

长纤维增强热塑性复合材料技术与设备的研究

贾明印¹ 薛平¹ 于建² 丁筠¹

(1.北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所,北京 100029; 2.清华大学高分子研究所,北京 100084)

摘要 总结了长纤维增强热塑性复合材料技术与设备的最新技术,包括长纤维增强热塑性复合材料造粒技术、长纤维增强在线配混并直接挤出成型技术、长纤维增强在线配混并直接模压成型技术和长纤维增强在线配混并直接注射成型技术。

关键词 长纤维增强 热塑性塑料 复合材料

纤维增强复合材料作为结构型复合材料,具有质量轻、强度高、耐腐蚀、隔热吸音、设计和成型自由度大等优点而被广泛用于航空航天、船舶、车辆制造、建筑工程、化学工程及体育等领域。纤维增强复合材料一般是由强度高、模量大的增强纤维与有韧性、模量小的树脂基体组成。其中纤维只有达到一定长度后,才能起到增强作用,而传统的纤维增强复合材料均由短纤维组成,纤维长度一般在3 mm以下,纤维在塑料中是无规、随机的,经过注塑加工后生产的制品中纤维更短,其增强效果受到一定的限制,复合材料的性能无法得到充分的发挥,限制了纤维增强复合材料在工业上的应用。为了弥补这一缺陷,在20世纪80年代国外开发了长纤维增强热塑性复合材料(LFT)。LFT比一般短纤维增强材料具有更好的力学性能,复合材料中一般包含10 mm以上的纤维,其模量、冲击强度、耐热性、耐蠕变性能及成型收缩率均明显优于短纤维增强的热塑性复合材料。

因此,研究连续LFT对促进复合材料的发展和拓展纤维增强复合材料在工业上的应用具有重要的研究意义和工业价值。长纤维增强技术是实现通用塑料工程化和工程塑料功能化的重要技术之一,已引起国内外科研单位与工业界的广泛关注,并争先研究开发,现已形成了一系列的技术,主要有长纤维增强热塑性复合材料造粒技术(G-LFT)、长纤维增强在线配混并直接挤出成型技术(E-LFT)、长纤维增强在线配混并直接模压成型技术(D-LFT)、长纤维增强在线配混并直接注射成型技术(S-LFT)。笔者现将这些技术及其设备的研究作一介绍。

1 长纤维增强热塑性复合材料造粒技术

热塑性聚合物熔融时粘度很高,浸渍困难,如何在纤维与基体间形成良好的浸渍、使两者充分接触,减少制备与成型过程中纤维的损伤,是高性能G-LFT制备与成型过程所面临的关键问题。对此,国内外已开展大量的研究,形成了一系列浸渍挤拉技术,如原位聚合浸渍挤拉技术、粉末浸渍挤拉技术和熔融浸渍挤拉技术等。原位聚合浸渍要求单体聚合反应速度快,反应易于控制,存在的主要问题是工艺条件比较苛刻,反应难以控制,尚不具备普遍的工业价值。当前可工业化的技术主要是粉末浸渍挤拉技术和熔融浸渍挤拉技术^[1]。

熔融浸渍挤拉技术由于挤出效率高而被工业上广泛采用。它采用一种特殊结构的挤拉模头,让分散均匀、预加张力的连续纤维束经过这一充满高压熔体的模头时,反复多次承受交替的变化,促使纤维和熔体强制性的浸渍,达到理想的浸渍效果,如图1所示。

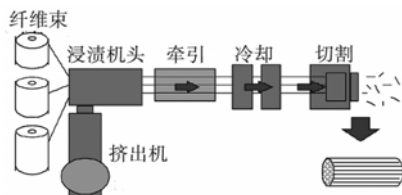


图1 熔融浸渍示意图

但是,当前熔融浸渍挤拉技术有如下缺点:

(1) 结构设计不理想

熔融浸渍挤拉模具结构多为波浪型结构或轮系型结构,其核心技术为国内外几家大型公司垄断,保密级别很高。调研结果表明,当前浸渍挤拉技术的浸渍和分散效果还不理想,单靠波浪型或轮系型结构很难实现单丝级的分散和良好的浸渍效果。

