

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.10.004

滑石粉填充聚丙烯材料注塑微发泡性能

王琪, 卢朝亮, 李振华, 付大炯, 林荣涛, 雷亮, 孙刚, 吴国峰, 杨波, 罗忠富, 叶南飙

(金发科技股份有限公司, 广州 510663)

摘要:采用轴心后退的二次开模设备制备滑石粉填充聚丙烯 (PP) 微发泡复合材料, 系统考察发泡剂种类、滑石粉目数、注塑温度和高熔体强度 PP 助剂对 PP 微发泡性能的影响。结果表明: 相同发气量下, 分解起始温度低的发泡剂和 5 000 目滑石粉有助于提高泡孔密度, 同时降低注塑温度至 170℃, 添加 20% 的高分子量高熔体强度 PP 助剂有利于提升泡孔壁结构的强度, 约束气泡无法进一步增长, 从而获得微细的分布均匀致密的泡孔结构, 平均孔径小于 75 μm, 该结构状态下的微发泡样品的力学性能保持率得以大幅提升。

关键词: 聚丙烯; 滑石粉; 注塑; 微发泡; 化学发泡剂; 泡孔结构; 力学性能

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)10-0017-07

Microcellular Foaming Behavior of PP/Talc Composites by Injection

Wang Qi, Lu Chaoliang, Li Zhenhua, Fu Dajiong, Lin Rongtao, Lei Liang, Sun Gang, Wu Guofeng, Yang Bo, Luo Zhongfu, Ye Nanbiao
(Kingfa Sci. & Tech. Co., Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract: The microcellular foamed PP/Talc composites were prepared by core-back injection foaming technology. The effects of chemical foaming agent, talc, injection temperature and high melt strength polypropylene on properties of PP foams, including cell size, size distribution and mechanical performance were investigated thoroughly. The results show that proper chemical foaming agent and talc with small particle size of 3 μm could increase the cell density. With the addition of high melt strength polypropylene under low injection temperature of 170℃, it is helpful to improve the strength of cell wall and restrict the growth of bubble. Both effects lead to decrease the cell diameter and obtain dense pore microcellular structure with average cell size of 75 μm, which give an obvious enhancement of mechanical properties of composites.

Keywords: polypropylene; talc; injection; microcellular foaming; chemical foaming agent; cell structure; mechanical property

2017年,我国汽车销量达到2 887.89万辆,同比增长3.04%。随着国内汽车的销售总量和保有量不断增加,汽车产业成为国民经济稳步发展最重要的支柱性产业之一,但同时也大量消耗了石油资源,对人类赖以生存的生态环境产生了不可忽视的影响和压力。2012年,国务院颁布的《节能与新能源汽车产业发展规划(2010-2020年)》提出:到2020年,乘用车新车平均油耗将降至5 L/(100 km)(CO₂ 118 g/km),节能型乘用车燃料消耗量降至4.5 L/(100 km)(CO₂ 106 g/km)以下,商用新车油耗接近国际先进水平;到2030年,乘用车新车整体油耗降至3.2 L/100 km,商用车油耗达国际领先^[1]。因此,

在全球气候变暖和能源危机大背景下,节能减排已成为我国乃至全球汽车工业可持续发展重要使命。

作为汽车行业应用范围最广、体量最大的热塑性材料,改性聚丙烯(PP)的轻量化技术是降低汽车重量的关键途径,也是降低整车油耗最行之有效的方法之一。目前PP的轻量化技术主要包括低密度、薄壁化和微发泡,其中微发泡技术是减重比例最高,最受各大主流汽车主机厂和零部件供应商关注的轻量化技术。微发泡技术最早始于20世纪80年代初期,由美国麻省理工学院N. P. Suh, J. E. Martini等首次提出^[2],以超临界CO₂和氮气等惰性气体为发泡气体,研制出泡孔直径为微米级,泡孔密度为10⁹

通讯作者: 王琪,博士,工程师,从事汽车用高分子材料基础及前沿性研究 E-mail: wangqi@kingfa.com.cn

收稿日期: 2018-08-01

引用格式: 王琪,卢朝亮,李振华,等. 滑石粉填充聚丙烯材料注塑微发泡性能[J]. 工程塑料应用,2018,46(10):17-23.

Wang Qi, Lu Chaoliang, Li Zhenhua, et al. Microcellular foaming behavior of PP/talc composites by injection[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):17-23.

$\sim 10^{12}$ 个/ cm^3 的高密度闭孔发泡材料,在大幅降低材料密度的同时,保持优异的力学性能,广泛应用于交通、运输、化工、食品和医药领域。Trexel 公司于 20 世纪 90 年代初获得 MIT 的所有专利授权,成功开发 Mucell 注塑微发泡商品化技术,并在 2000 年之后推广进入中国市场,如成功应用在福特翼虎的仪表板骨架等。Mucell 在实际应用过程中面临许多挑战,如制品表面气痕严重,难以应用在 A 级外观零部件,泡孔分布不均,减重比例较小等缺陷无法满足客户需求,并在市场端遇冷。近几年,在注塑设备和模具技术升级换代的推动下,微发泡技术突破了瓶颈,再度风靡汽车市场。其核心是通过自锁式喷嘴和二次精确开模技术,成功获得具有均匀致密泡孔结构、20%~30% 左右减重比例、同时具有优良外观的平板型微发泡零部件,如门板,侧护板等。

