

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.08.014

加工温度对PP无纺布自增强复合材料性能的影响

苑晓洁^{1,2}, 蔡烨梦¹, 陈旭^{1,2}, 肖志远¹, 孙树凯¹, 马俊祥¹

[1. 中航复合材料有限责任公司, 北京 101300; 2. 中航复材(北京)科技有限公司, 北京 101300]

摘要: 为探究不同热压温度对PP熔喷无纺布(PPNWF)自增强复合材料结晶结构及力学性能的影响,将PPNWF作为预制体通过热压法成功制备了自增强的PP复合材料,并考察了在不同加工温度条件下制备得到试样的结构与性能的关系。扫描电子显微镜及拉伸测试表明,当加工温度保持在170℃或173℃时,复合材料内部纤维相及基体相之间能够形成较好的界面结合,且纤维相的含量也能维持在较高的水平,内部稳定的增强相在拉伸过程中对基体相的取向产生了显著的抑制,自增强复合材料综合性能优异。差示扫描量热分析及X射线衍射结果表明,随加工温度的进一步升高,材料中高结晶度及取向度的纤维相含量逐渐减少,复合材料总体结晶度下降,主要晶型由取向 α 晶型逐渐向各向同性 α 晶型转变,期间伴随少量 β 晶型的产生与消失。PPNWF中纤维相的熔点在较高加工温度及成型压力下会向高温方向移动,而在177℃及180℃成型的试样在145℃出现的小放热峰对应于 β 晶型的熔点。且自增强复合材料中基体相在拉伸测试过程中未产生明显取向,因而在其拉伸后的结晶度及晶型较完全熔融的试样能够得到较为良好的保持。

关键词: PP; 自增强; 复合材料; 结晶结构**中图分类号:** TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)08-0086-09

Effect of Processing Temperatures on the Properties of Nonwoven Self-reinforced Polypropylene Composites

Yuan Xiaojie^{1,2}, Cai Yemeng¹, Chen Xu^{1,2}, Xiao Zhiyuan¹, Sun Shukai¹, Ma Junxiang¹

[1. AVIC Composite Co., Ltd., Beijing 101300, China; 2. ACC (Beijing) Science and Technology Co., Ltd., Beijing 101300, China]

Abstract : To investigate the effect of different hot pressing temperatures on the crystal structure and mechanical properties of self-reinforced polypropylene melt-blown non-woven fabric (PPNWF) composites, PPNWF was used as a preform to successfully prepare self-reinforced polypropylene composites by hot-pressing, and the relationship between the structure and properties of the samples prepared at different processing temperatures was investigated. Scanning electron microscope and tensile properties tests show that the processing temperature is maintained at 170 °C or 173 °C, the internal fiber phase and the matrix phase of the composite can form a good interface combination, and the content of the fiber phase can also be maintained at a high level. The internal stable reinforcing phase significantly inhibits the orientation of the matrix phase during the stretching process, and the self-reinforcing composites show excellent comprehensive performance. The results of differential scanning calorimetry and X-ray diffraction show that with the further increase of processing temperature, the content of fiber phase with high crystallinity and orientation degree in the material decrease gradually. The overall crystallinity of the composites decreases, and the main crystal form transforms gradually from orientation α crystal form to isotropic crystal form. During this period, there is a small amount of β crystal form formation and disappearance. The melting point of the fiber phase in PPNWF will move towards high processing temperatures at higher temperatures and forming pressures. The small exothermic peak observes at 145 °C for samples molding at 177 °C and 180 °C correspond to the melting point of β crystal form. In addition, the matrix phase in the self-reinforced composites don't have obvious orientation during the tensile test, so its crystallinity and crystal form after stretching can be better maintained than that of the completely molten sample.

Keywords : polypropylene ; self-reinforced ; composite ; crystalline structure

传统增强复合材料为添加纤维增强(也称外增强),其一大缺陷在于聚合物基体与无机增强纤维之

间的界面结合较弱,尽管通过对增强体进行表面改性能够在一定程度上提高其界面相互作用,但这也

通信作者: 苑晓洁, 硕士, 主要研究方向为树脂基复合材料

收稿日期: 2023-06-18

引用格式: 苑晓洁, 蔡烨梦, 陈旭, 等. 加工温度对PP无纺布自增强复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8): 84-91.

Yuan Xiaojie, Cai Yemeng, Chen Xu, et al. Effect of processing temperatures on the properties of nonwoven self-reinforced polypropylene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 84-91.

