

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.03.007

连续玻璃纤维增强聚氨酯复合材料的力学性能^{*}

卢军凯¹,王之冰²

(1. 上海理工大学材料科学与工程学院, 上海 200093; 2. 上海高铁电气科技有限公司, 上海 200020)

摘要: 为了代替传统的钢制鱼尾板与绝缘部件组成的“机械绝缘接头”, 通过拉挤成型制备了连续玻璃纤维 (GF) 质量分数高达 70.5% 的聚氨酯 / 玻璃纤维 (PUR / GF) 复合材料。分别对复合材料在 0° 和 90° 方向进行了拉伸、弯曲和压缩性能测试; 同时, 结合扫描电子显微镜 (SEM) 观察了拉伸断口, 分析了 GF 在 PUR 基体中的分布情况及复合材料在拉伸试验中的断裂机理。研究结果表明, 0° 方向的拉伸强度、弯曲强度以及压缩强度都有很明显的提高, 且均符合钢轨鱼尾板的强度标准。

关键词: 玻璃纤维; 聚氨酯; 拉挤成型; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)03-0031-05

Mechanical Properties of Continuous Glass Fiber Reinforced Polyurethane Composites

Lu Junkai¹, Wang Zhibing²

(1. School of Material Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Shanghai High Iron Electrical Technology Co. Ltd., Shanghai 200020, China)

Abstract: In order to replace the mechanical insulation joint which is consisted of traditional steel fishplate and insulating components, polyurethane / continuous glass fiber composites were prepared by pultrusion, with its continuous glass fiber content up to 70.5%. The tensile, flexure, and compression properties were tested in 0° and 90° directions of the composites, respectively. At the same time, the distribution of the continuous glass fiber in the polyurethane matrix and the tensile failure mechanism of the test specimens were observed by SEM. The results show that the tensile strength, flexure strength, and compression strength of the composite are obviously improved in 0° direction. Furthermore, all the three kinds of strength properties meet the requirements of steel fishplate.

Keywords: glass fiber; polyurethane; pultrusion; mechanical property

钢制鱼尾板与绝缘部件组成了“机械绝缘接头”, 其和铁路的两条钢轨进一步组成轨道电路。铁路上的轨道电路是用来监督列车在区间或车站线路上的占用和离开情况, 利用轨道电路传递列车动态信息, 为列车直接提供运行所需要的前行列车位置、运行前方信号显示和线路条件等有关信息, 因此轨道电路是铁路运营线路上不可或缺的安全基础设施之一。轨道电路是随着铺设的钢轨分布的, 数量十分庞大, 轨道电路中的“机械绝缘接头”数量也是庞大的。然而, 经调查, “机械绝缘接头”每年须进行两次季节性的分解检查, 更换部分受损的绝缘配件, 日常维护靠巡检和“天窗”。据不完全统计, “机械绝缘接头”的年维护费用达 1.2 ~ 1.5 亿人民币, 若加上日常“故障修”维护成本还要上升。因此, 研究一种强度高、绝缘性能好的新型绝缘接头用以替代“机械绝缘接头”迫在眉睫。

复合材料是由两种或多种不同形态的组分复合而成的具有新性能的材料, 既保持了各原材料的性能, 又能使各组分性能相互补充、相互关联, 形成复合效应, 改善了原组分材料的性能。如强度、模量、刚度和密度等^[1]。连续玻璃纤维 (GF) 增强聚氨酯 (PUR) 复合材料是一种以 PUR 为基体, 连续 GF 为增强相的复合材料。其中 PUR 是主链上含有重复氨基甲酸酯基团 (—NHCOO—) 的大分子化合物的统称^[2], 由多元醇和多异氰酸酯反应制得, 具有良好的耐油性、韧性、耐磨性、耐老化性和粘合性^[3-6], 因其独特的可自由调节的软硬段结构被誉为“第五

^{*} 上海市教委创新项目 (NO.1522076), 上海张江国家自主创新示范区专项发展资金重点项目 (201505-JD-B108-009)

