

连续玻纤增强聚丙烯熔融浸渍过程降黏研究

李莹¹ 曹敏华¹ 信春玲¹ 任峰¹ 代俊锋¹ 何亚东^{1,2*}

(北京化工大学 1. 机电工程学院; 2. 教育部高分子材料加工装备工程研究中心, 北京 100029)

摘要: 将不同配比的高黏度聚丙烯与低黏度聚丙烯共混制备高低黏度树脂混配基体, 旋转流变测试结果显示低黏度聚丙烯的加入显著降低了共混体系的黏度。以高低黏度聚丙烯共混物为热塑树脂基体, 采用熔融浸渍方法制备连续玻纤增强聚丙烯热塑预浸带。研究发现随着低黏度聚丙烯含量的增加, 热塑树脂基体的加工性能明显提高, 预浸带制品的孔隙率及纤维断裂率逐渐降低。将各组预浸带模压成型后进行力学测试, 结果显示低黏度聚丙烯的加入使层压板层间剪切强度、弯曲强度、拉伸强度均出现小幅度下降, 而对冲击强度基本无影响。结合加工性能及力学性能, 低黏度聚丙烯质量分数 10% 时共混物的综合性能最佳。

关键词: 热塑树脂复合材料; 聚丙烯; 熔融浸渍; 黏度; 预浸带

中图分类号: TQ327.1+1 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.01.005

引言

纤维增强树脂基复合材料由于具有比强度高、比模量大、耐腐蚀等优势, 在汽车、电子、航空航天及风力发电等领域得到越来越广泛的应用。相对于热固性复合材料, 热塑性复合材料具有冲击韧性高、耐久性好、加工成型周期短、可回收利用等优点, 因此其产量与应用领域不断扩大。同时, 各种改性手段的出现及进步推动纤维增强热塑复合材料由次级结构件向主承力构件迈进^[1-2]。

与热固树脂(黏度通常为 $0.1 \sim 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) 相比, 热塑树脂黏度高(通常在 $10^2 \sim 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$), 直接导致其浸渍纤维束难度增大, 如何解决热塑树脂的高黏度问题是纤维增强热塑复合材料实现大规模、高效率、低成本制造的一个关键因素^[3-4]。为了取得良好的浸渍效果, 学者们对反应浸渍、粉末浸渍、溶液浸渍等方法进行了大量的研究, 但普遍存在操作困难、生产效率低、成本较高、易污染环境等缺点^[5], 而熔融浸渍法由于操作简单、可连续生产、设备及工艺发展成熟等优点成为最常用的热塑复合材料预浸料制备方法。在熔融浸渍中, 一般采用升高加工温度的方法来降低树脂黏度, 提高浸渍效果。但过高

的温度不仅耗能高, 还会引起树脂基体的降解^[6]。采用过氧化物的可控流变法降黏早已有相关研究, 分子链的断裂及分子量的急剧降低使树脂流动性提高, 但同时会造成基体韧性及弯曲性能的降低, 并且过氧化物残留带来基体降解以及刺激性气味等问题^[7-8]。如何在不过多影响制品性能的基础上有效降低基体黏度以实现热塑复合材料高速度、低成本生产, 是进一步扩大热塑复合材料应用的关键。

聚丙烯(PP)具有力学性能优良、价格低廉、质轻等特点, 本文以聚丙烯为热塑树脂基体, 玻纤为增强体, 采用熔融浸渍方法制备预浸料, 通过对树脂配方的设计, 以期达到降低基体黏度、提高浸渍效果的目的, 为工业上高质高效生产热塑性复合材料提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

BX3900 聚丙烯, 韩国 SK, 熔融指数 $60 \text{ g}/10 \text{ min}$; PF1800 聚丙烯, 湖南盛锦新材料有限公司, 熔融指数 $1800 \text{ g}/10 \text{ min}$; 聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH), CMG5001-T, 佳易容相容剂江苏有限公司; 玻璃纤维 SE4540, 2400tex, 纤维直径 $17 \mu\text{m}$, 欧文斯科宁(中国)投资有限公司。