使复合材料制备的环节增加,与此同时,高密度的增强纤维(玻璃纤维、碳纤维等)的加入也使得材料的密度提高,使材料的回收利用变得困难。

单一自增强(也称内增强)复合材料是由同种聚合物的不同形态所构成的复合材料。相比于外增强复合材料,由于自增强聚合物的增强相与基体相属于同一化学结构类型,因此二者完全相容,不存在外增强中的界面问题,从而赋予了其优异的力学性能,同时也使其回收再利用也变得更加容易。

制备自增强聚合物复合材料的方法既包括增强相原位成型类方法(热压纤维法、薄膜纤维混合热压法、绷紧纤维过热法等),也包括增强相非原位成型类方法(动态保压法、固相挤出法、口模拉伸法等)。而作为较为经典的自增强复合材料制备方法之一,简单易行的纤维热压成型方法在1989年就由利兹大学的Ward和Hine最先提出^[1-2],是将高度取向的热塑性纤维或取向带在合适的温度和压力下直接热压,在这个过程中,纤维或取向带表层的树脂产生熔融,而在冷却过程中这些熔融的表层树脂再结晶从而形成复合材料内部连续的基体相,而剩余的纤维或取向带则充当增强相,通过这种方法制备的自增强聚丙烯(PP)复合材料具有十分优异的力学性能(拉伸强度85 MPa, IZOD冲击强度高于3 000 J/m)。但对于热压成型法制备的自增强复合材料而言,合适的加工温度窗口直接影响基体相与增强相之间的黏接,进而影响复合材料的力学性能。因此,在成型这种复合材料时,温度这个工艺参数要严格控制,才能得到符合要求的增强材料^[3-4]。对于热压成型的PP自增强复合材料来说,目前大部分的研究均采用高度取向的单向带或织物作为增强相进行成型,着眼于复合材料力学性能的进一步提高^[5-15],而基于织造面各向同性的无纺布为增强体的自增强复合材料的相关研究较少。

笔者针对PP无纺布(PPNWF)自增强复合材料,对其热压成型工艺对应的结构与性能开展了研究,考察了其结晶结构及转变与成型温度及拉伸过程的关系,对不同温度下成型得到复合材料的破坏机理进行了讨论。

1 实验部分

1.1 主要原材料

熔喷法PPNWF:牌号Dupont 3151C,由全同立构均聚PP经过熔喷法制得,面密度54 g/m²,纤维单

丝直径约55 μm,单层厚度0.067 mm,杜邦中国集团有限公司上海分公司。

1.2 主要仪器及设备

水冷式平板硫化机: R-352022015型,武汉启恩科技发展有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC204型,德国Netzsch公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM): JSM-7500LV型,日本电子株式会社;

万能材料试验机: 5567型,美国Instron公司;

X射线衍射(XRD)仪: Ultima IV型,日本Rigaku公司;

二维XRD仪: D8 Discover型,德国Bruker公司。

1.3 实验样品制备方法

直接将裁剪和清洗后的PPNWF叠层放入模具中进行热压后得到复合材料。通过对单层PPNWF进行称重,并根据PP的密度和模具厚度,计算出叠层热压所需的PPNWF层数为6层(模具厚度为0.4 mm)和12层(模具厚度为0.8 mm)。自增强PP复合材料的热压工艺制备流程如下:模具升温至50℃,将叠层放入模具,继续升温至设定的加压温度,加接触压5 min后加压10 MPa,保温20 min,关闭模具加热系统,降温至60℃以下卸压出模,见图1。

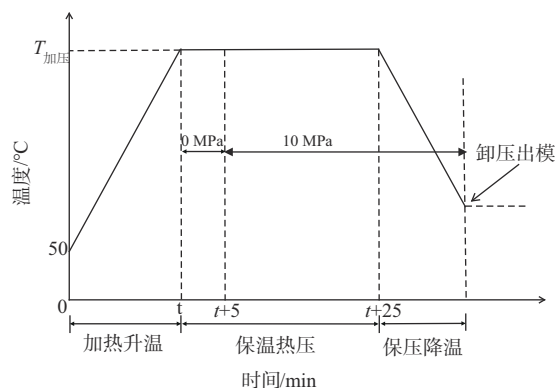


图1 自增强PP复合材料热压工艺流程

1.4 试样的测试及表征方法

(1) DSC分析。

样品的DSC测试在DSC仪上进行,样品在80℃下恒温3 min后以10℃/min的升温速率升温至230℃,在该温度下恒温3 min后再以10℃/min的速度降温至80℃。

(2) XRD分析。

对于衍射仪法(WXRD)测试,首先将样品固定

在测试平台上,然后启动扫描,测试范围为 $5^{\circ}\sim 50^{\circ}$,管电压40 kV,管电流40 mA。

对于照相法(WXAS)测试,首先将样品固定到测试架上,然后将其放置于指定位置,关闭安全门进行测试。测试管电压40 kV,管电流40 mA。

(3) SEM分析。

采用场发射SEM对试样微观形貌进行表征,测试电压为15 kV。

(4)拉伸性能分析。

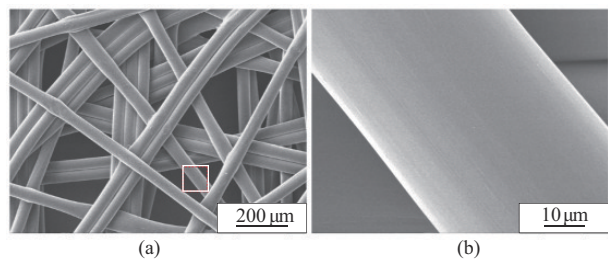
样品的拉伸性能测试使用万能试验机进行,参照国家标准GB/T 1040-1992,采用I型试样,试验温度为 20°C ,湿度20%,标距为50 mm,拉伸速率为10 mm/min,定伸长率和定应力分别为300%和5 MPa。试样为厚度4 mm、宽度10 mm的哑铃状标准试样。每项试验均重复五次以上,结果取平均值。

