

长纤维增强聚乙烯复合材料的研究

张宁 李忠恒 陶宇 赖铭 陶国良

(江苏工业学院材料科学与工程系,常州 213164)

摘要 采用经 KH-550 偶联剂处理的长玻璃纤维(LGF)与聚乙烯(PE)复合制备了 PE/LGF 复合材料。研究了该种复合材料的力学性能和 LGF 在 PE 基体中的分布状况。结果表明, LGF 的长度与含量对复合材料的拉伸强度、冲击强度、硬度及维卡软化点温度有很大的影响,当 LGF 的质量分数约为 30%、长度约为 35 mm 时,复合材料的拉伸强度达 52.5 MPa,冲击强度达 52 kJ/m²,洛氏硬度为 90,维卡软化点温度为 106℃; LGF 在 PE 基体中呈现三维交叉结构,这种结构和 KH-550 的加入改进了复合材料的性能。

关键词 聚乙烯 长玻璃纤维 增强 复合材料

据美国 CMAI 咨询公司提供的报告称,聚乙烯(PE)是世界用量最多的塑料,而且其年均增长率高达 3%~5%^[1],但由于 PE 的力学强度低、收缩率大等缺点极大地限制了其作为结构材料应用。采用纤维增强可以有效地提高 PE 材料的力学性能,因此近几十年来纤维增强 PE 作为多用途、高性能和经济性的材料在汽车、交通运输及海洋业等领域有着广泛的应用^[2,3],但使用的增强材料多为短纤维,不能满足要求更高的场合;而玻璃毡增强 PE 虽然有良好的力学性能,但是其成型加工方法限制了其应用领域。长纤维增强 PE 不仅具有较高的力学性能,而且具有较好的成型加工性能,因此长纤维增强 PE 复合材料的研究已成为一个重要的课题^[4]。笔者尝试采用长玻璃纤维(LGF)制备 PE/LGF 复合材料,并探讨了 LGF 长度、LGF 含量、偶联剂及 LGF 在 PE 基体中的三维交叉结构对 PE/LGF 复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

LGF: 无碱,直径 12.5 μm,常州天马集团;

偶联剂: KH-550,荆州市江汉精细化工有限公司;

PE: 2908,抚顺石化乙烯厂;

乙醇: 分析纯,上海振兴化工一厂。

1.2 实验仪器与设备

密炼机: 自制;

平板硫化机: XLB-D 350×350×2 型,常州第一橡塑设备厂;

万能制样机: ZHY-W 型,承德试验机总厂;

冲击试验机: XUJ-500 型,承德试验机总厂;

拉力试验机: LJ-500 型,广州试验机厂;

扫描电子显微镜(SEM): JSM6360LA 型,日本电子公司;

烘箱: 101-2 型,上海仪器厂;

洛氏硬度测试仪: XHR-150 型,上海材料试验机厂;

金相显微影像分析系统: WAT-2315 型,日本电子公司;

热变形维卡软化点测试仪: XWB-300A 型,承德精密试验机有限公司。

1.3 试样制备

(1) LGF 的表面处理

将 LGF 用 1% 的 KH-550 乙醇溶液充分浸渍后分散,在 60~80℃ 下烘干备用。

(2) 试样的成型与加工

将 PE 粒料与经表面处理的 LGF 在密炼机中密炼一定时间后压制成片材,并裁切成试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;

冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

维卡软化点温度按 GB/T 1633-1989 测试;

将试样断面喷金处理后,用 SEM 观察 LGF 在 PE 基体中的分布及其与 PE 的界面结合状况。

2 结果与讨论

2.1 LGF 的长度与含量对材料力学性能的影响

PE/LGF 复合材料的力学性能与 LGF 含量、LGF 长度、分散状况和 PE 与 LGF 的界面结合性都有着直接或间接的联系^[5]。图 1 示出 LGF 的长度与含量对复合材料拉伸强度的影响。从图 1a 可看出, PE/LGF 复合材料的拉伸强度随 LGF 长度的增加而呈先升后降趋势,当 LGF 的长度约为 35 mm 时

