

长玻璃纤维增强热塑性塑料的开发应用^{*}

戚德海 徐永军 沈开亮 程 方

(泰山玻璃纤维股份有限公司, 泰安 271000)

摘要 通过对玻璃纤维(GF)增强聚丙烯(PP)改性、长GF的表面浸润与分散性的研究, 开发出与PP相容、充分适应长纤维增强热塑性塑料(LFT)加工要求的专用无捻粗纱, 并通过长纤维造粒技术和注塑工艺制备性能优良的制品, 其力学性能明显优于短GF增强PP。最后介绍了长GF增强热塑性塑料的应用前景。

关键词 长纤维 聚丙烯 无碱玻璃纤维无捻粗纱

随着国民经济的快速发展, 高性能、低成本热塑性树脂基复合材料得到了广泛应用。通过向热塑性树脂中添加增强纤维, 同时对树脂进行改性等技术来制备纤维增强热塑性树脂基复合材料(包括新型结构复合材料、功能复合材料等)是新材料发展的一条行之有效的捷径。这已成为科技界、产业界的共识, 这也是实现通用塑料工程化、工程塑料功能化、特种工程塑料实用化的最佳技术路线。对增强纤维而言, 目前用量最大、应用最广的主要是玻璃纤维(GF)^[1]。

长纤维增强热塑性塑料(LFT)具有良好的尺寸稳定性、优良的耐冲击性和化学稳定性(耐盐、油、燃料等)及可循环利用等诸多优点, 成为汽车工业实现低成本高效益目标的理想材料^[2], 是目前国际上极为活跃的复合材料开发品种之一。LFT的基体材料主要是聚丙烯(PP), 用量占70%以上, 此外还有聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚氨酯等^[3]。

笔者通过对PP进行共混改性, 同时对GF的表面浸润剂和其分散性进行研究, 开发出与PP相容性好、充分适应LFT加工要求的专用无捻GF粗纱, 并通过长纤维造粒技术和注塑工艺制备了LFT试样, 其力学性能明显优于短纤维增强PP复合材料。

1 国内外相关产品发展状况

20世纪50年代初期, 出现了最早的GF增强热塑性复合材料。60年代, 短纤维增强热塑性树脂基复合材料一直统治着热塑性树脂基复合材料注塑材料的市场, 但纤维在加工成型过程中易受到损伤, 导致最终制品中纤维长度很短(一般在0.7 mm以下), 增强效果不甚理想。70年代中期, 研究开发了中长GF毡增强PP热塑性片材(GMT), 但是仍然无法达到高的GF含量, 且GF的排列方向无序, 成型时GF的流动性受到影响, 无法成型复杂的制品。

LFT是20世纪80年代逐渐发展起来的一种新型增强树脂基复合材料。目前存在两种类型的制造方法, 第一种是粒料长纤维增强热塑性塑料(LFT-G), 即将连续GF无捻粗纱通过模头, 粗纱被强制散开, 使每根单丝都受到树脂包覆, 然后经冷却短切成粒料。这种粒料在注射成型时GF处于熔融塑料包围之中, 将受注射螺杆的损伤降至最低, 在最终制品中GF的保留长度可达12~25 mm, 而且GF质量分数在20%~40%。因此长纤维比短纤维增强复合材料具有更高的性能, 二者的形态对比见图1和图2。目前, 美国RTP公司、美国GE公司、德国TICNA公司、日本DAICEL公司等世界著名的大公司都能够工业化大批量生产。美国LNP工程塑料公司推出长纤维增强PA66粒料以代替铸铝材料, 其力学强度高, 能在-40~140℃承受高载荷。该公司还推出长纤维增强PBT粒料, 密度1.4~2.1 g/cm³, 为钢材的1/5~1/4, 其拉伸、弯曲强度为400~600 MPa, 已超过碳素结构钢^[4]。



图1 典型的短纤维粒料

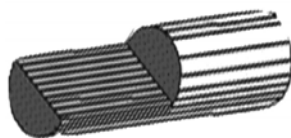


图2 典型的长纤维粒料

第二种是直接法/在线复合长纤维增强热塑性塑料(LFT-D), 直接将纤维与树脂熔体模压或注塑

^{*} 山东省自然科学基金企业专项计划(2004QZX03)