微发泡材料中存在的泡孔结构是决定其力学性能的重要因素之一。封闭泡孔作为一种小尺寸,密度几乎为零的三维体分布于材料基体中,改变了材料作为连续介质的物质分布状态。泡孔网络结构也降低了材料的整体应力,改善了力的传递方式。泡孔直径越小,分布越均匀,材料的综合性能越高,更小尺寸泡孔可以钝化裂纹尖端,诱发银纹产生^[3];相反地,当泡孔尺寸较大且分布不均匀时,大泡孔受力常成为材料裂纹的引发点,材料性能显著降低。如何有效地控制泡孔尺寸、分布及结构一直是微发泡学术研究的热点。贵州大学和国家复改中心的龚维、蒋团辉等人运用二次开模的原理开发出轴心后退微发泡注塑机,研究纳米填料、橡胶粒子、纤维和环氧树脂等对微发泡 PP 复合材料泡孔结构和力学性能的影响^[4-11]。研究表明,注塑微发泡技术是一种多维系统技术,影响因素复杂且缺乏系统的研究。

笔者以汽车行业内最主流的滑石粉填充 PP 为研究对象,采用轴心后退的二次开模化学发泡技术,在精确控制开模距离的条件下,研究发泡剂、滑石粉填料、注塑温度和高熔体强度 PP 助剂等对改性 PP 发泡行为和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 扬子石化公司;

乙烯-辛烯共聚物 (POE): DF610, 三井化学株式会社;

滑石粉: TYT 系列, 辽宁添源化工有限公司;

高熔体强度 PP 助剂 A: 中国石油化工集团公司;

高熔体强度 PP 助剂 B: 市售;

发泡剂母粒 A 为偶氮二甲酰胺 AC 类发泡剂, B 和 C 均为无机盐发泡剂: 自制;

抗氧剂 1010 和抗氧剂 168: 瑞士汽巴精细化学有限公司。

1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆混炼挤出造粒机: TSE240A 型, 南京瑞亚共聚物制备有限公司;

注塑机: EM120-V 型, 震德塑料机械有限公司;

熔体流动速率仪: ZR21452 型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

万能试验机: ProLine 系列, 德国 Zwick/Roell 公司;

冲击试验机: T92 型, 美国 Tinius Olsen 公司;

熔体强度测试仪: Rheotens71.97 型, 德国高特福公司;

二次元影像测量仪: DX-3020 型, 宁波德迅检测设备有限公司。

1.3 改性 PP 材料制备方法

将 PP、POE、滑石粉、高熔体强度助剂和抗氧剂等按照一定的比例准确称取, 混合均匀后, 通过料筒加入到双螺杆挤出机中进行熔融挤出造粒, 挤出机温度设置为 180~210℃, 经水冷、风干、切粒得到发泡前的改性 PP 料粒, 烘干待用。

1.4 轴心后退二次开模注塑微发泡过程

将改性 PP 料粒与不同的发泡剂按照一定的比例充分混合均匀, 通过轴心后退微发泡注塑机制备 ISO 标准力学样条, 并测试微发泡前后的力学性能。注塑温度可在 170~230℃ 的温度范围内调节, 模温设定在 40℃, 注射速度中高速, 注射压力中高压, 冷却时间 15 s。整个注塑微发泡过程描述如下: 发泡剂与改性 PP 料粒混合均匀进入注塑机, 在温度和剪切的作用下, 发泡剂分解产生发泡气体, 但由于自锁喷嘴的存在, 气体仅以气核的形式分散溶解在熔体之中, 并未长大形成气泡; 之后携有气核的熔体注塑到模具型腔中, 轴心迅速后退, 动模距离由 2.0 mm 快速后退至 2.8 mm (以定模位置为原点), 理论减重比例为 28.5%, 模具型腔体积增大, 气压降低, 受压力驱动气泡成核并迅速长大形成封闭的泡孔。由于 PP 为结晶材料, 热的熔体遇到较冷的型腔表面, 冷却固化形成较薄的皮层, 并最终形成皮层-发泡芯层-皮层的三明治微发泡结构。

1.5 性能测试

力学性能测试采用 Zwick 万能试验机和摆锤

冲击试验机测试材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度。

拉伸性能按 ISO 527-2-1993 标准测试,拉伸速率 50 mm/min;弯曲性能按 ISO 178-2010 标准测试,跨距 64 mm,弯曲速率 2 mm/min;悬臂梁缺口冲击按 ISO 180-2000 测试,缺口深度为 2 mm;密度按 ISO 1183-2012 测试;熔体强度按企业内部标准通过高特福熔体强度测试仪进行测试。

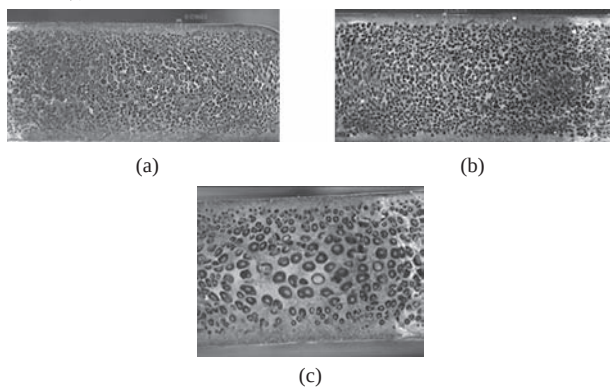
1.6 泡孔结构表征

利用二次元影像测量仪观察悬臂梁缺口冲击后的改性 PP 微发泡样品的断面形貌。利用 Image-Pro 软件对二次元图片进行处理,测定泡孔数量和泡孔直径,每个样品统计的泡孔个数需大于 1000 个,通过 Origin 8.0 软件进行统计分析,并计算泡孔的数均分布和累积分布曲线,求取平均泡孔孔径, D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 等关键泡孔孔径参数。(注 D_{90} 为累积分布曲线上,累计泡孔分布数达到 90% 时所对应的孔径,其他以此类推)