复合材料的拉伸强度达最大值(52.5 MPa), 为纯 PE(24 MPa) 的 2.19 倍。这是由于 LGF 是高强度、高模量材料, 强度远远大于基体, 所以拉伸时主要由 LGF 承担拉应力。当 LGF 的长度较短时, 纤维与基体的界面面积较小, 界面结合力也小, 受到拉伸时纤维易拔出; 当 LGF 的长度较长时, 可以将应力由一端传递到另一端, 由于基体中 LGF 的搭接和空间交叉, 使所受的应力能被较大的区域来承担, 因此可以承担的最大应力远大于其拔出时所需的力; 但当 LGF 的长度超过 35 mm 后材料的拉伸强度反而下降, 这是因为较长的 LGF 在加工过程中易发生断裂^[6], 断裂后其长度大幅度变短, 因此复合材料的拉伸强度呈下降趋势。

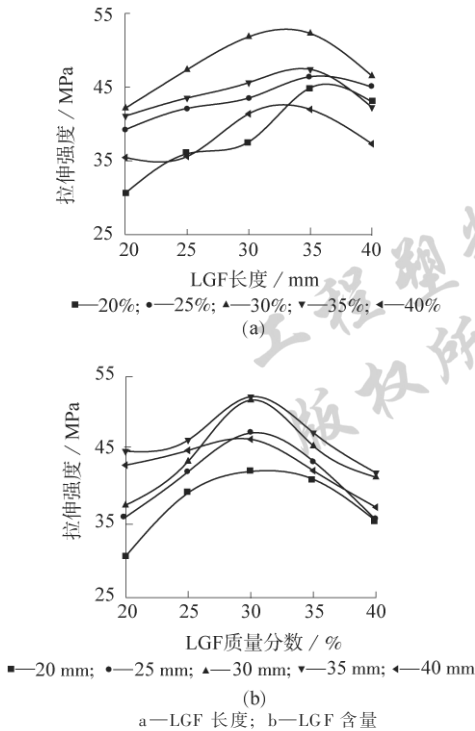


图 1 LGF 长度与含量对材料拉伸强度的影响

从图 1b 可看出, PE/LGF 复合材料的拉伸强度随着 LGF 含量的增加也呈先升后降的趋势。当 LGF 含量约为 30% 时, 复合材料的拉伸强度达到最大值。这是 LGF 与基体的界面性能和 LGF 的长度发挥综合作用的结果, 当 LGF 的含量较少时基体能充分地浸渍和粘结 LGF, 具有相对良好的界面性能, 因此先呈现上升趋势, 当 LGF 的含量达到某一临界值后基体难以充分浸渍和粘结 LGF, 界面性能相对较差, 因此材料的拉伸性能出现下降趋势。当然 LGF 含量较高时加工过程中造成纤维断裂也可能是其拉伸强度降低的另一个原因。

图 2 示出 LGF 的长度与含量对复合材料冲击强度的影响。由图 2a 可看出, PE/LGF 复合材料的冲击强度随着 LGF 长度的增加而呈先升后降趋势, 当 LGF 的长度约为 35 mm 时复合材料的冲击强度达到最大值(52 kJ/m²)。这是由于 PE/LGF 复合材料的吸收能量方式主要有纤维断裂、拔出和 PE 断裂, 其中纤维断裂吸收能量最高, 因为当 LGF 的长度较短时, 主要以纤维拔出来吸收能量, 只有达到一定长度后才以纤维断裂吸收能量为主, 并且 LGF 的长度越长, 纤维拔出消耗的能量越多, 另外纤维端部是裂纹增长的引发点, LGF 的端点数量少, 也使材料的冲击性能进一步提高^[7]。同时 LGF 的长度越长越容易形成三维交叉结构, 这种三维交叉结构使冲击能量分散到较大的区域。因此材料的冲击强度随 LGF 的长度而呈上升趋势, 但当其长度超过某一定值后, 在加工过程中会造成严重的断裂, 又使材料的冲击强度降低。

