

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180303005

玻璃纤维/聚丙烯纤维增强热塑复合材料的制备及其性能

董卫国^{1,2}

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387;
2. 天津工业大学 先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300387)

摘要 为获得高质量比和高取向度的长纤维增强热塑性复合材料,通过牵切工艺将玻璃纤维和聚丙烯纤维混合成为须条,将须条正交铺层后用热压方法制备玻璃纤维/聚丙烯长纤维增强热塑性复合材料,然后对复合材料的形貌、力学性能和动态力学性能进行测试和分析。结果表明:复合材料中玻璃纤维的平均长度为22.9 mm,质量分数为45.73%,纤维伸直度高,取向度高,分散性好;基体材料能够充分浸润玻璃纤维,复合材料具有较小的孔隙率,其值为1.58%,且该复合材料比挤出模压得到的复合材料具有更好的力学性能;复合材料的玻璃化转变温度为73.4℃,在温度为150℃时,能够保持较高的储能模量和较小的损耗因子,具有良好的热力学性能。

关键词 热塑复合材料;混纤预成型件;玻璃纤维;聚丙烯纤维;力学性能

中图分类号:TB 322 文献标志码:A

Preparation and properties of glass fiber/polypropylene fiber reinforced thermoplastic composites

DONG Weigu^{1,2}

(1. School of Textile Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;
2. Key Laboratory of Advanced Textile Composites, Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract In order to obtain long fiber reinforced thermoplastic composites with high weight ratios and high degrees of orientation, a stretch-breaking process was adopted to prepare glass fibers (GF) and polypropylene (PP) filaments into bi-component slivers. The slivers were aligned in two perpendicular layers, and the resulted hybrid-fiber was subjected to hot pressing to form GF/PP long fiber reinforced thermoplastic composites. The morphology of the composites was observed, and their static and dynamic mechanical properties were characterized by using the tensile test, bending test, impact test, and dynamic mechanical analysis (DMA). The test results show that glass fibers with an average length of 22.9 mm has high straightness, highly oriented and dispersed in the PP matrix, and accounts for 45.73% of the composites. Glass fibers are fully saturated in the matrix, which provides the composites with a porosity of 1.58%. In comparison of composites prepared by extrusion molding and stretch-breaking process, the latter obtain greater mechanical properties. DMA results show that the glass transition temperature of composites is 73.4℃, and the composites retain good thermomechanical properties at 150℃ and maintain high storage modulus and small loss factor.

Keywords thermoplastic composite; hybrid fiber preform; glass fiber; polypropylene fiber; mechanical property

相比于热固性基体复合材料,热塑性基体复合材料具有更好的韧性、更快的固化成型速度,特别是

生产过程清洁化和产品可回收重复利用等环境友好特点^[1],但是由于热塑性基体材料具有较高的熔融

收稿日期:2018-03-04 修回日期:2018-11-06

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2012AA03A204)

作者简介:董卫国(1961—),男,副教授,博士。主要研究方向为高性能纤维及其复合材料。E-mail: dongweigu@tjpu.edu.cn。

黏度增加了其浸润增强纤维的难度,使得复合材料中增强纤维的比例较低(质量分数不高于 40%)和长度较短,限制了热塑性复合材料的应用范围。

混纤法制作热塑性复合材料是新工艺,将热塑性的基体材料以纤维状态和增强纤维充分混合,当热塑性纤维被加热融化时可快速浸润增强纤维,从而克服高黏度的热塑性树脂浸渍增强纤维的困难。混纤预型件的制备采用纺织加工技术,加工效率高、成本低、增强纤维比例和排列方式设计自由度大,并且可得到长纤维增强复合材料或连续纤维增强热塑复合材料^[2-3]。混纤预型件有多种形式,包括混纺纱^[4]、混合纤维毡^[5]、包芯纱^[6]、交织物^[7]等。混纺纱(混纺毡)可实现 2 种组分纤维单纤维之间的混合,当热塑纤维受热融化时可以原位浸渍增强纤维,从而缩短浸渍时间,减少复合材料的孔隙率,得到高质量的复合材料制品。通过梳理成网或梳理成条可以实现 2 种单纤维之间的混合;然而对于碳纤维、玻璃纤维等脆性高性能纤维采用纺织工艺中的梳理成网混合或梳理成条混合并不适合,因此,可采用牵切成条混合方法制备热塑复合材料的混纤预型件^[8-10]。在牵切设备喂入的连续纤维丝束,当拉伸超过纤维断裂伸长率时,丝束中的纤维会发生断裂,使连续纤维束成为短切纤维条,纤维的长度通过调整牵切隔距等工艺参数控制^[11];连续纤维在牵切过程中同时喂入其他短纤维须条,经过并合牵伸,可以使 2 种纤维达到单纤维水平的混合。