收稿日期: 2007-01-20

成复合材料制品。我国已有国产 LFT-G 生产线 11 条,台商已在长春建 LFT-D 生产线。

与增强塑料用 GF 短切原丝不同,在 LFT 加工过程中,长纤维要经过输送段、塑化段、均化段等加工过程,必须保持长纤维在树脂熔体中的分散性、短切性及合理取向,以保证其复合性能。目前,我国的车用及建筑用 LFT 材料主要依赖进口,市场上 LFT 用 GF 纱仅有圣戈班公司的 P319 等寥寥几个牌号。自主研究开发高性能的 LFT 材料并推动其应用,有利于减少污染,节约资源,符合国家建设节约型社会及可持续发展的要求。

2 LFT 用无碱 GF 纱及增强 PP 制品的研制

2.1 LFT 用无碱 GF 纱的研制

LFT 用无碱 GF 纱的研制主要通过对 GF 界面改性技术的研究,对各组分进行优化设计,解决长纤维表面的浸润性问题,使得 GF 均匀分散在树脂基体中,能够满足 LFT 成型所需的连续加工性能,保证其对自动化加工工艺的适应性。该研究关键技术为浸润剂配方的研制,同时对拉丝、烘干工艺进行相应调整。在研制过程中,笔者主要围绕 LFT 用纱生产工艺的要求,制定合理的 GF 性能及质量指标,通过浸润剂各组分的配比和作用,达到满足 LFT 用纱使用工艺和制品强度要求。

(1) 工艺流程

LFT 用无碱 GF 纱采用大型池窑熔制、2 000 孔或 4 000 孔漏板分拉的拉丝工艺,经涂覆浸润剂后拉制成型。其工艺流程如图 3 所示。

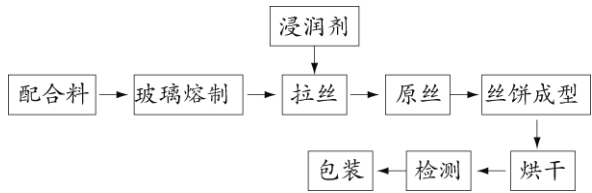


图 3 LFT 用无碱 GF 纱生产工艺流程图

(2) LFT 用无碱 GF 纱设计技术指标

LFT 用无碱 GF 纱所达到的设计技术指标为:
①单丝直径 17 μm;②浸润剂质量分数 0.50% ~ 0.70%;③水分小于 0.20%;④在成型过程中不起毛,在树脂中的分散性良好;⑤高的力学性能;⑥纱外观良好,端面白。

(3) LFT 用无碱 GF 纱浸润剂的研制

GF 产品性能主要取决于所使用的浸润剂配方。浸润剂是在 GF 成型过程中施加的一种表面处理剂,其作用是在 GF 与树脂复合时快速溶解,并通过

化学键将 GF 与树脂界面进行有效的粘接,同时保护 GF 在生产和后加工过程中不起毛、不断裂。通常情况下浸润剂配方包含偶联剂、成膜剂及各种添加剂,偶联剂提供界面结合,成膜剂和其它组分起到保护 GF 的作用,同时又能与树脂基体有良好的相容性。