2 结果与讨论

2.1 发泡剂对 PP 微发泡行为的影响

选择三种发泡剂用以考察其对 PP 微发泡行为的影响,其中,发泡剂 A 为偶氮二甲酰胺类发泡剂, B 和 C 均为无机盐类发泡剂,但 B 和 C 的分解起始温度不同。注塑温度选定为 200℃,添加 5000 目 (2.5 μm) 滑石粉和一定比例的高熔体强度 PP 助剂。图 1 给出不同发泡剂对 PP 微发泡泡孔的影响。



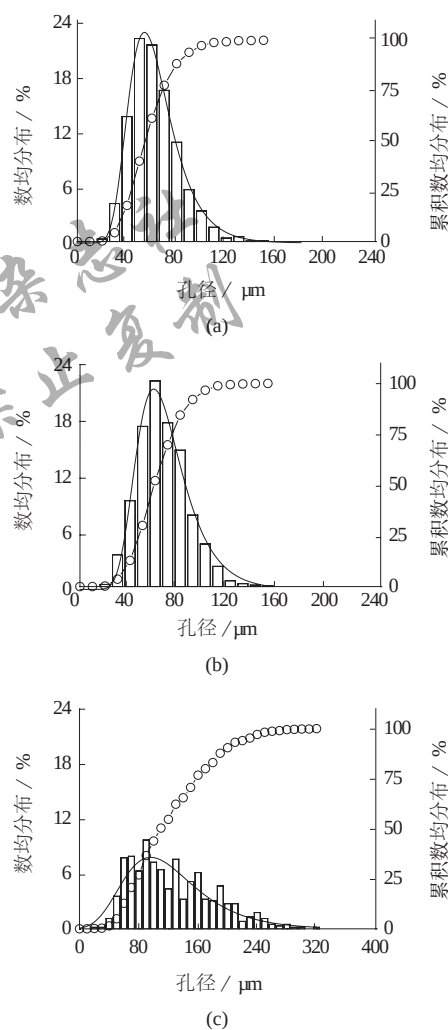
a—发泡剂 A; b—发泡剂 B; c—发泡剂 C

图 1 不同发泡剂时改性 PP 微发泡泡孔形貌

从图 1 中可以看出,截面显示出典型的皮芯三明治结构,皮层厚度约为 200 μm ,发泡剂 A 和发泡剂 B 的微发泡效果较好,泡孔直径小,且分布均匀致密,较少有破泡和泡孔合并的现象。而添加发泡剂 C 的 PP 微发泡材料泡孔直径大,孔径大小不一,整体发泡程度也较低,芯层区域泡孔直径明显大

于接近皮层的区域。

图 2 给出了不同发泡剂体系下,PP 微发泡泡孔孔径数均分布和累积分布图。从图 2a 和图 2b 可以看出,绝大部分泡孔孔径小于 80 μm ,发泡剂 A 的平均泡孔孔径略小于发泡剂 B;图 2c 显示,发泡剂 C 体系的泡孔孔径分布范围很宽,且存在很多大孔径的泡孔,孔径超过 160 μm 。经过计算分析,如表 1 所示,发泡剂 A, B, C 的平均孔径分别为 57.4, 61.2, 120.5 μm , D_{90} 值分别为 82.8, 86.4, 200.2 μm 。



a—发泡剂 A; b—发泡剂 B; c—发泡剂 C

图 2 不同发泡剂时微发泡 PP 泡孔孔径分布

发泡剂 A、B 和 C 的发气量基本相当,均约为 50 mL/g,其中发泡剂 A 为偶氮二甲酰胺,起始分解温度约为 155℃,分解产生氮气,部分 CO_2 , CO 和少量氨气;发泡剂 B 和 C 均为无机盐碳酸氢钠,分解产生 CO_2 和水,通过发泡助剂调整使其初始分解温度分别为 163℃和 207℃。泡孔直径是在开模过

程中,压力降导致气核开始长大形成气泡,并最终定型的表现物理量^[12],整个过程由气体的扩散速度和基体的刚性约束。一般来说,在同温同压下, N_2 的扩散速率要低于 CO_2 ,因此其泡孔增大的速度也小于 CO_2 ,泡孔增大速度越慢,熔体冷却基体刚性提高,泡孔增长受限,最终平衡孔径相对较小,因此发泡剂 A 的泡孔比发泡剂 B 相对更小更致密一些。行业内也常使用 N_2 作为发泡气体来获得更高泡孔密度和更小泡孔尺寸^[13]。发泡剂 C 与发泡剂 B 同为无机盐发泡剂,但其初始分解温度为 $207^\circ C$,由于注塑温度设定为 $200^\circ C$,加上螺杆剪切热的贡献,发泡剂在螺杆内分解并不充分,仅在螺杆后段分解产生气核,其在熔体内的分散和分布也不均匀,在最后的发泡过程中,瞬时压降产生的气核数量较小,且局部气核较为集中,易产生直径较大的泡孔。因此,发泡剂 C 的表现最差。