1.2 实验设备

单螺杆挤出机, 825803 型, 德国 Brabender 公司; 浸渍模具, 实验室自行设计加工; HAAKETM Rheomix OS 密炼机, HAAKE MARS III 平板流变仪,

收稿日期: 2017-05-31

基金项目: 科技部国家重点研发计划(2016YFB0302005)

第一作者: 女, 1992 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: heyd@mail.buct.edu.cn

美国赛默飞世尔科技有限公司;PLC 程式控制压片机,BP-8170-B-100T,宝品精密仪器有限公司;S-4700 电子显微镜,日本日立公司;摆锤冲击试验机,CEAST9050,美国 Instron 公司;电子万能试验机,RGM-100A,瑞格尔仪器有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 基体配方设计

本文采用高黏度聚丙烯 BX3900 与低黏度聚丙烯 PF1800 共混配方作为树脂基体,并设计表 1 所示的 5 组配比进行实验。将各组树脂颗粒分别加入密炼机密炼(190℃,10 min),压片后制得 5 组树脂基体样品。将树脂基体样品分别进行旋转流变测试,获得其剪切流变性能以分析配方黏度特征。

表 1 树脂基体样品
Table 1 Resin matrix samples

样品编号	w/%	
	BX3900	PF1800
1	100	0
2	95	5
3	90	10
4	85	15
5	80	20

1.3.2 复合材料制备

按表 1 基体配方,将各组基体粒料及相容剂 PP-g-MAH(质量分数 5%)分别放入高速搅拌机混合均匀,利用实验室自行设计的熔融浸渍生产线制备得到 5 组预浸带样品,分别测试其浸渍程度和纤维断裂率。将预浸带裁切成条,铺层模压成型(190℃,10 min),之后将层压板制成为力学测试标准试样以测试其力学性能。

1.4 表征方法

1.4.1 浸渍程度

本文采用孔隙率来表征浸渍程度。孔隙率即预浸带中孔隙所占的体积分数,孔隙率越低,浸渍程度越高。本实验按照 ASTM 2734-09^[9]来测定试样孔隙率,计算方法为

$$\varphi = \frac{\rho_T - \rho_M}{\rho_T} \times 100\%$$
 (1)

其中

$$\rho_T = \frac{m}{m_f/\rho_f + m_r/\rho_r}$$
 (2)

$$\rho_M = \frac{m}{V}$$
 (3)

式中, φ 为孔隙率, ρ_T 为预浸带理论密度, ρ_M 为预浸带表观密度, m 为预浸带样品质量, m_r 为预浸带样品中树脂质量, m_f 为预浸带样品中纤维质量, ρ_r 为树脂密度, ρ_f 为纤维密度, V 为预浸带样品表观体积。

1.4.2 纤维断裂率

纤维断裂率为浸渍后纤维束断裂根数占总体纤维根数的比值,可通过纤维束浸渍前后的线密度损失来表征^[10]。预浸带中纤维束线密度的测定方法为:每组取 10 个样,测量 10 条预浸带各自长度后放入马弗炉煅烧(550℃,4 h),测得预浸带样品煅烧后纤维束总质量,相应值代入式(5)计算。

$$P_f = \frac{T_0 - T_1}{T_0} \times 100\%$$
 (4)

其中

$$T_1 = \frac{m_{cf}}{10L}$$
 (5)

式中, P_f 为纤维断裂率, T_0 为纤维初始线密度, T_1 为预浸带中纤维线密度, m_{cf} 为预浸带样品煅烧后所得纤维束质量, L 为 10 条预浸带样品平均长度。

1.4.3 力学性能

层压板层间的剪切强度、弯曲强度、冲击强度、拉伸强度分别按照 ASTM D2344-13^[11]、ASTM D7264-07^[12]、ASTM D256-10^[13]、ASTM D3039-14^[14]进行测试。

