

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.11.010

长纤维增强聚丙烯制备过程中纤维的断裂和分散

任璞,庄辉,戴干策

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室,上海 200237)

摘要:在长纤维增强热塑性塑料在线配混技术基础上,研究了长纤维在深螺槽挤出过程中断裂和分散的情况。研究发现,随着纤维含量的增加,基体黏度的增大,纤维直径的减小,纤维长度和分散度逐渐下降。随着螺杆转速的提高,加料速率的减小,螺槽深度的变浅,纤维断裂严重,而纤维分散度得以改善。纤维在挤出过程中发生随机断裂,设备-纤维之间的相互作用是纤维断裂的主要因素。

关键词:挤出;深螺槽;长纤维;断裂;分散

中图分类号: TQ327.1+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)11-0038-04

Fiber Breakage and Dispersion during Long Glass Fiber Reinforced Polypropylene Processing

Ren Pu, Zhuang Hui, Dai Gance

(State-Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Fiber breakage and dispersion during deep channel extrusion processing were studied based on direct processing-long fiber reinforced thermoplastics (D-LFT). The results showed that the fiber length and dispersion were decreased with increasing of fiber contents and matrix viscosity, and decreasing of the fiber diameter. The fiber length was broken heavily with screw speed increasing, feed rate decreasing and screw channel depth shallows, but the fiber dispersion was improved. Fiber occurred random breakage in the extrusion process, and the interaction between machinery and fiber was the key factor of fiber breaking.

Keywords: extrusion; deep screw channel; long glass fiber; breakage; dispersion

汽车的轻量化设计是节能减排的有效措施之一,长纤维增强聚丙烯具有高性能、质量轻、低成本等优点,可满足汽车的轻量化设计需求^[1]。长纤维增强热塑性塑料在线配混技术(D-LFT)是近年来国外开发的热点^[2-3],可实现基体熔融、纤维和基体的混合、成型在一条生产线上连续完成,并且可以根据应用需求快速进行调整,实现自动化操作。而国内只是针对拉挤成型制备长玻璃纤维粒料有一定的研究^[4-5]。纤维长度和分散度是影响纤维增强材料力学性能的关键因素,为了制备性能良好的长纤维增强热塑性复合材料,一方面需要保持纤维有较长的长度,纤维长度越长,越有利于材料性能的提高^[6-8];另一方面,在保持纤维长度的同时,应该使纤维分散成单丝^[9-10],以被树脂良好浸渍,提高界面的结合强度,充分发挥长纤维的优势^[11]。故对于D-LFT而言,关键是在降低纤维断裂程度的同时改善纤维的分散状况。目前,美国、德国等工业发达国家已经将D-LFT技术成功应用于产业化生产,而国内对此方面的研究刚起步。相对于双螺杆,采用单

螺杆塑化单元被认为是减少纤维断裂的有效途径,且应使用深螺槽^[12]。笔者采用单螺杆D-LFT研究了影响纤维断裂和分散的因素,探讨了纤维的断裂机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚丙烯: Y1600, Y2600, Y3600, 熔体流动速率(MFR)分别为16, 26, 36 g/(10 min), 中国石化上海石油化工股份有限公司(未作特别说明,文中所述树脂为Y2600);

玻璃纤维: 合股无捻粗纱牌号370, 纤维直径为17 μm; 合股无捻粗纱牌号950, 纤维直径为13 μm, 浙江巨石集团有限公司;

马来酸酐接枝聚丙烯(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

联系人: 戴干策, 博导, 主要研究方向为热塑性复合材料的制备与加工

收稿日期: 2012-09-05

精化有限公司。

1.2 主要仪器、设备

单螺杆在线混合设备:螺杆直径为 45 mm,自制;

光学显微镜:XM200A 型,上海第六光学仪器厂。

1.3 实验方法

将聚丙烯、界面改性剂 PP-g-MAH 和抗氧化剂在高速混合机中预先混合,之后将混合物从主加料口加入到单螺杆在线混合设备中,连续纤维从设备中部引入,与熔体混合,当挤出稳定后,从口模处截取一定长度的试样,分析纤维长度和分散度(如未特别说明,则下文所涉及的加工条件为:螺槽深度为 9 mm,螺杆转速为 60 r/min,加料速率为 7.8 kg/h,玻璃纤维质量分数为 30%,玻璃纤维直径为 17 μm)。

