

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.07.004

GFRPP 复合材料“浮纤”改善及结构与性能研究^{*}

潘燕,李又兵,史文,盛旭敏,王恒兵,李敬媛

(重庆理工大学材料科学与工程学院,重庆 400054)

摘要:以改善玻纤增强聚丙烯(GFRPP)复合材料注射成型“浮纤”现象为研究目标,加入不同用量的石蜡对GFRPP复合材料进行改性,考察了石蜡对GFRPP复合材料表面形貌、流动性能、力学性能和热力学性能的影响。结果表明,加入石蜡有利于改善GFRPP复合材料的“浮纤”现象,加入超过10份石蜡后,复合材料注塑制品表面基本没有玻纤外露现象。随着石蜡用量的增加,复合材料的流动性能显著提高,力学性能有所下降,结晶温度降低。

关键词:聚丙烯;玻璃纤维;石蜡;浮纤

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)07-0017-04

Study on “Floating Fiber” Improvement, Structure and Property of GFRPP Composites

Pan Yan, Li Youbing, Shi Wen, Sheng Xumin, Wang Hengbing, Li Jingyuan

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: In order to improve the “floating fiber” phenomenon of glass fiber reinforced polypropylene(GFRPP) composites by injection molding, GFRPP was blended with different proportions of paraffin wax. The effects of paraffin wax on the surface morphology, flow performance, mechanical properties and thermodynamic performance of GFRPP were investigated. The results show that the “floating fiber” phenomenon of GFRPP is improved by adding paraffin wax, when adding more than 10 phr paraffin wax, the surface of injection molding products has no glass fiber exposure phenomenon. With the increase of paraffin wax content, the flow performance of GFRPP/paraffin wax improved significantly, while the mechanical properties and crystallization temperature decreased.

Keywords: polypropylene; glass fiber; paraffin wax; floating fiber

玻纤增强聚丙烯(GFRPP)是工程上应用面较广、应用时间较长的一类树脂基复合材料。GFRPP复合材料具有弹性模量高、强度大、尺寸稳定、热变形温度高、电性能优良、价格较低等优点^[1-2],因此,GFRPP复合材料被广泛用于航空航天、船舶、车辆、海洋、化工、水处理、电器等诸多领域^[3],特别是在石油化工方面,是制造反应罐、管道等的候选材料之一。但其也存在一些问题,如因熔体黏度大造成的填充困难,因混炼不均匀造成的性能变化以及制品表面翘曲变形、熔接痕等^[4-5]。在GFRPP复合材料注射成型中,“浮纤”现象是制品常见的表面质量问题,一直困扰着塑料制品的生产制造,限制了GFRPP复合材料的应用。“浮纤”的形成原理是塑料熔体在注塑过程中产生“喷泉”效应,GF由熔体中心向表面流动,当与温度较低的模具型腔接触时,GF被瞬间冻结,凝固在表层形成“浮纤”。此外,GF的密度较小,与PP基体结合强度不高,在成型过程中,GF浮向表层而导致外露。为了改善“浮纤”现

象,常采用添加增容剂、分散剂,或者采用短纤、空心微珠等方法,也可以通过调整成型工艺,如提高注射速率、升高模具温度、降低塑化温度等方法^[6-7]。虽然这些方法在实际操作中有一定的作用,但改善效果不佳。

笔者以自制的GF质量分数为30%的GFRPP复合材料为研究对象,通过加入不同比例的石蜡对GFRPP复合材料进行改性,从而改善“浮纤”现象,并对GFRPP/石蜡复合材料的流变性能、力学性能和热力学性能进行了探讨。

1 实验部分

1.1 原材料

PP:F401,熔体流动速率(MFR)为2.76 g/10 min,挤出级,中国石油兰州石油化工公司;

^{*} 重庆市科技攻关计划项目(2011AC4121)、重庆市自然科学基金项目(2010BB4305)、重庆市教委项目(KJ110809)

