

<http://pmse.scu.edu.cn>

# 脉动拉伸应力对聚丙烯玻璃纤维片材结构与性能的影响

殷小春, 夏天, 何光建, 冯彦洪

(华南理工大学 聚合物成型加工工程教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:**基于运输空间容积的周期性变化产生脉动拉伸应力的原理研制了叶片式熔体脉动泵送装置,将脉动变化的拉伸-压缩应力作用于聚丙烯/玻璃纤维熔体以实现复合片材的增强挤出,实验研究了脉动泵送装置转轴转速对片材微观结构和宏观力学性能的影响。结果表明,脉动泵送装置对玻纤的分散及沿挤出方向的取向均有促进作用,所制片材沿挤出方向拉伸强度随转速的提高先升后降,在泵送转速为30 r/min时达到最大值42.64 MPa,较直接挤出片材(30.92 MPa)提高了37.9%。表明叶片式熔体脉动泵送装置对玻纤填料增强聚丙烯体系具有适用性,为PP/GF的增强提供了有效途径。

**关键词:**脉动拉伸应力;玻璃纤维取向;复合片材;拉伸强度

**中图分类号:**TQ327.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-7555(2024)12-0071-07

聚丙烯(PP)/玻璃纤维(GF)复合材料以其高强度、轻质量和优异的尺寸稳定性,被广泛应用于建筑器材、家用电器和体育用品等多个行业领域<sup>[1,2]</sup>。GF增强PP的效果主要受纤维含量、取向、长度保留、分散效果以及与基体间的界面结合力等因素影响,现有研究主要聚焦于PP/GF的加工工艺参数优化和化学改性方面<sup>[3,4]</sup>。

Osama等<sup>[5]</sup>通过双通道注塑成型技术研究了不同含量和长度的GF对PP增强效果的影响,发现质量分数10%的GF含量和更长的纤维长度有助于提高复合材料的拉伸强度。Sanomura等<sup>[6]</sup>探讨了GF的取向、分布和挤出比对PP拉伸强度的影响,指出挤出比的增加可以提高其弹性模量,使玻纤沿挤出方向取向并均匀分散,但同时会缩短纤维长度。Wang等<sup>[7]</sup>开发了一种动态保压注塑成型技术,通过在PP/GF成型阶段施加振荡剪切应力来诱导界面横晶的形成,以此提高拉伸性能;也有研究人员通过使用硅烷偶联剂对GF进行表面处理或添加马来酸酐作为相容剂来增强纤维与基体间的结合力,进而改

善复合材料的力学性能<sup>[8-10]</sup>。

然而,通过成型原理创新、设备结构设计实现制品拉伸强度提高的相关报道较少<sup>[11,12]</sup>。本文旨在使用叶片式熔体脉动泵送装置制备PP/GF片材,使纤维填料增强聚合物与脉动拉伸应力相耦合,以探究脉动泵送装置对纤维填料增强聚合物体系的加工适用性,并提供新设备和新方法,进而拓展其应用范围。

## 1 实验部分

### 1.1 叶片式熔体脉动泵送装置

叶片式熔体脉动泵送装置主要由定子、转轴和叶片组成,如图1(a)所示,开有径向十字通槽的转轴安装了两两配对的6对叶片,并偏心安装于定子内腔,三者将定子内腔分为4个区域;转轴的旋转伴随腔内各区域体积的周期性变化(图1(d)),从而形成拉伸应力场;通过调节转轴转速可产生不同拉伸速率的脉动拉伸应力,进而调整玻璃纤维在聚丙烯基体中沿挤出方向的取向。如图1(b)所示,脉动泵送

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0244

收稿日期: 2023-12-22

通讯联系人: 冯彦洪, 主要从事高分子材料绿色加工新技术及装备、高分子材料加工过程模拟仿真、生物质资源高值化综合利用技术及装备研究, E-mail: yhfeng@scut.edu.cn

