

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.02.001

长芳纶纤维增强抗冲共聚聚丙烯复合材料的研究^{*}

唐欣磊¹, 谭洪生¹, 谭浩², 王延刚¹

(1. 山东理工大学材料科学与工程学院, 山东淄博 255049; 2. 庆北国立大学工学部高分子科学与工程系, 韩国大邱 702-701)

摘要:以抗冲共聚聚丙烯为基体,通过熔融浸渍拉挤工艺和密炼工艺制备长芳纶纤维增强抗冲共聚聚丙烯复合材料。研究了不同加工工艺、长芳纶纤维用量对复合材料性能的影响。结果表明,长芳纶纤维的加入可以明显提高复合材料的拉伸强度、弯曲强度、维卡软化温度及硬度,但韧性降低。熔融浸渍拉挤工艺制备的复合材料的性能明显优于密炼工艺制备的复合材料的性能。扫描电子显微镜(SEM)分析结果表明,长芳纶纤维与抗冲共聚聚丙烯基体的相容性很差。动态力学行为表明,长芳纶纤维的加入使复合材料的抗形变能力显著增加。实验证明,使用长芳纶纤维进行增强,可以使复合材料的性能有较大提高,但其界面相容性有待改进。

关键词:长纤维增强复合材料;芳纶;抗冲共聚聚丙烯;熔融浸渍拉挤

中图分类号: TQ327.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)02-0005-05

Long Aramid Fiber Reinforced Impact Polypropylene Copolymer Composites

Tang Xinlei¹, Tan Hongsheng¹, Tan Hao², Wang Yangang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China;

2. Department of Polymer Science and Engineering, College of Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

Abstract: The impact polypropylene copolymer was used as matrix, the long aramid fiber reinforced impact polypropylene copolymer composites were prepared by two methods: melt dipping pultrusion process by an extruder and mixing by a mixer. The influences of different preparation methods and different aramid fiber contents on properties of composites were studied. The results show that the tensile and flexural strengths, Vicat softening temperature and hardness of the composites increase obviously with the addition of the aramid fiber, but the toughness decreases. The properties of composites prepared through melt dipping pultrusion process are evidently better than that of mixing by a mixer. Scanning electron microscope(SEM) results show the compatibility between the aramid fiber and matrix is very poor. The results of dynamic mechanical behavior of long aramid fiber reinforced impact polypropylene copolymer composites show that the composite deformation resistance increases evidently with the addition of aramid fiber. The experiment results prove that long aramid fiber can largely improve the properties of composites, but the interfacial compatibility need to be improved.

Keywords: long fiber reinforced composite; aramid fiber; impact polypropylene copolymer; melt dipping pultrusion process

纤维增强热塑性复合材料作为结构型复合材料,已广泛应用于航空航天、汽车、船舶、体育设施、建筑工程等领域^[1-2]。芳纶纤维具有高比强度、高模量、高抗冲击性、耐高温等优点,成为复合材料领域研究和应用的热点^[3-4]。目前,用于复合材料增强的芳纶纤维一般为浆粕和短纤维(纤维长度小于3 mm),研究也主要集中于芳纶纤维对热固性树脂复合材料的增强^[5-9],而长芳纶纤维增强复合材料的研究未见报道。以往玻璃纤维增强复合材料的研究已证明,纤维长度和加工工艺对纤维增强复合材料的性能有较大的影响^[10-11]。笔者通过熔融浸渍拉挤工艺及密炼工艺制备芳纶纤维长度为12 mm的长纤维增强抗冲共聚聚丙烯复合材料,比较制备工

艺和长芳纶纤维用量对复合材料性能的影响,并通过扫描电子显微镜(SEM)和动态力学分析仪对复合材料的微观形貌和动态力学行为进行分析,以诠释复合材料亚微观结构与性能的关系。

1 实验部分

1.1 主要原材料

抗冲共聚聚丙烯:PPB-M10 (SP179),中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司;

芳纶纤维:529系列泰普龙[®]长丝,1 110 dtex,

^{*} 山东省自然科学基金资助项目(ZR2011EMM012)

联系人:谭洪生,教授,从事通用高分子材料的高性能化和功能化研究

收稿日期:2012-11-19

烟台泰和新材料股份有限公司;

马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH) : PP-G-1, 南京德巴化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