2 结果与讨论

2.1 基体配方流变分析结果

图 1 为 230℃ 时高低黏度树脂混配基体(表 1)的黏度随剪切速率的变化关系。

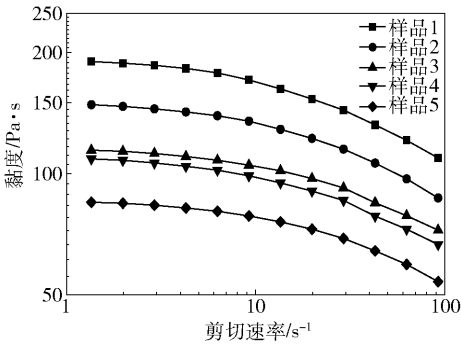


图 1 混配树脂基体黏度随剪切速率的变化
Fig. 1 Viscosity of mixing resin matrix as a function of shear rate

从图 1 中可看出低黏度 PF1800 的加入显著降低了 BX3900 的黏度。与 BX3900 纯树脂相比,样品 2~5 的基体黏度分别降低了 22.2%、41.7%、45.6%、54.6%。在 PF1800 含量较低时,降黏效果已相当明显。这是由于 PF1800 作为低分子树脂,主要为小分子链,在熔融状态下能自由移动和舒展,不易缠结,并且小分子链的大量运动使得 BX3900 大分子链的运动性提高,从而赋予基体更好的流动性。因此采用高低黏度混配方式可以有效降低树脂基体的黏度,为加工性能的改善提供了可能。

2.2 预浸带的加工性能

图 2 分别为各预浸带样品的孔隙率和纤维断裂率的测试结果。

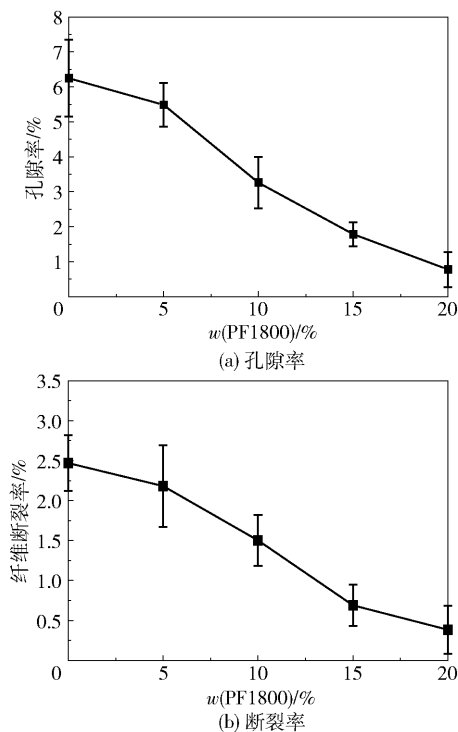


图 2 树脂基体中 PF1800 含量对预浸带孔隙率及断裂率的影响

Fig. 2 Effect of PF1800 content in the resin matrix on the porosity and fiber breaking rate of the prepreg

由图 2(a)可知,随基体中低黏度树脂 PF1800 含量增加,预浸带制品孔隙率显著降低,当 PF1800 质量分数为 10% 时,预浸带孔隙率降低了 47.79%, PF1800 质量分数为 20% 时,基本已实现完全浸渍。结合图 1 分析,引入低黏度树脂后,基体熔体黏度大大降低,更好的流动性利于树脂熔体浸入纤维单丝之间微米级的间隙,排出细小空气,从而提高预浸带的浸渍程度。

由图 2(b)可知,随基体中低黏度树脂 PF1800 含量增加,预浸带制品纤维断裂率逐渐降低。当 PF1800 质量分数为 10% 时,预浸带纤维断裂率降低了 39.17%。结合图 1 分析,PF1800 含量增加使树脂熔体黏度减小,熔体内部层间摩擦减小,进而树脂熔体对纤维束的黏滞拖曳阻力降低,纤维所受应力变小,从而预浸带纤维断裂率降低。

另外从图 2(a)、(b)中均可看出,PF1800 质量分数在 5%~15% 之间时,预浸带孔隙率和断裂率降低趋势最明显。因此对于本文所用树脂体系,采用 PF1800 5%~15% 之间的质量分数,可以在不过多引入低分子树脂的情况下最大化发挥降黏作用。

综上所述,采用高低黏度混配基体后,同样工艺条件下,预浸带浸渍程度提高,纤维断裂率减小,有效地改善了预浸带的加工性能。在保证高浸渍、低断裂的情况下,高低黏度混配体系预浸带的制备能够采用更高的牵引速度,提高生产效率。

