

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.01.008

玻纤含量对长纤维增强聚丙烯性能的影响

张志坚,龚颖,卢康利,冉文华,张燕

(巨石集团有限公司,巨石集团玻璃纤维研究院,浙江省玻璃纤维研究重点实验室,浙江桐乡 314500)

摘要:通过熔融浸渍工艺制备了长玻纤增强聚丙烯复合材料(LFT-PP),利用力学性能测试、差示扫描量热分析、热重分析、扫描电子显微镜(SEM)观察等方法研究了玻纤含量对LFT-PP性能的影响。结果表明,当玻纤质量分数为50%时,复合材料力学性能最佳,其拉伸强度达到158.7 MPa,为纯PP的5.7倍;缺口冲击强度为52.6 kJ/m²,是纯PP的10.7倍。从SEM照片可以看出,玻纤与PP树脂有很好的相容性,使得复合材料具有极佳的力学性能。

关键词:长玻璃纤维增强聚丙烯;力学性能;结晶性能;热性能

中图分类号:TQ327

文献标识码:A

文章编号:1001-3539(2013)01-0035-04

Influence of Fiber Content on Properties of Long Glass Fiber Reinforced Polypropylene

Zhang Zhijian, Gong Ying, Lu Kangli, Ran Wenhua, Zhang Yan

(Jushi Group Co.Ltd., Jushi Fiberglass Research Institute, Zhejiang Key Laboratory for Fiberglass Research, Tongxiang 314500, China)

Abstract : Long glass fiber reinforced polypropylene composites(LFT-PP) were prepared by melt impregnating process. The influences of fiber content on the mechanical properties and heat resistance of LFT-PP were investigated through mechanical properties test, differential scanning calorimetry analysis, thermogravimetric analysis and scanning electron microscope(SEM) observation. The results show that when the weight content of glass fiber is 50%, the tensile strength of LFT-PP reaches 158.7 MPa, which is 5.7 times higher than that of pure PP; the notched impact strength reaches 52.6 kJ/m², which is about 10.7 times higher than that of pure PP. SEM photograph shows that glass fiber is compatible with PP resin, which makes composites have excellent mechanical properties.

Keywords : long glass fiber reinforced polypropylene; mechanical property; crystallization; thermal property

长纤维增强热塑性塑料(LFT)是用长纤维(主要为玻璃纤维)与聚丙烯(PP)、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二酯、聚氨酯弹性体等热塑性树脂通过挤出、造粒或造片等方法制得的复合材料。长玻纤增强复合材料与短玻纤增强复合材料相比,玻纤保留长度大,具有强度高、耐冲击性能好、使用温度高等优点。其拉伸、弯曲强度及模量与玻璃纤维毡增强热塑性复合材料(GMT)相当,表观质量优于GMT,且具有价格优势。LFT在生产和使用性能上的优势使其在汽车、机电、家电、建筑等领域具有广阔的应用前景^[1-3]。

PP具有良好的综合性能,而且价格相对于常用工程塑料具有较大优势。但其力学强度低、收缩率大、耐温性能差,限制了其在结构及半结构件上的应用^[4-5]。为改善PP的综合性能,笔者使用LFT的熔融浸渍工艺制备长纤维增强PP复合材料(LFT-PP),并考察了玻纤添加量对LFT-PP力学性能、热性能及界面微观结构等的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: BX3920, 韩国SK公司;

玻纤: EDR17-2400-362 K, 巨石集团有限公司;

马来酸酐接枝PP(PP-g-MAH): GPM200A, 宁波能之光新材料科技有限公司;

抗氧化剂: AT225, 宁波金海雅宝化工有限公司。

1.2 设备及仪器

LFT挤出机: KS-20型, 昆山科信橡塑机械有限公司;

注塑机: 180is-IB型, 日本Fanuc公司;

拉力机: Z050型, 德国Zwick/Roell公司;

摆锤冲击仪: 5659.000型, 意大利Ceast公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q100型, 美国TA公司;

联系人: 张志坚, 高级工程师, 博士, 主要从事玻璃纤维产品研发

收稿日期: 2012-10-18

热重(TG)分析仪:Q500型,美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6700F型,日本电子公司。