联系人: 卢军凯, 男, 硕士研究生, 主要从事聚合物基复合材料方面的相关研究

收稿日期: 2016-12-10

大塑料”^[7]。PUR 作为基体相,表面有很多活性基团,主要是将增强相粘结在一起,并传递应力至增强相。连续 GF 是一种性能优异的无机非金属材料,其耐热性强、耐腐蚀性好、强度高,有优良的电绝缘性。将 GF 作为增强相与 PUR 复合制备的 PUR/GF 复合材料,综合了 PUR 和 GF 的优异性能。

为了代替传统的钢制鱼尾板与绝缘部件组成的“机械绝缘接头”,笔者采用拉挤成型的方法制备了 PUR/GF 复合材料,其中 GF 的质量分数高达 70.5%。分别对其拉伸强度、弯曲强度以及挤压强度进行了测试,并对复合材料的拉伸破坏断口进行了扫描电子显微镜 (SEM) 观察,分析了其断裂的机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

白料:多元醇混合物, BAYDUY 18BD01,拜耳材料科技(中国)有限公司;

黑料:多异氰酸酯, DESMODUR 1511L,拜耳材料科技(中国)有限公司;

GF(均匀分布): OCTMPS4100 4800TEX,欧文斯科宁复合材料(中国)有限公司。

1.2 主要仪器及设备

拉挤机: 50T/ERP 型,上海高铁电气科技有限公司;

万能材料试验机: INSTRON-5969 / 50KN 型,美国英斯特朗公司;

万能材料试验机: INSTRON-5982 / 100KN 型,美国英斯特朗公司;

万能材料试验机: INSTRON-5982 / 50N 型,美国英斯特朗公司;

扫描电子显微镜 (SEM): SEM-XL30 型, FEI 公司。

1.3 试样制备

将合成 PUR 树脂的白料和黑料经过科学配比制成粘合剂,加入到浇注盒中。以连续 GF、复合毡和表面毡为增强料,浸入浇注盒中使其充分浸渍,经预成型装置将 GF 逐渐变成与口模形状相同的型材,同时挤出多余的 PUR,然后通过拉挤口模采用拉挤工艺进行复合成型,其三区预热区、凝胶区和固化区的温度分别在 180~210℃ 间调节,将固化的 PUR/GF 复合材料以 15~20 cm/min 的牵引速度从模具中拉出来。最后经风冷固化获得 GF 质量分数高达 70.5% 的热固性 PUR/GF 高性能复合材料。

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按 ISO 527-5:2009 测试。0° 方向(与 GF 方向平行)的拉伸测试按照标准的 A 类型进行;将样品切割成 250 mm×15 mm×4 mm 长条标准试样,引伸计标距为 50 mm,以 2 mm/min 的拉伸速率测试,测试 7 个标样求其平均值。90° 方向(与 GF 方向垂直)的拉伸测试按照标准的 B 类型进行;将样品切割成 250 mm×25 mm×4 mm 长条标准试样,引伸计标距为 50 mm,以 1 mm/min 的拉伸速率测试,测试 8 个试样求其平均值。

弯曲性能按照 ISO 14125:1998 进行测试。将样品切割成 120 mm×15 mm×4 mm 长条标准试样,试验跨度 80 mm,分别从 0° 和 90° 方向以 3 mm/min 的试验速度进行测试;两个方向分别测试 7 个试样求其平均值。

压缩性能按照 ISO 14126:1999 进行测试。将样品切割成 110 mm×10 mm×4 mm 长条标准试样,分别从 0° 和 90° 方向以 1 mm/min 的试验速度进行测试;两个方向分别测试 6 个试样求其平均值。