2.3 复合材料的力学性能

在复合材料体系中,纤维作为增强体主要承担外界载荷,树脂基体主要起粘结固定纤维的作用,界面负责将应力载荷传递到纤维束^[15]。

2.3.1 短支梁剪切强度

图 3 显示了各组复合材料的短支梁剪切强度。

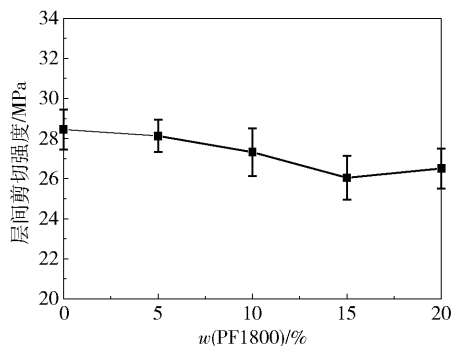


图 3 树脂基体中 PF1800 含量对复合材料层间剪切强度的影响

Fig. 3 Effect of PF1800 content in the resin matrix on the interlayer shear strength of composites

图 3 表明,在剪应力作用下,试样出现了较为明显的塑性形变,并引发层间破坏,这说明树脂基体和层间性质主要决定了层压板承受层剪的能力。由图 3 可知,随基体中低黏度树脂含量的增加,层间剪切强度略有降低。PF1800 质量分数为 5%、10% 和 15% 时,层间剪切强度分别降低了 1.11%、3.98%、8.46%。这是因为 BX3900 与 PF1800 作为同类树

脂,二者具有极好的相容性,PF1800 为少组份低分子聚合物,熔融状态下其分子链可以在 BX3900 大分子链间均匀分散而不过多影响大分子链抵抗塑性变形的能力,且两种分子链均可以通过 PP-g-MAH 与纤维表面良好结合。因此当 PF1800 含量较低时,复合材料体系抵抗剪切作用的能力未受到过多影响。

2.3.2 弯曲强度

图 4 展示了各组复合材料的弯曲强度。

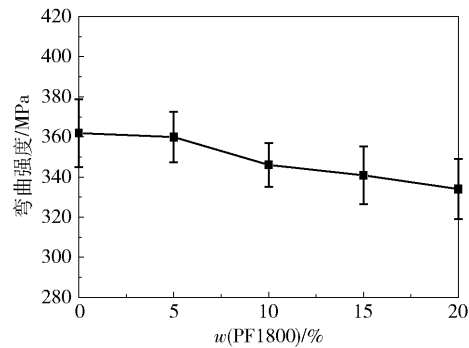


图 4 树脂基体中 PF1800 含量对复合材料弯曲强度的影响

Fig. 4 Effect of PF1800 content in the resin matrix on the flexural strength of composites

图 4 表明随基体树脂中低黏度树脂含量的增加,复合材料的弯曲强度略有降低。PF1800 质量分数为 5%、10% 和 15% 时,弯曲强度分别降低了 0.54%、4.38%、5.81%。测试中弯曲试样呈压溃破坏形式,伴随基体裂纹,纤维断裂、脱粘及拔出消耗了大量的能量,纤维束发挥了主要的承载作用。因此本文体系基体配方对层压板弯曲性能的影响较小,虽然基体添加了性能较低的低黏度树脂,对整体的弯曲性能影响不大。

2.3.3 冲击强度

图 5 展示了各组复合材料的冲击强度,图 6 为各组复合材料冲击断面的 SEM 照片。

由图 5 可知基体树脂中 PF1800 质量分数从 0 增加到 20% 也未造成层压板冲击强度的明显改变。分析原因,一方面由于两种聚丙烯极好的相容性,少量小分子链在大分子链之间均匀分散,不会造成脆性应力集中区,在施加冲击载荷时,大分子链由于自身的无规卷绕和分子间缠结仍能较好的发挥韧性,抵抗裂纹扩展。另一方面,相对于基体裂纹,层压板远离缺口处的拉伸(弯曲)变形、纤维的脱粘及断裂消耗了主要的能量,对基体的影响相对较弱。因此