2 结果与讨论

以熔喷法生产的无纺布为预制体,通过叠层热压方式制备自增强PP复合材料,考察了不同加工温度条件下复合材料的力学性能、结晶类型及拉伸过程中基体取向的变化规律,并将其联系起来一同分析。在此基础上比较分析了自增强PP复合材料与常规PP材料力学性能产生差异的原因。

2.1 PPNWF的形貌及DSC曲线

图2为PPNWF的SEM图片,从图2可看出,PPNWF由随机分布的PP纤维随机堆叠而成,纤维交叉点处有因成布过程中产生的热黏合痕迹,纤维的直径约为 $55\text{ }\mu\text{m}$ 。



a—PPNWF 放大50倍;b—PPNWF 放大1 000倍

图2 PPNWF的SEM图

为确定PP复合材料的热压温度,对原始的PPNWF进行了DSC测试,结果如图3所示,可以看出其熔融峰顶温度为 165.2°C ,据此将要考察的加工温度分别定为160, 170, 173, 177, 180 $^{\circ}\text{C}$ 及190 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 不同温度下复合材料的微观形貌

不同温度下加工的试样在液氮中低温脆断后

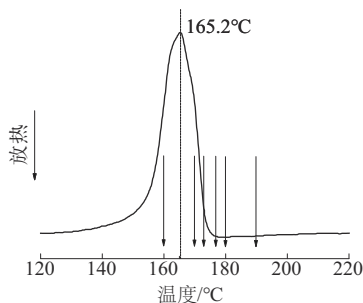
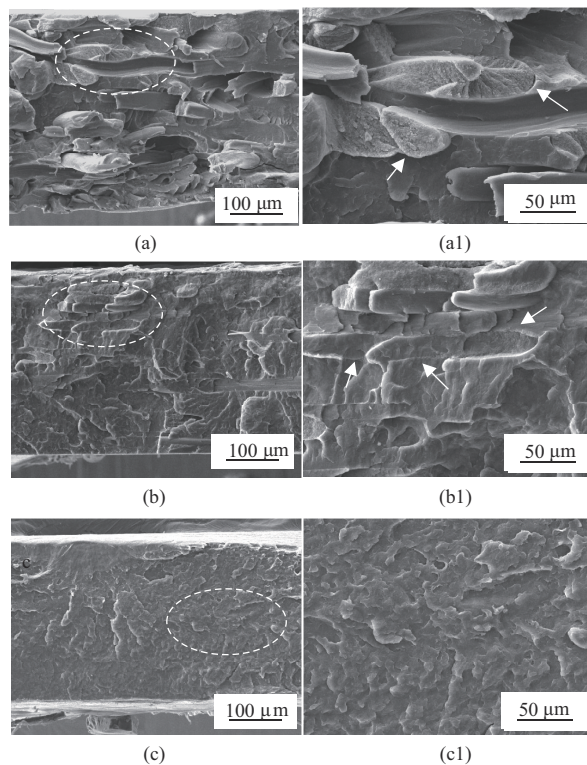


图3 PPNWF的DSC熔融曲线

的淬断面形貌如图4所示。可以看出试样的内部结构加工温度的升高产生了显著的变化。对于 170°C 的试样而言,其内部存在大量明显的纤维相结构(如图4a1箭头所示),断面较为粗糙,且纤维相在热压过程中产生变形,导致其截面形状为不规则的椭圆形。对于 180°C 试样而言,其断面相对 170°C 试样而言较为平整,纤维相的含量大幅减少,但仍能够观察到未熔融的纤维相的存在(如图4b1箭头所示)。随加工温度的进一步提高,190 $^{\circ}\text{C}$ 试样对应的淬断面变得十分平整,且内部观察不到纤维相的存在,表明纤维相在该加工温度下已经全部转变为基体相。



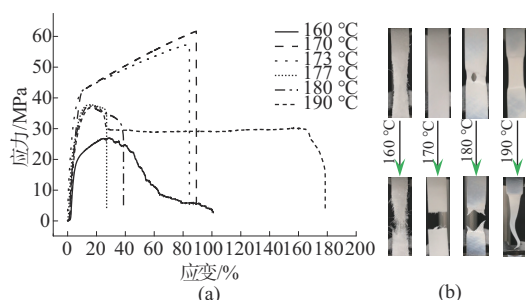
a— 170°C ; b— 180°C ; c— 190°C ;

a1, b1 及 c1 分别为对应放大的图片

图4 不同热压温度下PP复合材料的脆断面形貌

2.3 不同温度下复合材料的力学性能

不同成型温度下试样的拉伸性能测试结果见图5和表1,从图5中可以看出,在不同温度下成型的PP复合材料试样呈现出截然不同的拉伸行为。160℃下成型的试样,其拉伸曲线在达到最大拉伸应力后,呈现缓慢下降,且下降过程中的波动较为明显,这是由于在该温度下成型的试样纤维表面并未发生熔融,纤维之间的黏接较差,从图5b所示的照片也可以看出其在拉伸过程中产生的明显的纤维分层及滑移现象,其对应的拉伸强度在所有试样中最低。