(2) 不适合高粘度的树脂

目前,市场上制备LFT所用树脂的粘度较低,熔体流动速率(MFR)为50~100 g/10 min。因材料流动性较好,浸渍较为容易,总体上降低了G-LFT的制造难度。对MFR在10~20 g/10 min或更小的高粘度树脂,当前的熔融浸渍挤拉技术很难实现单丝级的分散和良好的浸渍效果。

(3) 不适合制备热敏性体系的LFT

热敏性体系,物料对温度敏感,耐热性不强,模具不允许有较多集料。但是,当前的浸渍模具所采用的结构,模具内有较多的集料,极易引起物料的降解,因此不适宜制备热敏性体系的增强粒子,如聚甲醛(POM)/长玻纤(LGF)。所以,当前的浸渍挤拉模具具有专一性,不具备通用性。

北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所对LFT的技术难点进行了一系列的研究,先后设计了多种不同类型的浸渍机头,如波浪型、蛇型、销钉型、扁带型、轮系型等,考察了

不同类型的浸渍机头对不同粘度树脂基体纤维分散和浸渍效果的影响, 确定并完善了分别适宜浸渍低粘度非热敏性体系和适宜浸渍高粘度热敏性体系的浸渍挤拉设备, 并成功实现了工业化生产。实验装置照片如图 2 所示。样品照片如图 3 所示, 所用 PP 的 MFR 为 3.2 g/10 min。

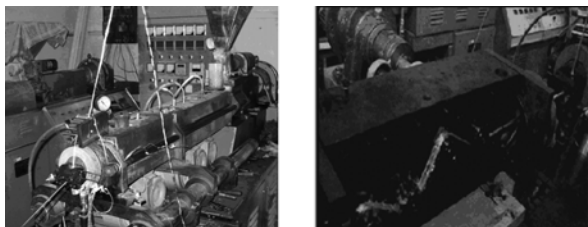


图 2 LFT 实验装置



图 3 PP/LGF 粒子

2 长纤维增强在线配混并直接挤出成型技术

E-LFT 指直接从机筒喂入连续长纤维, 连续长纤维在螺杆的作用下被剪断, 与树脂混合均匀, 并通过成型模具定型。因螺杆剪切较为柔和, 挤出过程可较大程度保留纤维的长度, 纤维长度可达 10~30 mm。E-LFT 的成型设备主要为特殊设计的单螺杆挤出机或双螺杆挤出机。目前国内也有厂家开始相关的研究, 主要是尝试两步法, 即先制备长纤维粒子, 再用粒子挤出成型, 跟笔者提到的 E-LFT 技术有本质的不同。E-LFT 可直接成型制品, 去掉了造粒制备等中间过程, 降低了生产成本, 提高了生产效率, 应该引起国内企业和科研单位的关注。

瑞士 Quadrant 塑料复合材料公司生产的增强 PP 片材可能是 E-LFT 挤出的第一种商业化产品。这种在线工艺采用的是 Berstorf 的直径为 90 mm 的 ZE90A 同向旋转双螺杆挤出机。在纤维进料口上方安装了一对反向旋转的辊, 它们将连续的粗纱牵引到挤出机中的同时, 辊以不同的速度旋转, 调整间隙中的剪切力, 打开纤维束使之进入挤出机后有着较好的分散和浸渍。接着复合材料经过 1 m 宽的片材模头和高冷却效率的压机。Quadrant 公司已经生产出厚达 5 mm 的热塑性结构复合材料 (STC) 片材, 产量高达 1800 kg/h, 纤维含量为 23%~40%。

当前, E-LFT 成型工艺的难点主要有:

(1) 无论是 WP 公司的 ZSK 螺杆还是国产同向高速螺杆, 元件的组合都试图达到良好混合和剪切, 以致剪切元件过多, 剪切力过强, 用于玻纤增强时造成玻纤破碎过短(一般当玻纤长度小于 0.02 mm 时, 就无增强作用), 加之机筒长度不适, 往往使材料达不到最佳性能, 纤维长度较短;