联系人:李又兵,教授,主要研究方向为高分子材料加工

收稿日期:2013-04-16

GF: ECS 301CL, 单丝直径 10 μm , 单丝长度 4 mm, 浸润剂含量 0.7%, 含水率 0.05%, 注射级, 重庆国际复合材料有限公司;

石蜡: 聚乙烯蜡, 黏均分子量为 2 000 ~ 3 000, 成都同力助剂有限公司。

1.2 主要设备和仪器

电热鼓风干燥箱: CS101-1 型, 重庆试验设备厂;

双螺杆挤出机: TSE-30A 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: TTI-95G 型, 东华机械有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-5.5 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

电子万能(拉力)试验机: CMT 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

小型粒子溅射仪: SBC-12 型, 北京中科科仪科技发展有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6460LV 型, 日本电子株式会社;

MFR 测试仪: NXR-400 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q20 型, 美国 TA 公司。

1.3 试样制备

(1) 挤出造粒。

将 PP 在电热鼓风干燥箱中于 80℃ 干燥 4 h 后与 GF 按 70 / 30 质量比混合, 再分别添加 2, 6, 10, 14 份的石蜡, 在双螺杆挤出机上挤出造粒, 挤出温度为 230℃, 螺杆转速为 114 r/min, 挤出的丝条经水冷后造粒。

(2) 注射样条。

将粒料放入电热鼓风干燥箱中, 在 90℃ 下干燥 12 h, 然后在注塑机上注塑成标准哑铃型样条。注塑温度设为 225℃, 螺杆转速为 40 r/min, 注塑压力为 45 MPa, 保压压力为 36 MPa, 保压时间 10 s, 冷却时间 50 s。

1.4 性能测试

MFR 按 GB/T 3682—2000 测试;

冲击强度按 GB/T 1843—1996 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040.2—2006 测试;

SEM 观察: 截取哑铃型样条中间部位 10 mm × 10 mm × 4 mm 的方块, 对方块表面进行真空喷金镀膜后观察;

DSC 测试: 在试样的横截面切取质量为 3 ~

5 mg 的薄片, 在氩气保护条件下, 将试样在 40℃ 恒温 2 min, 然后以 10℃ / min 的升温速率升温到 220℃, 在 220℃ 恒温 2 min 后以 10℃ / min 的速率降到 40℃, 氩气流量为 50 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 熔体流动性能

图 1 为 GFRPP / 石蜡复合材料的 MFR 曲线。从图 1 可以看出, 加入 2 份石蜡时, 复合材料的 MFR 基本没有变化; 加入 10 份、14 份石蜡后, GFRPP / 石蜡复合材料的 MFR 大幅增加, 与 GFRPP 的 MFR 相比分别增加了 101%, 266%。其原因是石蜡为一种低分子物质, 添加到 GFRPP 复合材料中时充当了润滑剂, 有利于增加复合材料的 MFR, 提高熔体流动性。

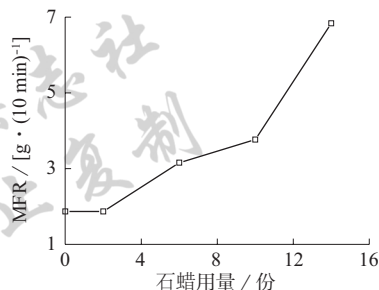


图 1 GFRPP / 石蜡复合材料的 MFR 曲线

2.2 力学性能

表 1 示出 GFRPP / 石蜡复合材料的力学性能。从表 1 可以看出, 石蜡用量为 2 份时, GFRPP 复合材料的冲击强度和拉伸强度基本没有变化, 这可能是由于少量的石蜡不足以对 GFRPP 复合材料造成影响。当石蜡的用量大于 2 份时, GFRPP 复合材料的拉伸强度迅速下降, 冲击强度也下降。这主要是由于石蜡是低分子物质, 与基体的相容性较差, 界面粘结差, 且石蜡本身的强度较低, 所以加入石蜡后 GFRPP 复合材料的冲击强度和拉伸强度都有不同程度的降低。