a—不同热压温度下复合材料的拉伸应力-应变曲线;
b—不同加工温度下复合材料在拉伸过程中的破坏情况照片

图5 不同成型温度下试样的拉伸测试结果

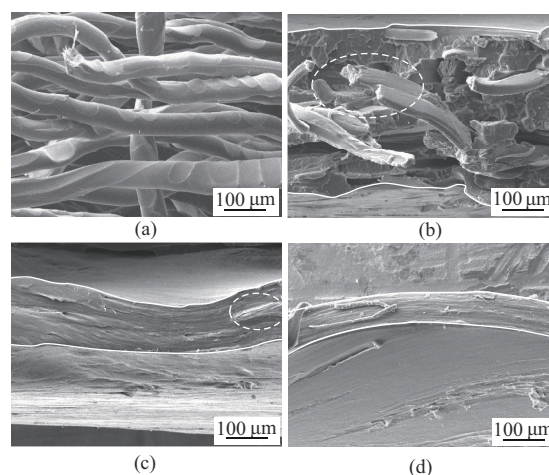
表1 不同热压温度下复合材料的拉伸测试结果

加工温度/℃	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	拉伸弹性模量/MPa
160	26.71	101.26	1 297.53
170	61.56	89.44	1 311.88
173	57.12	84.43	1 200.28
177	37.69	27.18	1 098.74
180	37.48	38.89	1 031.49
190	37.29	178.81	1 001.84

对于170℃及173℃的试样而言,其拉伸曲线呈现出典型的自增强复合材料的特征,整个试样在拉伸过程中无屈服,而是在弹性形变区后紧接着出现一段应力随应变缓慢增加的强化段,并持续到试样最终断裂,这个强化段的应变范围在70%左右,推测在这一过程中纤维相起到承载作用,但由于PPNWF中的纤维呈随机排列,因此在这个过程中也会发生一定程度的滑移和偏转,并通过界面摩擦耗散能量,因此赋予复合材料较高的断裂伸长率和拉伸强度。

其中170℃对应试样的拉伸强度接近62MPa,较160℃成型的试样高出130.57%。而随加工温度的进一步升高,复合材料的应力-应变曲线又产生了显著变化,对于177℃及180℃条件下的试样,其拉

伸曲线在38 MPa左右均出现了屈服,随后即发生断裂。结合在拉伸过程观察到的现象,推测可能是在这些加工温度下纤维相大量熔融,导致纤维相的连续结构已经被破坏,不能够起到承载载荷的作用,但在复合材料中存在的部分未完全熔融的纤维核却成为了应力集中点,在材料屈服变形过程中诱导产生了裂纹和孔洞,导致材料断裂伸长率显著降低。对于190℃下加工的试样,其拉伸曲线符合典型PP材料的特点,试样在拉伸过程中首先发生屈服,之后试样产生大幅度的冷拉变形,最后试样断裂。由于冷拉过程的存在,其断裂伸长率在所有试样中最高。随成型温度的增加,试样中纤维相的含量逐渐降低,对应的拉伸弹性模量也逐渐降低。图6显示的与图5b相对应的拉伸断面形貌证实了上述推测,从图6中可以看出,160℃试样的断面布满纤维,纤维间存在很大的间隙,且纤维之间并无黏接,只是在纤维表面有因热压导致的变形的痕迹,表明在该温度下纤维表面只是产生了热变形,但没有熔融,因而材料的破坏主要是由于纤维间的分层和滑移所致。对于170℃条件下制备的自增强PP而言,其断面可以清楚地观察到纤维相受力后的变形、断裂及与基体脱黏的形貌特征,表明试样在断裂前纤维相已经在基体内部产生了滑移及偏转,最终在载荷的作用下断裂或与基体发生脱黏。对于180℃试样的断裂面,可以看到有未完全熔融的纤维核存在于断面上,这也证实了前述的推测。而190℃试样对应的断面相对平整,并没有未熔融纤维核存在的迹象。