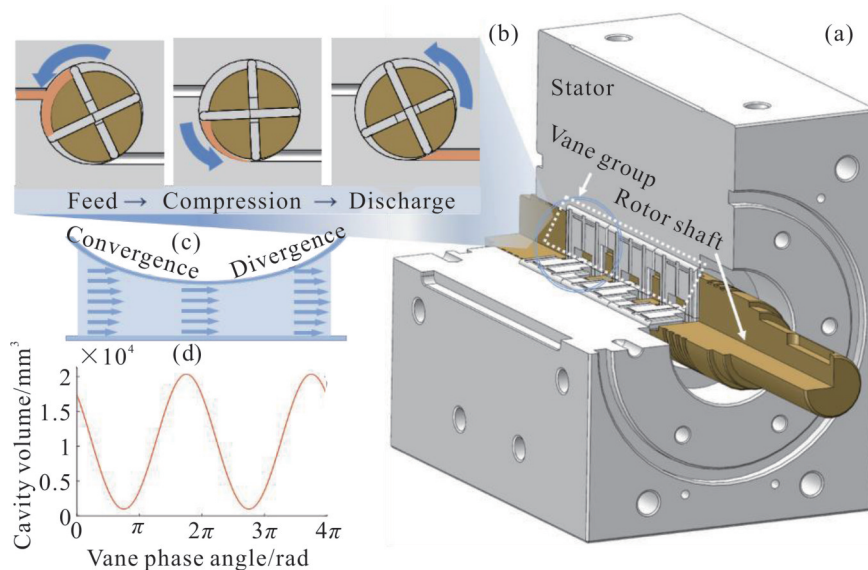


Fig. 1 (a) Profile of vane type melt pulsating pumping device; (b) schematic of pulsation cycle; (c) simplified diagram of principle of vane type melt pulsating pumping device; (d) diagram of vane cavity volume variation with phase angle

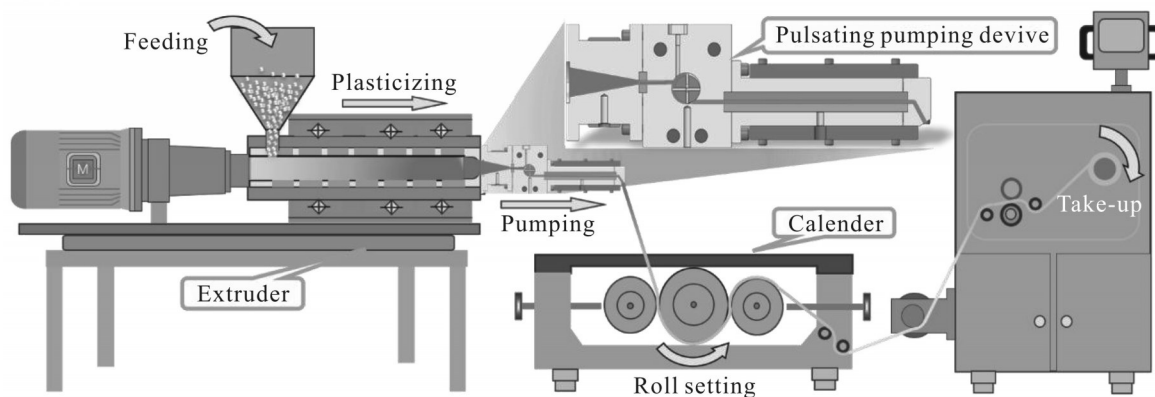


Fig. 2 Extrusion line diagram of PP/GF composite sheets

装置平行于物料流动方向承接经济出机充分熔融塑化的熔体,即一个脉动循环的进料区,随着转轴逆时针旋转,熔体叶片组泵送流动的同时沿腔体容积被压缩,此时受到一个强烈的拉伸形变作用,玻纤随即沿挤出方向取向;最终,熔体从水平方向的出料被挤出,完成了从收敛到发散的脉动泵送循环(Fig.1(c))。