1.4 性能测试

(1) 纤维分散度

将试样煅烧,称量煅烧后的玻璃纤维质量,记为 m_0 ,然后在黑色的光学级塑料板上分拣出未分散的纤维束,称取其质量,记为 m_1 。纤维单丝的质量占煅烧后纤维总质量的百分比称为纤维分散度,记为 ε ,由式(1)表示。

$$\varepsilon = (1 - m_1 / m_0) \times 100\% \quad (1)$$

(2) 纤维长度

将少量煅烧后的玻璃纤维放入有机硅烷的水溶液中,缓慢搅拌,使其完全分散,形成玻璃纤维悬浮液。然后将悬浮液倾倒在黑色的光学级塑料板上,使玻璃纤维均匀分散。用光学放大倍数为 10 倍的数码相机获取玻璃纤维图像。用图像分析软件 Image-Pro Plus 对玻璃纤维图像进行处理,得到玻璃纤维长度 l_i 和对应长度的玻璃纤维数量 n_i ,然后根据式(2)、式(3)和式(4)计算玻璃纤维数均长度 L_n 、重均长度 L_w 和长度分散指数 d (一般玻璃纤维数量控制在 2000 根左右)。

$$L_n = \frac{\sum n_i l_i}{\sum n_i} \quad (2)$$

$$L_w = \frac{\sum n_i l_i^2}{\sum n_i l_i} \quad (3)$$

$$d = L_w / L_n \quad (4)$$

2 结果与讨论

纤维长度一般用数均长度和重均长度两个参数来表征,但是对于长纤维来说,采用数均长度没有

意义,因为数均长度只是所有纤维长度的算术平均值。此计量方法有以下两个缺点:首先,采用方法的不同对于结果影响很大;此外,所得到的结果对于力学性能的指导意义不大^[13]。故笔者采用重均长度来表征纤维长度。

2.1 纤维含量对纤维重均长度和分散度的影响

表 1 列出纤维含量对纤维重均长度和分散度的影响。

表 1 纤维含量对纤维重均长度和分散度的影响

纤维质量分数 / %	重均长度 / mm	分散度 / %	长度分散指数
10	34.90	69.67	2.10
20	27.70	50.96	1.96
30	22.44	39.86	2.00
40	19.95	33.35	2.05

从表 1 可以看出,随着纤维含量的增加,纤维长度和分散度降低。纤维重均长度由纤维质量分数 10% 时的 34.90 mm 下降到纤维质量分数 40% 时的 19.95 mm,而分散度由纤维质量分数 10% 时的 69.67% 下降到纤维质量分数 40% 时的 33.35%。其原因在于:一方面,随着纤维含量的增大,纤维与纤维之间的相互作用力增加,使纤维断裂程度增加。纤维与纤维之间的作用力是由于碰撞和旋转引起的。在 9 mm 深的常规螺杆中,由于不存在混合元件,产生的流场比较有序,并且长纤维容易沿流动方向取向,使得纤维与纤维之间的碰撞几率很小,故碰撞的作用对于纤维断裂的影响很小。纤维沿流动方向取向的同时也向下游运动,由于单螺杆的输送特性,纤维会发生一定程度的旋转,可引起纤维断裂。但是随着纤维含量的提高,这种旋转运动变得困难,由此可见,这不是引起纤维断裂的主要原因;另一方面,随着纤维含量的提高,纤维在初始入口处不能快速地被熔体包覆,使得其与机筒内壁接触的机率增加,导致纤维断裂加剧。由于流场的有序性和纤维的取向性,随着纤维含量的提高,纤维束的浸渍变得困难,应力不能通过熔体传递到纤维上,使得纤维的分散度降低。

2.2 螺杆转速对纤维重均长度和分散度的影响

表 2 列出螺杆转速对纤维重均长度和分散度的影响。

表 2 螺杆转速对于纤维重均长度和分散度的影响

螺杆转速 / $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	重均长度 / mm	分散度 / %	长度分散指数
40	26.87	32.64	1.80
60	22.44	39.86	2.00
80	19.73	41.11	2.11
100	18.04	47.67	1.97

从表 2 可以看出,随着螺杆转速的增加,纤维的

重均长度降低,纤维的分散度提高。纤维断裂取决于剪切应力和停留时间,随着螺杆转速的提高,剪切速率增大,但是停留时间却变化不大^[14],使得熔体作用在纤维上的应力增加,纤维断裂严重。另外,螺杆转速的提高,使得螺筒中的拉伸流动区域略有扩大,稍微增强了螺杆的混合能力,使得纤维分散度提高。

2.3 加料速率对纤维重均长度和分散度的影响

表3列出加料速率对纤维重均长度和分散度的影响。

表3 加料速率对纤维重均长度和分散度的影响

加料速率 / $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$	重均长度 / mm	分散度 / %	长度分散指数
2.6	20.41	54.24	1.96
5.2	21.99	43.00	2.03
7.8	22.44	39.86	2.00
10.4	28.09	27.52	2.08