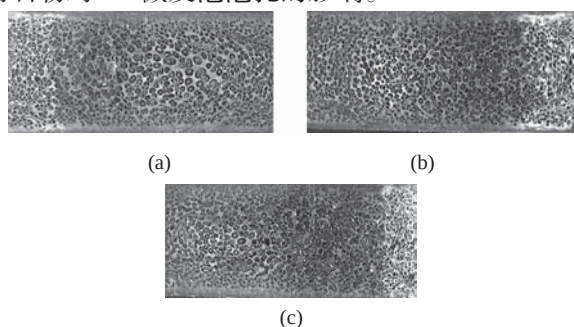
总体来看,微发泡技术多应用在汽车内饰,AC类发泡剂分解产生氨气,难以满足主机厂日益苛刻的散发性能如气味和VOC等要求,因此应选择分解气体更为纯净环保的无机盐类发泡剂。同时,发泡剂的分解温度和释气速率应在一个合理的范围,以保证在螺杆中段快速分解完全,并在后段完成均匀的混合,确保在发泡起始阶段形成大量且分布均匀的气核,最终形成致密均一的泡孔结构,在后续的研究中,优选发泡剂 B。

表 1 不同发泡剂体系微发泡 PP 关键泡孔参数对比 μm

样品	孔径	平均孔径	D_{10}	D_{50}	D_{90}
发泡剂 A	17.9 ~ 133.0	57.4	34.0	55.7	82.8
发泡剂 B	18.0 ~ 144.0	61.2	38.0	59.9	86.4
发泡剂 C	19.0 ~ 314.0	120.5	54.7	106.4	200.2

2.2 无机填料滑石粉对 PP 发泡行为的影响

使用发泡剂 B,注塑温度选定为 $200^\circ C$,添加一定比例的高熔体强度 PP 助剂。图 3 给出不同目数滑石粉对 PP 微发泡泡孔的影响。

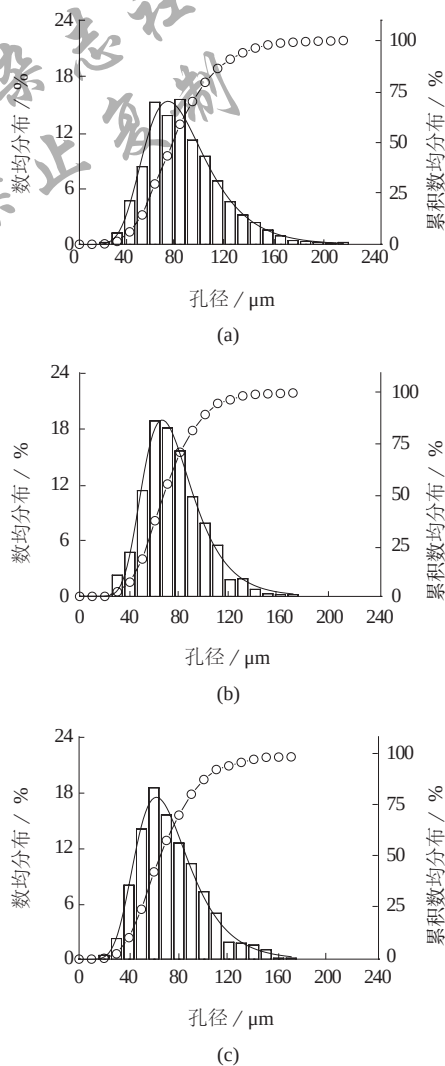


a—1250 目 (10 μm); b—3000 目 (4.5 μm); c—5000 目 (2.5 μm)

图 3 不同目数滑石粉时改性 PP 微发泡泡孔形貌

选择三种不同目数的滑石粉用以考察其对 PP 发泡行为的影响,分别为 1250 目,3000 目和 5000 目滑石粉。由图 3 可知,低目数的滑石粉存在较多大孔径泡孔,并有少量破泡和泡孔合并的现象,高目数的滑石粉相对较好,3000 目和 5000 目滑石粉的差异并不明显。

图 4 给出了不同滑石粉体系下,PP 微发泡泡孔孔径数均分布和累积分布图。从图 4b 和图 4c 可以看出,绝大部分泡孔孔径小于 $100 \mu m$,两者差异不大;图 2a 显示,1250 目滑石粉体系的泡孔孔径分布范围略宽,且存在少量较大孔径的泡孔,孔径超过 $120 \mu m$ 。经过计算分析,如表 2 所示,1250 目、3000 目和 5000 目滑石粉微发泡 PP 的平均孔径分别为 78.6,70.1,68.5 μm , D_{90} 值分别为 118.2,99.7,100.6 μm 。



a—1250 目; b—3000 目; c—5000 目

图 4 不同目数滑石粉时微发泡 PP 泡孔孔径分布

根据经典成核理论,异相气泡成核的能垒显著低于均相成核,且成核速率大大高于均相成核^[14]。高目数滑石粉更小的尺寸和更高的比表面积有助于提供更多气泡成核的位点,诱导异相形成气泡核,在开模泄压时,瞬间产生大量气核,最终形成泡孔更小更致密的微结构。因此,3000目和5000目滑石粉体系的泡孔孔径更小,同时当滑石粉粒径减少到一定程度时,继续降低粒径对泡孔尺寸作用减小。

表2 不同滑石粉体系微发泡PP关键泡孔参数对比 μm

滑石粉粒径/目	孔径	平均孔径	D_{10}	D_{50}	D_{90}
1250	21.5~208.1	78.6	45.5	74.1	118.2
3000	19.4~150.7	70.1	42.8	67.2	99.7
5000	16.9~160.4	68.5	38.8	63.8	100.6