1.3 试样制备

将干燥的PP树脂、增容剂、抗氧剂混合物从加料口加入挤出机中,挤出机不同加热区间温度设置分别为180,200,225,235,240℃。充分混合均匀并塑化的PP混合物被挤出机压入浸渍模头中,然后浸渍分散的玻纤,再把含有树脂的玻纤通过牵引、冷却后切成12 mm长度的LFT-PP粒子。LFT-PP粒料经过注塑后得到标准的测试样条。不同玻纤含量的试样记为LFT-PP_x,其中x=玻纤质量分数×100。

1.4 性能测试

拉伸性能按ISO527测试;弯曲性能按ISO178测试;冲击性能按ISO179测试。

玻纤残留长度的测试:将复合材料煅烧后残留的玻纤,先在硅油和水的混合物中分散好后,在光学显微镜中观察分析,测量100根玻纤的长度,然后通过正态分布曲线来拟合纤维长度的分布情况。

DSC分析:升温速率为10℃/min,温度区间为25~220℃。

TG分析:升温速率为10℃/min,温度区间为25~500℃。

2 结果与讨论

2.1 不同玻纤含量的注塑样条中纤维长度变化

在不改变注塑机工艺参数的条件下,不同玻纤含量注塑样条中的纤维保留长度及分布如图1所示。由图1可以看出,随着玻纤添加量的增加,样条中玻纤残留长度逐渐变短;LFT-PP₁₀中玻纤保留长度大于6 mm,然而在LFT-PP₇₀中,其玻纤保留长度不足2 mm。这是因为在注塑过程中,LFT-PP粒料中玻纤添加量越多,注塑机中机械单元对玻纤的机械作用越大,玻纤更容易发生断裂,从而使得最

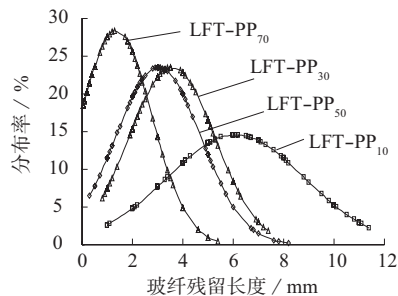


图1 LFT-PP注塑样条中残留纤维长度的分布

终样条中的纤维长度越短。

2.2 玻纤含量对LFT-PP力学性能的影响

不同玻纤含量对LFT-PP拉伸、弯曲强度及冲击强度的影响如图2,图3所示。由图2,图3可以看出,在低玻纤含量下,拉伸强度、弯曲强度和冲击强度随着玻纤含量的增加而提高,当玻纤质量分数为50%时LFT-PP的力学性能达到最大值,随后力学性能随玻纤含量的增加反而下降。这是由于玻纤含量及纤维保留长度的共同作用^[6]。当玻纤含量较低时,玻纤断裂较少,纤维含量对LFT-PP的力学性能起主要作用,力学性能随玻纤含量的增加而增加。如图1分析,当玻纤含量较高时,玻纤断裂严重,纤维保留长度起了决定性作用,力学性能随纤维保留长度下降随之下降。在玻纤质量分数为50%时,具有较好的纤维保留长度及合适的玻璃纤维含量,因而使得复合材料的力学性能达到最大值^[7]。

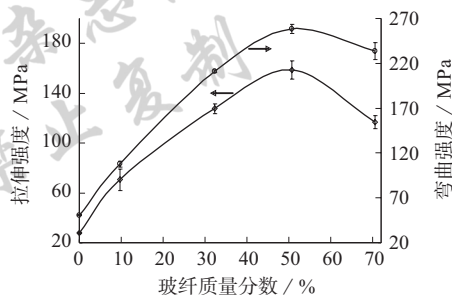


图2 LFT-PP拉伸强度及弯曲强度随玻纤含量的变化曲线

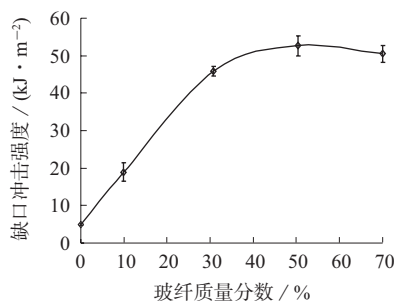


图3 LFT-PP冲击强度随玻纤含量的变化曲线

2.3 玻纤含量对LFT-PP结晶性能的影响

表1示出不同玻纤含量LFT-PP的结晶参数。

表1 不同玻纤含量的LFT-PP结晶参数¹⁾

项目	PP	LFT-PP ₁₀	LFT-PP ₃₀	LFT-PP ₅₀	LFT-PP ₇₀
$T_c / ^\circ\text{C}$	132.33	129.72	128.52	126.49	125.89
$T_m / ^\circ\text{C}$	166.35	165.67	165.13	165.77	164.75
$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	60.19	55.39	39.14	27.38	17.48
$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	59.42	53.77	39.61	27.29	17.13
$X_c / \%$	28.43	25.73	18.95	13.06	8.2

