

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.01.005

玻纤形态对长玻纤增强聚丙烯性能的影响

吴维新^{1,2}, 任璞¹, 李宾^{1,2}, 戴干策¹

(1. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室聚合物加工室, 上海 200237; 2. 华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200237)

摘要:通过预混粉体浸渍工艺成型方法,制备了玻纤(GF)长度为6,12,24 mm的GF增强聚丙烯复合材料,研究了GF长度和含量对复合材料力学性能、热性能、结晶性能和动态力学性能等的影响,并利用扫描电子显微镜观察其冲击断面形态。结果表明,随着GF含量和长度的增加,复合材料的拉伸强度和冲击强度提高,在GF长度为6,12,24 mm时,复合材料的拉伸强度在GF质量分数为40%时比10%时分别提高160%,200%,200%;随着GF含量和长度的增加,复合材料的热变形温度和结晶性亦有明显的提高;冲击断面形态显示GF的加入起到阻碍裂纹扩展的作用。

关键词:长玻纤;聚丙烯;复合材料;形态;性能

中图分类号: TQ320.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)01-0023-04

Effect of Glass Fiber Morphology on Properties of Long Glass Fiber Reinforced Polypropylene

Wu Weixin^{1,2}, Ren Pu¹, Li Bin^{1,2}, Dai Gance¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The glass fiber(GF) reinforced polypropylene composites were prepared by powder pre-mixing impregnating process. The GF lengths were 6, 12 and 24 mm. The mechanical properties, thermal properties, crystallize properties and dynamic mechanical properties of the composites were studied, and the impact fracture structure was investigated by scanning electron microscope. The results show that, with the increasing of GF content and length, the tensile strength and impact strength are improved; as GF length is 6, 12 and 24 mm, the tensile strength of composites is increased by 160%, 200% and 200% respectively when GF content increases from 10% to 40%, thermal distortion temperature and crystallization are also improved. The impact section of the composite shows that the addition of fiber plays the role of hindering crack propagation.

Keywords: long glass fiber; polypropylene; composite; morphology; property

长纤维增强聚丙烯(PP)热塑性材料以其高性能、低成本、轻质、高强和环保等特点越来越受到人们广泛关注^[1],是当今复合材料市场上发展较快的材料之一;已广泛应用于工业和民用的各个领域,包括汽车、机械、电子电气等^[2]。

影响纤维增强材料力学性能的因素主要有纤维含量、纤维长度、纤维取向和纤维与树脂之间的界面结合强度等,除此之外,纤维束的存在对于材料性能的影响也不容忽视。本实验室开发了预混粉体浸渍工艺,利用喷动流化床可以控制纤维的分散情况及其与树脂粉末的预混,形成以一定方式铺层的毡,然后在双钢带压机上制备复合材料;在此过程中,相对于挤出工艺来说,纤维的长度不发生改变,这在工艺条件是明显的提高。

笔者采用该工艺制备了长玻纤(GF)增强PP

复合材料,研究了纤维含量和长度对复合材料力学性能、热性能、结晶性能、动态力学性能和微观结构的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: Y1600, 熔体流动速率(MFR)为16 g/10 min, 中国石化上海石油化工股份有限公司;

GF: 合股无捻粗纱370, 纤维直径17 μm, 巨石集团有限公司;

马来酸酐接枝PP(PP-g-MAH): 上海圆原高分子材料科技有限公司;

抗氧剂: Irganox 1010, Irgafos 168, 瑞士Ciba精化有限公司。

联系人: 李宾, 副教授, 主要研究方向为复合材料的加工与改性
收稿日期: 2012-10-25

1.2 主要设备和仪器

喷动流化床和双钢带压机: 自制;

电子式万能材料试验机: CMT4204 型, 深圳新三思试验设备有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-22 J 型, 承德试验机有限责任公司;

微机控制热变形维卡软化试验机: ZWK-4 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

动态高压热流式差示扫描量热 (DSC) 仪: Nestch DSC 204 型, 德国耐驰仪器制造有限公司;

动态力学分析仪: DMA Q800 型, 美国 TA 仪器公司;

真空扫描式电子显微镜 (SEM): JSM-6360LV 型, 日本电子公司。

1.3 PP/GF 复合材料的制备

将 PP, 增容剂 PP-g-MAH 和抗氧剂按一定比例混合, 研磨成粉体, 通过喷动流化床与 GF 混合均匀, GF 在此过程中是随机分布的, 然后在连续双钢带压机上制备片材。调节喷动流化床参数可以控制纤维长度和纤维的分散形式, 本研究纤维长度控制为 6, 12, 24 mm。所得片材经过机械加工得到标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 ISO 527-1997 测试;