转矩流变仪: RM-200A 型, 哈尔滨哈普电气技术有限公司;

注塑机: SZ-45 / 400DC 型, 宁波市金星塑料机械有限公司;

电子万能试验机: WDW-3100 型, 中国科学院长春科新公司;

热模压机: XH-406 型, 广东省锡华精密检测仪器厂;

电热恒温鼓风干燥箱: 101-1 型, 龙口市电炉制造厂;

万能制样机: ZHY-W 型, 承德试验机有限公司;

电子冲击试验机: XJUD-5.5 J 型, 北京金盛鑫检测仪器有限公司;

邵氏 D 型硬度计: TH210 型, 北京时代之峰科技有限公司;

热变形、维卡软化温度测定仪: XRW-300C 型, 泰安安泰检测设备有限公司;

SEM: Sirion200 型, 荷兰 FEI 公司;

动态力学分析仪: Q800 型, 美国 TA 公司。

1.3 试样制备

(1) 熔融浸渍拉挤工艺复合材料的制备。

熔融浸渍拉挤工艺制备复合材料的示意图如图 1 所示。

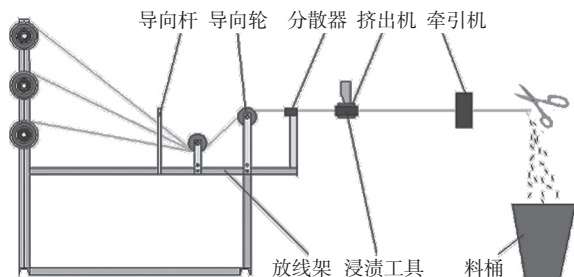


图 1 熔融浸渍拉挤工艺制备复合材料示意图

将芳纶纤维穿过自行设计的纤维 / 热塑性树脂浸渍模具, 把模具安装在转矩流变仪的挤出装置上, 将一定比例的抗冲共聚聚丙烯、PP-g-MAH 加入到该挤出装置的料斗中。一、二、三、四区的温度分别设定为 170, 190, 230, 230 $^{\circ}\text{C}$, 在树脂连续挤出的同时使用牵引机牵引, 通过调节转矩流变仪的转速和牵引机的牵引速度来控制复合材料中纤维的

含量, 从而获得长芳纶纤维增强抗冲共聚聚丙烯复合材料。制得的料条经自然冷却后, 使用剪刀剪成 12 mm 长的注塑粒料, 用注塑机制得标准试样。

(2) 密炼工艺复合材料的制备。

将芳纶纤维剪切成长度为 12 mm, 干燥。将不同比例的抗冲共聚聚丙烯、芳纶纤维、PP-g-MAH 加入转矩流变仪的混炼器中混炼。混炼器的转速设定为 40 r/min, 混炼温度为 210 $^{\circ}\text{C}$, 混炼时间为 10 min, 混炼结束后取出, 在热模压机上进行压片, 模压温度为 210 $^{\circ}\text{C}$, 压力为 10 MPa。模压成型后, 再用万能制样机制得标准试样。

1.4 性能测试

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试, V 型缺口试样, 缺口深为 2 mm;

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试;

硬度按 GB/T 2411-2008 测试;

维卡软化温度按 GB/T 1633-2000 测试, 砝码质量为 1 kg, 升温速率为 120 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$;

动态力学行为测试: 测试振动频率和振幅分别为 1 Hz 和 20 μm , 升温速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 -140 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$, 高纯氮气气氛。测试样条的尺寸为: 35 mm $\times$ 10 mm $\times$ 2 mm;

断面亚微观形貌观察: 用涂有碳粉的双面胶将拉伸断面蚀刻样品贴在样品座上, 进行真空喷金, 使用 SEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 加工工艺对复合材料性能的影响

采用熔融浸渍拉挤和密炼两种工艺分别制备组成相同、长芳纶纤维质量分数均为 15% 的长芳纶纤维增强抗冲共聚聚丙烯复合材料, 结果如表 1 所示。

表 1 不同工艺制备的复合材料的性能

工艺	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	硬度 (邵氏 D)
熔融浸渍拉挤	52.41	29.28	53.3
密炼	28.20	21.33	45.3