(2) E-LFT 主要工艺要求使用重量式连续喂料, 将物

料连续精确地喂入挤出机, 如何精确控制纤维的含量也是当前 E-LFT 挤出成型的难点。

北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所也对 E-LFT 展开了系列研究, 并提出了同向双螺杆挤出机和单螺杆挤出机串联使用的新工艺。双螺杆挤出机广泛适于填充、改性, 但存在相当大的不足。往往其混炼效果甚佳, 但输送段建立不起足够的压力, 特别是在其长度较短的情况下, 如果加混炼段, 就会造成纤维的进一步破碎。为了克服上述弊病, 而充分利用其优点, 可将它和单螺杆挤出机串联使用, 就能取得较理想的试验结果, 其工艺流程如图 4 所示。

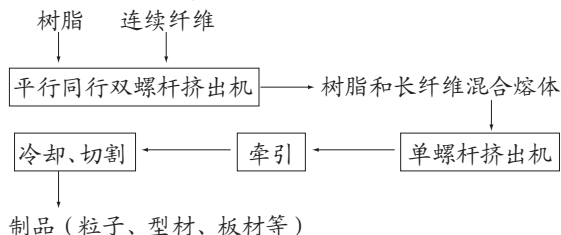


图 4 同向双螺杆挤出机和单螺杆挤出机串联工艺流程图

该机组的特点是双螺杆高速运转低压输出, 保证树脂和纤维良好的浸润及较长的纤维长度; 单螺杆低速运转(排气)高压挤出, 以确保颗粒的密实和纤维长度不受到进一步的破坏。该装置具有很强的通用性, 不仅适用于纤维增强聚苯硫醚 (PPS)、PP、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)、POM, 如果双螺杆稍加改动, 比如加长长径比, 在加料口和纤维进口之间再加一个排气口, 就可适用于吸水性强的纤维增强聚酰胺 (PA)、聚碳酸酯 (PC) 等材料。其中, 双螺杆的设计点主要有: ①纤维的切断长度主要和螺纹块及剪切元件的头数、厚度和组装的对数有关。头数多、组数多、厚度小都会造成纤维过短, 反之则不易剪断, 需要对剪切元件进行较好的设计; ②在保证挤出压力的情况下, 混炼段的长度应在 2~5 D 间进行选择; ③机筒加纤口位置要合理选择。单螺杆的设计特点是低压缩比、低剪切(低背压和转速), 以较好地保护纤维的长度。

3 长纤维增强在线配混并直接模压成型技术

D-LFT 是将连续纤维粗纱连续进入特殊设计的挤出机, 与已经熔融的热塑性树脂混合, 在挤出机螺杆的剪切作用下, 连续纤维切断成一定的长度并与树脂混合均匀, 通过控制螺杆的剪切作用, 抑制对脆性纤维的损伤, 以保持较长的纤维长度。混合均匀的 LFT 挤出形成坯料, 在保温的状态下经切割后置于模具中压缩模塑。

高性能、低成本是材料开发不断追求的目标, 是拓展材料应用范围、提高市场竞争力的重要手段, D-LFT 可实现一步法成型最终制品, 提高生产效率, 减少中间环节, 从而降低成本, 提高竞争力。该技术简化了预浸料的冷却凝固和加热熔融的工艺环节, 节省了能源消耗, 降低成本。

目前, 美国、德国等工业发达国家已经将该技术成功应用于产业化生产, 而国内对此方面的研究还刚起步。D-LFT 的生产工艺主要有利用一台双螺杆挤出机直接配混和

利用两台双螺杆挤出机串联挤出配混两种方案。

3.1 利用一台双螺杆挤出机直接挤出配混工艺

利用一台双螺杆挤出机直接配混,设备简单,成本低,但存在巨大剪切将纤维过度剪断,导致纤维过短的风险。因此,这种双螺杆挤出机需要特殊设计,螺杆要科学组合。周晓东等^[2]利用一台双螺杆挤出机通过直接挤出混炼的方法制备了长纤维增强 PP 复合材料,研究了复合材料高性能、低成本化的方法,通过与连续纤维增强 PP 织物的组合,获得了力学性能超过纤维毡增强 PP 复合材料的高性能复合材料。实验装置如图 5 所示。