LFT 工艺通常以 PP 为树脂基体,而 PP 是惰性物质,表面化学活性低,与 GF 的相容性差,从而导致二者的界面粘接性能较低。制备高性能 GF 增强 PP 的关键是要提高二者的界面粘接强度。一般要对基体或 GF 表面进行化学改性。目前 PP 的改性国内外均已有大量研究^[5-6]并已实现产业化,通常采用顺丁烯二酸酐对 PP 进行接枝,此方法只能改善两相的界面粘接,使复合材料的拉伸强度和弯曲强度获得一定程度的改善,但并未使复合材料的韧性增大,复合材料的冲击强度没有提高。增强 PP 的 GF 用偶联剂一般选用 A-1100,其机理是通过氨基基团与马来酸酐反应,但游离的马来酸酐会导致 GF 发黄。笔者与华东理工大学联合研制了大分子偶联剂(甲基丙烯酸十四酯/顺丁烯二酸酐)共聚物,共聚物的长侧链与 PP 基体相容性好,分子链相互扩散形成牢固的相互缠结,而共聚物的顺丁烯二酸酐基团和 GF 能发生反应形成化学键的结合等强相互作用,改善复合体系的弯曲性能。同时界面柔性层的引入可以进行更大的形变,比刚性基体能够吸收更多的断裂扩展能,增大断裂引发能,保护脆性 GF 表面在成型过程中免受磨损,弥补 GF 表面缺陷,提高冲击强度。为了考察制品中 GF 和 PP 树脂的界面结合情况,采用扫描电子显微镜观测冲击试样断面形貌,见图 4 和图 5。由图 4、图 5 可见,当试样受到冲击时,GF 都是以拔出的形式断裂的,被拔出的 GF 表面附着了很多的 PP 树脂。这说明对 GF 和 PP 的界面改性是相当成功的,其表面产生了化学键的作用。

GF 需要成膜剂提供良好的粘接性能和保护性



图 4 试样冲击断面的扫描电镜照片

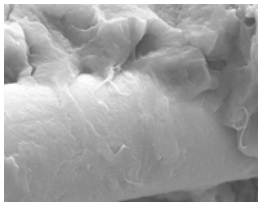


图5 GF 和 PP 的界面扫描电镜照片

能。对于 LFT 用纱,成膜剂的选择直接决定纤维纱的力学性能。根据相似相容的原理,成膜剂一般选择 PP 蜡乳液。PP 蜡乳液一般分为自聚型和共聚型,分子量差别也较大。自聚型分子量较高,要求 GF 的烘干温度要较高,GF 的增强效果较好,但集束性强,树脂不易浸渍并且会使 GF 具有较高的硬度而易断;共聚型的分子量较低,导致 GF 的集束性差,纤维松散,容易起毛。要使纤维获得较佳的综合性能,必须选用多种成膜剂并合理搭配各种组分。综合考虑成膜剂各种单体的性能及相互作用,笔者通过正交实验的方法使各种指标达到最佳的结合,研制出符合设计要求的 LFT 用无碱 GF 粗纱。

2.2 GF 纱增强 PP 的研制

采用笔者研制的专用无碱 GF 纱和 LFT 专用机组制备长 GF 增强 PP,即将专用无碱 GF 纱经过烘干加热在模头内强制散开,受熔融的 PP 包覆,拉挤成条,经冷却短切造粒,粒料长度 15 mm,GF 质量分数 30%,最后经注塑成型制得试样,并与短 GF 增强 PP 试样进行力学性能测试对比分析。拉伸强度按照 GB/T 1447 - 2005 测试,弯曲强度按照 GB/T 1449 - 2005 测试,冲击强度按照 GB/T 1451 - 2005 测试,结果见表 1。

表 1 GF 增强 PP 的实验结果

项目	长 GF 增强 PP	短 GF 增强 PP
GF 质量分数 /%	30	30
纤维长度 /mm	15	6
拉伸强度 /MPa	129.4	91.7
弯曲强度 /MPa	194.5	98.6
冲击强度 /kJ · m ⁻²	32.1	16.2

实验结果证实, LFT 专用无碱 GF 纱由于采用了新型偶联剂,制品的弯曲性能、冲击性能等均有明显提高。通过大量的试验,确定了浸润剂的最佳配方和拉丝、烘干工艺参数。以上这些都为 LFT 用无碱 GF 纱批量生产打下了良好的技术基础。目前 LFT 用无碱 GF 粗纱已大批量出口德国,国内广州、上海等地也已采用。