SEM 分析: 分别对 0° 和 90° 方向的拉伸破坏断口真空喷金处理,用 SEM 观察试样截面上 GF 的分布。

2 结果与讨论

2.1 拉伸性能

图 1 为 0° 和 90° 方向的拉伸断裂试样。图 2 为试样在 0° 和 90° 方向的拉伸应力-应变曲线。由图 2 可以看出,0° 方向的拉伸强度为 1095.3 MPa,90° 方向的拉伸强度为 36.8 MPa。从应力-应变曲线可以看出,在 0° 方向上,由于 GF 的添加,使 PUR 在此方向上的拉伸强度有很明显的提高。

GF 是高强度和高模量材料,拉伸时主要靠 GF 承担拉应力,其含量、长度在 PUR 基体中的分散情况以及与 PUR 基体的界面结合性对 PUR/GF 复合材料的各种性能都有着直接或间接的影响^[8]。在 PUR/GF 复合材料中,GF 承担载荷,PUR 基体起了传递载荷的作用。在 0° 方向上,PUR/GF 复合材料的拉伸强度有明显的提高。这是因为连续 GF 的长度较长,与 PUR 基体的界面面积大;PUR 表面的活性基团多,可以充分浸渍、包覆和粘结连续 GF,使 GF 和 PUR 基体的界面结合力大;加之试样的 GF 含量高,当其被拉伸时,外来的应力从基体 PUR

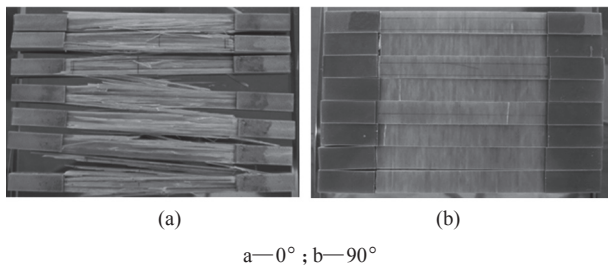


图1 0°和90°方向的拉伸断裂试样

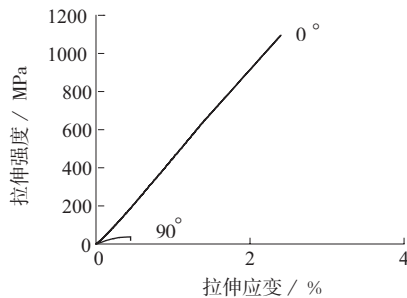


图2 试样在0°和90°方向的拉伸应力-应变曲线

传递给 GF, GF 受力开始脱粘并拔出或被拉断^[9], 因此拉断试样成散束状, 如图 1a 所示。而在 90° 方向上, 其拉伸强度主要由 PUR 基体和 PUR 基体与 GF 的界面结合力决定, 高强度和高模量的 GF 在此方向上承担的作用力很小, 因此当其受到较小的外力就发生脆断, 如图 1b 所示。因此, 在 90° 方向上其拉伸强度很小。

与 45[#] 钢拉伸强度 600 MPa 相比, PUR/GF 复合材料的拉伸强度更大; 且远远地超过了作为钢轨鱼尾板材料应有的拉伸强度 650 MPa。因此 PUR/GF 复合材料在拉伸强度上满足了其作为钢轨鱼尾板的标准。

2.2 弯曲性能

图 3 为 0° 方向和 90° 方向的弯曲断裂试样。

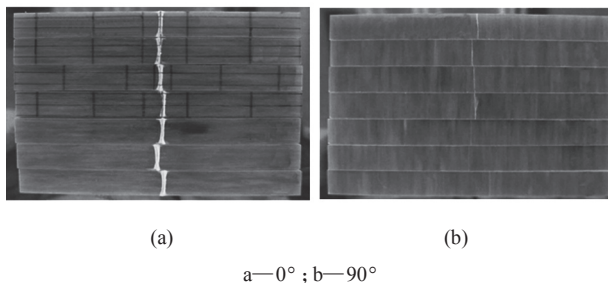


图3 0°方向和90°方向的弯曲断裂试样

表 1 为试样在 0° 和 90° 方向的 7 个试样的平均弯曲弹性模量和弯曲强度。PUR/GF 复合材料的 0° 方向的弯曲强度和弯曲弹性模量分别是 1 287.5 MPa 和 51.6 GPa, 90° 方向的弯曲强度和弯曲弹性模量分别是 114.8 MPa 和 14.4 GPa。0° 方

