continuous fiber reinforced[J]. Aeronautical Science & Technology, 2016, 27(5):1-7.
- [2] 叶鼎铨.国外纤维增强热塑性塑料发展概况[J].玻璃纤维, 2013(2):33-38.
Ye Dingquan. Foreign developments of fiber reinforced thermoplastics[J]. Glass Fiber, 2013(2):33-38.
- [3] 余剑英,周祖福.连续纤维增强热塑性复合材料的制备成型技术及其应用前景[J].武汉工业大学学报,1998(4):22-24.
Yu Jianying, Zhou Zufu. Fabrication and forming of continuous fiber reinforced thermoplastic composites and its application prospects[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1998(4):22-24.
- [4] 方立.连续纤维增强热塑性复合材料制备及其性能的研究[D].上海:华东理工大学,2012.
Fang Li. Study on preparation and characters of continuous fiber reinforced thermoplastic composites[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012.
- [5] 田振生,刘大伟,李刚,等.连续纤维增强热塑性树脂预浸料的研究进展[J].玻璃钢/复合材料,2013(7):53-58.
Tian Zhensheng, Liu Dawei, Li Gang, et al. Research progress of continuous fiber reinforced thermoplastic prepreps[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2013(7):53-58.
- [6] Vaidya U K, Chawla K K. Processing of fibre reinforced thermoplastic composites[J]. Metallurgical Reviews, 2008, 53(4):185-218.
- [7] Ho K K C, Shamsuddin S R, Riaz S, et al. Wet impregnation as route to unidirectional carbon fibre reinforced thermoplastic composites manufacturing[J]. Plastics Rubber & Composites, 2011, 40(2):100-107.
- [8] 季涛,黄晓梅,余进,等.流化床粉末浸渍法中影响复合材料纤维含量因素的研究[J].玻璃钢/复合材料,2009(5):14-17.
Ji Tao, Huang Xiaomei, Yu Jin, et al. Study on fiber content in composites produced with fine powder dipping technology by fluidized bed[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2009(5):14-17.
- [9] 宋刚.水悬浮法制备PVC/GMT复合材料工艺研究[D].上海:东华大学,2007.
Song Gang. Process research of PVC/GMT composites by aqueous suspension[D]. Shanghai: Donghua University, 2007.

- [10] Vodermayr A M, Kaerger J C, Hinrichsen G. Manufacture of high performance fibre-reinforced thermoplastics by aqueous powder impregnation[J]. Composites Manufacturing, 1993, 4(3):123-132.
- [11] 李华宙. 连续碳纤维热塑性预浸带的制备机理及实验研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- Li Huazhou. Manufacturing mechanism and experimental study on continuous carbon fiber reinforced thermoplastic towpreg tape[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [12] Iyer S R, Drzal L T. Manufacture of powder-impregnated thermoplastic composites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2016, 3(4):325-355.
- [13] Padaki S, Drzal L T. A simulation study on the effects of particle size on the consolidation of polymer powder impregnated tapes[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 1999, 30(3):325-337.
- [14] Karthikramani, Chrischoyle. Processing of thermoplastic composites using a powder slurry technique. i. impregnation and preheating[J]. Advanced Manufacturing Processes, 1995, 10(6):1 169-1 182.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性及时效性,要求技术新颖,论点明确,论据可靠,数据准确,文字通顺、简练。稿件内容必须真实,避免抄袭,请作者文责自负。引用他人成果时,请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过,且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文,请在来稿第一页注明名称及批准号,本刊将优先刊登。

(1) 题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目,反映出文章的主题,一般不超过 20 个汉字。作者姓名在题目下按序排列,不同工作单位的作者,应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。联系人信息(包括姓名、学历或职称、主要研究方向)注在第一页下方。

(2) 摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要,摘要以提供论文的内容梗概为目的,不加评论和补充解释,应简明、确切地论述研究目的、原理和结论,具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求:中英文摘要均为一段式,内容比较具体,一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致,中文摘要以 200~300 字为宜,英文摘要可略详。关键词要求 3~8 个。

(3) 正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号,尽量减少层次;不同层次的数字之间用小圆点相隔,末位数字不加标点符号。如“1”,“1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4) 图表。图表要设计合理,简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名,横纵坐标均要注明物理量及其单位,线条图要用矢量格式的图,或将 *.opg, *.dwg, *.eps 等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表,每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5) 参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限,不可引用非公开出版或发表的文献,不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献,要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量,研究性论文至少 15 篇。参考文献的著录按文章中引用的顺序依次排列,中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者,一律采用姓前名后的形式著录;作者不超过 3 人时可全部著录,超过 3 人时,只著录前 3 位,其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化,可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆“工程塑料网”(http://www.epa1973.com),进入杂志社之页,点击“网上投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息,便于通知联系。一般一个月左右可以查询稿件审理意见,超过 3 个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要,扩大学术交流渠道,本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用,将同时被数据库收录,作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录,请在投稿时声明,否则将视为同意。

(上接第 41 页)

- ture analysis of the tearing of a ductile polymer film[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2010, 77(14):2 654-2 661.
- [11] 韩婷,辛忠,石尧麟,等.聚硅氧烷微球扩链改性聚乳酸熔体流动行为的研究[J].中国塑料,2015,29(7):20-27.
- Han Ting, Xin Zhong, Shi Yaoqi, et al. Melt flow behavior of polysilsequioxane microspheres chain-extended poly(lactic acid) [J]. China Plastics, 2015, 29(7):20-27.
- [12] Martínez A B, León N, Arencón D, et al. Essential work of fracture, crack tip opening displacement, and J-integral relationship for a ductile polymer film[J]. Polymer Testing, 2016, 55:247-256.
- [13] Mai Y W W, Powell P. Essential work of fracture and integral measurements for ductile polymers[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2010, 29(7):139-148.
- [14] Kácris I M, Da Silva, Santos M J L, et al. Dependence of the photo degradation rate on the crystalline portion of PE films obtained through in situ polymerization in the presence of TiO₂ nano spheres, nano ribbons and microspheres[J]. Polymer Degradation & Stability, 2015, 112(2):78-85.