注:1) T_c 为结晶温度; T_m 为熔融温度; ΔH_c 为结晶焓; ΔH_m 为熔融焓; X_c 为相对结晶度, $X_c = \Delta H_m / \Delta H_0$, $\Delta H_0 = 209 \text{ J/g}$ ^[8]。

从表 1 可以看出,随着玻纤含量的增加, LFT-PP 的熔融温度、结晶温度、结晶度大多呈下降趋势。由此可见长玻纤的加入对 PP 的结晶性能起到了抑制作用,随着玻纤含量的增加,限制了聚合物链的运动,从而导致结晶度变小,结晶温度降低。

2.4 玻纤含量对 LFT-PP 热性能的影响

不同玻纤含量 LFT-PP 的 TG 曲线见图 4,不同失重率下 LFT-PP 的分解温度 (T_x , x 为失重率) 见表 2。从图 4 和表 2 可以看出,随着玻纤含量的增加,复合材料的分解温度也随之增加。由此反映了随着玻纤加入量增多, LFT-PP 的热稳定性有所提高。

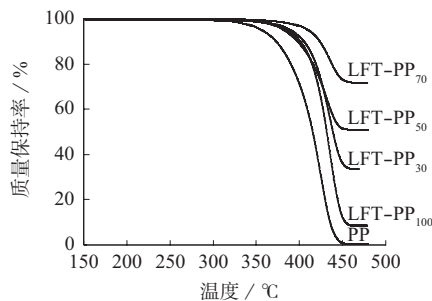


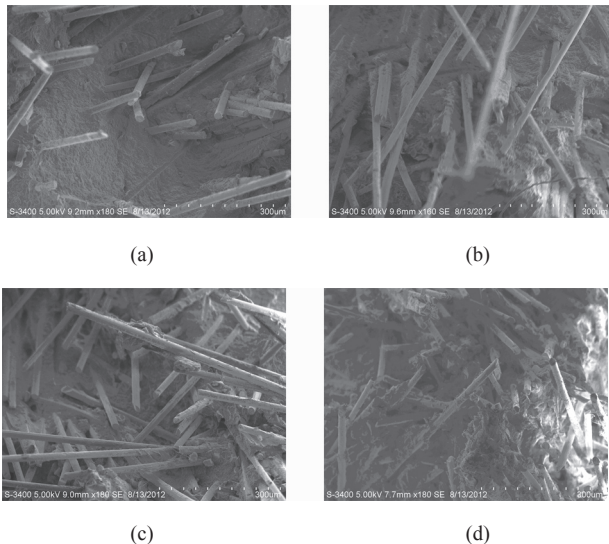
图 4 不同玻纤含量 LFT-PP 的 TG 曲线

表 2 不同失重率下 LFT-PP 的分解温度 / °C

项目	PP	LFT-PP ₁₀	LFT-PP ₃₀	LFT-PP ₅₀	LFT-PP ₇₀
$T_{5\%}$	355.62	385.14	388.94	381.50	409.52
$T_{10\%}$	372.37	400.43	404.56	397.28	423.06
$T_{20\%}$	389.55	414.22	418.69	415.32	437.20

2.5 玻纤含量对 LFT-PP 微观形貌的影响

不同玻纤含量复合材料拉伸断面的 SEM 照片见图 5。从图 5 可以看出,随着玻纤填充量的增加,纤维在树脂中的断裂程度增大, LFT-PP₅₀ 中纤维仍



a—LFT-PP₁₀; b—LFT-PP₃₀; c—LFT-PP₅₀; d—LFT-PP₇₀

图 5 不同玻纤含量复合材料拉伸断面的 SEM 照片 ($\times 180$)