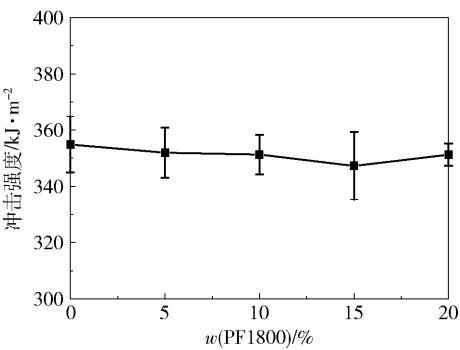


图 5 树脂基体中 PF1800 含量对复合材料冲击强度的影响

Fig. 5 Effect of PF1800 content in the resin matrix on the impact strength of composites

在浸渍效果良好的情况下,低黏度聚丙烯的少量引入对 GF/PP 层压板冲击性能基本无影响。由图 6 可以看出,各组复合材料冲击断面有大量的纤维断裂及少量纤维拔出,并伴随树脂的塑性变形,纤维表面均附有树脂残留。这说明各组基体均通过相容剂与纤维形成了良好的结合,界面起到了较好的负载传递作用,低分子量 PF1800 的引入未对冲击断面造成太大影响,证实了上述对图 5 结果的分析。

2.3.4 拉伸强度

图 7 展示了各组复合材料的拉伸强度。

由图 7 可以看出,随基体树脂中低黏度树脂含量的增加,拉伸性能略有降低。PF1800 质量分数为 5%、10% 和 15% 时拉伸强度分别降低了 0.74%、2.81%、3.91%。在玻纤增强热塑复合材料拉伸过程中,由于纤维的弹性模量远高于树脂基体,纤维发生脆性破坏,树脂基体发生塑性破坏,且纤维断裂伸长率要低于树脂基体。所以在拉伸过程中,应力通过界面由树脂传递到纤维上,树脂基体断裂前纤维束先承受了主要载荷,发生断裂和脱粘,进而发生破坏失效。因此在浸渍效果良好的情况下,低黏度聚丙烯的少量引入对 GF/PP 层压板的拉伸性能影响较小。

3 结论

- (1)采用低黏度聚丙烯与高黏度聚丙烯共混配方作为复合材料树脂基体,基体黏度得到显著降低。低黏度聚丙烯质量分数为 5% 和 10% 时,基体黏度分别降低了 22.2%、41.7%。
- (2)采用高低黏度混配树脂基体制备纤维增强热塑预浸带时,同样加工条件下,随基体中低黏度树