由表 1 可以看出, 与密炼工艺制备的复合材料相比, 熔融浸渍拉挤工艺制备的复合材料的弯曲强度提高 85.9%, 冲击强度提高 37.3%, 硬度提高 17.7%。说明不同的工艺路线对长芳纶纤维增强抗冲共聚聚丙烯复合材料的性能有较大影响。这是因为: 熔融浸渍拉挤工艺制备的长芳纶纤维增强抗冲共聚聚丙烯复合材料纤维的长度等于粒料的长度, 浸渍过程中分散器设置及浸渍模具内环形凸起部分

的结构使纤维强制分散,浸渍较好^[12-13](见图2a),在注射成型过程中,纤维沿熔体的流动方向取向,虽然注射过程会造成部分纤维的长度有所降低,但材料依旧可以保持较高的强度^[13-14],且复合材料冲击试样沿受力方向纤维的取向程度较高,故强度较高。通过密炼工艺制备的复合材料未定向取向,且纤维的分布不均匀(见图2b),因此降低了复合材料的强度。实验证明,利用密炼工艺制备长芳纶纤维增强抗冲共聚聚丙烯复合材料,当长芳纶纤维的质量分数超过15%时,熔体的流动性变差,长芳纶纤维与抗冲共聚聚丙烯基体难以混合均匀,部分长芳纶纤维不能充分浸渍,易成团,基体与纤维的界面粘结较差,成型困难,难以制备出所要求的试样,而采用熔融浸渍拉挤工艺制备试样,当长芳纶纤维的质量分数不超过30%时,依然可以注塑加工。