## 1.2 原料与设备

聚丙烯/玻璃纤维预浸料(PP/GF):牌号GH43,GF质量分数30%,熔融指数为7 g/10 min(200 °C),原始玻纤长度3 mm,道达尔株式会社。

挤出机:实验室自研;叶片式熔体脉动泵送装置:自研;压延机:型号FPDI-20/30,广州普同实验分

析仪器有限公司。

## 1.3 样品制备

将PP/GF预浸料从料筒加入挤出机(转速12 r/min、温度200 °C)并充分熔融塑化,然后熔体经过叶片式熔体脉动泵送装置(温度200 °C),在不同的转速(10 r/min, 20 r/min, 30 r/min, 40 r/min和50 r/min)下经脉动拉伸形变作用,熔体由压延机进行辊压定型(辊压线速度为1 m/min,辊间间隙为1 mm,温度为100 °C)并最终收卷(见Fig.2)。按照不同的脉动泵送转速,样品分别命名为S10-GF, S20-GF, S30-GF, S40-GF和S50-GF。作为对照组(工艺参数与上述一致),仅使用挤出机和压延机制备的样品命名为

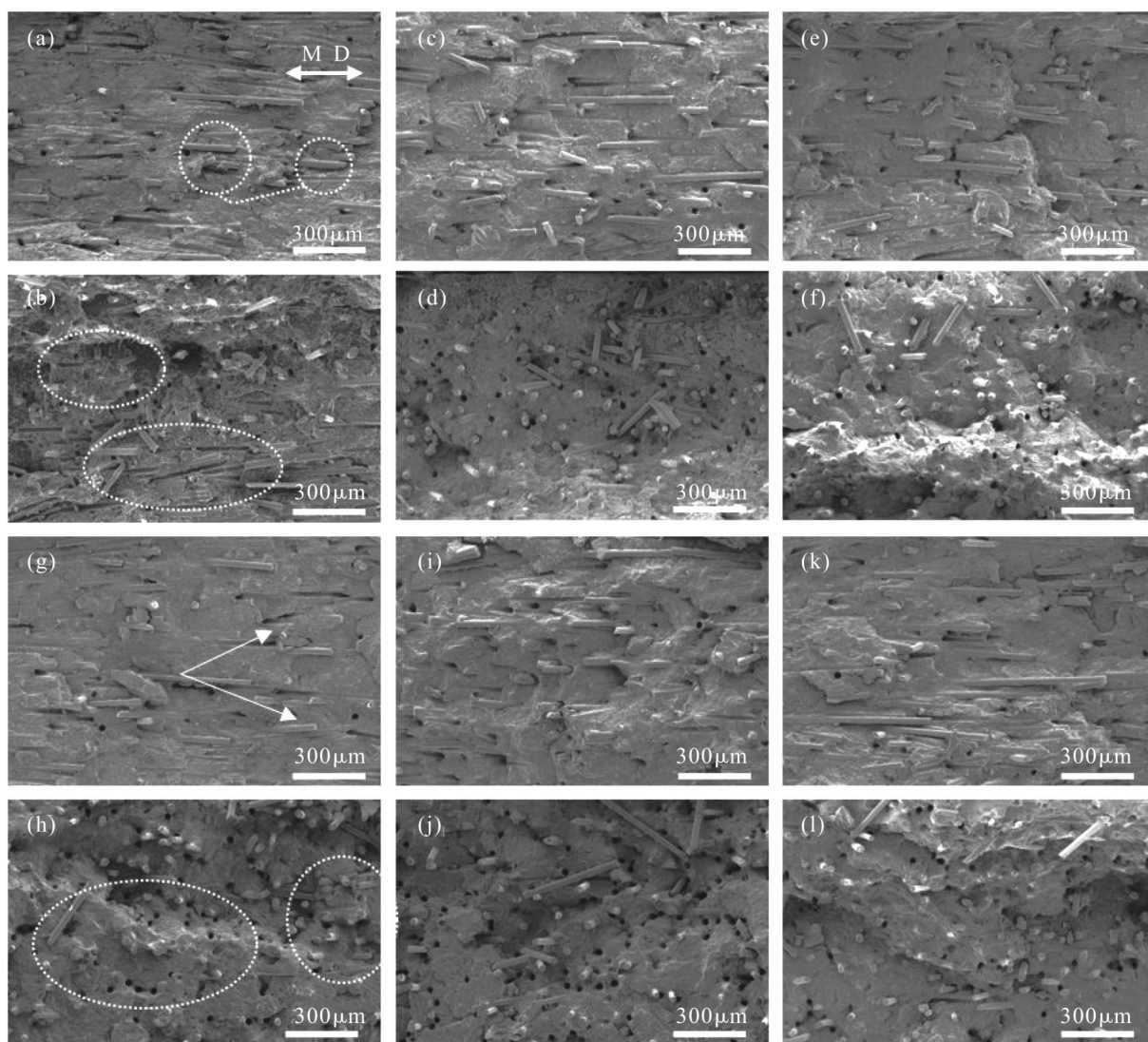


Fig. 3 SEM images of samples obtained by direct extrusion and pulsating pumping device: (a) J-S12-GF-MD; (b) J-S12-GF-TD; (c) S10-GF-MD; (d) S10-GF-TD; (e) S20-GF-MD; (f) S20-GF-TD; (g) S30-GF-MD; (h) S30-GF-TD; (i) S40-GF-MD; (j) S40-GF-TD; (k) S50-GF-MD; (l) S50-GF-TD