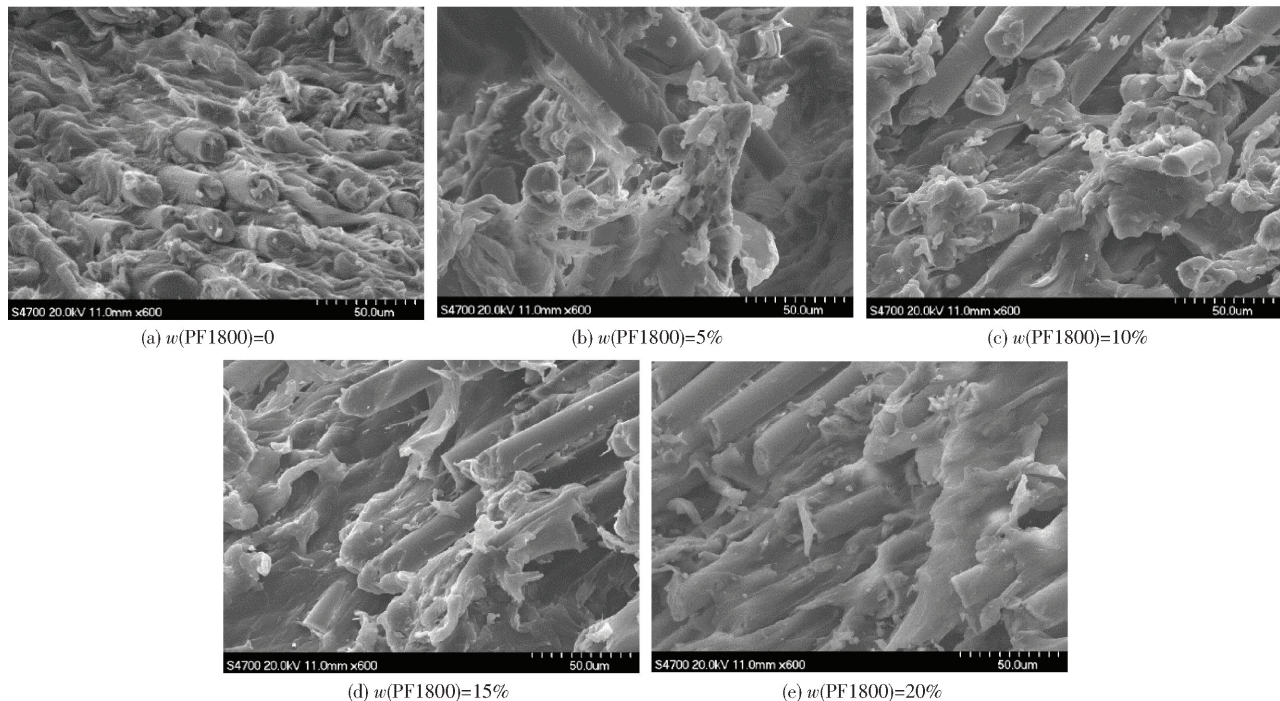


图6 树脂基体中 PF1800 不同质量分数时复合材料冲击断面 SEM 照片

Fig. 6 SEM photos of the impact fracture surface of composites with varying contents of PF1800 in the resin matrix

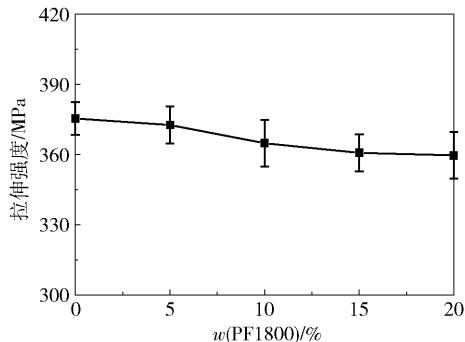


图7 树脂基体中 PF1800 含量对复合材料拉伸强度的影响

Fig. 7 Effect of PF1800 content in the resin matrix on the tensile strength

脂含量的增加,预浸带孔隙率和纤维断裂率均降低,加工性能得到明显的改善,为增大牵引速度、提高生产效率提供了可能。

(3) 高低黏度混配树脂基体对预浸带层压板的层间剪切强度、弯曲强度和拉伸强度有轻度削弱,对冲击强度没有明显影响。结合加工性能及力学性能,选用 10% 质量分数低黏度聚丙烯的复合材料综合性能最佳。

参考文献:

[1] 张丹丹, 孙耀宁, 王雅. 多轴向玻璃纤维增强树脂基复合材料的破坏特性和损伤机制[J]. 复合材料学报,

2017, 34(2): 381-388.

Zhang D D, Sun Y N, Wang Y. Failure behavior and damage mechanism of multiaxial glass fiber reinforced resin matrix composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(2): 381-388. (in Chinese)

[2] 张婷. 高性能热塑性复合材料在大型客机结构件上的应用[J]. 航空制造技术, 2013, 435(15): 32-35.

Zhang T. Applications of high performance thermoplastic composites for commercial airplane structural component [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2013, 435(15): 32-35. (in Chinese)

[3] 章亚东, 段跃新, 左璐, 等. 经编织物法制备连续纤维增强热塑性复合材料的微观形貌和浸润过程分析[J]. 复合材料学报, 2004, 21(6): 63-69.

Zhang Y D, Duan Y X, Zuo L, et al. Analyses of micro-structure and impregnation process of FRTP composites manufactured from warp-knitting fabric[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(6): 63-69. (in Chinese)

[4] 孙银宝, 李宏福, 张博明. 连续纤维增强热塑性复合材料研发与应用进展[J]. 航空科学技术, 2016, 27(5): 1-7.