2.3 注塑温度对PP发泡行为的影响

选择三种不同的注塑温度用以考察其对PP发泡行为的影响,分别为170,210,230℃。使用发泡剂B,添加3000目滑石粉和一定比例的高熔体强度PP助剂。图5给出不同注塑温度对PP微发泡泡孔的影响。当注塑温度小于等于210℃时,泡孔孔径小且均匀致密,当注塑温度大于230℃时,出现大量的破泡和泡孔合并现象。

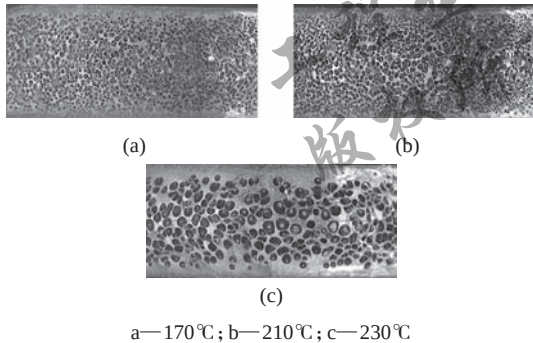
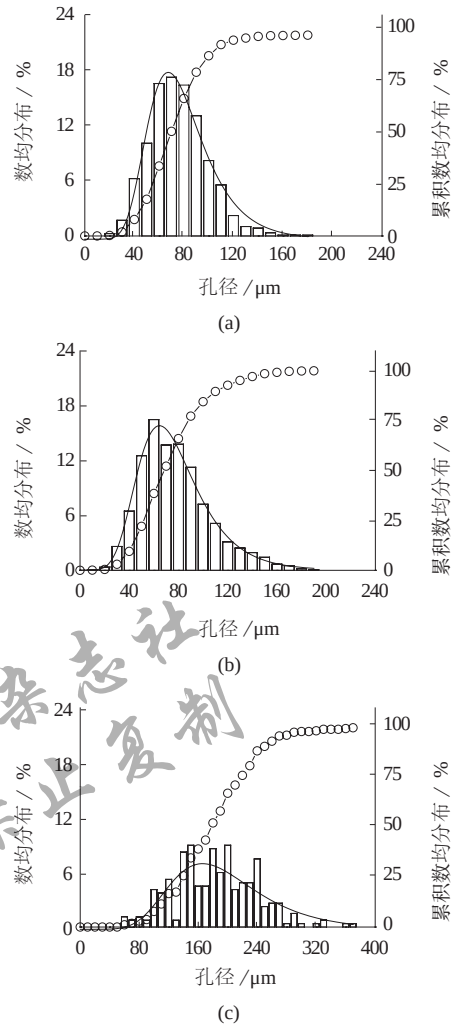


图5 不同注塑温度时改性PP微发泡泡孔形貌

图6给出了不同注塑温度下,PP微发泡泡孔孔径数均分布和累积分布图。从图6a和图6b可以看出,绝大部分泡孔孔径小于100 μm ,两者差异不大;图6c显示230℃注塑条件下的泡孔孔径分布范围非常宽,泡孔孔径大部分超过160 μm 。经过计算分析,170,210,230℃注塑温度下的微发泡PP的平均孔径分别为70.7,72.6,178.3 μm , D_{90} 值分别为99.7,109.3,244.4 μm ,见表3。

在微发泡的过程中,选择合适的发泡剂和理想的异相成核填料显著增强了气泡成核,解决了致密泡孔结构的初始来源问题,同时随之而来需要特别关注的则是泡孔的增长过程。泡孔增长是指泡孔从临界气核尺寸成长到最后泡孔直径之间的过程^[14]。



a—170℃; b—210℃; c—230℃

图6 不同注塑温度时微发泡PP泡孔孔径分布

表3 不同注塑温度下微发泡PP关键泡孔参数对比 μm

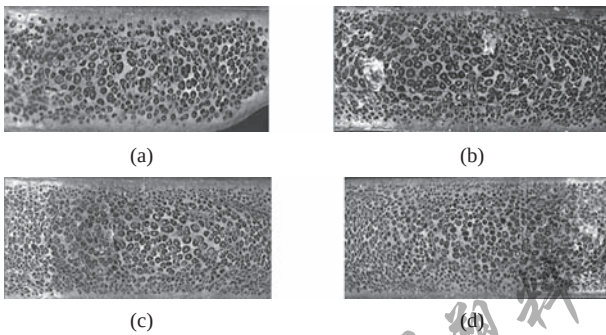
注塑温度/℃	孔径	平均孔径	D_{10}	D_{50}	D_{90}
170	17.8~153.6	70.7	40.9	68.1	99.7
210	17.9~172.3	72.6	39.4	67.2	109.3
230	50.6~361.9	178.3	104.4	177.7	244.4

当发泡剂的释气量足够,体系过饱和状态稳定,泡孔的增长过程主要取决于聚合物体系的黏弹性,如熔体强度。PP是典型的非极性结晶型线性聚合物,分子间作用力弱,结晶温度高,发泡窗口窄。当注塑温度为170℃和210℃时,采用高特福熔体强度测试仪测定改性PP的熔体强度分别为2.1 cN和1.9 cN,合适的熔体强度有效地抑制了泡孔生长和合并,最终得到致密均匀的泡孔结构;但当注塑温度升高到230℃时,测试结果显示该改性PP熔体强度锐减到0.4 cN,难以控制孔内气体,泡孔尺寸不断增大,并在后期发生泡壁破裂,出现大尺寸泡孔、破

泡和泡孔合并的现象,如图 5c 所示。因此,在大型汽车零部件如门板,仪表板的微发泡注塑技术中,如何提高材料的熔体强度,同时又在较低的注塑温度下保持优异的加工性能是亟需解决的核心问题。