J-S12-GF。

#### 1.4 测试与表征

**1.4.1 微观形貌分析:**将制得的PP/GF长条状样品放入液氮深冷30 min后,分别以挤出方向(MD)和横截方向(TD)为轴弯折脆断,对试样断面进行喷金后在10 kV加速电压下经扫描电子显微镜(型号Quanta 250,美国FEI公司)对断面形貌进行观察。

**1.4.2 玻纤长度分布统计:**取少量PP/GF样品置于坩埚中,放入马弗炉(型号SX-5-12,天津市泰斯特仪器有限公司)中以600 °C的高温煅烧4 h,将煅烧后的玻纤分散在玻璃培养皿中,使用光学显微镜(型号VMC250S,深圳智泰精密仪器有限公司)拍摄分散

纤维的照片,并使用ImageJ软件测量并统计GF长度,各组样品统计数量均大于500。

**1.4.3 流变性能测试:**测试PP/GF复合材料在加工温度下的流变性能,将PP/GF片材样品裁切为直径25 mm的圆片,置于旋转流变仪(型号MCR302,奥地利Anton Paar公司)热台上(测试温度为200 °C)进行测试,扫描频率范围为0.0628~628 rad/s。

**1.4.4 拉伸性能测试:**将片材按GB/T 1040.2-2006标准分别沿着挤出方向(MD)和横截方向(TD)各取1组(每组5个试样)裁成哑铃型拉伸试样,使用电子万能材料试验机(型号5566,美国Instron公司)以2 mm/min拉伸速率进行拉伸测试并计算平均值。