向的弯曲强度和弯曲弹性模量较 90° 方向有很大的提高。

表1 0°和90°方向弯曲力学性能

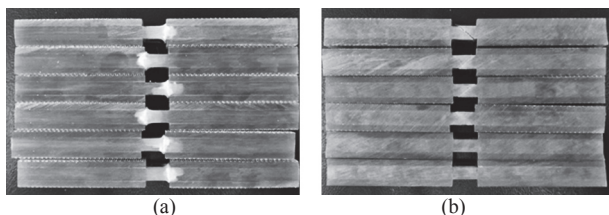
样品方向	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa
0°	1 287.5	51.6
90°	114.8	14.4

在 0° 方向上, 在其承受弯曲载荷的初始阶段, 由于 PUR 基体和 GF 之间存在结合力, 可通过摩擦力传递剪切力^[10]。随着弯曲载荷的进一步加大, 当弯曲应力由 PUR 基体传递给连续 GF 时, 由于连续 GF 的方向性、连续性好, 能更好地传递剪切应力, 提高其抵抗变形的能力, 使弯曲弹性模量提高, 对弯曲强度的增强作用更加明显^[11-12]。因此, 在弯曲断裂时断口处会发生应力发白的现象, 如图 3a 所示。而在 90° 方向上, 连续 GF 在此方向上不连续, 弯曲应力不能在 GF 上有效传递^[13], 在很小的弯曲载荷下就发生脆断, 断口处没有应力发白现象, 如图 3b 所示。因此, PUR/GF 在 90° 方向上的弯曲强度较 0° 方向很小。对照钢轨鱼尾板应有的纵向弯曲强度 600 MPa, PUR/GF 复合材料在纵向弯曲强度上满足了其作为钢轨鱼尾板的标准。

2.3 压缩性能

图 4 为 0° 和 90° 方向压缩断裂试样图。表 2 列出 0° 和 90° 方向的压缩性能。由图 4 可以看出, 0° 方向压缩断裂形式是复杂断裂形式, 90° 方向的压缩断裂形式是剪切断裂形式, 断口方向与 GF 方向成 45° 角。从表 2 可以看出, 0° 方向的压缩强度是 822.3 MPa, 压缩弹性模量是 51.5 GPa; 90° 方向的压缩强度是 144.7 MPa, 压缩弹性模量是 15.9 GPa。然而, 0° 方向的标准偏差较 90° 方向均偏大, 说明在 0° 方向上 GF 的含量的波动较 90° 方向的大。0° 方向的压缩强度约是 90° 方向压缩强度的 5.68 倍, 表明连续 GF 的添加, 大大地提高了其在 0° 方向上的压缩强度。这是因为在 0° 方向上, GF 在 PUR/GF 复合材料中起到了骨架的作用, 随着 GF 长度以及含量的增加, 这个骨架越牢固, PUR/GF 复合材料的压缩性能越好。当对其施加压力时, PUR 基体有效地将应力传递和分配到 GF, 使 GF 作为一个整体能更加有效地抵抗载荷下的破坏及变形^[14]。而在 90° 方向上, 由于 PUR 与 GF 的界面作用力较弱, 当其承受一定承载力时, 试样就发生剪切破坏, 使 PUR/GF 复合材料过早失效, 而此时 GF 往往还没有充分发挥其承载能力。因此, 在 0°