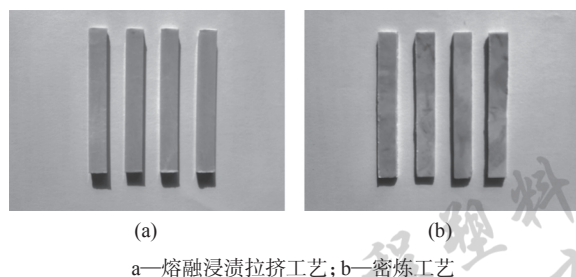


图2 长芳纶纤维质量分数为15%时制备的复合材料弯曲测试试样

2.2 长芳纶纤维用量对复合材料力学性能的影响

图3~图5为长芳纶纤维用量对熔融浸渍拉挤工艺制备的复合材料力学性能的影响。

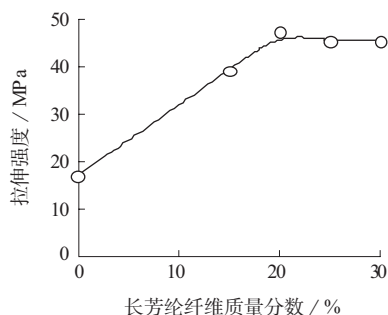


图3 长芳纶纤维用量对复合材料拉伸强度的影响

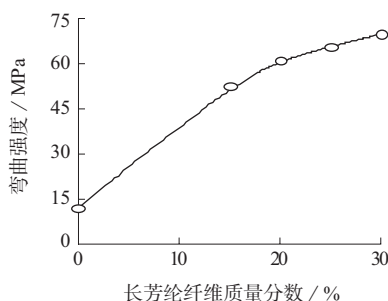


图4 长芳纶纤维用量对复合材料弯曲强度的影响

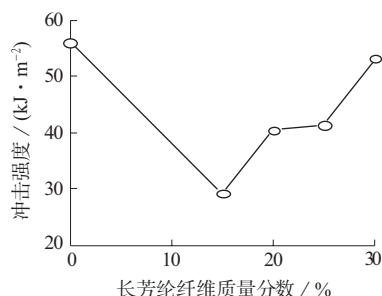


图5 长芳纶纤维用量对复合材料冲击强度的影响

由图3和图4可以看出,随着长芳纶纤维质量分数的增加,复合材料的拉伸强度和弯曲强度明显增大。当长芳纶纤维的质量分数为20%时,复合材料的拉伸强度达到最大,当长芳纶纤维的质量分数超过20%后,复合材料的拉伸强度略有下降,当长芳纶纤维的质量分数为25%、30%时,复合材料的拉伸强度基本不变,而复合材料的弯曲强度随着长芳纶纤维质量分数的增加持续增大。这是因为长芳纶纤维具有较高的强度,均匀分散在抗冲共聚聚丙烯基体中起到骨架作用。随着长芳纶纤维用量的增加,试样断裂前拔出和断裂的纤维数量增加,消耗更多的能量,从而提高了复合材料的拉伸强度和弯曲强度。但是当长芳纶纤维用量过高时,一方面,挤出过程中纤维断裂严重,长度小于临界长度的纤维增多,这部分纤维拔出容易;另一方面,也导致注塑过程熔体流动性变差,试样内部纤维分布不均,受力时发生应力集中,降低复合材料的拉伸强度^[15]。而试样弯曲时,大量力作用于长芳纶纤维上,复合材料内部的缺陷对弯曲性能的影响较小,因此复合材料的弯曲强度随着长芳纶纤维用量的增加而持续上升。

由图5可以看出,长芳纶纤维的加入会使复合材料的冲击强度下降,这是由于纯抗冲共聚聚丙烯中存在大量分散的乙丙橡胶颗粒,作为应力集中物,在受到冲击时通过银纹效应吸收大量冲击能,因此具有较高的冲击强度^[16]。加入长芳纶纤维后,一方面使橡胶相相对减少,从而使其韧性下降;另一方面,长芳纶纤维的加入使抗冲共聚聚丙烯基体的连续性受到破坏,在载荷作用下,复合材料的均匀形变受到影响,长芳纶纤维与基体形成的物理交联点阻碍了基体分子链的相对滑动,塑性变形能力下降,导致复合材料的冲击强度降低^[7]。但随着长芳纶纤维用量的增加,复合材料的冲击强度有所提高,当长芳纶纤维的质量分数超过30%后,复合材料的冲击强

度与纯抗冲共聚聚丙烯相近。这是由于长芳纶纤维具有很高的强度,当长芳纶纤维用量增加时,复合材料在受到冲击而断裂的过程中有更多的纤维可以通过断裂和拔出吸收能量,基体银纹效应和树脂断裂所吸收的能量占总冲击能量的比例逐渐减小,从而提高了复合材料的冲击强度^[12]。

图 6 为长芳纶纤维用量对采用熔融浸渍拉挤工艺制备的复合材料硬度的影响。

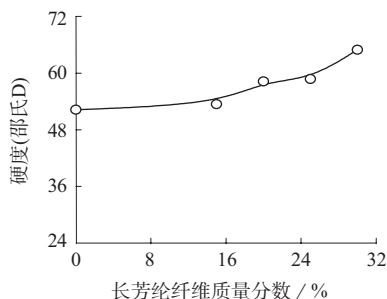


图 6 长芳纶纤维用量对复合材料硬度的影响

由图 6 可以看出,随着长芳纶纤维质量分数的增加,长芳纶纤维增强抗冲共聚聚丙烯复合材料的硬度增大。这是由于长芳纶具有很高的模量,其硬度远大于抗冲共聚聚丙烯基体的硬度。

2.3 长芳纶纤维用量对复合材料热性能的影响

长芳纶纤维用量对熔融浸渍拉挤工艺制备的复合材料维卡软化温度的影响如图 7 所示。

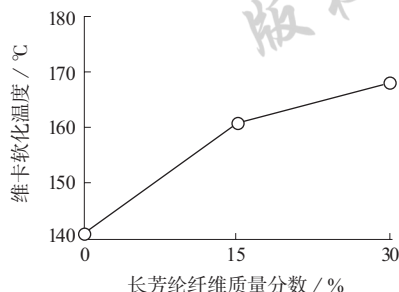


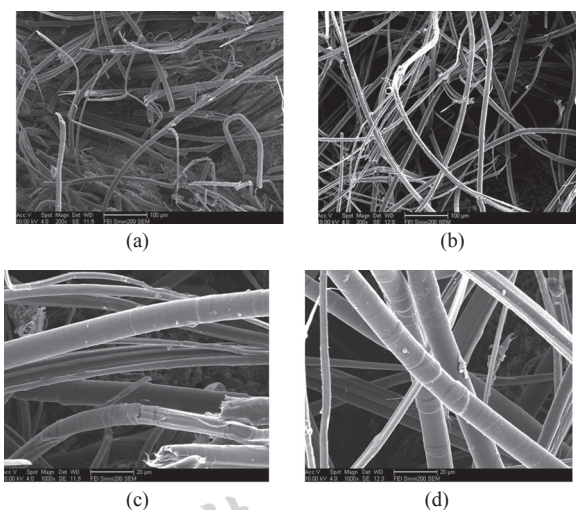
图 7 长芳纶纤维用量对复合材料维卡软化温度的影响

由图 7 可以看出,随着长芳纶纤维质量分数的增加,复合材料的维卡软化点明显升高。这是由于长芳纶纤维在抗冲共聚聚丙烯基体中均匀分散,作为物理交联点,对抗冲共聚聚丙烯分子的运动有较强的束缚作用,从而使复合材料的耐热性增加^[17]。