本文采用牵切工艺将连续玻璃纤维束和聚丙烯短切纤维(GF/PP)制成混纤预型件,然后热压得到 GF/PP 纤维增强热塑复合材料(GF/PPLRFT),对复合材料的形貌特征进行观察、表征,并研究其力学性能和动态力学性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

连续玻璃纤维束,单纤维直径为 15 μm,纤维束中单纤维根数为 200;聚丙烯短切纤维,长度为 33 mm,线密度为 0.153 tex。以上纤维均由北京纳盛通新材料科技有限公司提供。

1.2 试样制备

聚丙烯短切纤维梳理成条,然后和连续玻璃纤维束一起根据一定比例喂入牵切设备,在牵伸罗拉作用下,连续纤维束被牵切成短切纤维,并与聚丙烯纤维混合,得到玻璃纤维/聚丙烯纤维混合须条。玻璃纤维/聚丙烯纤维混合须条再次进入并条机二次

并合拉伸,使 2 种纤维得到充分混合。经过并合牵伸,可使 2 种纤维达到单纤维水平的混合,其原理如图 1 所示。若喂入的增强纤维束纤维根数为 m ,经过 n_1 倍的牵伸后纤维根数为 m/n_1 ,经过第 2 次 n_2 倍的牵伸,纤维根数为 m/n_1n_2 ,选择合适的牵伸倍数和牵伸次数,可使喂入的增强纤维束分离为单纤维。

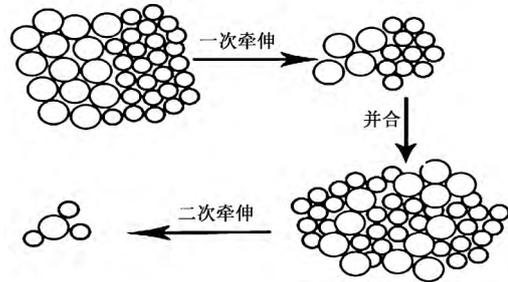


图 1 2 种纤维牵切混合过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of drawing and mixing of two kinds of fiber

玻璃纤维/聚丙烯纤维混合须条正交铺层(0/90),得到复合材料预型件,将预型件在模压机中模压,模具温度为 190 °C,压力为 8 MPa,热压时间为 15 min,保压室温冷却,得到玻璃纤维/聚丙烯纤维复合材料,并与文献[12]采用挤出模质法制备的复合材料进行对比分析。复合材料的制备工艺过程如图 2 所示。

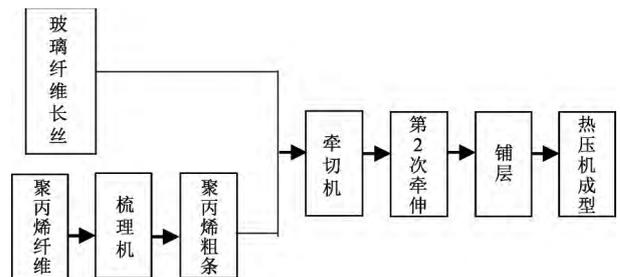


图 2 GF/PP 热塑复合材料试样制备过程示意图

Fig.2 Preparation process diagram of GF/PP thermoplastic composite materials

1.3 复合材料表征与测试

1.3.1 复合材料形貌观察

在试样表面和截面进行喷金处理后,采用 TM-1000 型扫描电子显微镜(日本日立公司)观察复合材料的横截面、复合材料拉伸断裂断口形貌。

1.3.2 复合材料中玻璃纤维长度及含量测试

将试样在马弗炉中加热到 500 °C,PP 基体被燃烧分解,燃烧后得到玻璃纤维网,用显微镜观察玻璃纤维的排列状态;从玻璃纤维网中随机取出一些纤维分散到质量分数为 1% 的丙三醇溶液中,用显微镜的标尺工具测量玻璃纤维的长度,本文实验随机