方向上其压缩强度和压缩弹性模量比 90° 方向有很大提高。与作为钢轨鱼尾板应有的纵向压缩强度 600 MPa 相比,此材料满足了其在纵向方向上的压缩强度。



a— 0° ; b— 90°

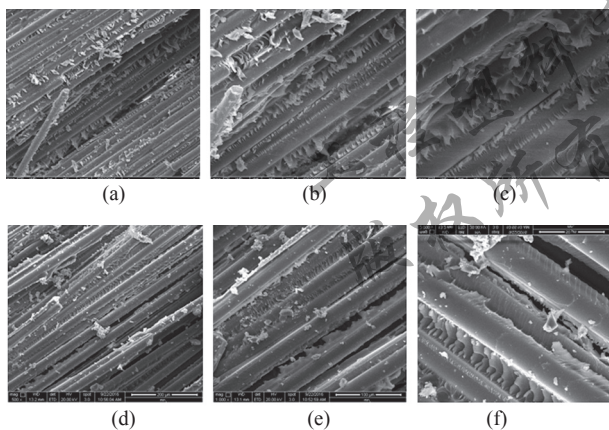
图4 0° 和 90° 方向压缩断裂试样

表2 0° 和 90° 方向压缩性能

试样 方向	压缩强度 / MPa		压缩弹性模量 / GPa		压缩应变 / %	
	数值	标准偏差	数值	标准偏差	数值	标准偏差
0°	822.3	35.88	51.5	2.48	1.54	0.07
90°	144.7	1.26	15.9	0.98	3.13	0.47

2.4 复合材料微观形貌分析

图5是 0° 和 90° 方向的拉伸断面 SEM 照片。



0° 方向: a—放大 500 倍; b—放大 1000 倍; c—放大 2000 倍

90° 方向: d—放大 500 倍; e—放大 1000 倍; f—放大 2000 倍

图5 0° 和 90° 方向的拉伸断面 SEM 照片

由图5可以看出, GF 成束状均匀地分布在 PUR 基体中,且与基体有很好的结合力。在 0° 方向上,可以看到有断裂的 GF,充分说明其在拉伸实验中起到了承担载荷的作用。在 90° 方向上,可以看到 GF 之间有一定的空隙,说明在其断裂时主要发生的是 GF 与 PUR 基体和 GF 与 GF 的分离。上图中均出现了锯齿状的裂痕,说明 GF 和 PUR 基体间有很好的结合力,致使裂口不容易展开。

3 结论

(1) PUR 与连续 GF 通过拉挤成型的方法制备了 GF 质量分数为 70.5% 的 PUR/GF 复合材料。

(2) 由于 GF 的添加, PUR/GF 复合材料在

0° 方向上的拉伸强度、弯曲强度以及压缩强度有了显著的提高,其强度分别为 1095.3, 1287.5, 822.3 MPa。

(3) 作为钢轨鱼尾板其在 0° 上的拉伸强度、弯曲强度以及压缩强度应不小于 650, 600, 60 MPa, GF 质量分数高达 70.5% 的 PUR/GF 复合材料在强度上均符合钢轨鱼尾板的强度标准。

(4) 通过 SEM 观察 PUR/GF 复合材料在 0° 和 90° 方向的拉伸断面,发现 GF 成束状均匀地分布于 PUR 基体中,且 GF 与 PUR 基体有很好的结合力。