由表3可以看出,随着加料速率的增加,纤维重均长度增加,分散度降低。在螺杆转速一定时,平均停留时间随着加料速率的增加而减小^[15],剪切速率随着加料速率的增加而减小^[16],并且物料的径向混合能力也随之降低^[17],故纤维的长度得到了保留。纤维束所受到的剪切历程变短,剪切力变小,减弱了混合效果,使得纤维的分散度降低。

2.4 基体 MFR 对纤维重均长度和分散度的影响

表4列出基体 MFR 对纤维重均长度和分散度的影响。

表4 基体 MFR 对纤维重均长度和分散度的影响

基体类型	MFR / $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	重均长度 / mm	分散度 / %	长度分散指数
Y1600	16	14.73	36.91	1.83
Y2600	26	22.44	49.86	2.00
Y3700	37	26.05	67.36	2.10

由表4可知,随着熔体黏度的升高,纤维重均长度、分散度明显下降。这是因为在剪切流场中,聚合物熔体在流动过程中对玻璃纤维存在剪切作用,这种剪切作用能够使玻璃纤维发生弯曲变形,当纤维承受的变形应力达到临界剪切应力时,纤维发生断裂。随着基体黏度的增加,熔体对于玻璃纤维的作用力增大,故引起纤维断裂加剧。黏度大小与纤维浸渍速率成反比,随着基体黏度的增加,纤维浸渍速率变小,纤维束的浸渍变得困难,使得应力不能通过熔体传递到纤维上,故纤维在螺筒中的分散度降低。

2.5 螺槽深度对纤维重均长度和分散度的影响

表5列出螺槽深度对纤维重均长度和分散度的影响。从表5可以看出,随着螺槽深度的增加,纤维重均长度增加,而纤维分散度降低。随着螺槽深度

的增加,作用在纤维上的剪切应力也随之减小,有利于纤维长度的保留,虽然加深螺槽深度可以增强其轴向混合,还可以促进分散混合,但导致混合效率降低^[14],混合能力下降,故不利于纤维分散度的提高。

表5 螺槽深度对纤维重均长度和分散度的影响

螺槽深度 / mm	重均长度 / mm	分散度 / %	长度分散指数
3	18.74	61.82	1.85
6	20.56	56.63	1.96
9	22.44	39.86	2.00

2.6 纤维直径对纤维重均长度和分散度的影响

表6列出纤维直径对纤维重均长度和分散度的影响。由表6可以看出,纤维直径越大,纤维重均长度越长,纤维的分散度越高。这是因为随着纤维直径的增加,纤维抵抗变形的能力增强,并且纤维之间容易出现孔隙,对于纤维束浸渍有利,容易使应力通过熔体作用到纤维上,有利于纤维束的分散。

表6 纤维直径对纤维重均长度和分散度的影响

纤维直径 / μm	重均长度 / mm	分散度 / %	长度分散指数
13	19.42	32.44	2.24
17	22.44	39.86	2.00

2.7 长度分散指数

通过测定纤维长度的分布,可以确定沿长度方向上的纤维是在中间断裂还是随机断裂^[18]。这种分析基于长度分散指数的变化,具体取决于纤维的断裂形式。在以往的文献中^[19],发现熔体与纤维之间的作用力使纤维在中间断裂,长度分散指数趋向于1.44,而设备与纤维或纤维与纤维之间的作用力会导致纤维发生随机断裂,使长度分散指数等于2.00。由表1~表6可以看出,长度分散指数大部分分布在2.00左右,说明纤维在深螺杆中发生的是随机断裂。由于纤维在入口处断裂严重^[20],故设备与纤维之间的作用力是纤维断裂的主要因素。

3 结论

(1)随着纤维含量的增加,基体黏度的增大,纤维直径的减小,纤维长度和分散度逐渐下降。

(2)随着螺杆转速的提高,加料速率的减小,螺槽深度的降低,纤维断裂越严重,而纤维分散度得以改善。纤维在深螺槽挤出过程中发生随机断裂,设备与纤维之间的作用力是纤维断裂的主要因素。

(3)对于D-LFT而言,降低纤维断裂、改善纤维分散的有效措施是提高基体的MFR和增加纤维直径。

参考文献

- [1] Markarian J. Long fibre reinforced thermoplastics continue growth in automotive [J]. *Plastics, Additives and Compounding*, 2007, 9