Sun Y B, Li H F, Zhang B M. Progress in research and application of continuous fiber reinforced thermoplastic composites [J]. Aeronautical Science & Technology, 2016, 27(5): 1-7. (in Chinese)

[5] 孙宝磊, 陈平, 李伟, 等. 先进热塑性树脂基复合材料预浸料的制备及纤维缠绕成型技术[J]. 纤维复合

- 材料, 2009, 3(1): 43-48.
- Sun B L, Chen P, Li W, et al. Prepreg preparation and filament winding of advanced thermoplastic composites [J]. *Fiber Composites*, 2009, 3(1): 43-48. (in Chinese)
- [6] 唐可, 信春玲, 张聪, 等. 连续纤维增强聚丙烯复合材料的熔融浸渍理论模型与表征[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2015, 42(4): 44-49.
- Tang K, Xin C L, Zhang C, et al. The impregnation model and characterization of continuous fiber reinforced polypropylene composites [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science*, 2015, 42(4): 44-49. (in Chinese)
- [7] 郑晓曦, 李新昌. 高熔融指数聚丙烯的生产探索[J]. *化工技术与开发*, 2013, 42(4): 38-39/44.
- Zheng X X, Li X C. Study on production of high melt index polypropylene [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2013, 42(4): 38-39/44. (in Chinese)
- [8] 杨桂英. 过氧化物对共聚聚丙烯结构与性能的影响[D]. 天津: 天津大学, 2005.
- Yang G Y. The effect of peroxide on structure and properties of copolypropylene [D]. Tianjin: Tianjin University, 2005. (in Chinese)
- [9] ASTM International. Standard test methods for void content of reinforced plastics: ASTM D2734-09 [S]. West Conshohocken, USA: ASTM International, 2009: 1-3.
- [10] 张聪, 信春玲, 唐可, 等. 热塑性树脂连续浸渍过程的纤维断裂机制及实验[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(4): 983-988.
- Zhang C, Xin C L, Tang K, et al. Fiber fracture mechanism in process of thermoplastic resin continuous impregnation and experiments [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(4): 983-988. (in Chinese)
- [11] ASTM International. Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates: D2344/D2344M-13 [S]. West Conshohocken, USA: ASTM International, 2013: 1-8.
- [12] ASTM International. Standard test method for flexural properties of polymer matrix composite materials: D7264/D7264M-07 [S]. West Conshohocken, USA: ASTM International, 2007: 1-11.
- [13] ASTM International. Standard test methods for determining the Izod pendulum impact resistance of plastics: D256-10 [S]. West Conshohocken, USA: ASTM International, 2010: 1-20.
- [14] ASTM International. Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials: D3039/D3039M-14 [S]. West Conshohocken, USA: ASTM International, 2015: 1-13.
- [15] 陈旭清. 连续碳纤维增强聚苯硫醚层压复合材料制备及性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- Chen X Q. Study on preparation and property of continuous carbon fiber reinforced poly (phenylene sulfide) laminates [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013. (in Chinese)

Viscosity reduction of continuous glass fiber reinforced polypropylene prepared by melt impregnation

LI Ying¹ CAO MinHua¹ XIN ChunLing¹ REN Feng¹ DAI JunFeng¹ HE YaDong^{1,2*}

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering; 2. Polymer Processing Equipment Engineering Research Center, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Different percentages of high viscosity polypropylene were blended with low viscosity polypropylene. Rotational rheological tests showed that the addition of low viscosity polypropylene significantly reduced the viscosity of high viscosity polypropylene. Continuous glass fiber reinforced polypropylene thermoplastic prepregs were prepared by the melt impregnation method using high and low viscosity polypropylene blends as the thermoplastic resin matrix. It was found that the processing performance of the thermoplastic resin matrix was improved by increasing the content of low viscosity polypropylene, whilst the porosity and fiber breaking rate of the prepreg decreased. Each group of prepregs was molded and mechanically tested. The results show that the addition of low viscosity polypropylene causes the interlaminar shear strength, flexural strength and tensile strength to decrease slightly, but has no effect on the impact strength. In terms of the combined processing performance and mechanical properties, adding 10% low viscosity polypropylene was found to give the best overall performance.

Key words: thermoplastic composites; polypropylene; melt impregnation; viscosity; prepreg