参考文献

- [1] 沈观林,胡更开. 复合材料力学 [M]. 北京:清华大学出版社, 2010.
Shen Guanlin, Hu Gengkai. Mechanical of Composite Materials[M]. Beijing:Tinghua University Press, 2010.
- [2] Li Lingling, Li Ying, Wang Xia, et al. Synthesis and characterization of a novel fluorinated polyether glycol with fluorinated side chains via "living / controlled" cationic polymerization[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2015, 175:129-138.
- [3] 李晓明,张义新,冯辉霞,等. 聚氨酯涂料研究现状及发展 [J]. 应用化工, 2010, 39(7):1091-1095.
Li Xiaoming, Zhang Yixin, Feng Huixia, et al. Research current situation and development of polyurethane coatings[J]. Applied Chemical Industry, 2010, 39(7):1091-1095.
- [4] 韩红青. 聚氨酯胶粘剂的研究及改性现状 [J]. 聚氨酯工业, 2012, 27(6):5-8.
Han Hongqing. Research progress and modification of polyurethane adhesive[J]. Polyurethane Industry, 2012, 27(6):5-8.
- [5] 许俊强,郭芳,储伟,等. 玻纤增强硬质聚氨酯材料的合成及其力学性能 [J]. 合成化学, 2009, 17(2):183-186.
Xu Junqiang, Guo Fang, Chu Wei, et al. Synthesis and mechanical properties of reinforced rigid polyurethane and materials by glass fiber[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2009, 17(2):183-186.
- [6] 朱长春,翁汉元,吕国会,等. 国内外聚氨酯工业最新发展状况 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(5):7-26.
Zhu Changchun, Weng Hanyuan, Lyu Guohui, et al. The latest development status of polyurethane industry at home and abroad[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2012, 10(5):7-26.
- [7] Wang Xia, Hu Jiaojiao, Li Ying, et al. The surface properties and corrosion resistance of fluorinated polyurethane coatings[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2015, 176:14-19.
- [8] 左晓玲,张道海,罗兴,等. 长玻纤增强复合材料老化研究进展及防老化研究 [J]. 塑料工业, 2013, 41(1):18-21.
Zuo Xiaoling, Zhang Daohai, Luo Xing, et al. Advanced in the study of aging and anti-aging of long glass fiber reinforced composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(1):18-21.

- [9] 张蔚,陈丰,孙宇,等.低密度长玻纤增强聚氨酯复合材料的力学性能[J].工程塑料应用,2011,39(2):24-27.
Zhang Wei, Chen Feng, Sun Yu, et al. Mechanical properties of low density long glass fiber reinforced pur composites[J]. Engineering Plastic Application, 2011, 39(2):24-27.
- [10] 宋艳江,章刚,朱鹏,等.玻璃纤维改性热塑性聚酰亚胺复合材料弯曲性能(Ⅱ)——高温力学性能[J].南京工业大学学报:自然科学版,2008,30(3):43-46.
Song Yanjiang, Zhang Gang, Zhu Peng, et al. Bending strength of TPI-GF composites(Ⅱ)—mechanical properties at high temperature[J]. Journal of Nanjing University of Technology, Nature Science Edition, 2008, 30(3):43-46.
- [11] 郭书良,段跃新,肇研,等.连续玻璃纤维增强热塑/热固性复合材料力学性能研究[J].玻璃钢/复合材料,2009(5):42-45.
Guo Shuliang, Duan Yuexin, Zhao Yan, et al. Research on the mechanical properties of continuous glass fiber reinforced thermoplastic / thermosetting composite[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2009(5):42-45.
- [12] 赵庆波,赵春丽,冯曼,等.连续玻纤增强聚氨酯树脂复合材料制备及性能研究[J].聚氨酯工业,2016,31(3):5-9.
Zhao Qingbo, Zhao Chunli, Feng Man, et al. Preparation and performance of polyurethane composite material reinforced by continuous glass fiber[J]. Polyurethane Industry, 2016, 31(3):5-9.
- [13] Fang Li, Li Xuwu, Zhou Xiaodong. The effect of fiber-reinforced interleaves on the interlaminar shear strength of continuous glass fiber-reinforced polypropylene laminates[J]. Journal of Polymer Engineering, 2013, 33(3):1-7.
- [14] 雷文,卢斌,任超,等.高密度聚氨酯硬泡塑料/玻纤粉复合材料的研究[J].聚酯工业,2008,21(5):21-25.
Lei Wen, Lu Bin, Ren Chao, et al. High density polyurethane rigid foam plastic / glass fiber powder composites[J]. Polyester Industry, 2008, 21(5):21-25.