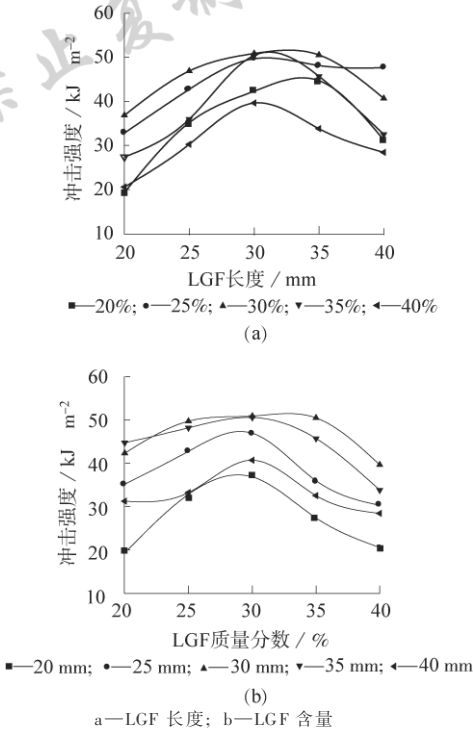


图 2 LGF 的长度与含量对材料冲击强度的影响

由图 2b 可见, PE/LGF 复合材料的冲击强度随着 LGF 含量的增加也呈先升后降趋势, 当 LGF 的质量分数约为 30% 时复合材料的冲击强度达到最大值。这是因为 LGF 在复合材料中起到骨架作用, 吸收主要的冲击能量, 当 LGF 的含量较低时, 随着其含量的增加, 这个骨架越牢固, 材料的冲击性能越高; 随着 LGF 含量的继续增加, 其冲击性能反而降

低,这可能是由于 LGF 的含量过高,物料的流动性变差,在密炼过程中造成 LGF 断裂所致。在 K. Stade、W. Y. Chiu 和 B. Fisa 等^[8~10]的研究中都得出同样的结论。因此可以推测这种变化趋势是纤维断裂和界面结合性能综合作用的结果。

图3示出 LGF 的长度(质量分数 30%)与含量(长度 35 mm)对 PE/LGF 复合材料硬度的影响。

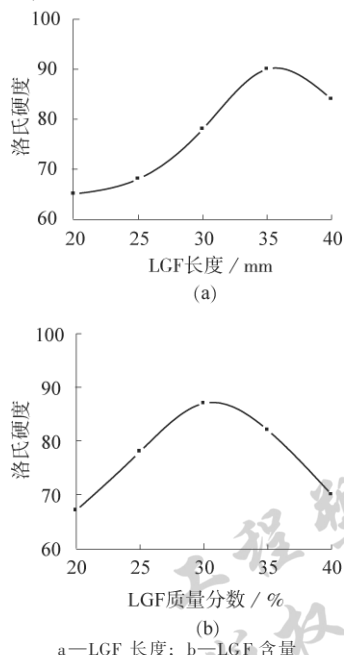


图3 LGF 的长度与含量对材料硬度的影响

从图3可看出,PE/LGF复合材料的硬度随着LGF的长度和含量的增加均呈现先升后降趋势,当LGF的长度约为35 mm、含量约为30%时,材料的硬度达到最大值(90左右),为纯PE(60)的1.5倍。这是因为LGF本身的硬度较大,并且LGF在基体中形成三维交叉结构,使得材料的骨架更加结实,变形更加困难,从而硬度大幅度提高。当LGF的含量与长度超过一定值后其硬度呈现下降趋势,这可能是由于LGF的断裂使得形成的骨架结构松散造成的。LGF的含量过高时,材料不易压实,内部存在的少量气泡也会使材料的硬度降低。

