

长玻璃纤维增强热塑性复合材料研究

李 华 陶杰武

(海军驻晋东南地区军事代表室,太原 030027)

摘要 分别制备了长玻璃纤维(LGF)、短玻璃纤维(SGF)增强聚苯硫醚(PPS)、聚酰胺(PA)6复合材料,研究了基体树脂粘度、口模类型、GF类型及喂料速度对复合材料力学性能、热性能的影响,利用扫描电子显微镜观察了注塑试样断面形貌及LGF在树脂基体中的分布状态。结果表明,基体树脂的粘度越大,对复合材料的力学性能影响越大;在相同GF含量下,LGF增强PPS、PA6复合材料的热变形温度普遍高于SGF增强PPS、PA6复合材料;LGF增强复合材料抵御裂纹开裂的能力提高。

关键词 长纤维 聚苯硫醚 聚酰胺6 力学性能 热变形温度 形貌

长纤维增强热塑性树脂基复合材料是20世纪80年代发展起来的新型材料。与传统的短纤维增强复合材料相比,长纤维增强热塑性复合材料由于采用了特殊的螺杆、切割器、模头及浸润剂配方,可得到10 mm以上的料粒或片材,配以适当的注塑工艺可使纤维在最终制品中保持相当的长度,因此大大提高了制品的力学性能,尤其是耐冲击性、抗蠕变性更好,耐热性能也更优异^[1]。目前以玻璃纤维(GF)、碳纤维(CF)和芳纶纤维为增强剂的长纤维增强热塑性复合材料已应用于汽车、航空航天、电子电气、机械、兵器等领域的刹车片踏板、操纵板、电器壳体、齿轮、穿甲弹弹托等部件,较好地适应了对高强度、减重、节能的要求,加快了工程塑料替代金属材料的步伐^[2-3]。笔者采用自制口模,分别制备出长GF(LGF)、短GF(SGF)增强聚酰胺(PA)6、聚苯硫醚(PPS)复合材料,考察了树脂粘度、口模类型、喂料速度对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPS:粉料、粒料,四川得阳化学有限公司;

PA6: I、II型,黑龙江尼龙厂;

LGF、SGF:高强4[#]无捻纱,南京玻璃纤维研究院;

其它助剂:市售。

1.2 设备及仪器

挤出机:SHJ-20型,上海轻工机械厂;

注塑机:BA/950/500型,奥地利Battenfeld公司;

扫描电子显微镜(SEM):QUANTA200,荷兰FEI公司;

电热鼓风干燥箱:WMK-08型,山东电热仪器

厂;

材料试验机:Instron 8032型,英国Instron公司;

冲击试验机:XCJ-40型,承德试验机厂。

1.3 试样制备

将纯PPS粉、粒料在120℃鼓风干燥处理4 h, PA6在85℃鼓风干燥处理14 h,然后按配方在预定温度置入单螺杆挤出机,通过挤拉包覆口模时分别通入LGF、SGF,控制螺杆转速和切粒牵引速度,挤出料经水冷、切粒。分别将所得PA6/LGF、PA6/SGF复合材料在85℃烘箱处理14 h, PPS/LGF、PPS/SGF复合材料在120℃烘箱处理4 h,然后在注塑温度约为300℃的高温注塑机上注塑成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按GB/T 1040-1992测试;弯曲强度按GB/T 9341-2000测试;缺口冲击强度按GB/T 1043-1993测试;微观形貌用SEM观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 不同树脂粘度对复合材料性能的影响

在相同工艺下,不同树脂相对粘度对PA6/LGF复合材料力学性能的影响见表1。

表1 树脂相对粘度对复合材料力学性能的影响

材料名称	树脂相对粘度	LGF质量分数/%	缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	弯曲强度/MPa
PA6 I型	2.4~2.6	33.0	17	233
PA6 II型	2.6~3.0	30.2	20	255

表1表明,在相同工艺条件下,树脂的相对粘度越大对复合材料的力学性能影响越大。

2.2 不同挤出口模对复合材料性能的影响

不同挤出口模对复合材料的力学性能有着重要

影响,口模设计的优劣关系到树脂基体浸渍的好坏。笔者针对材料和拉挤包覆工艺要求,设计了两种挤出口模。挤出口模对复合材料力学性能的影响见表 2。

表 2 口模类型对复合材料力学性能的影响			
口模类型	LGF 质量分数 / %	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	弯曲强度 / MPa
I	20.0	15	219
II	22.5	24	188

从表 2 可以看出,在相同条件下,口模 II 比较适合浸渍 LGF。

2.3 不同喂料速度对复合材料性能的影响

喂料速度和牵引速度是影响 GF 增强复合材料中 GF 含量的两个重要因素。由于牵引速度控制较难,因此只把喂料速度作为控制 GF 含量的一个重要手段。喂料速度对 PA6/LGF 复合材料力学性能的影响见表 3。