阿克苏诺贝尔研发可再生资源型聚合物

阿克苏诺贝尔公司与特种化学品公司 Itaconix 签署了一份框架联合开发协议,将共同探索生产生物基聚合物的可行性。通过这一协议,阿克苏诺贝尔将致力于开发和商业化生物基聚合物。而 Itaconix 将提供专有的聚合技术,目的是将从糖通过发酵获得的衣康酸转化为聚合物。这些生物基聚合物在人们日常生活所需的应用中具有独特的性能,如从水质改善到清洁和卫生产品。

Itaconix 是 Revpolymer 公司的美国子公司,也与 AkzoNobel 合作开展海洋涂料项目。Revpolymer 首席执行官说,阿克苏诺贝尔在全球范围内有能力在许多应用领域使用他们的衣康酸聚合物,相信这一协议是大规模进一步开发生物基化学品的重要一步。

(工程塑料网)

扬子石化首次实现牙刷柄 PP 专用料工业化生产

日前,扬子石化牙刷柄聚丙烯专用料首次实现工业化试生产,生产专用料 100 多 t,提供给国内某知名牙刷生产厂家。

为了替代进口料降低生产成本,2015 年,国内某知名牙刷生产商与扬子石化合作,开始牙刷柄聚丙烯专用料的研发工作。由于原有的国产原料性能难以满足其使用需求,为了进一步提升牙刷柄质量,寻求新的原料,扬子石化组成了博士带头的研发团队,根据用户提出的功能要求,选定基础料进行工艺等条件修正,通过对客户推荐样品进行分析,与自产品进行比较,2015 年 6 月,首次完成了中试装置生产,生产出了第一批的中试产品交给该客户试用。

第一次中试结果显示,牙刷柄颈部偏软,需要进一步改善材质的力学性能。为此,扬子石化深入分析存在问题,结合客户的意见和建议,改善牙刷柄专用料性能。在科研团队成员的努力下,2016 年 7 月,中试产品已经基本满足客户的工艺要求,制备的牙刷柄也通过其各项性能测试。

依据中试结果和客户的使用情况,扬子石化制定了工业化生产的建议方案。2016 年 11 月 14 日,在扬子石化塑料厂,

进行了牙刷柄专用料的首次工业化试生产。试生产过程中,科研人员全程 24 h 跟踪,与塑料厂聚丙烯装置技术人员实时交流,及时调整工艺参数,确保了牙刷柄专用料的顺利生产,首次生产出了 100 多吨专用料。

目前,扬子石化已经与该客户签订了《牙刷柄专用料开发合作意向书》,该客户一年将使用该类牙刷柄专用料近万吨。

(工程塑料网)

贵州纳雍启动可生物降解塑料制品推广使用工作

2 月 4 日,贵州省毕节市纳雍县城部分经销商及消费者代表聚集在该县农贸街路口尚昆集团 OBE 可生物降解塑料制品专卖店,聆听尚昆集团广西片区市场总监向敏对尚昆集团生产的 OBE 可生物降解塑料产品性能介绍。这标志着该县推广使用可生物降解塑料制品防止白色污染工作正式启动。

据向敏介绍,可生物降解塑料制品的价格、力学强度与不降解塑料制品相当,但产品降解性能高于国家标准 3 倍,具有无毒无害、不含石蜡、耐高温、耐腐蚀、易分解等优点,符合国家、欧盟 RoHS、美国食品药品监督管理局 FDA 的标准,是目前全球最创新的一种新型环保材料。从使用过程到掩埋或焚烧,安全无毒,不产生次生或二级公害,能够有效解决“白色污染”问题。

目前,全市已在七星关、金沙等区(县)推广使用尚昆集团 OBE 全降解塑料制品一年有余,其中主要包括购物袋、连卷袋、垃圾袋、冰箱专用袋等,已逐渐被广大消费者接受和认可,为全市创建全国推广使用可生物降解塑料制品防止白色污染示范城市奠定了基础。

据了解,纳雍县将开展推广使用尚昆集团 OBE 全降解塑料制品防止白色污染宣传工作进机关、进学校、进企业、进景区、进商场、进酒店、进社区、进村寨“八进”活动,引导企业和广大群众进一步树立发展和生态两条底线意识,自觉抵制使用不可降解塑料制品。

(工程塑料网)