Izod 缺口冲击强度按 ISO 180-2000 测试;

热变形温度 (HDT) 按 GB/T 1634-2004 测试;

DSC 测试按 GB/T 19466-2004 标准进行。

2 结果与讨论

2.1 GF 对复合材料力学性能的影响

图 1 示出 GF 含量和长度对复合材料力学性能的影响。从图 1 可以看出, 复合材料的拉伸强度和冲击强度随 GF 含量的加大而提高, 几乎呈线性增长趋势。拉伸强度最初变化较慢, 这主要是因为 GF 含量较低时, 复合材料的强度主要取决于 PP 树脂, GF 所起的增强作用不足以抵消 GF 在复合材料中所形成的应力缺陷引起的破坏作用, 且 GF/GF 相互作用不强, 纤维缠结程度较低; 当 GF 含量加大时, 大量的 GF 在 PP 基体中形成三维交叉结构, 部分纤维会发生缠结^[3], 复合材料所受的应力均匀, 因此拉伸强度呈线性增长。而冲击强度提高是由于 GF 在复合材料中起到骨架的作用, 吸收主要的冲击能量, GF 含量越高, 骨架越牢固^[4-5], 冲击性能越好; 且在材料受冲击时, GF 能起到传递能量的作用, 从

而使冲击强度明显提高。

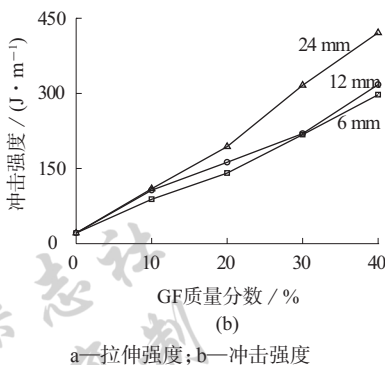
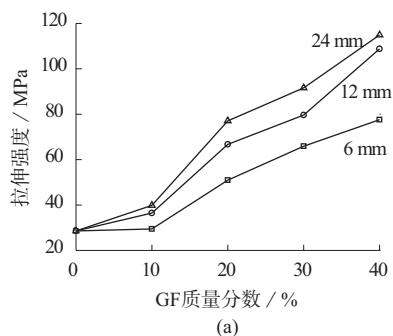


图 1 GF 含量和长度对复合材料力学性能的影响

从图 1 还可知, 拉伸强度和冲击强度随着 GF 长度的增加而提高。这主要是因为 GF 长度越长越容易形成三维交叉结构。GF 长度较短时, GF 与 PP 的界面面积越小, 结合力也小, 在承受拉伸应力时, 纤维易拔出。当 GF 长度较长时, GF 可以将外界的应力从一端传递到另一端, 让更大的区域承担所受的应力, 故拉伸强度提高。在承受外界冲击时, 三维交叉结构能使冲击能量分散到较大的区域, 且纤维端部是裂纹增长的引发点, 而长纤维端点数量少, 也使得材料的冲击强度提高^[6]。

2.2 GF 对复合材料 HDT 的影响

图 2 示出 GF 含量和长度对复合材料 HDT 的影响。从图 2 可以看出, 不同长度的 GF 都可使复合材料的 HDT 提高将近 1 倍。这是由于加入 GF 可以使得复合材料中 PP 分子链的运动更加困难,

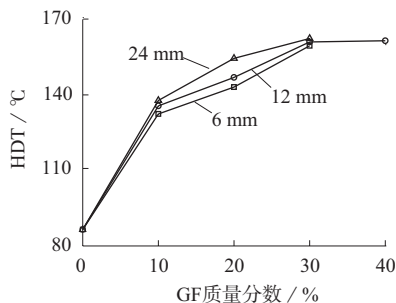


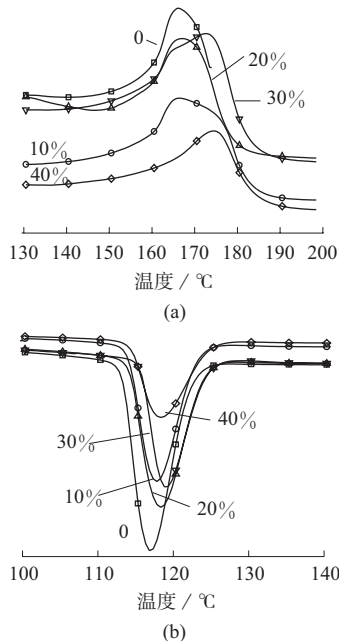
图 2 GF 含量和长度对复合材料 HDT 的影响

增大了运动单元运动时的阻碍,延长了分子链运动的松弛时间,这样材料就需要在更高温度下才能达到活化。同时 GF 对加载在试样上的外载荷和热应力有很好的分散和传递作用,GF 与 PP 基体形成的界面也可以有效地阻止高分子链在外力作用下的变形和在高温下的体积膨胀。因此,GF 的加入能提高复合材料的 HDT。