2.4 高熔体强度 PP 助剂对 PP 发泡行为的影响

选择两种不同的高熔体强度 PP 助剂用以考察其对 PP 发泡行为的影响,分别为助剂 A 和助剂 B。注塑温度设为 200℃,使用发泡剂 B,添加 1250 目滑石粉。图 7 给出不同类型及不同添加量的高熔体强度 PP 助剂对 PP 微发泡泡孔的影响。随着高熔体强度 PP 助剂含量的提升,泡孔直径更小,分布更均匀更致密,且助剂 B 的效果优于助剂 A。

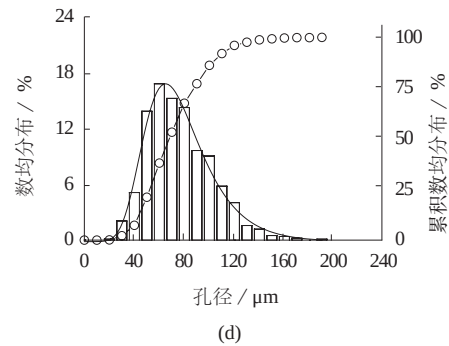
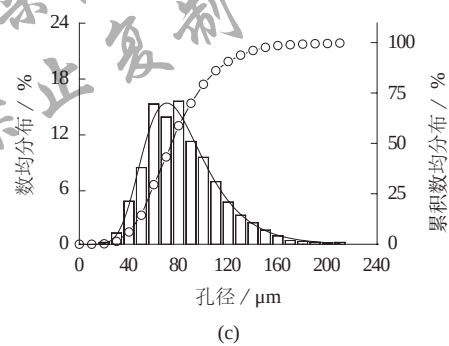
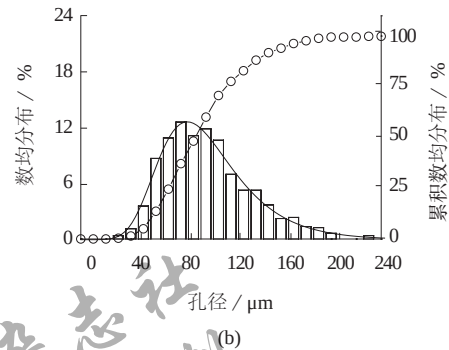
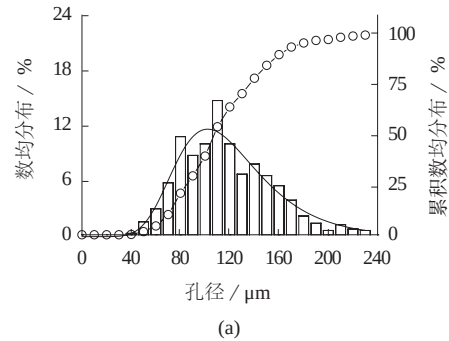


助剂含量: a—0; b—5% 助剂 A; c—20% 助剂 A; d—20% 助剂 B

图 7 不同高熔体强度 PP 助剂时改性 PP 微发泡泡孔形貌

图 8 给出了不同高熔体强度 PP 助剂体系下, PP 微发泡泡孔孔径数均分布和累积分布图。从图 8 可以看出,当高熔体强度 PP 助剂添加比例小于 5% 时,泡孔尺寸较大,分布范围较宽;而当添加比例为 20% 时,添加助剂 A 和助剂 B 后的改性 PP 材料发泡后泡孔直径明显减小。经过计算分析,如表 4 所示,空白、5% 助剂 A、20% 助剂 A 和 20% 助剂 B 体系下的微发泡 PP 的平均孔径分别为 111.7, 96.5, 78.6, 71.6 μm , D_{90} 值分别为 159.2, 144.5, 118.2, 106.6 μm 。

高熔体强度 PP 助剂为一种长支链 PP,且 B 的分子量比 A 大,当改性 PP 体系加入长支链 PP 之后,长支链的存在提高了分子链缠结,使整个聚合物熔体的拉伸黏度提高,甚至在受拉伸作用力时,出现应变硬化现象,从而大幅提高材料的熔体强度。在注塑温度 200℃下,测试空白、5% 助剂 A、20% 助剂 A 和 20% 助剂 B 体系下的 PP 熔体强度分别为 1.3, 1.7, 2.1, 2.3 cN。随着熔体强度的提升,样品泡孔尺寸不断减小,泡孔孔径分布变窄。表 4 为不同 PP 助剂体系及含量时微发泡 PP 关键泡孔参数。



助剂含量: a—0%; b—5%; c—20% 助剂 A; d—20% 助剂 B

图 8 不同高熔体强度 PP 助剂含量时微发泡 PP 泡孔孔径分布

表 4 不同 PP 助剂体系及含量时微发泡 PP 关键泡孔参数 μm

助剂含量 / %	孔径	平均孔径	D_{10}	D_{50}	D_{90}
0	38.1 ~ 221.14	111.7	69.9	106.6	159.2
5% (A)	25.3 ~ 220.5	96.5	54.5	91.5	144.5
20% (A)	21.5 ~ 208.1	78.6	45.5	74.1	118.2
20% (B)	17.9 ~ 185.1	71.6	41.6	67.2	106.6