测量纤维根数为 200, 得到纤维长度的平均值和长度分布。

根据 GB/T 2577—2005《玻璃纤维增强塑料树脂含量试验方法》, 称取一定质量的复合材料试样, 在马弗炉中加热到 500 °C, PP 基体被燃烧分解, 称量剩余玻璃纤维, 根据试样燃烧前和燃烧后的质量, 得到复合材料中玻璃纤维的含量。

1.3.3 复合材料密度及孔隙率测试

采用密度法测量复合材料的孔隙率, 密度用浮力法测试, 分别测出纤维、基体、复合材料的密度, 根据复合材料中纤维含量计算复合材料孔隙率:

$$P_V = 1 - \rho_M (G_F/\rho_F + G_R/\rho_R)$$

式中: G_F 为玻璃纤维所占质量百分比, %; G_R 为 PP 基体所占质量百分比, %; ρ_F 为玻璃纤维密度, g/cm^3 ; ρ_R 为 PP 基体密度, g/cm^3 ; ρ_M 为复合材料密度, g/cm^3 。

1.3.4 复合材料静态力学性能测试

试样拉伸实验依据 GB 1447—2005《纤维增强塑料拉伸性能试验方法》, 在 INSTRON3369 型万能电子强力仪上进行, 拉伸速度为 2 mm/min; 试样弯曲实验依据 GB 1449—2005《纤维增强塑料弯曲性能试验方法》, 在 INSTRON3369 型万能电子强力仪上进行, 弯曲速度为 2 mm/min; 缺口冲击强度实验依据 GB/T 1843—2008《塑料悬臂梁冲击强度的测定》在摆锤式冲击实验机上进行。

1.3.5 复合材料动态力学性能测试

试样的动态力学性能采用 242C 型动态热机械分析仪 (DMA, 德国 NETZSCH 公司) 测试。试样规格为 60 mm×10 mm×4mm, 设定温度范围为 -40 ~ 200 °C, 升温速率为 10 °C/min, 采用氮气气氛, 频率设定在 5 Hz。

2 结果与分析

2.1 复合材料形貌分析

图 3 示出 GF/PP 复合材料形貌照片。可以看出: 玻璃纤维在聚丙烯基体中以单纤维状态分布, 没有发现束状纤维, 说明玻璃纤维在复合材料中得到了良好的分散; 复合材料拉伸断裂后伸出的玻璃纤维表面完全被 PP 基体包裹, 说明热熔纤维融化后能浸润每根玻璃纤维, 并与玻璃纤维形成良好的结合。

2.2 复合材料中增强纤维长度分布

图 4(a) 示出 GF/PP 复合材料烧蚀后得到的玻璃纤维网照片。将含有玻璃纤维 (长度为 25 mm) 和聚丙烯树脂的粒料喂入挤出机中, 经热熔、混合、

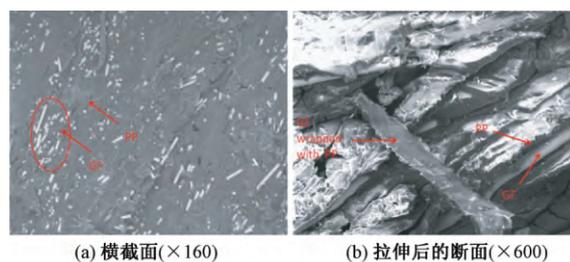


图 3 GF/PP 复合材料形貌照片

Fig.3 Images of GF/PP composite. (a) Cross section(×160); (b) Section after stretch (×600)

挤出后模压成型^[13] 制得 GF/PP 复合材料, 其材料中玻璃纤维排列如图 4(b) 所示。可以清晰地看到: 玻璃纤维以 90° 的角度交叉排列, 具有高伸直度、高取向度、较好分散性的特点; 中纤维排列是随机的, 纤维伸直度差。

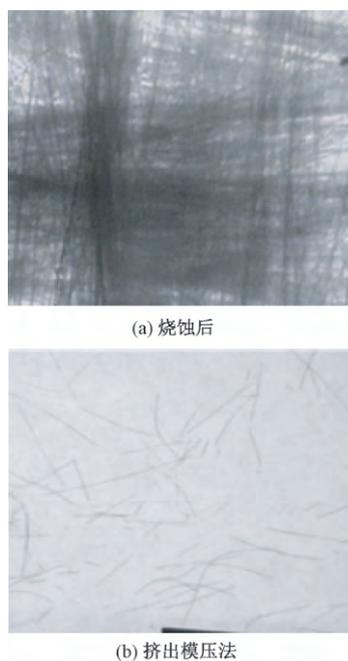


图 4 GF/PP 复合材料中纤维网照片

Fig.4 Images of glass fiber mesh in GF/PP composites.