从图 2 还可以看出,随着 GF 含量的增加,复合材料的 HDT 不断提高,但随着 GF 含量的进一步增加,提高幅度越来越小。这是由于随着 GF 含量的增加,GF 与 PP 基体的界面结合强度增强,HDT 明显提高。当 GF 含量达到一定程度时,GF 取代了部分 PP 基体^[7],导致部分 GF 得不到充分浸渍^[8],所以 HDT 提高幅度不大。在相同 GF 含量情况下,长度更长的 GF 增强复合材料的 HDT 较高。这是因为随着体系中 GF 长度的增加,GF 与 GF 之间,GF 与 PP 分子之间,以及 PP 分子之间的内摩擦阻力变大^[9],导致 PP 分子链之间的相对运动困难,故 GF 越长,复合材料的 HDT 越高。

2.3 GF 对复合材料结晶性能的影响

图 3 为 GF 长度 12 mm 时不同 GF 含量复合材料的 DSC 曲线。由图 3 可推测出 PP/GF 复合材料的起始熔融温度 T_m ,熔点温度(熔融峰温度) T_{mp} ,结晶温度(结晶峰温度) T_p 和过冷度 $\Delta T(\Delta T = T_{mp} - T_p)$ 的值,相关参数见表 1。



a—升温曲线;b—降温曲线

图3 不同 GF 含量时复合材料的 DSC 曲线

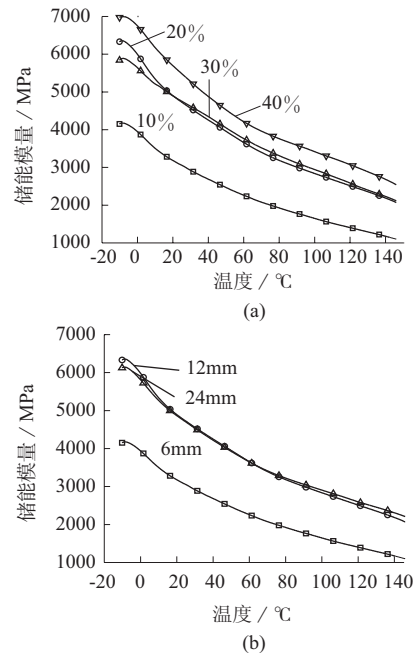
表 1 PP/GF 复合材料的熔融和结晶特性

GF 质量分数 / %	T_m / °C	T_{mp} / °C	T_p / °C	ΔT / °C
0	156.4	165.9	116.8	49.1
10	158.5	166.5	117.8	48.7
20	158.9	167.1	118.8	48.3
30	159.4	172.5	118.3	54.2
40	163.5	174.5	118.3	56.2

由表 1 可见,随着 GF 含量的增加,复合材料的 T_m 和 T_p 一直在升高,表明复合材料的相态转化需要更多的能量,这也解释了复合材料的强度随着 GF 含量的增加而提高的趋势。而 ΔT 则随着 GF 含量的增加先降低后升高,这就意味着结晶速率先提高后降低,表明加入一定量 GF 后,复合材料的结晶速率可以得到提高,但超过一定量则会产生结晶速率降低的现象,这可能是由于 GF 含量过高时,GF 取代了部分 PP 基体,PP 与 PP 分子之间间距增大,造成结晶速率降低。

2.4 GF 对复合材料动态力学性能的影响

图 4 示出 GF 含量和长度对复合材料动态力学性能的影响。由图 4a 可见,复合材料的储能模量大多随着 GF 含量的增大而升高。材料的储能模量主要反映材料的刚性,这表明加入 GF 可以使材料粘接得更牢固,从而使复合材料的刚性提高^[10]。



a—不同 GF 含量下的储能模量;b—不同 GF 长度下的储能模量

图 4 GF 含量和长度对复合材料动态力学性能的影响

由图 4b 可以看出,随着 GF 长度的增加,复合材料的储能模量大多提高。这说明 GF 长度越长,在复合材料的玻璃化转变温度和熔点温度范围时,

更容易保持复合材料的刚性^[11],提高材料在高温时的使用性能,这与复合材料 HDT 的走势是一致的。

2.5 GF 对复合材料微观结构的影响

图 5 为不同 GF 含量时复合材料冲击断裂面的 SEM 照片。由图 5 可以看出,复合材料断面有明显的纤维拔出、纤维断裂和树脂被拉伸现象,且 PP 树脂包裹在 GF 上,两者粘结很好,从而使韧性提高。随着 GF 含量的增加,复合材料冲击断面出现较多的纤维,且空洞增加,说明试样断裂的同时伴随明显的拔出现象,清楚表明纤维起到阻碍裂纹扩展的作用。