表 3 喂料螺杆转速对 PA6/LGF 复合材料力学性能影响				
喂料螺杆转速 / $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	LGF 股数	LGF 质量分数 / %	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	弯曲强度 / MPa
80	12	22.1	15	219
50	13	33.2	17	233

2.4 LGF、SGF 增强 PPS、PA6 的热变形温度对比

GF 类型对 PPS、PA6 基复合材料热变形温度的影响见表 4。

表 4 GF 类型对 PPS、PA6 基复合材料热变形温度的影响			
基体树脂	LGF 类型	LGF 质量分数 / %	热变形温度 / $^{\circ}\text{C}$
PPS	LGF	36	273
PPS	SGF	39	269
PA6	LGF	37	253
PA6	SGF	33	243

由表 4 可以看出,在 GF 含量相近条件下,LGF 增强 PPS、PA6 复合材料的热变形温度普遍高于 SGF 增强 PPS、PA6 复合材料。这是因为随着体系中 GF 长度的增加,纤维与纤维之间,GF 与基体树脂分子之间,以及 GF 之间的基体树脂分子之间的内摩擦阻力变大,导致基体分子链之间的相对运动困难,故 LGF 增强 PPS、PA6 复合材料较之 SGF 增强复合材料具有较高的热变形温度。

2.5 LGF、SGF 增强 PPS 的性能对比

LGF、SGF 增强 PPS 的性能对比见表 5。从表 5 可以看出,虽然 PPS/LGF 复合材料的 GF 含量比 SGF 增强 PPS 少,但复合材料的强度、冲击性能都比 PPS/SGF 复合材料的高,这主要是由于 GF 长度的增加所致。纤维增强复合材料的强度和刚度取决于

表 5 GF 类型对 PPS 复合材料性能的影响		
项 目	PPS/LGF(67/33)	PPS/SGF(60/40)
弯曲强度 /MPa	257	210
拉伸强度 /MPa	157	150
拉伸弹性模量 /GPa	12.7	
断裂伸长率 /%	1.7	1.2
缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	21	9
吸水率 /%	0.02	0.05

组成该材料的增强纤维和基体树脂的性能、各组分材料的含量、增强纤维长度及其纤维的排列方向。当复合材料承受外部载荷时,纤维与树脂界面的剪切力将外载荷由树脂传递给增强纤维,并从纤维的端部沿着纤维表面呈线性分布和递增。如果纤维的长度超过其临界长度,纤维传递的剪切应力将支持增强纤维承担较大的载荷,直至达到纤维的断裂强度。此时,复合材料中的增强纤维就充分发挥了增强作用。PPS/LGF 复合材料的缺口冲击强度远高于 PPS/SGF 复合材料,前者是后者的 2 倍多,这主要是由于在相同 GF 含量的情况下,LGF 增强复合材料的纤维根数和纤维末端数远少于 SGF 增强的复合材料,由于纤维末端引起的应力集中现象减少,裂纹扩展降低,材料抵御裂纹开裂的能力提高。

2.6 LGF 增强热塑性复合材料的微观形貌

图 1 为 PA6/LGF 复合材料注塑试样低温脆断断面形貌的 SEM 照片。由图 1 可见,LGF 在 PA6 基体中发生取向,这使得复合材料力学性能提高。图 2 为 PA6/LGF 复合材料燃烧后的 SEM 照片。由图 2 可见,燃烧后 LGF 在 PA6 基体中保持了较高的强度。图 3 为 PA6/LGF 复合材料粒料燃烧后的照片。图 3 更直观地表现了 LGF 在 PA6 基体中保持了较

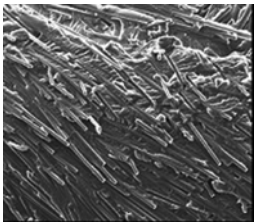


图 1 PA6/LGF 复合材料注塑试样断面形态的 SEM 照片

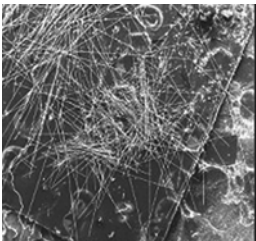


图 2 PA6/LGF 复合材料注塑试样燃烧后形态的 SEM 照片

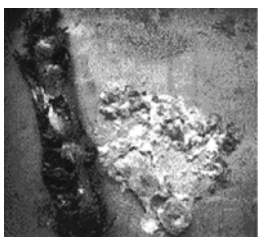


图3 PA6/LGF 复合材料粒料燃烧后照片

高的长度,而SGF经双螺杆挤出机的强烈剪切后纤维长度减小。纤维长度的增加使材料的内摩擦阻力增加,从而提高了热变形温度;同时,随着纤维长度的增加,纤维末端数远少于短纤维增强的复合材料的纤维末端数,减少了应力集中,裂纹扩展降低,材料的冲击强度得以提高。因此,PPS/LGF 复合材料、PA6/LGF 复合材料在力学性能及热性能上均有大幅度提高。