2.4 复合材料的亚微观形貌

图 8 为熔融浸渍拉挤工艺制备的复合材料拉伸试样断面的 SEM 照片。由图 8 可以看出,长芳纶纤维与抗冲共聚聚丙烯基体间有较大缝隙,大部分芳纶纤维比较完整地从中拔出,表面附着的基体很少。说明芳纶纤维与抗冲共聚聚丙烯基体的界

面相容性较差。这是由于长芳纶纤维晶格致密,具有较高的结晶度,表面光滑,苯环位阻效应大,缺乏活性基团导致的^[5,15]。

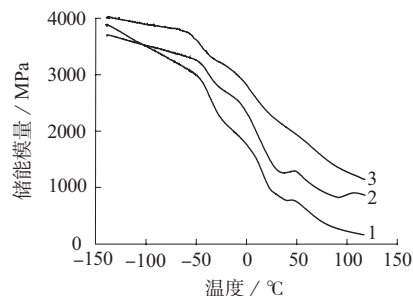


a—长芳纶纤维质量分数为 15%(放大 200 倍);
b—长芳纶纤维质量分数为 30%(放大 200 倍);
c—长芳纶纤维质量分数为 15%(放大 1000 倍);
d—长芳纶纤维质量分数为 30%(放大 1000 倍)

图 8 熔融浸渍拉挤工艺制备的复合材料拉伸试样断面的 SEM 照片

2.5 复合材料的动态力学行为

图 9 为纯抗冲共聚聚丙烯及熔融浸渍拉挤工艺制备的长芳纶纤维增强抗冲共聚聚丙烯复合材料的储能模量随温度的变化曲线。



1—纯抗冲共聚聚丙烯;
2—质量分数 15% 的长芳纶纤维增强抗冲共聚聚丙烯复合材料;
3—质量分数 30% 的长芳纶纤维增强抗冲共聚聚丙烯复合材料

图 9 纯抗冲共聚聚丙烯及长芳纶纤维增强抗冲共聚聚丙烯复合材料的储能模量随温度的变化曲线

由图 9 可以看出,与纯抗冲共聚聚丙烯的储能模量相比,长芳纶纤维增强抗冲共聚聚丙烯复合材料的储能模量有较大幅度的提高,说明长芳纶纤维可以较好地增强抗冲共聚聚丙烯,提高复合材料的抗形变能力。这是因为长芳纶纤维的模量比抗冲共聚聚丙烯的模量大,而纤维增强聚合物基复合材料的储能模量具有加和性,长芳纶纤维的用量越高,其

增强抗冲共聚聚丙烯复合材料的储能模量越大。这与该复合材料的拉伸、冲击性能提高相对应。

3 结论

(1) 长芳纶纤维的加入可大幅提高抗冲共聚聚丙烯复合材料的拉伸强度、弯曲强度、维卡软化温度及硬度,但会使复合材料的冲击强度下降。当长芳纶纤维的质量分数超过 30% 后,复合材料的冲击强度与纯抗冲共聚聚丙烯的冲击强度相近。