- (2): 20-22, 24.
- [2] Schut J H. D-LFT composites aim for auto body panels [J]. *Plastics Technology*, 2004, 50 (12): 37-39.
- [3] Schemme M. LFT-development status and perspectives [J]. *Plastics, Additives and Compounding*, 2008, 10 (2): 38-43.
- [4] 王秋峰, 翟欢, 侯静强, 等. 熔体包覆法长玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的力学性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23 (5): 230-233.
- [5] 段召华, 付祥, 陈弦, 等. 长玻璃纤维增强聚丙烯 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26 (4): 124-126.
- [6] Thomason J L, Vlug 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.
- [7] Thomason J L, Vlug M A, Schipper G, et al. 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): 1075-1084.
- [8] Thomason J L, Vlug M A. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 4. Impact properties [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1997, 28 (3): 277-288.
- [9] Gupta V B, Mittal R K, Sharama P K, et al. Some studies on glass fiber - reinforced polypropylene. Part II: Mechanical properties and their dependence on fiber length, interfacial adhesion, and fiber dispersion [J]. *Polymer Composites*, 1989, 10 (1): 16-27.
- [10] Truckenmuller F, Fritz H G. Injection molding of long fiber - reinforced thermoplastics: A comparison of extruded and pultruded materials with direct addition of roving strands [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1991, 31 (18): 1316-1329.
- [11] Bijsterbosch H, Gaymans R J. Polyamide 6—long glass fiber injection moldings [J]. *Polymer Composites*, 1995, 16 (5): 363-369.
- [12] Brast K, Michaeli W. Processing of long-fibre reinforced thermoplastics using the direct strand-deposition process [J]. *Plastics, Additives and Compounding*, 2001, 3 (6): 22-24.
- [13] Schijve W. High performance at medium fibre length in long glass fibre polypropylene [J]. *Plastics, Additives and Compounding*, 2000, 2 (12): 14-21.
- [14] 宗原, 戴干策. 单螺杆挤出机螺槽内混合特性的数值模拟 [J]. *中国科技论文在线*, 2009, 4 (3): 207-213.
- [15] Galle F N, White J L. Characterization of the behavior and blending performance of a continuous mixer [J]. *International Polymer Processing*, 1999, 14: 241-246.
- [16] Yilmazer U, Cansever M. Effects of processing conditions on the fiber length distribution and mechanical properties of glass fiber reinforced nylon-6 [J]. *Polymer Composites*, 2002, 23 (1): 61-71.
- [17] Yeh A I, Jaw Y M. Modeling residence time distributions for single screw extrusion process [J]. *Journal of Food Engineering*, 1998, 35 (2): 211-232.
- [18] Meyer R, Almin K E, Steenberg B. Length reduction of fibres subject to breakage [J]. *British Journal of Applied Physics*, 1966, 17: 409-416.
- [19] Franzen B, Klason C, Kubat J, et al. Fibre degradation during processing of short fibre reinforced thermoplastics [J]. *Composites*, 1989, 20 (1): 65-76.
- [20] Shon K, White J L. A comparative study of fiber breakage in compounding glass fiber - reinforced thermoplastics in a buss kneader, modular co - rotating and counter - rotating twin screw extruders [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1999, 39 (9): 1757-1768.

生物塑料市场蓄势待发,但亟待扶持

全球生物塑料市场的增长速度预计将超出早先的预测,因为生产技术上的不断进步使得之前的预测“过时”了。

总部位于德国柏林的欧洲生物塑料协会在其发布的年度报告中称,从现在起到2016年,目前120万t的产量数字可能将翻五倍。在这一数字中,生物基PET所占比例可能最大,预计未来4年这部分产能将猛增10倍。

但决策者们急需兑现其许下的为塑料业提供“具体措施”的承诺,以免生产转移至新兴市场。

该协会在报告中说,推动这一产能增长的将是生物基的非生物可降解生物塑料类,“特别是所谓的‘直接替代’解决方案”,如生物基的聚乙烯和PET。

“其中占据先导的将是部分生物基PET,现已占到全球生物塑料产能的大约40%。部分生物基PET将继续保持这一领先地位,到2016年的产能将超过460万t。”

欧洲生物塑料协会说,这将占到生物塑料总产能的80%。排在PET之后的是生物基聚乙烯,产能为25万t,占总产能的比例超过4%。

该协会总经理 Hassovon Pogrell 说:“巨大的产能增长推动了对塑料市场可持续发展解决方案持续不断的需求。”

“生物塑料最终在包装市场到电子行业和汽车业的众多应用领域占据了主流地位。”

该协会提醒行业要警惕一个“令人不安的趋势”:产能的地域分布正在从欧洲向南美和亚洲转移。

该协会主席 Andy Sweetman 说道:“欧洲生物塑料协会希望欧洲决策者能够将口头的承诺转化为实际的措施。”

“从整个欧盟层面到各成员国,各种支持性的声明不绝于耳。但却没有看到实质性的有力措施。”

“如果欧洲希望从塑料行业价值链各个层面的全面增长中受益,现在是做出相应决策的时候了。” (慧聪塑料网)