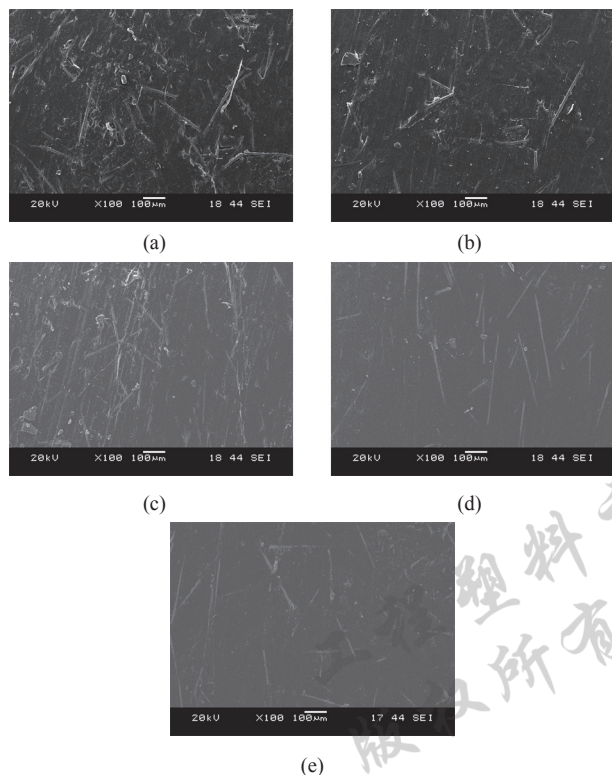
表 1 GFRPP / 石蜡复合材料的力学性能

项目	石蜡用量 / 份				
	0	2	6	10	14
冲击强度 / (kJ · m⁻²)	4.7	4.7	4.6	4.6	4.3
拉伸强度 / MPa	40.4	39.8	36.9	34.5	33

2.3 SEM 分析

图 2 为不同石蜡用量复合材料表面 SEM 照片。从图 2a 可以明显看到, 未加石蜡时 GFRPP 复合材料表面有大量的“浮纤”。这主要是由于在注塑过程中, GF 浮到制品表面而导致外露, 即“浮纤”。从图 2b ~ 2e 来看, 加入石蜡后制品表面浮纤现象得到

明显改善,且制品表面较光滑,特别是石蜡用量大于 10 份时,制品表面基本没有浮纤现象。这主要是由于石蜡具有较好的流动性,且密度较小,在注塑时更容易到达模具的表面,对 GF 起到包覆的作用,使 GF 出现在表面的机会减少,从而使 GF 外露现象得到改善。

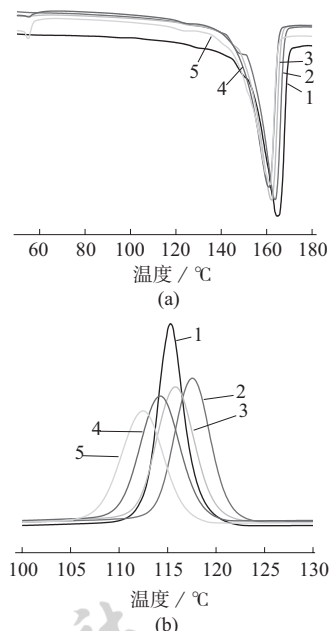


a—0 份; b—2 份; c—6 份; d—10 份; e—14 份

图 2 不同石蜡用量复合材料表面 SEM 照片 (放大 100 倍)

2.4 DSC 分析

图 3 为不同石蜡用量复合材料的 DSC 曲线,熔点 (T_m)、结晶温度 (T_c)、熔融热焓和结晶度等 DSC 参数见表 2。由于石蜡是低分子量聚合物,在升温过程中石蜡的分子链由不稳定构象向稳定构象转变的能量小。从图 3a 可以看出,当石蜡用量较少 (小于 6 份) 时,没有吸热峰出现,而超过 10 份时,在 55℃ 左右出现了吸热峰。随着石蜡用量的增加,复合材料中 PP 组分的 β 晶型逐渐减少,并向低温方向漂移。当石蜡用量大于 10 份时,PP 组分的 β 晶型熔融峰消失。PP 组分 α 晶型的熔融峰随着石蜡用量的增加向低温漂移。这主要是由于石蜡是低分子、低熔点的物质,石蜡的加入使 α 晶型、 β 晶型的熔融峰都向低温方向漂移。此外,从图 3a 还可以看出,在 124℃ 左右出现一个比较小的熔融峰,该峰的出现可能是由于石蜡中含有少量的聚乙烯。