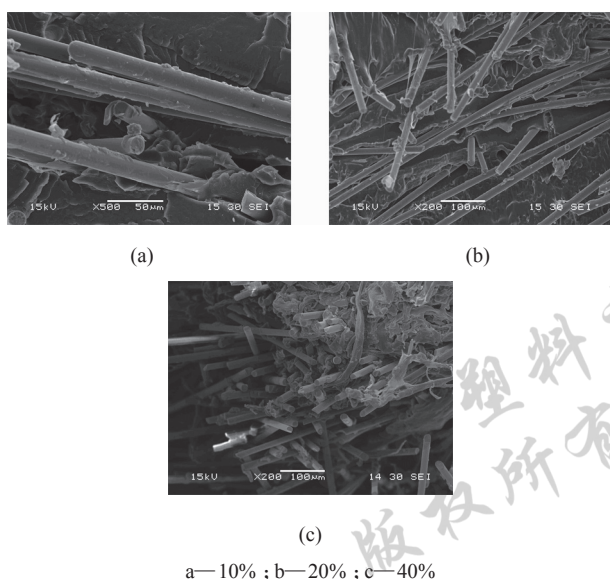


图 5 不同 GF 含量时复合材料冲击断面的 SEM 照片

3 结论

(1) 随着 GF 含量和长度的增加,PP/GF 复合材料的拉伸强度和冲击强度提高。在 GF 长度为 6,12,24 mm 时,复合材料的拉伸强度在 GF 质量分数为 40% 时比 10% 时分别提高了 160%,200%,200%。

(2) 随着 GF 含量的增加,复合材料的 HDT 不断提高,但随着 GF 含量的进一步增加,提高幅度减小。长度更长的 GF 增强复合材料的 HDT 较高。

(3) PP/GF 复合材料的冲击断面的微观形貌观察表明,GF 加入后,GF 与 PP 相容较好,材料的断裂方式发生了改变,从而使复合材料的力学性能提高。

参考文献

[1] 张晓明,刘雄亚.纤维增强热塑性复合材料及其应用[M].北京:化学工业出版社,2007.
Zhang Xiaoming, Liu Xiongya. Fiber reinforced thermoplastic

composites and application[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2007.

- [2] 姜润喜.长纤维增强热塑性复合材料的开发与应用[J].合成技术及应用,2007,22(1):24-28.
Jiang Runxi. Development and application of long fiber reinforced thermoplastic composites[J]. Synthetic Technology and Application, 2007, 22(1): 24-28.
- [3] Thomasset J, Carreau P J, Sanschagrin B, et al. Rheological properties of long glass fiber filled polypropylene[J]. Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics, 2005, 125(1): 25-34.
- [4] Thomason J L, Vluc M A. 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.
- [5] Thomason J L, Vluc M A, Schipper G, et al. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: Part 3. Strength and strain at failure[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1996, 27(11): 1075-1084.
- [6] 赵若飞,周晓东,戴干策.玻璃纤维增强热塑性复合材料的增强方式及纤维长度控制[J].纤维复合材料,2000,17(1):19-22.
Zhao Ruofei, Zhou Xiaodong, Dai Gance. The effect of fiber length and reinforcement fashion on the performance of glass fiber reinforced thermoplastics[J]. Fiber Composites, 2000, 17(1): 19-22.
- [7] 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.
- [8] 张宁,李忠恒,陶宇,等.长玻纤增强聚丙烯复合材料的研究[J].塑料工业,2006,34(12):29-32.
Zhang Ning, Li Zhongheng, Tao Yu, et al. Study on PP composite reinforced by long glass fibre[J]. China Plastics Industry, 2006, 34(12): 29-32.
- [9] 李华,陶杰武.长玻璃纤维增强热塑性复合材料研究[J].工程塑料应用,2009,37(2):17-19.
Li Hua, Tao Jiewu. Study on long fiber reinforced thermoplastics[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(2): 17-19.
- [10] 过梅丽.高聚物与复合材料的动态力学热分析[M].北京:化学工业出版社,2002:52-59.
Guo Meili. The dynamic mechanical thermal analysis of polymer and composites[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2002: 52-59.
- [11] Thomason J L, Groenewoud W M. The 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.