3 LFT 制品市场需求前景

GF 增强热塑性塑料(GRTP) 具有良好的拉伸、

弯曲、压缩弹性模量及抗蠕变性能,尺寸稳定,加工性能好,成型周期短,生产效率高,而且可以回收利用,因而其应用领域不断拓宽,已被广泛应用于汽车、机械、电气、建筑、船艇、航空航天等部门。西欧目前 GRTP 用量中约 50% 应用于汽车工业。应用制品有进气歧管、前端组件、保险杠、挡泥板、发动机罩、配气栅、仪表盘、行李仓底板、蓄电池槽、车门、车身板、座椅靠背、备胎架、发动机底座、车轮挡板内衬、暖气机叶轮等。除汽车工业外,由于 GRTP 尺寸精度高、线胀系数小、电性能好,故被广泛应用于电子电气和信息技术方面,主要用于制作办公设备底盘和支架、仪表罩壳、接线盒、开关壳、电视机外壳后盖和调谐器、风扇叶片等部件。化工防腐方面,GRTP 已用作贮罐、管道、电镀槽器件、防腐地板、门窗构件、印刷板框等^[7]。航空等高科技领域的应用提高了 GRTP 的档次,而汽车、建筑、电气等大产业的应用更推进了 GRTP 的规模化发展^[8]。

LFT 制品在汽车及其它车辆制造、建筑、包装、家电、化工、劳防用品等行业具有广泛的应用前景^[9]。近年来我国汽车工业、城市轻轨及铁路交通发展迅速,这给各种 GF 增强塑料的应用开辟了广阔的前景。到 2010 年,中国汽车总产量将达到 1000 万辆,而塑料结构材料在整车车中使用量为 28% ~32%,其中 LFT 用量为 14% ~16%,主要用来替代金属、聚酰胺、GMT,估计总需求量可达到 392 万 t/a,市场需求巨大。

4 结论

LFT 专用无碱 GF 纱的研制成功打破了国外大公司的技术垄断,实现了我国 GF 生产技术的升级换代及高品质环保型 GF 制品的国产化,对促进我国 GF 工业技术进步、实现产品结构调整、向着绿色复合材料方向发展有着重要意义。通过给塑料加工行业提供质优价廉的 GF 制品,将促进下游加工业的发展,带动汽车、电子信息、化工、环保、航空航天等产业的发展,具有十分显著的经济和社会效益。

参考文献

[1] 陈程林. 聚丙烯改性技术及制品应用[J]. 玻璃纤维, 2006 (3): 31 - 40.

[2] 庞爱飞. 用于热塑性复合材料的直接无捻粗纱[J]. 玻璃纤维, 2006(4): 47.

[3] 叶鼎铨. 世界热塑性玻璃钢发展概况[J]. 玻璃纤维, 2004(6): 30 - 35.

[4] 王兴天. 塑料工业节能技术与可持续发展战略[J]. 国外塑料, 2006, 24(3): 22 - 29.

[5] 段德晶, 李志刚. 短切无碱玻璃纤维增强聚丙烯改性料的研究 [J]. 工程塑料应用, 1999, 27(12): 12 - 13.

[6] 徐蓉. 聚丙烯/玻璃纤维的界面改性研究 [J]. 广州化工, 2000 (2): 15 - 18.

[7] 叶鼎铨. 世界热塑性玻璃钢发展概况 [J]. 玻璃纤维, 2004(5) : 44 - 46.

[8] 姜肇中. 加快发展玻璃纤维增强热塑性塑料 [J]. 玻璃纤维, 2004(5): 41 - 43.

[9] 王秋峰, 周晓东, 侯静强. 长纤维增强热塑性复合材料的浸渍技术与成型工艺 [J]. 纤维复合材料, 2006(2): 43 - 46.

R&D AND APPLICATION OF LONG FIBER REINFORCED THERMOPLASTIC

Qi Dehai, Xu Yongjun, Shen Kailiang, Cheng Fang
(Taishan Fiber Glass Co. Ltd., Taian 271000, China)

ABSTRACT Long E-glass fiber roving used in LFT(long fiber reinforced thermoplastics) composites was studied and successfully fabricated by virtue of mixing polypropylene(PP) with grafted PP and improving surface wetability and the dispersibility of long glass fibers. The LFT specimens were produced by long fiber-granulation technology and injection molding. The results showed that mechanical the proprerties of the compoiste were superior to SFT (short fiber reinforced thermoplastics) with same fiber content. At last, the application prospect of LFT composites was introduced.