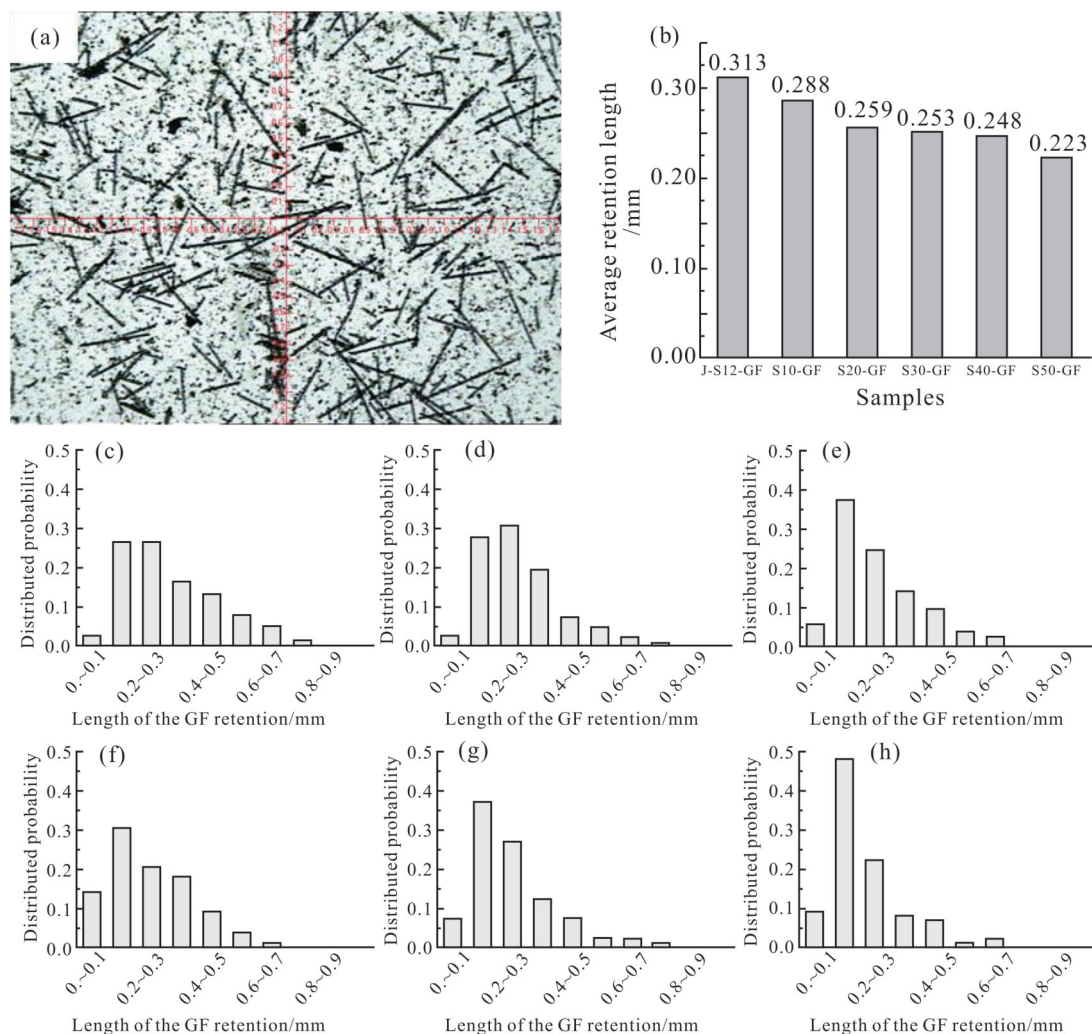


Fig. 4 (a) Optical microscope photograph of GF in calcined ash; (b) GF average retention length of PP/GF composite sheets; (c-h) histogram of the probability distribution of GF retention length((c) J-S12-GF; (d)S10-GF; (e)S20-GF; (f)S30-GF; (g)S40-GF; (h)S50-GF)

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌

Fig.3是脉动泵送装置所制样品和直接挤出样品的SEM图。在MD断面上,2种样品都展现了大量平行分布的玻璃纤维,但Fig.3(a)可见少量纤维团聚体,而(c), (e), (g), (i)和(k)样品的纤维间隔则较为清晰,没有团聚现象,这表明脉动泵送装置能够进一步分散玻璃纤维。在TD断面上, Fig.3(b)中标记的椭圆区域可同时观察到大量横向和纵向排列的玻纤,而其余样品则主要展现了大量玻璃纤维的横断面,偶尔也可见到横向穿插的纤维,表明经过脉动泵送装置时,由于定子内腔体积变化形成的脉动拉伸形变使得玻纤沿挤出方向的取向程度提高。随着泵送转速的提高,样品TD断面中的孔洞数量有所增加,

说明较高转速使得GF断裂加剧,产生更多的纤维微段,且纤维长度变短,在脆断受拉时易被拔出。

Fig.3(g)箭头所指孔洞和凹痕是样品脆断时部分玻纤被拔出后留下的,另外,玻纤表面没有聚丙烯基体的包覆,如果纤维与基体之间的结合力强,脆断后的纤维断面应与基体断面大致平齐,并且基体外露的纤维表面应附着有连带拔出的基体<sup>[13]</sup>,且孔洞和凹痕内部也相对光滑,这说明聚丙烯和玻纤之间的界面结合力不足。

### 2.2 玻璃纤维长度分布

煅烧PP/GF复合片材样品,将残余的玻纤置于玻璃培养皿中,使用光学显微镜拍摄照片(Fig.4(a))并统计玻纤保留长度分布(Fig.4(c-h))及平均保留长度(Fig.4(b))。