(2) 熔融浸渍拉挤工艺制备的长芳纶纤维增强抗冲共聚聚丙烯复合材料的冲击强度、弯曲强度明显高于密炼工艺制备的复合材料。

(3) 对长芳纶纤维增强抗冲共聚聚丙烯复合材料拉伸试样断面形貌的 SEM 观察和分析表明,长芳纶纤维与基体的粘结作用较差。

(4) 对长芳纶纤维增强抗冲共聚聚丙烯复合材料的动态力学分析表明,长芳纶纤维的加入使复合材料的储能模量有所提高,抗形变能力增强。

参考文献

- [1] 贾明印,薛平,于建,等.长纤维增强热塑性复合材料技术与设备的研究[J].工程塑料应用,2010,38(10):83-86.
Jia Mingyin, Xue Ping, Yu Jian, et al. Research on technology and equipment of long fiber reinforced thermoplastics composites[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(10):83-86.
- [2] 郑亮.玻璃纤维增强 PPBES 基复合材料性能[J].工程塑料应用,2012,40(2):25-27.
Zheng Liang. Research on properties of glass fiber reinforced PPBES composites[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(2):25-27.
- [3] Zhao Songfang, Cheng Lei, Guo Yong, et al. PA6 and Kevlar fiber reinforced isotactic polypropylene: Structure, mechanical properties and crystallization and melting behavior[J]. Materials and Design, 2012, 35:749-753.
- [4] 廖子龙.芳纶及其复合材料在航空结构中的应用[J].高科技纤维与应用,2008,33(4):25-29.
Liao Zilong. Application of aramid fiber and its composites in aircraft component[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2008, 33(4):25-29.
- [5] 李伟,曹应民,张电子,等.短切芳纶纤维增强复合材料的研究进展[J].工程塑料应用,2010,38(9):86-88.
Li Wei, Cao Yingmin, Zhang Dianzi, et al. Study on composites reinforced with short aramid fiber[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(9):86-88.
- [6] Tamargo-Martínez K, Martínez-Alonso A, Montes-Morán M A, et al. Effect of oxygen plasma treatment of PPTA and PBO fibers on the interfacial properties of single fiber / epoxy composites studied by Raman spectroscopy[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(6):784-790.
- [7] 李锦春,杨永兵,尤秀兰,等.芳纶浆粕增强聚丙烯复合材料的结构与性能[J].化工学报,2007,58(12):3 191-3 196.
Li Jinchun, Yang Yongbing, You Xiulan, et al. Structure and properties of Kevlar pulp-reinforced polypropylene composites[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2007, 58(12):3 191-3 196.
- [8] Mukherjee M, Das C K, Kharitonov A P, et al. Properties of syndiotactic polystyrene composites with surface modified short Kevlar fiber[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 441(1-2):206-214.
- [9] Reis P N B, Ferreira J A M, Santos P. Impact response of Kevlar composites with filled epoxy matrix[J]. Composite Structures, 2012, 94(12):3 520-3 528.
- [10] Thomason J L. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 7. Interface strength and fibre strain in injection moulded long fibre PP at high fibre content[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(1):210-216.
- [11] Schemme M. LFT-development status and perspectives[J]. Reinforced Plastics, 2008, 52(1):32-34, 36-39.
- [12] 孙海青.连续/长纤维增强 IPC 复合材料的研究[D].淄博:山东理工大学,2012.
Sun Haiqing. Study on composites of continuous / long fiber reinforced IPC[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2012.
- [13] 谭洪生,孙海青,李丽平.连续/长纤维增强热塑性复合材料的浸渍模具:中国,201120144006.8[P].2011-11-16.
Tan Hongsheng, Sun Haiqing, Li Liping. mpregnation mold of continuous / long fiber reinforced thermoplastic composites: China, 201120144006.8[P].2011-11-16.
- [14] Phelps J H, Tucker III C L. An anisotropic rotary diffusion model for fiber orientation in short-and long-fiber thermoplastics[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2009, 156(3):165-176.
- [15] 陈小随,张胜,许国志,等.磷酸酯偶联剂改性芳纶纤维增强聚丙烯复合材料的性能研究[J].塑料科技,2011,39(4):64-68.
Chen Xiaosui, Zhang Sheng, Xu Guozhi, et al. Research on properties of modified aramid fibers with phosphate coupling agent reinforced polypropylene composites[J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(4):64-68.
- [16] 贾慧青,姚自余,杨芳,等.SP179 抗冲共聚聚丙烯性能评价[J].化学工程师,2011(3):62-64.
Jia Huiqing, Yao Ziyu, Yang Fang, et al. Structure and properties of impact copolymer polypropylene[J]. Chemical Engineer, 2011(3):62-64.
- [17] Zhang Yihe, Yu Chunxiao, Chu P K, et al. Mechanical and thermal properties of basalt fiber reinforced poly (butylene succinate) composites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 133(2-3):845-849.