a—160℃; b—170℃; c—180℃; d—190℃

图6 不同热压温度下复合材料的拉伸断面SEM照片

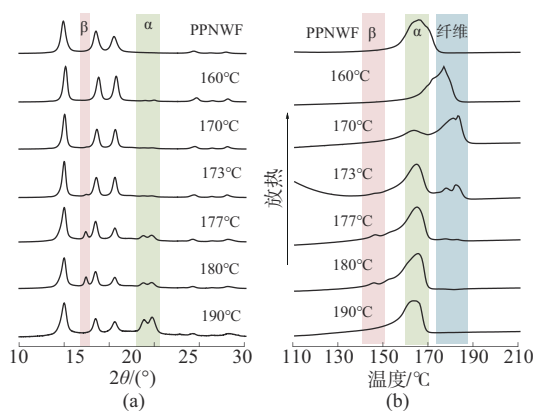
2.4 不同温度下复合材料的晶型转变

为进一步探究不同温度下复合材料的结构与性能之间的联系,对试样进行了WXR D及DSC测试,并将二者的测试结果放在一起进行对比分析,如图7所示。从图7a可以看出,不同温度下成型的复合材料的WXR D衍射谱图存在显著的差异。对于原始的PPNWF而言,其仅在 $2\theta=14.08^\circ$, 16.90° , 18.60° 出现明显的衍射峰,分别对应于(110), (040)及(130)晶面。对于 160°C 及 170°C 的试样而言其同样呈现相同的衍射峰峰位,表明这三个试样中具有取向结构的纤维相(α 晶型)占主体部分^[15]。随着加工温度的进一步升高,在WXR D谱图中观察到了有趣的现象,即在 173°C , 177°C 及 180°C 条件下制备的试样在 $2\theta=16.08^\circ$ 处出现了具有 β 晶型特征的(300)晶面衍射峰,表明 β 晶型的生成。与此同时, 177°C , 180°C 及 190°C 对应试样在 $2\theta=21.20^\circ$ 及 21.94° 出现新的衍射峰且其强度随温度的升高而升高,表明其内部的晶型由纤维相的取向 α 型向基体相的无规 α 型转变。而在 190°C 试样的WXR D谱图中没有观察到(300)晶面的衍射峰,表明其晶型全部为无规 α 型。对试样的DSC测试结果则与WXR D的测试结果形成了较好的相互印证。从图7b可以看出,PPNWF的熔融峰顶温度为 165.2°C ,对于 160°C 下加工的试样,其DSC曲线中只出现一个熔融峰,峰顶温度在 176.2°C ,而 170°C 试样对应的DSC曲线中出现了两个熔融峰,一个峰位为 163.1°C ,对应于基体相的熔融峰;另一个峰为 182.6°C ,对应于复合材料中增强相的熔融峰。值得说明的是,较高温度和成型压力条件下会促使PP的熔点向高温方向移动^[16-19],从上述试验结果可知, 160°C 下纤维相并没有发生熔融,只是有部分软化,成型结束后纤维之

间的压力作用也随之得到一定程度的释放,而 170°C 条件下PP纤维已经出现部分熔融,且熔融形成的基体相可以流动,浸润充满纤维之间的空隙,冷却过程中基体相仍然在压力条件下结晶,因此整个体系内部的压力也被保持下来,对应纤维相的熔点较高。对于 173°C 的试样而言,其在 164.06°C 对应的熔融峰相比于 170°C 试样的强度明显提高,而纤维相对应的熔融峰也仍然存在。而对于 177°C 及 180°C 的试样,在 145°C 出现了一个小的熔融峰,对应于 β 晶型的熔点,这也与WXR D谱图中得到的信息相符。对于 190°C 的试样,其DSC曲线只在 163°C 出现一个对应于基体相的熔融峰。对于在 177°C 及 180°C 下 β 晶型的形成原因,推测是由于在该温度下纤维熔融加剧,原本的取向结构也在该温度下发生解取向和收缩,因此在未熔融的纤维相和已熔融的基体相之间形成剪切应力,并在冷却过程中诱导基体相形成 β 晶型。而从上述力学性能的测试结果来看,具有 β 晶的试样却没有表现出很好的韧性,究其原因,认为尽管其内部含有 β 相,但从DSC的结果来看其含量不高,且未完全熔融的纤维核在拉伸过程中属于薄弱环节容易产生应力集中并诱发裂纹,这是导致材料力学性能降低的原因。

2.5 自增强复合材料与完全熔融试样拉伸过程中的形态及结构变化对比

结合上述力学性能的测试结果,选择性能较好的 170°C 自增强复合材料与 190°C 下完全熔融的PP材料进行对比,分析其晶型及结晶度在拉伸测试前后的变化情况。图8给出了两个加工温度下试样拉伸前(BT)及拉伸后(AT)的WXR D谱图,由图8可以看出,无论是在拉伸前还是拉伸后, 170°C 对应试样的衍射峰强度都高于 190°C 试样,较高的衍射强度来源于自增强试样中有着较为规整结晶的纤维相结构。与此同时,尽管在拉伸后试样的衍射强度明显下降,但 170°C 的试样其衍射峰位及峰型特征并未发生显著变化,表明其晶型结构在拉伸后得以保持。而对于完全熔融的 190°C 试样,其在拉伸后不仅衍射峰强度出现明显下降,拉伸前所具有的 α 相结晶结构也受到了明显的破坏。从拉伸后的衍射图谱来看,其(040), (110), (111)及(041)晶面的出峰均被无定型相的出峰所掩盖,无法区分,只有(110)晶面对应的出峰特征相对明显。产生这一现象的原因是在冷拉过程中基体的大幅形变导致晶



a—WXR D谱图;b—DSC熔融曲线

图7 不同热压温度下复合材料的WXR D谱图及DSC熔融曲线

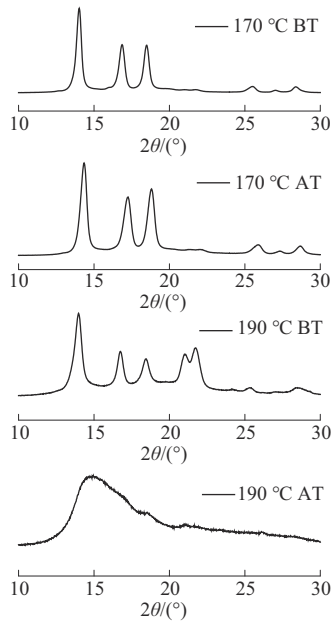


图8 不同温度下试样拉伸测试前后的WXR D谱图

区产生滑移和破坏,从而使拉伸前的规整结构无法得以保留。

进一步地,通过WXR D分峰拟合(图9)及DSC测试结果计算了复合材料的结晶度,其中WXR D分峰拟合数据根据式(1)和式(2)计算结晶度(W_{XRD})^[20]:

$$W_{\text{XRD}} = \frac{I_c}{I_c + 1.25I_A} \times 100\% \quad (1)$$

$$I_c = I_{110} + 1.63I_{040} + 2.14I_{130} + 3.51(I_{111} + I_{141} + I_{131}) \quad (2)$$