1—0 份; 2—2 份; 3—6 份; 4—10 份; 5—14 份

a—升温 DSC 曲线; b—降温 DSC 曲线

图 3 不同石蜡用量复合材料的 DSC 曲线

表 2 不同石蜡用量复合材料的 DSC 参数

项目	石蜡用量 / 份				
	0	2	6	10	14
$T_m / ^\circ\text{C}$	164.6	163.6	162.1	161.0	161.8
$T_c / ^\circ\text{C}$	115.3	117.6	115.8	114.2	112.5
熔融热焓 / ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	68.81	63.10	62.47	61.07	57.97
结晶度 / %	61.50	43.99	45.26	45.92	45.17

从图 3b 可以看出, GFRPP / 石蜡复合材料的结晶峰随着石蜡用量的增加向低温方向漂移。因此在 GFRPP 中加入石蜡可以有效降低复合材料的结晶温度。此外,石蜡的加入使 GFRPP 复合材料的结晶速率降低。在相同的冷却速度下,成核速度大,则体系中的晶核数量就越多,晶体细且密集,形成大球晶的可能就小。复合材料的结晶速率降低,说明石蜡的加入增大了晶体尺寸。

从表 2 可以看出,石蜡使 GFRPP 复合材料的结晶度降低。结晶度降低使得材料的力学性能下降,这与上述力学性能分析结果一致。随着石蜡用量的增加, GFRPP 复合材料的结晶度基本没有变化,而由上述分析知其力学性能下降。这是由于石蜡的熔点是 55℃,明显低于 PP 的熔点,当复合材料冷却后,石蜡会以颗粒状填充到 PP 基体中,而石蜡本身的强度较低,在材料内出现较多的微裂纹和缺陷,随着石蜡用量的增加,出现的几率增大,所以 GFRPP / 石蜡复合材料的整体力学性能随着石蜡用量的增加而降低。

3 结论

(1) GFRPP 复合材料的流动性随着石蜡的加入而改善。

(2) 石蜡的加入使 GFRPP 复合材料的冲击强度和拉伸强度都有不同程度的降低。

(3) 石蜡有利于改善 GFRPP 复合材料的“浮纤”现象,特别是石蜡用量超过 10 份时,复合材料注塑制品表面基本没有 GF 外露现象。

(4) 随着石蜡的添加, GFRPP 复合材料的结晶温度、熔点都向低温方向漂移,且石蜡使 GFRPP 复合材料的结晶度降低。

参考文献

- [1] 连荣炳,徐名智,李强,等.玻纤增强聚丙烯复合材料性能研究[J].塑料科技,2008,36(8):40-44.
Lian Rongbing, Xu Mingzhi, Li Qiang, et al. Study on properties of glass fiber reinforced polypropylene composite[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(8):40-44.
- [2] 胡朝晖,姜勇,郭飞飞.玻纤增强 PP 复合材料的制备及其性能研究[J].塑料工业,2011,39(11):35-36.
Hu Zhaohui, Jiang Yong, Guo Feifei. Preparation and research on properties of the GF reinforced PP composites[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(11):35-36.
- [3] 赵虹.玻璃纤维填充 PP 在车用通风管中的应用[J].现代塑料加工应用,2010(5):32.
Zhao Hong. The application of glass fiber filled PP in vehicle vent pipe[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2010(5):32.
- [4] Morelli C L. Influence of hybridization of glass fiber and talc on the mechanical performance of polypropylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114:3 592-3 601.
- [5] 倪晓燕,陶杰,钱惠慧.玻璃纤维增强聚丙烯制品翘曲变形的研究[J].工程塑料应用,2006,34(10):32-34.
Ni Xiaoyan, Tao Jie, Qian Huihui. Warpage of glass fiber reinforced polypropylene products[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(10):32-34.
- [6] 杨军,张汝英,周姣红,等.玻纤增强热塑性塑料制品“浮纤”现象改善措施研究[J].湖南工业职业技术学院学报,2008,8(6):14-18.
Yang Jun, Zhang Ruying, Zhou Jiaohong, et al. Research on methods of improving the fiberglass revealed phenomena on the surface of glass fiber reinforced thermoplastics molded parts[J]. Journal of Hunan Industry Polytechnic, 2008, 8(6):14-18.
- [7] 刘乐文,李聪,陶四平,等.聚丁烯对增强聚丙烯浮纤现象的改善[J].塑料工业,2012,40(4):111-114.
Liu Lewen, Li Cong, Tao Siping, et al. Improvement of polybutylene on glass fiber floating phenomenon of reinforced PP[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(4):111-114.