具有较好的保留长度。

从图 6 LFT-PP₅₀ 断面中玻纤形貌可以看出,在拔出的玻纤表面粘附有较多的 PP 树脂,这是因为经过特殊浸润剂处理的 362 K 玻纤表面与改性过的 PP 树脂存在良好的相互作用,提高了玻纤与树脂的界面粘接力^[9-10],有助于实现 LFT-PP 优异的综合力学性能。

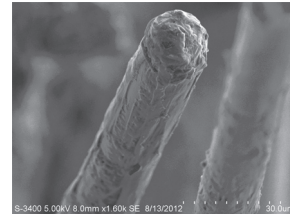


图 6 LFT-PP₅₀ 断面中玻纤表面形貌

3 结论

在一定的工艺条件下,随着玻纤含量的增加, LFT-PP 注塑制品中的纤维保留长度变短。玻纤的加入阻碍了 PP 分子的运动能力,从而影响其结晶过程,玻纤含量的增加降低了其结晶性能。此外,玻纤的加入也显著提高了 LFT 复合材料的耐热性。玻纤 362 K 产品表面经过特殊浸润剂处理,保证了与 PP 树脂良好的相容性,有助于实现 LFT 材料优异的综合力学性能。

参考文献

- [1] 叶鼎铨. 玻璃纤维增强热塑性塑料的发展概况 [J]. 中国塑料, 2005, 19(2):8-11.
Ye Dingquan. Development of fiberglass reinforced thermoplastic [J]. China Plastics, 2005, 19(2):8-11.
- [2] 张耀明, 李巨白, 姜肇中. 玻璃纤维与矿物棉全书 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002:586-590.
Zhang Yaoming, Li Jubai, Jiang Zhaozhong. Glass fibre and mineral wool encyclopedia [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2002:586-590.
- [3] 晋刚, 殷小春, 何光建, 等. 长玻纤增强热塑性塑料注射成型技术 [J]. 工程塑料应用, 2007, 35(9):38-41.
Jin Gang, Yin Xiaochun, He Guangjian, et al. Injection molding technology of long fiberglass reinforced thermoplastic [J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(9):38-41.
- [4] 杨诗润, 梁珊, 罗筑, 等. 长玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的力学性能研究 [J]. 塑料工业, 2012, 40(6):37-40.
Yang Sirun, Liang Shan, Luo Zhu, et al. Study on mechanical properties of long fiberglass reinforced polypropylene [J]. China Plastics Industry, 2012, 40(6):37-40.
- [5] 胡朝晖, 姜勇, 郭飞, 等. 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 Chaohui, Jiang Yong, Guo Feifei, et al. Study on manufacture and property of fiberglass reinforced PP [J]. China Plastics Industry, 2011, 39(11): 35-36.
- [6] 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.
- Duan Zhaohua, Fu Xiang, Chen Xuan, et al. Long fiberglass reinforced polypropylene [J]. Material Science and Engineering of High Molecules, 2010, 26(4): 124-126.
- [7] Thomason J L. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene. 6. The properties of injection moulded long fibre PP at high fibre content [J]. Composites: Part A, 2005, 36: 995-1 003.
- [8] Wang J, Geng C, Luo F. Shear induced fiber orientation, fiber breakage and matrix molecular orientation in long glass fiber reinforced polypropylene composites [J]. Materials Science and Engineering, A, 2011, 528(7): 3 169-3 176.
- [9] 余剑英, 周祖福, 闻获江. 纤维表面处理与基体改性对连续玻纤增强聚丙烯力学性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2000, 17(3): 6-10.
- Yu Jianying, Zhou Zhufu, Wen Dijiang. Effect of fiber surface treatment and matrix modification on mechanical properties of continuous fiberglass reinforced polypropylene [J]. Journal of Composites, 2000, 17(3): 6-10.
- [10] Kumar K S, Ghosh A K, Bhatnagar N. Mechanical properties injection molded long fiber polypropylene composites, part 1: Tensile and flexural properties [J]. Polymer Composites, 2007, 28(2): 259-266.