式中: I_c 为结晶区衍射强度, I_A 为非晶区衍射强度。

DSC测试结果则根据式(3)计算结晶度(W_{DSC}):

$$W_{\text{DSC}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta H_{\text{fus,c}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ΔH_{fus} 为样品的熔融热焓值; $\Delta H_{\text{fus,c}}$ 为完全结晶PP的熔融热焓值,取209 J/g。

不同温度下试样拉伸测试前后的结晶度见表2。可以看出,对于170 °C的自增强试样而言,通过两种方法计算得到的未拉伸试样的结晶度均高于75%,但在拉伸之后试样结晶度出现小幅降低,通过两种方法计算得到的结晶度降低百分率均值为9.55%。而对于完全熔融的190 °C试样,其未拉伸试样结晶度约为50%,但拉伸后试样的结晶度出现显著的降低,两种方法计算得到的结晶度降低百分率均值为29.76%,结晶度降幅是170 °C试样的3倍之多。试样结晶度的降低与其在拉伸过程中晶区的滑移和破坏密切相关,对于自增强的试样而言,其结构中存在的纤维相在受力过程中能够限制基体相中晶区的滑移和破坏,因此对应试样的晶型及

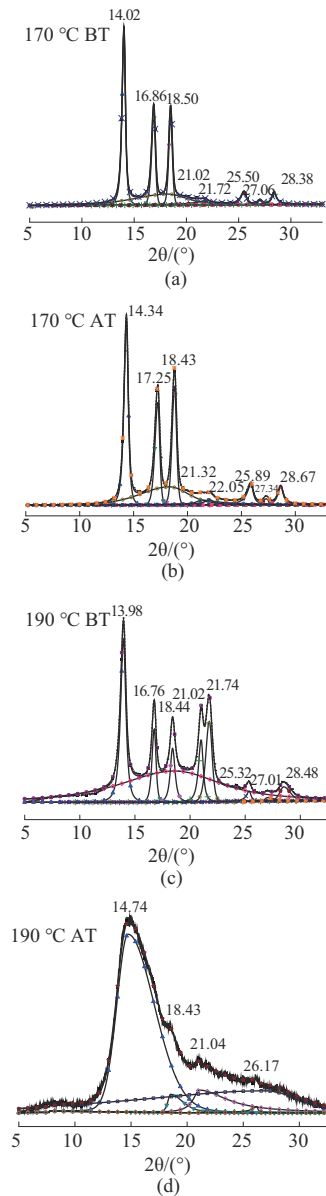


图9 不同温度下试样拉伸测试前后的WXR D分峰谱图

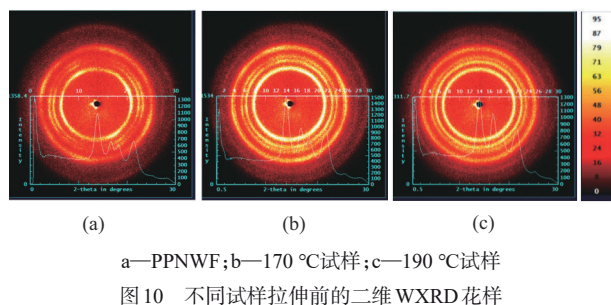
表2 不同温度下试样拉伸测试前后的结晶度

项目	$W_{\text{XRD}}/\%$	$W_{\text{DSC}}/\%$	W_{XRD} AT降低百分率/%	W_{DSC} AT降低百分率/%	结晶度降低平均百分率/%
170 °C BT	78.41	77.12	6.95	12.14	9.55
170 °C AT	72.96	67.75			
190 °C BT	43.83	55.74	25.05	34.46	29.76
190 °C AT	32.85	36.83			

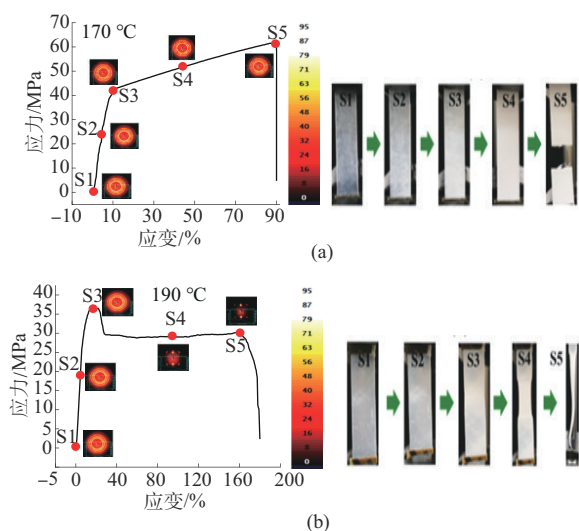
结晶度都能够得到一定程度的保持,而完全熔融的190 °C试样中只存在基体相,拉伸过程中其显著的冷拉应变导致其晶区结构受到大幅破坏,因此其晶型及结晶度在拉伸测试后都没有得到较好保持。