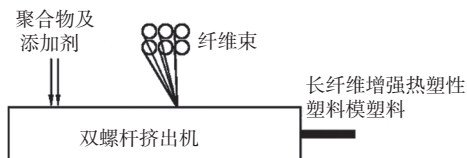


图5 单台双螺杆直接挤出长纤维增强热塑性模塑料的实验装置

图6是某国外公司D-LFT生产线的示意图,其特点是利用一台双螺杆挤出机直接配混,配混料经输送后,由机械手传递给模具机构,经模压机模压成型制品。



1—聚合物颗粒;2—喂料器;3—长纤维束;4—传动装置;
5—ZSK双螺杆挤出机;6—排气;7—切割;8—牵引单元;
9—机械传递;10—模压

图6 D-LFT生产线的示意图

3.2 利用两台双螺杆挤出机挤出配混工艺

为避免双螺杆挤出机对纤维造成巨大剪切和破碎,可采用两台双螺杆串联的挤出工艺。W. Krause等^[3]利用两台挤出机成功制备了LFT挤出坯料。聚合物及助剂先在普通的双螺杆挤出机中高速混炼(长径比为35),混炼后将熔体直接喂入第二台双螺杆中,连续纤维束也同时喂入第二台挤出机中,并与聚合物熔体混合均匀。生产工艺如图7所示。

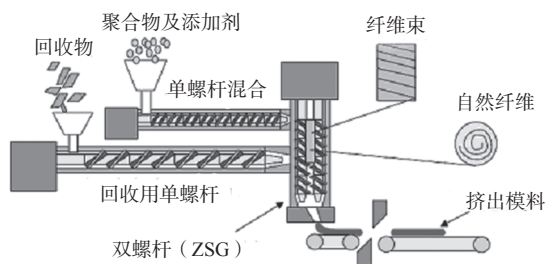


图7 两台双螺杆挤出工艺

该机组中,第二台双螺杆是特殊设计的挤出机,长径比仅为13,螺杆转速较低,并低压低速挤出。由于螺杆和机筒的特殊设计,挤出料坯中可使纤维长度保持在20~70 mm。螺杆剪切较为柔和,以分布混合为主。在W. Krause的工艺方案中,回收料可通过一台单螺杆挤出机复配给第二台双螺

杆,从而实现回收利用。

4 长纤维增强在线配混并直接注射成型技术

将挤出机挤出的模塑料直接用于注射成型,可大大降低生产成本,提高生产效率。由于特殊的螺杆结构及一次熔融塑化,该工艺较常规的注塑工艺最大的优势就是更好地保留了纤维的长度。S-LFT的生产工艺如图8所示。

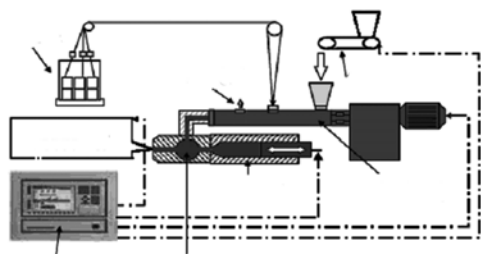


图8 S-LFT的生产工艺

这一技术的主要倡导者和开发者是德国克劳斯玛菲公司(Krauss-Mafei)。Krauss-Mafei在K98展览会上首次展示了直接挤出注射成型技术。2000年7月,法国的Faurecia公司开发研制出了世界第一台商业化S-LFT工艺的注塑机,称之为‘XRI’。此后,在K2001展览会上,Krauss-Mafei展出了新‘XRI’模型。在双螺杆挤出机上配置了一个两阶式的注塑机,连续运行的挤出机把挤出的复合材料挤到一个容器中,再喂入一个活塞注射筒中进行注射成型。马里兰大学与新城堡工业公司的Timothy Womer合作开发的新型S-LFT注塑机,其能耗更小,可直接在传统的注塑机上进行改造安装^[4]。S-LFT的生产线照片如图9所示。