(a) After allation; (b) Extrusion molding

图 5 为 GF/PP 复合材料中玻璃纤维长度分布图。可以看出: 采用牵切混纤法得到的复合材料中玻璃纤维平均长度为 22.9 mm, 长度大于 21 mm 的比例占 62.5%; 采用挤出模压法制得的复合材料虽然喂入玻璃纤维的长度为 25 mm, 但是由于在挤出过程中纤维受到损伤, 使玻璃纤维的平均长度变为 9.81 mm, 10 mm 以下的纤维在 53.1% 以上。

纤维长度和分散度是影响纤维增强材料力学性能的关键因素, 为了制备性能良好的长纤维增强热塑性复合材料, 需要保持纤维有较长的长度, 纤维长度越长, 越有利于材料性能的提高; 同时, 应该使纤

维分散成单丝,以保证被树脂良好浸渍,提高界面的结合强度,充分发挥长纤维的优势^[13]。

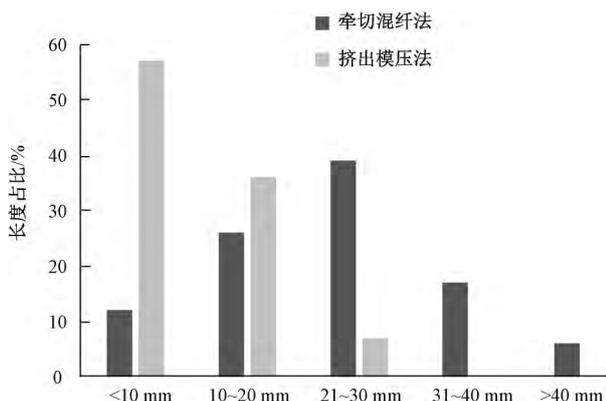


图 5 GF/PP 复合材料中玻璃纤维长度分布图

Fig.5 Fiber length distribution plot of glass fiber of GF/PP composites

在热塑复合材料中增强纤维的长度为 0.3 mm 以上即称为长纤维增强热塑复合材料,文献[12]中纤维平均长度达到 9.81 mm,属于纤维长度较长的热塑复合材料。本文实验采用牵切混纤法得到复合材料,玻璃纤维平均长度达到 22.9 mm,是挤出模压法的 2 倍以上,而且伸直度高,取向度高,分散性好,为复合材料获得高力学性能提供了重要保证。

2.3 复合材料力学性能分析

GF/PP 复合材料中玻璃纤维含量为 45.73%,测得玻璃纤维、聚丙烯纤维、GF/PP 复合材料的密度分别为 2.4、0.89、1.23 g/cm³,计算得到 GF/PP 复合材料的孔隙率为 1.58%。

在保持基体与纤维能够良好结合的条件下,纤维的含量升高,复合材料的力学性能和耐热性都会提高。热塑复合材料中的孔隙率主要是由于基体与纤维浸润不良造成的。热塑树脂由于黏度大,流动性差,难以浸润纤维,因此热塑复合材料与热固性复合材料相比,孔隙率较大。在包芯纱和交织物预型件中由于增强纤维是束状形态,热塑纤维融化后难以完全浸润增强纤维,得到的热塑复合材料孔隙率一般在 3% 以上,在纤维含量较高时,孔隙率会更大^[14]。

由于经过牵切工艺使得玻璃纤维可较好地分散,本文实验得到的热塑复合材料既有较高的纤维含量(45.73%),又有较小的孔隙率(1.58%)。

2.3.1 静态力学性能分析

表 1 示出 GF/PP 复合材料的拉伸、弯曲和冲击性能测试数据。由挤出模压法制得 GF/PP 复合材料的拉伸、弯曲和冲击性数据^[12]也列于表 1 中。由牵切混纤法得到的复合材料具有更好的力学性能,