2.5 泡孔结构对微发泡材料力学性能的影响

将典型的泡孔结构样品进行力学性能测试

评估,测试结果见表5。其中,样品a为注塑温度230℃,滑石粉3000目,选择2%发泡剂B,泡孔结构见图5c;样品b为注塑温度200℃,滑石粉目数1250目,选择2%发泡剂B,泡孔结构见图7a;样品c为注塑温度200℃,滑石粉目数5000目,选择2%发泡剂B,泡孔结构见图1b。发泡后性能保持率为发泡后样条的力学性能(横截面按表观横截面计算)除以发泡前样条的力学性能。由表5可知,随着泡孔结构的明显减小,微发泡样品的发泡后性能保持率得到显著提升。值得注意的是,发泡前后,冲击性能下降显著,仅有发泡前30%~40%左右,推测与泡孔尺寸始终在几十微米范围有关,该尺寸泡孔在受到冲击作用力时,其致密程度还无法达到有效抵抗冲击吸收能量的作用。因此微发泡汽车零部件的设计和验证应重点围绕抗冲击项目开展。

表5 不同泡孔结构样品发泡后力学性能保持率及孔径

发泡后性能	样品 a	样品 b	样品 c
拉伸强度保持率 / %	47.2	52.8	65.3
弯曲强度保持率 / %	39.9	45.2	74.9
弯曲弹性模量保持率 / %	81.1	83.7	93.4
缺口冲击强度保持率 / %	28.0	32.0	40.7
减重比例 / %	25.2	27.6	28.1
泡孔平均孔径 / μm	178.3	111.7	61.2

3 结论

化学注塑微发泡PP材料的性能与材料的泡孔结构密切相关,而泡孔结构则由气泡成核和泡孔增长两个过程所决定。通过选择合适的发泡剂和高效的异相成核无机填料,在开模降压的瞬间产生大量分布均匀的气核;同时降低注塑温度,添加高熔体强度PP助剂提高PP熔体的熔体强度,约束气泡的进一步生长,稳定泡孔孔壁,最终获得致密均匀泡孔微结构,提升整体微发泡零件的力学性能。

参考文献

- [1] 中国汽车工程学会,中国汽车轻量化技术创新战略联盟,中国第一汽车股份有限公司技术中心. 中国汽车轻量化发展—战略与路径[M]. 北京:北京理工大学出版社,2015:1-5.
SAE-China, China automotive lightweight technological innovation strategic alliance, FAW. China automotive lightweight development—Strategy and path[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2015:1-5.
- [2] Martini J E, Suh N P, Waldman F A. Microcellular closed cell foams and their method of manufacture: US, 4473665[P].1984-09-25.
- [3] Gong Wei, Gao Jiacheng, Jiang Ming. Influence of cell structure parameters on the mechanical properties of microcellular polypropylene materials[J]. Journal of Applied Polymer Science,

2011, 122:2907-2914.

- [4] 王昌银,何力,蒋团辉,等. 微发泡PP/Nano-SiO₂复合材料泡孔结构与力学性能研究[J]. 塑料科技, 2014, 42(7):84-88.
Wang Changyin, He Li, Jiang Tuanhui, et al. Study on cell structure and mechanical properties of microcellular foamed PP / nano-SiO₂ composites[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(7):84-88.
- [5] 高萍,何力,王昌银,等. 冷却速率对PP/GF微发泡复合材料发泡行为及力学性能的影响[J]. 塑料工业, 2016, 44(1):56-70.
Gao Ping, He Li, Wang Changyin, et al. Effect of cooling rate on the foaming behaviors and mechanical properties of PP / GF micro-foaming composites[J]. China Plastics Industry. 2016, 44(1):56-70.
- [6] 高萍,王醴均,蒋团辉,等. EP含量对PP/PP-g-MAH/EP微孔发泡复合材料发泡行为及力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(1):58-62.
Gao Ping, Wang Lijun, Jiang Tuanhui, et al. Effects of EP content on the foaming behaviors and mechanical properties of PP / PP-g-MAH / EP microcellular foams[J]. Polymer Materials Science & Engineering. 2016, 32(1):58-62.
- [7] 王恒,张翔,曹祥补,等. 微孔注塑发泡制品表面质量的研究进展[J]. 塑料工业, 2017, 45(10):30-34.
Wang Heng, Zhang Xiang, Cao Xiangbu, et al. Research progress on surface quality of microcellular injection molded parts[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(10):30-34.
- [8] 王昌银,段焕德,张纯,等. 纤维对微发泡聚丙烯复合材料发泡行为的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(1):131-136.
Wang Changyin, Duan Huande, Zhang Chun, et al. Effects of the fiber on the foaming behavior of micro-foamed PP / fiber composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(1):131-136.
- [9] 胡瑞生,王毅,张翔,等. 注塑微发泡制品表面质量和发泡形貌的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(3):135-140.
Hu Ruisheng, Wang Yi, Zhang Xiang, et al. Research progress on surface quality and foam morphology of microcellular injection molded parts[J]. Engineering Plastics Application. 2016, 44(3):135-140.
- [10] 段焕德,王昌银,王醴均,等. 三相存在下聚丙烯/纤维复合发泡材料的力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32:271-277.
Duan Huande, Wang Changyin, Wang Lijun, et al. Mechanical properties of polypropylene / fiber composite foaming materials under the condition of three-phase existing[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32:271-277.
- [11] 何跃,郝明洋,张纯,等. 聚丙烯/无机纳米粒子复合材料的发泡行为[J]. 高分子通报, 2016(4):80-87.
He Yao, Hao Mingyang, Zhang Chun, et al. The foaming behavior of polypropylene / inorganic nanoparticles composites[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2016(4):80-87.
- [12] 余坚,何嘉松. 超临界CO₂技术制备微孔聚合物中的基本问题[J]. 中国科学:化学, 2010, 40(1):1-15.
Yu Jian, He Jiasong. Fundamental issues for microfoaming polymers