相较于WXR D法而言,照相法能够更加直观地给出聚合物取向的特征,因此对PPNWF,170 °C及190 °C试样的二维WXR D衍射花样进行对比分析

(图10)。由图10可以看出,PPNWF对应的衍射花样虽然存在局部衍射强度较强的区域,但其分布无规律,这是由于PPNWF中的纤维呈现随机分布,因此对应纤维的取向也是随机的,因而在满足Bragg条件的某些取向方向会产生强度较强的衍射峰。而对于170℃的试样,其强度在衍射环上的分布较PPNWF而言更加均匀,但仍然存在部分衍射较强的区域。随加工温度的进一步升高,190℃试样的衍射环具有最好的均匀性与对称性,这是由于材料中纤维相已经完全消失,剩下的是在空间中各向同性的基体相,因此不存在任何的取向,对应衍射环呈对称的弥散状。



为考察试样在拉伸过程中基体相的取向变化规律,对170℃下成型的自增强试样及190℃下成型的试样在不同拉伸应变下的二维WAXRD花样进行了对比分析,并附上了试样在不同应变位置处的照片(图11)。从图11可以看出,自增强试样在整个拉伸过程中对应的5个应变位置处(S1~S5)的二维WAXRD花样均为衍射环状,表明在整个形变过程中



基体相的取向并不明显。而在190℃下加工得到的试样在冷拉过程中的衍射花样出现了显著的变化,由冷拉形变之前均匀的衍射环转变为对称分布的衍射弧,在S5对应的衍射弧进一步转变为衍射点,表明基体在拉伸过程中产生了显著的取向。

基于上述表征结果,推测了自增强PP复合材料(对应加工温度为170℃)及完全熔融的常规PP材料(对应加工温度为190℃)在受到拉伸应力条件下不同应变处的断裂机理,并示意于图12中。对于自增强PP,其受力后首先在基体相中产生微裂纹(S1),随应力逐渐增加这些微裂纹逐步扩展至基体相与纤维相的界面处(S2),并在界面处形成更多的裂纹和空隙(S3),导致纤维相沿拉伸方向产生偏转和滑移(S4),在这个过程中纤维相起到了承担载荷的作用,随着应力继续增加,纤维最终断裂,材料发生破坏(S5)。在这个过程中,基体相的变形较小,主要是与纤维相之间的脱黏形成空隙和微裂纹。而对于完全熔融的试样,也即常规PP,由于没有纤维相的存在,其在拉伸过程中首先在基体中出现局部的微裂纹与孔洞,随应力的增加微裂纹与孔洞的数量也增加,而当达到一定的应力使基体发生屈服,大分子链段在应力作用下出现取向,最终导致材料断裂。

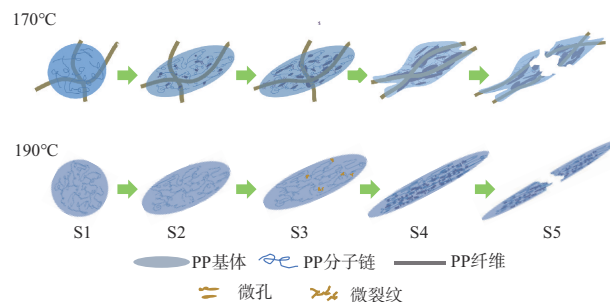


图12 170℃及190℃对应试样在拉伸过程中的破坏机理推测

3 结论

将PPNWF作为预制体通过热压方法成功制备了自增强的PP复合材料,并考察了在不同加工温度条件下制备得到试样的结构与性能的关系,SEM及拉伸性能测试表明,当加工温度保持在170℃或173℃时,复合材料内部纤维相及基体相之间能够形成较好的界面结合,且纤维相的含量也能维持在较高的水平,能够得到性能优异的自增强复合材料。DSC及XRD结果表明随加工温度的进一步提高,材料中高结晶度及取向度的纤维相含量逐渐减少,复合材料总体结晶度下降,主要晶型由取向 α 晶