图9 S-LFT的生产线

CPI公司的创始人被誉为“长纤维之父”Ron Hawleys,开发研究出了第四条S-LFT注塑工艺,称作Woodshed工艺。Woodshed的主要特点在于靠挤出机挤出的熔融树脂推动纤维前行,而不是由牵引装置拉动着。由于无牵引力,纤维间的浸渍效果比较好^[5]。

S-LFT注塑工艺的主要优点是省去了预浸料的制备,且大大节省了人力,玻璃毡工艺整个流水线需要8个工人,而法国公司Faurecia的XRI工艺则无需工人或机器人。同时该工艺可以通过注塑工艺的调整来控制复合材料的模量,采用多重交叉喷嘴实现对复合材料的局部增强以及所需材料模量的控制^[6]。

5 结语

LFT是当今塑料增强改性中最重要的发展趋势之一,已在欧洲和美国的汽车制造业中大量使用。但是,国内对LFT

的研究还比较落后,加快 LFT 成型技术的研究并扩大其应用已迫在眉睫。当前,LFT 成型技术的发展趋势是:①扩大增强聚合物的种类;②对成型技术改进,以扩大产能,缩短成型周期;③扩大填充纤维的种类,如碳纤维、麻纤维等。

参考文献

[1] 段召华,等.塑料工业,2008,36:221-224.

[2] 周晓东,等.纤维复合材料,2008,36(4):36-39.
[3] Krause W, et al. Journal of Thermoplastic Composite Matetials, 2003(16):289-302.
[4] Schut J H. Plastics Technology, 2003,49(4):57-61.
[5] Schut J H. Plastics Technology, 2002,48(10):96-97.
[6] Schut J H. PlasticsTechnology, 2002,48(8):45-48.

RESEARCH ON TECHNOLOGY AND EQUIPMENT OF LONG FIBER REINFORCED THERMOPLASTICS COMPOSITES

Jia Mingyin¹, Xue Ping¹, Yu Jian², Ding Yun¹

(1. Institute of Plastics Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Institute of Polymer Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

ABSTRACT The new developments of the technology and equipments of long glass fiber reinforced thermoplastics composites were researched, which included pellet technology of long fiber reinforced thermoplastic composites, the technology of in-line compound and directed extrusion with long glass fiber, the technology of in-line compound and directed molding with long glass fiber, the technology of in-line compound and directed injection with long glass fiber.

KEYWORDS long glass fiber reinforced, thermoplastic, composite

我国新住宅室内 80% 采用塑料管材

塑料管材以其耐腐蚀、耐老化、环保安全而越来越受到人们的青睐。新型的塑料管材不仅能大量替代钢、木等传统建材,而且还具有节能、节材、保护生态、改善居住环境等优点,塑料管材广泛应用于建筑给排水、城镇给排水以及燃气管等领域,成为新世纪管道发展的潮流。

据了解,塑料管材在发达国家,尤其是在欧洲得到了很好的发展和成功的应用。在我国,塑料管道近两年迅速发展,已成为建筑业的新兴材料。

从 20 世纪中期开始,世界各国开始应用塑料管材代替

传统管材,塑料管材一直保持着较高的增长速度,其中亚太地区的塑料管材市场在今后增长速度最快。

近两年,塑料管材在我国的发展已是势不可挡,尤其是国家化学建材产业制定“十五”计划和 2015 年发展规划纲要以来,在塑料管道行业掀起了一股又一股的投资热潮,给我国塑料管材行业的发展创造腾飞的机遇。我国管材树脂用量逐年增加,增速很快,近几年塑料管材增长的速度达 20% 以上。

有关预测显示,2010 年我国新住宅室内 80% 将采用塑料管材,城市供水 50% 将采用塑料管材。(中聚网)

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com
总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com
地址: 辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编: 114225
电话: 0412-8935903 传真: 0412-8935803 网址: www.asjls.com