2.2 LGF 的长度与含量对材料热性能的影响

图4示出 LGF 的长度(质量分数 30%)与含量(长度 35 mm)对 PE/LGF 复合材料维卡软化点温度的影响。由图4可看出,PE/LGF复合材料的维卡软化点温度随着 LGF 的长度与含量的增加均呈现先升后降趋势。纯 PE 的维卡软化点温度为 80℃,加入 LGF 后其维卡软化点温度可达 106℃,增加了 33%。这主要是由于基体中 LGF 的三维交叉结构

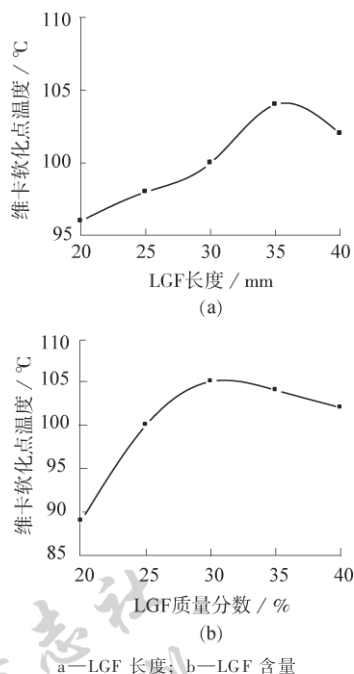


图4 LGF 的长度与含量对材料维卡软化点温度的影响

使材料骨架结实,形变困难,也使材料的抗热变形性能得到改善,当材料受到应力时其骨架结构发挥了抵抗外力的作用,使材料的抗形变能力提高,从而使达到一定形变时的温度提高,进而大幅度提高了材料的维卡软化点温度。同时 LGF 本身的耐热性比基体好,并且前人^[11]的研究表明,LGF 的加入可以改变塑料的结晶温度和结晶度。由此可推测,在 PE/LGF 复合材料中界面应力的应变诱导作用促进结晶,特别是加工过程中形成的短的 GF 起到了成核剂的作用,使 PE 的结晶形态发生变化,使材料的结晶温度升高,结晶度增大,从而使复合材料的耐热性进一步提高。

2.3 偶联剂对材料力学性能的影响

图5为 LGF 长度 30 mm 的 PE/LGF 复合材料的力学性能随 LGF 含量变化的曲线图。由图5可看出,加入 KH-550 后 PE/LGF 复合材料的拉伸强度、冲击强度都有一定程度的提高,这是由于 KH-550 的一端与 PE 形成分子链缠结,另一端与 LGF 表面的极性基团反应形成化学键,改善了 LGF 与 PE 的界面结合性能。如图6所示,加入 KH-550 后断裂纤维表面明显附着于基体,说明其界面结合性能有所改善。但总体上讲偶联剂对 PE/LGF 复合材料力学性能的影响不大。这是由于在 PE 基体中 LGF 的长度较长,界面面积较大,并且 LGF 的搭接和交叉使得部分应力能够直接在纤维间传递,因而一定程度地减弱了界面结合性能的影响。

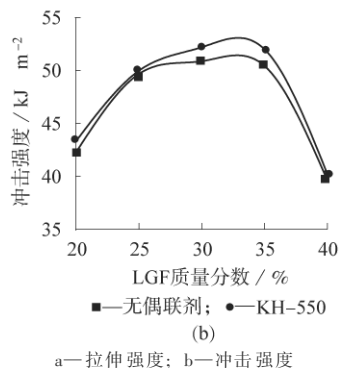
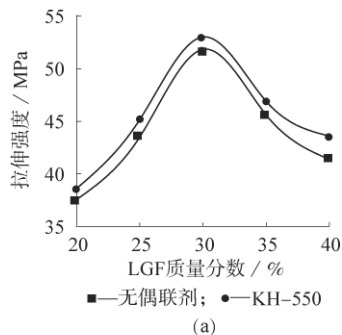
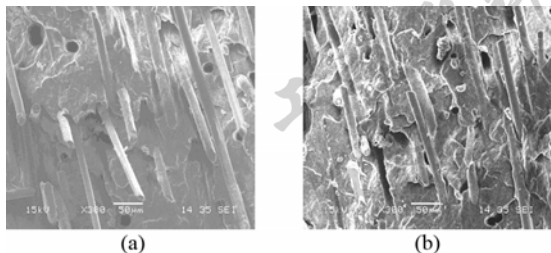