(下转第29页)

曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度都呈下降趋势。这是因为随着老化程度的加深,聚丙烯的结构发生变化,分子量下降,导致聚丙烯分子间的作用力下降以及树脂与玻璃纤维之间的结合变弱,引起复合材料整体力学性能下降。

3 结论

采用熔融浸渍法制备了连续玻璃纤维增强聚丙烯单向预浸带,再将制得的单向预浸带通过热压成型法制备出连续玻璃纤维增强聚丙烯层合板。在一定范围内,提高玻璃纤维含量可以提高复合材料力学性能,当玻璃纤维含量约为 65% 时,各项力学性能达到最优,进一步提高玻璃纤维含量,树脂难以充分浸渍玻璃纤维,复合材料外观会变差、力学性能也会明显下降。提高增容剂用量可以改善复合材料力学性能,当增容剂在树脂体系中的质量分数达到 2.5% 后,增容剂作用变得不明显,增容剂用量优选为 2.5%。在保证玻璃纤维含量为 60%~65%,制备了克重为 242.11,331.76,505.44,676.24 g/m² 的四种单向预浸带。随着克重的增大,玻璃纤维取向变差,复合材料的拉伸和弯曲性能呈下降趋势,但抗冲击性能却有所提高。热氧老化不仅破坏复合材料的外观形貌,而且引起聚丙烯分解,导致复合材料力学性能明显下降。

参考文献

- [1] Donmez C A, Kalaycioglu H, Mengertoglu F. Technological properties of thermoplastic composites filled with fire retardant and tea mill waste fiber[J]. Journal of Composite Materials, 2016, 50(12):1627-1634.
- [2] 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 Yadong, Duan Yuexin, Zuolu, et al. Analyses of microstructure and impregnation process of FRTP composites manufactured from warp-knitting fabric[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(6):63-69.
- [3] Zhang Daohai, He Min, Qin Shuhao, et al. Effect of fiber length and dispersion on properties of long glass fiber reinforced thermoplastic composites based on poly(butylene terephthalate)[J]. Rsc Advances, 2017, 7(25):15439-15454.
- [4] 周翔,薛平,贾明印,等.连续玻璃纤维增强层合片材制备及力学性能研究[J].塑料工业,2014,42(11):75-79.
Zhou Xiang, Xue Ping, Jia Mingyin, et al. Study on preparation process and mechanical properties of continuous glass fiber reinforced laminated sheet[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(11):75-79.
- [5] 李浩,邵将,张珂珂,等.连续玻璃纤维/丙纶纤维混纺织物增强聚丙烯复合材料模压成型工艺[J].塑料工业,2017,45(11):134-138.
Li Hao, Shao Jiang, Zhang Yake, et al. Molding process of polypropylene composites reinforced by continuous glass fiber / polypropylene fiber blended fabrics[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(11):134-138.
- [6] 明星星,徐定红,张凯舟,等.长玻纤增强聚丙烯复合材料[J].塑料,2012,41(5):37-39.
Ming Xingxing, Xu Dinghong, Zhang Kaizhou, et al. Long glass fiber reinforced PP composite[J]. Plastics, 2012, 41(5):37-39.
- [7] 方立,周晓东,吴忠泉,等.连续玻璃纤维增强聚丙烯复合板材的性能研究[J].工程塑料应用,2012,40(12):12-15.
Fang Li, Zhou Xiaodong, Wu Zhongquan, et al. Properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene laminates[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(12):12-15.
- [8] 唐可,信春玲,张聪,等.PP-g-MAH 对连续纤维增强聚丙烯复合材料性能影响的研究[J].塑料工业,2015,43(12):83-86.
Tang Ke, Xin Chunling, Zhang Cong, et al. Influence of PP-g-MAH on properties of continuous fiber reinforced polypropylene composite[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(12):83-86.
- [9] 李莹,鑫春玲,曹敏华,等.连续玻璃纤维增强聚丙烯预浸带熔融预浸过程[J].复合材料学报,2018,35(5):1080-1086.
Li Ying, Xin Chunling, Cao Minhua, et al. Pre-impregnation of continuous glass fiber reinforced polypropylene prepreg[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5):1080-1086.
- [10] Mazzanti V, Mollica F, Kissi N. Rheological and mechanical characterization of polypropylene-based wood plastic composites. [J]. Polymer Composites, 2016, 37(12):3460-3473.
- [11] 连荣炳,徐名智,李强,等.玻纤增强聚丙烯复合材料性能研究[J].塑料科技,2008,36(8):40-44.
Lian Rongbing, Xu Mingzhi, Li Qiang, et al. Study on properties of glass fiber reinforced polypropylene composite[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(8):40-44.
- [12] 孙立坤.连续/长玻璃纤维增强热塑性复合材料生产工艺的研究[D].北京:北京化工大学,2014:46-50.
Sun Likun. Study on production technology of continuous / long glass fiber reinforced thermoplastic polymer composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014:46-50.
- [13] Di M E, Mensitieri G, Iannace S. Structure optimization of polycaprolactone foams by using mixtures of CO₂ and N₂ as blowing agents[J]. Polymer Engineering and Science, 2005, 45:432-414.
- [14] 翟文涛,余坚,何嘉松.超临界流体制备微发泡聚合物材料的研究进展[J].高分子通报,2009(3):1-10.
Zhai Wentao, Yu Jian, He Jiasong. Research progresses in preparation of microcellular polymers by supercritical fluid technique[J]. Chinese Polymer Bulletin. 2009(3):1-10.