环球纤维公司开发回收尼龙 66 纤维新技术

环球纤维公司是一家商务印染技术企业,是开发运输地毯、工业用途地毯的专业公司。他们近日宣布开发出一种从回收地毯中生产尼龙 66 纤维的技术。据该公司介绍,这种技术可把用过的纤维地毯翻制成新型的高品质产品。

该公司与其他公司合作,计划年转换废旧纤维地毯 3 000 万磅,并用一种设备处理原本需要填埋的纤维材料。

在过去,尼龙 66 纤维只能作下降性循环处理才能变成其它产品的原材料,这种纤维在过去要回收是非常困难的,而要将其加工用于商业市场则更难。如今,环球纤维公司的这种新技术真正地将废料回收加工,制成了另一种新纤维。

据称,环球纤维公司的这一技术代表着纺织工业的新突破,其关键技术就在于排除了在产品中过度使用原材料的做法。对此,另一合作者 InterfaceFlor 公司对外展出了新型回收尼龙 66 纤维再造地毯生产设备和生产的新地毯。

(慧聪网网)

道康宁光学硅树脂荣获 OFweek 最佳 LED 产品品质奖

道康宁公司宣布其近期针对快速增长的全球发光二极管(LED)灯具及照明市场发布的两款模塑成型光学硅树脂荣获 OFweek 最佳 LED 产品品质奖。OFweek 是中国著名的光电行业综合门户网站,在第九届 LED 前瞻技术与市场研讨会暨 2012 半导体照明行业年度评选颁奖典礼上授予道康宁该奖项。

道康宁 MS-1002 和道康宁 MS-1003 可模塑成型硅树脂两款产品获得了最佳 LED 产品品质奖。这两款产品可帮助 LED 灯具及照明生产商设计出形状更复杂、更厚和更大的注塑成型光学部件,甚至是制成诸如塑料或玻璃等传统光学材料所难以实现的凹槽。它们的具体应用包括二次光学元件(能够扩散、聚集和分布光线的光学元件)、光管,以及 LED 灯和 LED 光源的导光管。

超过 200 个产品参加了 2012 年 OFweek 奖项评选,90 个产品最终获得 6 个不同类别奖项的提名。道康宁的两款

可模塑成型硅树脂从 7 家全球领先公司的 9 个产品中脱颖而出,获得最佳 LED 产品品质奖。

“我们对道康宁 MS-1002 和 MS-1003 可模塑成型硅树脂的出色品质印象深刻,”OFweek LED 渠道编辑 Sky Yin 先生评论说,“这两款产品将在新一代 LED 产品中发挥重要作用,道康宁此次获奖实至名归。”

道康宁 MS-1002 和道康宁 MS-1003 耐高温、防紫外线以及不泛黄的综合特性可以提高材料的光通率,并且不存在塑料材料降解老化的风险,是室内外照明的理想选择。由于这两款产品具有热稳定性和光稳定性,用它们制成的二次光学元件可直接接触 LED 装置,从而克服了一般有机材料制成的光学元件的常见问题。

(环聚网)

巴斯夫聚氨酯弹性体部件 48 月零缺陷

巴斯夫公司近日荣获长安福特马自达汽车有限公司(CFMA)授予的供应商卓越质量奖最高荣誉,肯定了巴斯夫在提供优质产品方面的杰出表现。巴斯夫公司为 CFMA 提供的采用 Cellasto 微孔聚氨酯弹性体制成的缓冲块和辅助弹簧已实现连续 48 个月零缺陷。

“巴斯夫在国内的技术与应用研发团队始终与 CFMA 的工程师们保持密切合作,以提供量身定制的 NVH(降噪、减震和舒适性)解决方案和设计上的支持,帮助客户增强驾乘舒适度和安全性。”巴斯夫大中华区聚氨酯业务管理全球副总裁楼剑锋博士说。

巴斯夫从 2009 年开始为 CFMA 提供采用 Cellasto 微孔聚氨酯弹性体制成的缓冲块和辅助弹簧,并通过严格的规范与测试程序确保 Cellasto 成为代替传统的橡胶解决方案的首选材料。此外,巴斯夫还向 CFMA 的供应商提供用于生产座椅部件、仪表板、方向盘、车内顶棚和地毯的聚氨酯组合料解决方案。

巴斯夫表示,Cellasto 具有耐用、压缩性佳、侧向膨胀小等优点,其出色的性能可帮助汽车工程师开发高性能的悬挂系统,在有效减少震动和噪音的同时不损耗任何汽车动力。

(慧聪网)