型逐渐向各向同性 α 晶型转变。且自增强复合材料中基体相在拉伸测试过程中未产生明显取向,因而在拉伸后的结晶度及晶型较完全熔融的试样能够得到较为良好的保持。

参考文献

- [1] Shah T H. Developments in oriented polymers[J]. *Polymer*, 1988, 29(9):1 720–1 726.
- [2] Ward I M, Hine P J. Novel composites by hot compaction of fibers [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2004, 45(5): 1 413–1 427.
- [3] 张冯倩,高达利,张师军,等.叠层热压PP自增强板材的制备及工艺参数优化[J].*塑料工业*, 2023, 51(3):102–107.
Zhang Fengqian, Gao Dali, Zhang Shijun, et al. Preparation and process parameters optimization of hot-pressed polypropylene self-reinforced sheet[J]. *China Plastics Industry*, 2023, 51(3):102–107.
- [4] 王安威.PP自增强复合材料力学性能的温度效应与本构模型研究 [D]. 上海: 东华大学, 2022. DOI: 10.27012/d.cnki.gdhuu.2022.000491.
Wang Anwei. Study on temperature effect on mechanical properties and the constitutive model of self-reinforced polypropylene composites[D]. Shanghai: Donghua University, 2022. DOI: 10.27012/d.cnki.gdhuu.2022.000491.
- [5] Wang J, Zhang Q, Cheng Y, et al. Self-reinforced composites based on polypropylene fiber and graphene nano-platelets/polypropylene film[J]. *Carbon: An International Journal Sponsored by the American Carbon Society*, 2022, 189. DOI:10.1016/j.carbon.2021.12.098.
- [6] Kim Y S, Jo J Y, Choi W H, et al. Effect of draw ratio on the mechanical properties of polypropylene self-reinforced composite [J]. *Composite structures*, 2021, 275. DOI: 10.1016/j.compstruct.2021.114398.
- [7] Zanjani N A. Experimental and numerical studies on forming and failure behaviours of a woven self-reinforced polypropylene composite[J]. *Advanced Composite Materials*, 2021, 30(2):116–130.
- [8] Nijs A, Selezneva M, Swolfs Y, et al. Notch-sensitivity of hybrid carbon-fibre/self-reinforced polypropylene composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2020. DOI: 10.1016/j.compsci-tech.2020.108422.
- [9] 王苏伟,张文鑫,薛平,等.基于固态成型工艺聚合物基复合材料自增强技术研究进展[J].*中国塑料*, 2021, 35(12):166–173.
Wang Suwei, Zhang Wenxin, Xue Ping, et al. An overview in self-reinforced polymer-based composites prepared using solid-state molding technology[J]. *China Plastics*, 2021, 35(12):166–173.
- [10] 邹浩,高达利,张师军,等. β 晶型聚丙烯及其自增强复合材料研究[J].*化工新型材料*, 2015, 43(4):102–104.
Zou Hao, Gao Dali, Zhang Shijun, et al. Research of β -crystalline polypropylene and its self-reinforced composites[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(4):102–104.
- [11] 李文超,曾佳,陈程虹,等.高强全PP复合板材的制备与性能研究[J].*中国塑料*, 2021, 35(2):1–7.
Li Wenchao, Zeng Jia, Chen Chenghong, et al. Study on preparation and properties of high-strength polypropylene-matrix composites[J]. *China Plastics*, 2021, 35(2):1–7.
- [12] Mijares J L, Agalotis E, Bernal C R, et al. Self-reinforced polypropylene composites based on low-cost commercial woven and non-woven fabrics[J]. *Polymers for advanced technologies*, 2018(1). DOI:10.1002/pat.4093.
- [13] 万明,方立,周天睿,等.PP自增强复合材料层压板的制备和性能研究[J].*工程塑料应用*, 2016, 44(2):40–45.
Wan Ming, Fang Li, Zhou Tianrui, et al. Study on preparation and properties of self-reinforced polypropylene composites laminates [J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(2):40–45.
- [14] 程鹏,郭周超,薛平,等.滑石粉添加量对口模拉伸自增强PP性能的影响[J].*塑料工业*, 2020, 48(9):61–65.
Cheng Peng, Guo Zhouchao, Xue Ping, et al. Effect of talc contents on the properties of self-reinforced samples prepared by die stretching[J]. *China Plastics Industry*, 2020, 48(9):61–65.
- [15] Selezneva M, Swolfs Y, Katalagarianakis A, et al. The brittle-to-ductile transition in tensile and impact behavior of hybrid carbon fibre/self-reinforced polypropylene composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 109:20–30.
- [16] Dániel V, Ákos K, Tamás B, et al. Flame retarded self-reinforced polypropylene composites prepared by injection moulding[J]. *Plastics News*, 2018, 125(5):33–41.
- [17] Lee H, Kim Y S, Choi W H, et al. Processing temperature window design via controlling matrix composition for polypropylene-based self-reinforced composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 143(11). DOI: 10.1016/j.compositesa.2021.106301.
- [18] 黄贤页.注塑成型模具温度对PP制品结晶形态的影响[J].*塑料科技*, 2018, 46(8):68–71.
Huang Xianye. Effect of mold temperature on crystalline state of PP injection molding products[J]. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(8):68–71.
- [19] 邹金红,罗华云,杨敏敏.模具温度对PP塑料注塑成型结晶形态的影响[J].*塑料工业*, 2018, 46(10):111–114, 135.
Zou Jinhong, Luo Huayun, Yang Minmin. Effect of mold temperature on the crystallization of polypropylene material during injection molding[J]. *China Plastics Industry*, 2018, 46(10):111–114, 135.
- [20] 莫志深,张宏放,张吉东.晶态聚合物结构和X射线衍射[M].北京:科学出版社, 2010.
Mo Zhishen, Zhang Hongfang, Zhang Jidong. Structure and X-ray diffraction of crystalline polymer[M]. Beijing: Science Press, 2010.