其拉伸强度为 128 MPa,弯曲强度为 180 MPa,冲击强度为 35 kJ/m²,拉伸模量为 8 300 MPa,弯曲模量为 9 780 MPa。主要是由于玻璃纤维含量更高和长度长,分散度、伸直度、取向好。当纤维长度长,纤维伸直度、取向度高,纤维与基体界面结合牢固时,纤维能够有效地传递载荷,因此,复合材料的拉伸性能、弯曲性能、冲击性会明显提高,将接近于连续纤维增强复合材料^[15-16]。

表 1 GF/PP 复合材料的力学性能

Tab.1 Mechanical properties of GF/PP composites

试样制备方法	拉伸强度/MPa	拉伸模量/MPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa	冲击强度/(kJ·m ⁻²)
牵切混纤法	128	8 300	180	9 780	35
挤出模压法	100	7 900	175	8 000	20

注:牵切混纤法中玻璃纤维含量为 45.73%;挤出模压法中玻璃纤维含量为 40%。

2.3.2 动态力学分析

图 6 示出 GF/PP 复合材料的 DMA 曲线。可看出,GF/PP 复合材料具有较高的储能模量。经计算得材料的玻璃化转变温度为 73.4 °C。在 73.4 ~ 150 °C 温度范围内,材料的储能模量没有明显的降低;在温度为 150 °C 时,储能模量是初始最大储能模量的 60% 以上,损耗因子在 0.08 以下,因此,材料在 150 °C 以上提高了热塑基体的玻璃化转变温度和耐热性。影响储能模量的主要因素有增强材料的含量、形状,增强材料在基体树脂中的分布和分散状态,以及二者之间的界面形态等^[18]。对于增强纤维和热塑材料基体之间具有良好界面相容性的复合材料,强的界面黏结作用可以限制增强纤维-基体界面链段的运动,使得耗能因子的振幅值降低,并使玻璃化转变温度不明显或移动到更高的温度^[20]。

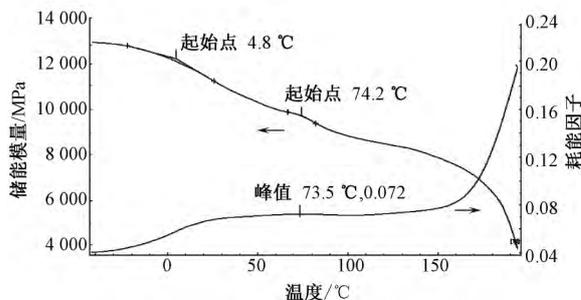


图 6 GF/PP 复合材料的 DMA 曲线

Fig.6 DMA curve of GF/PP composites

3 结论

1) 采用牵切工艺将玻璃纤维和聚丙烯短切纤维制成混纤预型件,由此混纤预型件制成的热塑复合材

料玻璃纤维含量为 45.73%, 平均长度为 22.9 mm。玻璃纤维含量高, 长度长, 其在复合材料基体中具有高伸直度、高取向度和较好的分散性。纤维与基体形成良好的结合, 具有较小的孔隙率, 其值为 1.58%。

2) 与挤出模压法得到的复合材料相比, 该复合材料具有更好的力学性能, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度分别为 128、180 MPa 和 35 kJ/m², 拉伸模量、弯曲模量分别为 8 300、9 780 MPa。

3) 复合材料的玻璃化转变温度为 73.4 °C, 温度在 150 °C 时, 能够保持较高的储能模量和较小的损耗因子, 具有良好的热力学性能。 FZXB

参考文献:

- [1] 方鲲, 吴丝竹, 张国荣, 等. 长纤维增强热塑性复合材料在汽车零部件上的应用进展 [J]. 中国塑料, 2009, 23(3): 13-18.
FANG Kun, WU Sizhu, ZHANG Guorong, et al. Progress in applications of long fiber reinforced thermoplastics in automotive parts [J]. China Plastics, 2009, 23(3): 13-18.
- [2] CHRISTOPH Schneeberger, JOANNA C H Wong, PAOLO Ermanni. Hybrid bicomponent fibres for thermoplastic composite preforms [J]. Composites Part A, 2017(103): 69-73.
- [3] SVENSSON Shishoo Gilchrist. Manufacturing of thermoplastic composites from commingled yarns: a review [J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 1998, 11(1): 22-56.
- [4] THOMANNY U I, ERMANNI P. The influence of yarn structure and processing conditions on the laminate quality of stampformed carbon and thermoplastic polymer fiber commingled yarns [J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2004, 17(3): 259-283.
- [5] HOUPHOUËT-BOIGNY C, PLUMMER C J G, WAKEMAN M D, et al. Towards textile-based fiber-reinforced thermoplastic nanocomposites: melt spun polypropylene-montmorillonite nanocomposite fibers [J]. Polymer Engineering & Science, 2007, 47(7): 1122-1132.
- [6] 董卫国. 混纤纱复合材料研究进展 [J]. 天津工业大学学报, 2006, 25(2): 22-26.
DONG Weiguo. Review of thermoplastic composites made from commingled yarns [J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2006, 25(2): 22-26.
- [7] BAGHAEI B, SKRIFVARS M, BERGLIN L. Characterization of thermoplastic natural fibre composites made from woven hybrid yarn prepregs with different weave pattern [J]. Composites Part A, 2015, 76(36): 154-161.
- [8] 朱龙彪, 王昌国, 严晓照, 等. 纤维牵断成条机设计 [J]. 纺织学报, 2007, 28(12): 107-109.
ZHU Longbiao, WANG Changguo, YAN Xiaozhao, et al. Design of fiber stretch-breaking sett frame [J]. Journal of Textile Research, 2007, 28(12): 107-109.
- [9] 刘洋, 季晓雷, 郁崇文, 等. 亚麻牵切中纤维断裂过程和规律的研究 [J]. 中国麻业, 2008, 30(1): 39-43.
LIU Yang, JI Xiaolei, YU Chongwen, et al. Study on the process and principle of stretch-breaking of flax fiber [J]. Plant Fiber Sciences in China, 2008, 30(1): 39-43.
- [10] 陈东, 周秀玲. 锈钢纤维牵切工艺的研究 [J]. 棉纺织技术, 2008, 36(7): 16-19.
CHEN Dong, ZHOU Xiuling. Study on draft cutting processing of stainless steel fibre [J]. Cotton Textile Technology, 2008, 36(7): 16-19.
- [11] 吴绥菊, 郁崇文, 季晓雷. 牵切过程中纤维长度不均匀率分析 [J]. 纺织学报, 2012, 33(3): 34-37.
WU Suiju, YU Chongwen, JI Xiaolei. Control of fiber length irregularity in stretch-breaking process [J]. Journal of Textile Research, 2012, 33(3): 34-37.
- [12] BALAJI K T, PILLAY S, NING H, et al. Process simulation, design and manufacturing of a long fiber thermoplastic composite for mass transit application [J]. Composites Part A, 2008(39): 1512-1521.
- [13] BIJSTERBOSCH H, GAYMANS R J. Polyamide 6-long glass fiber injection moldings [J]. Polymer Composites, 1995, 16(5): 363-369.
- [14] 董卫国, 黄故. 三维机织热塑复合材料的制备与性能 [J]. 纺织学报, 2005, 26(6): 107-108.
DONG Weiguo, HUANG Gu. Manufacture and performance of 3D-woven thermoplastic composite material [J]. Journal of Textile Research, 2005, 26(6): 107-108.
- [15] THOMASON J L, VLUG M A. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: tensile and flexural modulus [J]. Composites Part A, 1996, 27(6): 477-84.
- [16] AKONDA M H, LAWRENCE C A, WEAGER B M. Recycled carbon fibre-reinforced polypropylene thermoplastic composites [J]. Composites Part A, 2012, 43: 79-86.
- [17] 梁基照. 无机粒子填充聚合物复合材料的储能模量及其表征 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2008, 36(11): 143-146.
LIANG Jizhao. Storage modulus and its characterization of inorganic particulate filled polymer composites [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2008, 36(11): 143-146.
- [18] 薛东, 刘芹, 雷文, 等. 动态力学分析方法在塑木复合材料研究中的应用 [J]. 高分子通报, 2013, 49(7): 73-76.
XUE Dong, LIU Qin, LEI Wen, et al. The application of dynamical mechanical analysis technology in the researches of wood plastic composites [J]. Polymer Bulletin, 2013, 49(7): 73-76.