图 5 偶联剂对材料力学性能的影响



a—LGF 表面未经处理; b—LGF 经表面处理

图 6 PE/LGF 复合材料试样冲击断面的 SEM 照片

2.4 LGF 分布状况对材料力学性能的影响

图 7 为 PE/LGF 复合材料试样放大后的金相显微镜照片。由图 7 可以看出, LGF 在 PE 基体中呈现三维交叉结构, 这种结构可以使部分应力在 LGF 之间直接传递, 而不是沿纤维→基体→纤维传递, 从一定意义上讲, 相当于增加了基体中 LGF 的长度。通过以上分析可知, LGF 的长度越长, 材料的力学性能越好, 因此 LGF 的三维交叉结构改善了材料的性能, 其改善程度取决于 LGF 的搭接和缠结的程度, 缠结程度越大, 材料的骨架越结实, 力学性能越好。而缠结程度主要取决于 LGF 的长度和含量, 当含量一定时, LGF 的长度越长越容易缠结; 当长度一定时, LGF 含量越大越容易形成缠结。但 LGF 的缠结也会导致部分区域 LGF 含量的明显偏高, 使得 LGF 在基体中难以均匀分布, 材料在不同区域的力学性能有所差别。总体而言, LGF 的三维交叉结构有效

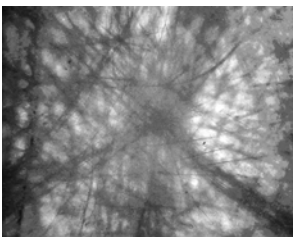


图 7 PE/LGF 复合材料试样金相显微镜照片

地提高了材料的拉伸强度、冲击强度、硬度和热变形温度等性能。

3 结论

(1) 随着 LGF 的长度和含量的增加, PE/LGF 复合材料的力学性能呈现先升后降趋势。当 LGF 的质量分数约为 30%、长度约为 35 mm 时复合材料的力学性能和耐热性达到最大值, 其中拉伸强度达 52.5 MPa, 冲击强度达 52 kJ/m², 洛氏硬度为 90; 维卡软化温度达 106℃。

(2) LGF 在基体中能形成三维交叉结构, 这种结构的形成与 LGF 的长度和含量有关, LGF 含量越高、长度越长, 越容易形成三维交叉结构。但是 LGF 的含量过高、过长时, LGF 在加工过程中易严重断裂, 使得材料的性能下降。

(3) 对于 PE/LGF 复合材料, LGF 表面经 KH-550 处理后, 复合材料的力学性能有所提高。

参考文献

[1] 陈兵. 世界 PE 需求应用和动向 [J]. 上海塑料, 2003, 12(4): 47-48.

[2] Bureau M N, Denault J. Fatigue resistance of continuous glass fibre/polypropylene composites: Consolidation dependence [J]. Composites Science and Technology, 2004, 64 (12): 1785-1794.

[3] Abdulkadir Gullu, Ahmet Ozdemir, Emin Ozdemir. Experimental investigation of the effect of glass fiber on the mechanical properties of polypropylene and polyamide-6 plastics [J]. Materials and Design, 2006, 27(4): 316-323.

[4] Thomason J L. The influence of fiber length and concentration on the properties of fiber reinforced polypropylene [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005, 36(7): 995-1003.

[5] Matsuda T, Ohno N, Tanaka H. Effects of fiber distribution on elastic viscoplastic behaviour of long fiber reinforced laminates [J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2003, 45 (10): 1583-1598.