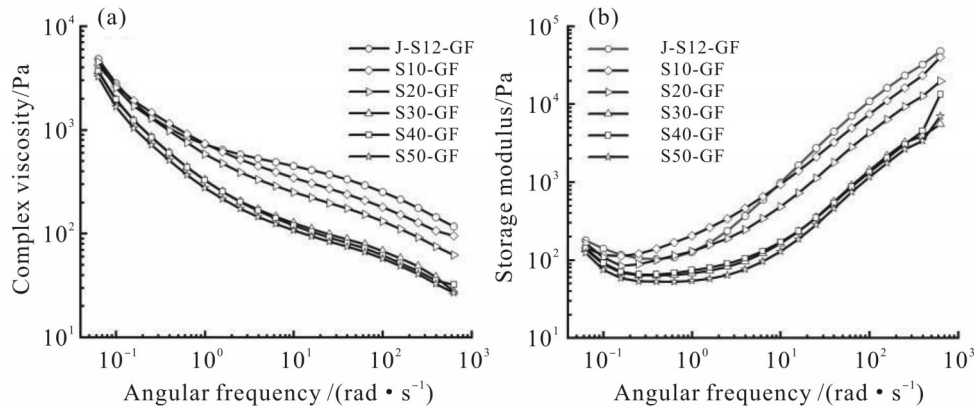


Fig. 5 Rheological curves of PP/GF composite sheets prepared at different pumping speeds: (a) complex viscosity; (b) energy storage modulus

从 Fig.4(b)可以看出,与 GF 初始长度(3 mm)相比,经挤出机加工后的片材(J-S12GF)平均保留长度(0.313 mm)降幅近 90%。加装叶片式熔体脉动泵送装置后,随着泵送转速的提高,GF 平均保留长度继续下降,但降低幅度减小,50 r/min 时(S50-GF)最短,为 0.223 mm,较之直接挤出样品降低了 28.8%。这是因为玻璃纤维的断裂程度与其初始长度有关,在初始加工阶段急剧断裂之后,脉动泵送装置对纤维的作用力较小,故在后续加工中在使较短的 GF 纤维进一步沿挤出方向取向的同时长度下降幅度减小<sup>[14]</sup>。

从 Fig.4(c~h)可以看出,各样品的 GF 长度分布范围均在 0~1 mm 之间,且大部分集中在 0.1~0.4 mm 区间,且随着泵送转速的提高,分布区间逐渐向较短一侧集中,表明复合材料中残留的较短纤维占比增多而较长纤维占比减少。如前所述,挤出机的塑化使得 GF 长度大幅减短,脉动泵送装置又使 GF 长度进一步减短,使得短纤维段增多,从而削弱了复合材料的拉伸性能。较高泵送转速下,GF 折断对拉伸强度的削弱作用大于其取向带来的增强作用,成为复合片材挤出方向强度降低的原因之一, Fig.3(h)中样品孔洞增多的现象也与此相符。

### 2.3 流变性能

使用旋转流变仪测量 PP/GF 的复数黏度和储能模量曲线(Fig.5),可反映玻璃纤维的分散状态及其与聚丙烯的混合情况,用于评价脉动泵送装置的作用效果。由 Fig.5(a)可知,PP/GF 的复数黏度随扫描

角频率的增大而降低,表现出明显的剪切变稀行为。在高频区,经脉动泵送装置加工样品的复数黏度低于直接挤出样品,且随着泵送转速的提高,复数黏度逐渐降低。从 Fig.3(a)可见,直接挤出样品中还存在少量的纤维团聚,GF 保留长度也较长,且取向程度较低,杂乱的纤维网络阻碍了 PP 分子链的运动,故复合材料黏度较高。经脉动泵送装置加工时,物料在叶片单元中经历了强烈拉伸形变作用,又经泵送单元末端中部的分流梳理作用,纤维团聚体得以进一步分散,其对 PP 分子链运动的阻碍作用减小;脉动泵送装置对 GF 的取向作用使其排列变得规整,定向排列的纤维之间的相互交错搭接的程度较低,GF 在 PP 基体中的分散状态由杂乱网络变为高度同向排列,熔体运动时纤维之间的相互作用的阻力较小,GF 长度也进一步减短,刚性的纤维微段数量增多阻隔了 PP 分子链的缠结,对 PP 分子链运动的阻碍作用逐渐变为润滑和取向作用<sup>[15]</sup>,故复合材料黏度降低,并随泵送转速的提高进一步降低。