KEYWORDS long fiber, polypropylene, e-glass fiber roving

2007 年塑料橡胶行业展览会(部分) 一览表

举办时间	展会名称	展会地点
2007 年 4 月 18 日 - 21 日	2007 中国(重庆) 橡塑工业专题展览会	重庆国际会展中心
2007 年 4 月 19 日 - 21 日	2007 国际橡塑工业(江阴) 展览会	江阴天华文化展览中心
2007 年 4 月 24 日 - 27 日	第十九届东莞国际连系工业及模具展、第十五届东莞国际塑胶及包装展	广东现代国际展览中心(东莞)
2007 年 4 月 25 日 - 27 日	2007 第十届中国常州国际橡塑工业展览会	常州国际展览中心
2007 年 5 月 11 日 - 13 日	第二届烟台国际塑料橡胶工业展览会	烟台国际博览中心
2007 年 5 月 17 日 - 19 日	2007 中国南通第五届国际机床模具及塑胶工业展览会	南通体育会展中心
2007 年 5 月 18 日 - 20 日	2007 年顺德国际塑料原料、助剂展览会	广东省顺德前进会展中心
2007 年 5 月 21 日 - 24 日	第二十一届中国国际塑料橡胶工业展览会	广州·琶洲·广州国际会议展览中心
2007 年 5 月 22 日 - 24 日	2007 第四届中国(上海) 玻璃纤维复合材料展览会	上海光大会展中心
2007 年 5 月 23 日 - 25 日	第五届大连国际橡塑工业展览会	大连世博广场
2007 年 5 月 29 日 - 31 日	第七届哈尔滨国际塑胶包装展览会	哈尔滨国际会展中心
2007 年 6 月 28 日 - 30 日	2007 中国国际新型阻燃技术、阻燃材料工业展览会	北京·中国国际展览中心
2007 年 6 月 28 日 - 30 日	2007 第八届中国国际塑料、橡胶工业展览会	北京·中国国际展览中心
2007 年 7 月 16 日 - 19 日	第十四届华南国际塑胶展(华南大型机械展)	广州国际会议展览中心
2007 年 8 月 9 日 - 12 日	2007 第九届中国青岛国际塑料橡胶工业展览会	青岛国际会展中心
2007 年 8 月 23 日 - 26 日	第四届华东(苏州) 国际橡塑胶及包装技术设备展览会	苏州国际博览中心
2007 年 9 月 3 日 - 5 日	2007 年亚洲国际复合材料及制品展览会暨 2007 年亚洲增强塑料论坛	香港·亚洲国际博览馆
2007 年 9 月 5 日 - 8 日	第四届苏州连系工业展	苏州国际博览中心
2007 年 9 月 12 日 - 14 日	第 13 届中国国际复合材料工业技术展览会	北京·全国农业展览馆
2007 年 9 月 22 日 - 24 日	2007 第七届中国塑料交易会	台州路桥国际会展中心
2007 年 10 月 24 日 - 31 日	2007 第十七届德国杜塞尔多夫国际塑料及橡胶展(K 展)	德国杜塞尔多夫国际展览馆
2007 年 10 月 29 日 - 11 月 1 日	第五届华东国际模具和成形技术及设备展览会	青岛国际会展中心
2007 年 11 月 6 日 - 9 日	2007 第九届余姚塑料博览会	余姚中塑国际会展中心
2007 年 11 月 7 日 - 10 日	第九届东莞国际橡塑胶及包装展	广东现代国际展览中心
2007 年 11 月 29 日 - 12 月 2 日	第十届亚太国际塑料橡胶工业展览会	上海新国际博览中心
2007 年 11 月 29 日 - 12 月 2 日	第五届中国国际工程塑料工业展览会	上海新国际博览中心
2007 年 11 月 29 日 - 12 月 2 日	2007 中国国际新型阻燃剂和阻燃材料工业展览会	上海新国际博览中心
2007 年 11 月 29 日 - 12 月 2 日	第三届中国国际氟硅材料工业展览会	上海新国际博览中心