3 结论

(1) 基体树脂粘度对复合材料的力学性能影响

STUDY ON LONG FIBER REINFORCED THERMOPLASTICS

Li Hua, Tao Jiewu

(The Navy Military Representative Office in South-East of Shanxi, Taiyuan 030027, China)

ABSTRACT Glass fiber reinforced PPS and PA6 composites were prepared respectively. The effects of resin viscosity, die type, fiber type and feeding speed on mechanical property and thermal property of the composites were studied, and the fracture morphology and the state of fiber in resin after injection molding were observed by SEM. The results showed that effect on mechanical property of composite improved with viscosity of resin. Deflection temperatures of PPS and PA6 reinforced by long fiber were higher than those of PPS and PA6 reinforced by short fiber in the condition of the same glass fiber content, and the ability of resisting cracking of long fiber reinforced composite was improved.

KEYWORDS long fiber, PPS, PA6, mechanical property, deflection temperature, morphology

工程塑料需求促国内玻璃纤维市场

玻璃纤维是工程塑料用量最大的材料,工程塑料的发展离不开玻纤行业的支持与协助。改革开放初期,工程塑料刚刚起步发展,北京两个化工研究院几乎同时和251厂开展了玻纤配套的合作。30年后,玻纤与工程塑料两个行业都有了巨大的发展,已经成为了国民经济发展中不可缺少的重要行业,同时也造就了一批玻纤企业。

近几年来,用于工程塑料增强的玻纤品种不断增加,用量也在逐年增长。2005年,国内使用量为7万t,2006年达到9万t,2007年用量超过14万t,3年时间用于工程塑料增强的玻纤量几乎增长了300%。预计2010年国内工程塑料需求量分别是:尼龙50万t,聚碳酸酯150万t,聚甲醛30万t,PBT20万t,聚苯醚5万t,特种工程塑料3.3万t。工程塑料总需求量将达到260万t。

目前国内塑料改性市场容量约为300万t,其中工程塑料约为90万t;到2010年需求量预计可达460万t,工程塑料估计在150万t。按照这样的发展趋势,到2010年工程塑

较大,采用相对粘度为2.6~3.0的PA6可提高材料的冲击强度。

(2) 由于PPS/LGF、PA6/LGF复合材料增加了材料的内摩擦阻力,因而两者的热变形温度较SGF增强复合材料提高显著。

(3) PPS/LGF、PA6/LGF复合材料中,纤维根数和纤维末端数远少于SGF增强的复合材料,由于纤维末端引起的应力集中现象减少,提高了复合材料的力学性能。

参考文献

- [1] Carlsoon L A, Pipes R B. Thermoplastic composite materials[M]. New York: Elsevier Science Publishers, 1991.
- [2] 钱柏章. 长纤维增强热塑性塑料[J]. 纤维复合材料, 2003, 20(4): 22.
- [3] 陈京生, 易伟力. 武器装备用高新材料技术综述[J]. 工程化技术, 2003(5): 3~6.
- [4] 曾天卷. 玻璃纤维增强热塑性塑料—短纤维粒料和长纤维粒料[J]. 玻璃纤维, 2008(4): 33~39.

料对玻纤的需求量应该在21万t左右,按品种分大致为:尼龙用纱量6万t,PBT用纱量4.5万t,增强聚丙烯用纱量4万t,增强ABS用纱量1万t,增强聚碳酸酯用纱1万t,改性聚苯醚用纱量1万t,其它3.5万t。

随着市场的变化,不同品种玻纤比例也会发生变化,如短切纱、长玻纤增强专用纱、环保纱等所占比例都会增加;池窑纱对比坩埚法拉丝的优势也会逐渐显露出来。

由于国外公司大量进入,竞争十分严峻。他们凭借着技术、资金和服务的优势,同国内企业争夺市场,国内企业所面临的是国际化的竞争。

今后的发展变化,已不是简单的填补国内空白、掌握几项技术、拥有先进设备,而是需要企业整体的工艺、质量、经济等各项指标,直接参与国际巨头们的竞争,能否取胜,则要看综合实力的较量。工程塑料之所以发展快,得益于性价比的优势,从而取代其它材料而迅速发展起来。伴随着技术不断发展,又给通用塑料工程化、工程塑料低成本化带来了市场机遇。(阿巴)