从 Fig.5(b)可见,复合材料的储能模量随扫描角频率的增大而增大,因复合材料变形速度大于松弛速度而表现出弹性。在高频区,储能模量随泵送转速的变化规律与复数黏度相同,脉动泵送装置加工样品的储能模量低于直接挤出样品,且随泵送转速的提高而降低。如前所述,直接挤出样品 GF 取向程度较低,且存在少量的纤维团聚体,杂乱的纤维网络限制了 PP 分子链运动,故复合材料储能模量较高<sup>[16]</sup>。脉动泵送装置所制样品 GF 取向程度较高,且

长度减短,未能形成富有弹性的纤维网络,且大量的纤维微段有效阻隔了PP分子链的缠结,故复合材料储能模量降低。此外,较高的泵送转速会导致PP基体发生一定程度的降解,这也是复合材料复数黏度和储能模量下降的原因之一。

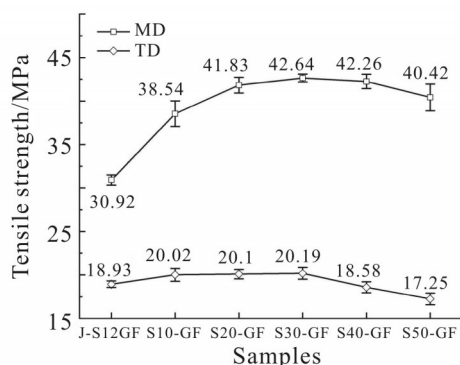


Fig. 6 Tensile strength of PP/GF samples prepared by direct-extruded and pulsating pumping device

## 2.4 拉伸性能

使用叶片式熔体脉动泵送装置在不同泵送转速下制备PP/GF片材,其与对照组的双向拉伸强度变化如图6所示,加装脉动泵送装置制备的样品沿挤出方向的拉伸强度明显高于直接挤出样品,其纵向拉伸强度随泵送转速的提高先升后降,泵送转速为10 r/min达到38.54 MPa,较直接挤出样品(30.92 MPa)提高了24.6%,30 r/min时达到最大值42.64 MPa,较之直接挤出样品提高了37.9%。这是因为低中转速(10~30 r/min)下由于叶片推动作用导致熔体流速的绝对差值增大,使得拉伸形变作用增强,而高转速下(40~50 r/min)叶片容腔物料填充度低,导致熔体实际流动面积收敛比减小,导致拉伸形变作用减弱。在二者综合影响下,玻璃纤维的取向程度随转速提高先升后降,此外,叶片单元容腔过快的体积变化产生更强烈的拉伸作用,不仅会加剧GF的断裂,而且可能导致PP基体降解,最终削弱复合片材的强度,造成复合片材挤出方向强度也先升后降,这与前述SEM图、玻纤保留情况和流变测试表现一致。

## 3 结论

(1)开发了一种叶片式熔体脉动泵送装置,由转轴、定子和叶片组成,三者将定子内腔分为4个区

域。随着转轴旋转,定子内腔体积产生周期性变化,从而产生脉动拉伸应力,并可通过调整泵送转速来调控脉动拉伸应力。

(2)实验研究了脉动泵送装置转轴转速对PP/GF结构与性能的影响。通过对微观形貌、玻纤长度分布统计、流变测试结果的综合分析,复合片材沿挤出方向拉伸强度呈现出先升后降的趋势;泵送转速为30 r/min时达到最大值42.64 MPa,较直接挤出样品提高了37.9%。