[6] Thomasset J, Carreau P J, Sanschagrin B, et al. Rheological properties of long glass fiber filled polypropylene [J]. J Non-Newtonian Fluid Mech, 2005, 125: 25-34.

[7] 赵若飞, 周晓东, 戴干策. 玻璃纤维增强热塑性复合材料的增强方式及纤维长度控制 [J]. 纤维复合材料, 2000, 3(1): 19-

22.

Applied Polymer Science, 1987, 34 (4) : 1493 – 1501.

[8] Stade K. Techniques for compounding class fiber-reinforced ther-

[10] Fisa B. Factors affecting the crack growth resistance of mica-rein-

moplastics[J] . Polym Eng Sci, 1977, 17 (1) : 50 – 57.

forced polypropylene[J] . Polym Comp, 1985, 6(4) : 232 – 234.

[9] Chiu W Y, Shyu G D. Study on die swell fiber length distribution

[11] 崔新宇,周晓东,戴干策.玻璃纤维增强聚丙烯结晶动力学研

and crystallinity of PP composite through extrusion[J] . Journal of

究[J] . 华东理工大学学报, 2001, 27(6) : 639 – 643.

STUDY ON LONG FIBRE REINFORCED POLYETHYLENE COMPOSITE

Zhang Ning, Li Zhongheng, Tao Yu, Lai Ming, Tao Guoliang

(Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

ABSTRACT A series of long glass fibre (LGF) reinforced polyethylene (PE) composites were prepared using LGF treated by KH - 500. The mechanical properties and the fibre distribution of composites were investigated. Results showed that the fibre length and mass content had great influences on tensile strength, impact strength, hardness and softing point. The tensile strength of the composite reached 52.5 MPa, the impact strength reached 52 kJ/m², harness reached 90 and softing point reached 106℃ when the fibre length was 35 mm and LGF mass content was 30% . The long fibre distribution in matrix was three-dimensional cross structure, and this structure and KH - 500 could improve the properties of composites.

KEYWORDS polyethylene, long glass fibre, reinforcing, composite

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 3 月 6 日 - 8 日	2007 环渤海(天津) 第六届国际塑料橡胶工业展览会	天津国际展览中心
2007 年 3 月 10 日 - 12 日	2007 环杭州湾国际塑料机械及原辅料(余姚) 展览会	浙江余姚
2007 年 3 月 12 日 - 14 日	第二届东莞国际聚氨酯工业展览会	东莞国际会展中心(莞城)
2007 年 3 月 15 日 - 17 日	第四届中国哈尔滨国际塑胶及包装机械展览会	哈尔滨国际会展体育中心
2007 年 3 月 15 日 - 18 日	第五届(2007) 宁波国际塑胶工业展览会	宁波国际会展中心
2007 年 3 月 21 日 - 23 日	2007 湖南国际塑料橡胶工业展览会	湖南长沙
2007 年 3 月 23 日 - 25 日	第七届温州国际塑胶工业及原料展览会	温州国际会展中心
2007 年 3 月 23 日 - 25 日	2007 华南国际塑料工业展	深圳·平湖·华南国际工业原料城
2007 年 3 月 24 日 - 26 日	2007 中国苏州国际塑料橡胶工业展览会	苏州高新国际会展中心
2007 年 3 月 27 日 - 30 日	2007 年中国郑州国际塑胶工业展览会	郑州国际博览中心
2007 年 3 月 28 日 - 30 日	2007 国际工程塑料工业(广州) 展览会	广州花城会展中心
2007 年 3 月 28 日 - 31 日	2007 第八届中国(深圳) 国际机械及模具工业展览会	深圳会展中心
2007 年 4 月 11 日 - 13 日	2007 粤港台国际塑胶博览会	东莞樟木头
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 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 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 7 月 25 日 - 28 日	2007 中国(上海) 国际塑料橡胶工业展览会	上海浦东新国际博览中心
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 5 日 - 8 日	第四届苏州连系工业展	苏州国际博览中心
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