西南大型塑料新材料生产基地落户重庆

近日,重庆市宣布将在双桥经开区建西南地区大型的塑料新材料产业基地。

据了解,该项目投资 45 亿元,占地 1 500 亩,主要进行改性塑料、工程塑料等战略新兴新材料的研制、生产、销售和废旧塑料循环利用,预计于今年年底启动,三年内全部建成。“该基地将引进国际领先的技术和设备,研制生产国家战略急需的‘863’项目液晶高分子工程塑料。”相关负责人介绍称,目前,液晶高分子工程塑料只有美、日、德等少数工业发达国家才能工业化生产,在中国尚属空白,而该项目还将生产可替代美国 GE 公司产品的聚碳酸酯复合材料,以及可替代德国巴斯夫公司产品的高阻隔加纤阻燃吹塑尼龙复合材料。(慧聪网)

天津石化自主研发超低密度聚乙烯专用料投产

日前,天津石化公司自主研发的超低密度聚乙烯专用料 TJVL-1210 投产。该产品较普通线型低密度聚乙烯每吨售价至少高出 2 000 元。批量投放市场后,既可丰富聚乙烯产品结构,又可为企业带来可观收益。

超低密度聚乙烯也被称为第四代聚乙烯,长期以来该产品全部依赖进口,并且来源渠道少、数量有限,不能满足市场需要。天津石化烯烃部的开发人员敏锐地捕捉到这一市场商机,经过认真谋划,及时投入研发力量开展超低密度聚乙烯专用料的研发工作。在了解掌握了下游厂家进口料的

使用情况及对原料的具体要求后,他们结合聚乙烯装置特点,明确了专用料的产品定位。

超低密度聚乙烯专用料的开发难度远高于普通的线型聚乙烯产品,而在国内又无任何生产经验可借鉴。为尽快占领这一市场,该部采用专用的催化剂体系,对聚合工艺、产品结构和性能进行精心设计,确定了超低密度的控制方法,形成了自主生产工艺。在实际生产中,他们又采取技术措施解决了产品黏度大、聚合过程易结块的问题,最终一次投产成功,在气相法线型装置上生产出了超低密度聚乙烯。

线型超低密度聚乙烯专用料 TJVL-1210 具有优异的抗冲击性和抗穿刺性,良好的透明性及自黏性,可广泛应用于聚丙烯产品改性、低温冷冻包装以及对柔软度有特殊要求的食品和卫生包装,并可用于生产金属和非金属表面保护膜等。(中聚网)

宁夏塑料棚膜地膜项目投入运营

近日,由中国石油化工集团公司投资建设,位于宁夏吴忠市红寺堡弘德工业园区的 7 500 t/a 塑料棚膜、地膜、滴灌带项目进入生产运营。原全国人大常委会副委员长兼秘书长盛华仁在宁夏回族自治区领导和中国石化集团公司领导的陪同下查看了进入生产运营的车间。

据介绍,该项目以聚乙烯(PE)为原料,采用先进生产工艺,建设年产 3 600 t 棚膜、2 400 t 地膜和 1 800 t 内嵌式滴灌带的生产装置。(工程塑料网)