(3)通过对装置结构设计和成型原理创新所研制的叶片式熔体脉动泵送装置实现了脉动拉伸应力,是一种提高纤维增强聚合物体系拉伸强度的新方法,具有较好的应用前景。

## 参考文献:

- [1] Etcheverry M, Barbosa S E. Glass fiber reinforced polypropylene mechanical properties enhancement by adhesion improvement[J]. *Materials*, 2012, 5: 1084-1113.
- [2] Yan P, Kang S, Ma L. The influence of glass fiber/glass fiber powder with  $\beta$ - nucleating agent on the properties of polypropylene[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2023, 2023: 1240792.
- [3] Ghazzawi Y, Osorio A F, Martin D, *et al.* The effect of fibre length and matrix modification on the fire performance of thermoplastic composites: the behaviour of PP as an example of non-charring matrix[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2022, 35: 957-976.
- [4] Kiss P, Stadlbauer W, Burgstaller C, *et al.* Development of high-performance glass fibre- polypropylene composite laminates: effect of fibre sizing type and coupling agent concentration on mechanical properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 138: 106056.
- [5] Osama M M, Selmy A I, Abdelhaleem A M M, *et al.* In-plane shear and tensile behavior of two-pass injection- molded glass fiber reinforced polypropylene composites with different fiber lengths[J]. *Journal of Composite Materials*, 2023, 57: 95-109.
- [6] Sanomura Y, Kawamura M. Fiber orientation control of short-fiber reinforced thermoplastics by ram extrusion[J]. *Polymer Composites*, 2003, 24: 587-596.
- [7] Wang K, Guo M, Zhao D, *et al.* Facilitating transcrystallization of polypropylene/glass fiber composites by imposed shear during injection molding[J]. *Polymer*, 2006, 47: 8374-8379.
- [8] Song J, Qin Y, Chen J, *et al.* Interfacial and mechanical properties of continuous fiber-reinforced PP via pre impregnated winding[J].

- Polymers and Polymer Composites, 2017, 25: 23-28.
- [9] Gkaliou K, Daugaard A E. Silane and silazane surface modification of recycled glass fibers for polypropylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140: e53388.
- [10] Liu W, Zhu Y, Qian C, *et al.* Interfacial modification between glass fiber and polypropylene using a novel waterborne amphiphilic sizing agent[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 241: 110029.
- [11] Inceoglu F, Ville J, Ghamri N, *et al.* Correlation between processing conditions and fiber breakage during compounding of glass fiber-reinforced polyamide[J]. Polymer Composites, 2011, 32: 1842-1850.
- [12] Inoue A, Morita K, Tanaka T, *et al.* Effect of screw design on fiber breakage and dispersion in injection-molded long glass-fiber-reinforced polypropylene[J]. Journal of Composite Materials, 2015, 49: 75-84.
- [13] Yin X, Wei W, Lin F, *et al.* Development of pulsating extensional stress induced melt mixer and its application for polypropylene/carbon fibers composites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2023: 08927057231163496.
- [14] Inceoglu F, Ville J, Ghamri N, *et al.* Correlation between processing conditions and fiber breakage during compounding of glass fiber-reinforced polyamide[J]. Polymer Composites, 2011, 32: 1842-1850.
- [15] Uematsu H, Suzuki Y, Iemoto Y, *et al.* Effect of maleic anhydride-grafted polypropylene on the flow orientation of short glass fiber in molten polypropylene and on tensile properties of composites [J]. Advances in Polymer Technology, 2018, 37: 1755-1763.
- [16] Rezaei F, Yunus R, Ibrahim N A. Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites[J]. Materials & Design, 2009, 30: 260-263.

## Effect of Pulsating Elongation Stress on Structure and Properties of Polypropylene Glass Fiber Sheet

Xiaochun Yin, Tian Xia, Guangjian He, Yanhong Feng

(Key Laboratory of Polymer Processing Engineering of Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**ABSTRACT:** A vane type melt pulsating pumping device was developed based on the principle that the periodic change of transport space volume produces pulsating elongation stress. The pulsating elongation-compression stress was applied to polypropylene/glass fiber melt to achieve sheet reinforcement extrusion. The effects of the rotating speed of the pulsating pump shaft on the microstructure and macroscopic mechanical properties of sheet were investigated experimentally. The results show that the pulsating pumping device can promote the dispersion and orientation of glass fiber along the extrusion direction. The tensile strength of glass fiber along the extrusion direction increases first and then decreases with the increase of rotating speed, and reaches the maximum value of 42.64 MPa at the pumping speed of 30 r/min, which is 37.9% higher than that of the directly extruded sheet (30.92 MPa). The results show that the vane type melt pulsating pumping device is suitable for glass fiber(GF) filler reinforced polypropylene(PP) system, and provides an effective way for PP/GF strengthening.

**Keywords:** pulsating tensile stress; glass fiber orientation; composite sheet; tensile strength