

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.10.010

PP/LGF 注塑试样结构、形貌和力学性能的影响因素研究^{*}

刘若兰¹, 吴海宏¹, 朱帅甫¹, 冯智富¹, 黄明²

(1. 河南工业大学机电工程学院, 郑州 450007; 2. 郑州大学橡塑模具国家工程中心, 郑州 450007)

摘要: 采用挤出熔融浸渍工艺制备了长度为 12 mm 的长玻璃纤维 (LGF) 增强聚丙烯 (PP) 粒料 (LGF 质量分数 30%), 然后经注塑制备了 PP/LGF 复合材料试样。首先对现有注塑机的喷嘴和止逆装置进行了优化, 发现优化后 LGF 在试样中的三维骨架结构保持性更好, 试样的力学性能得到大幅提高。针对注塑机结构优化后剪切分散能力减弱的问题, 且为提高 LGF 在 PP 中的分散性, 在挤出过程中使用张紧轮对 LGF 施加预张力, 发现施加适当的预张力提高了 LGF 在 PP 中的分散性, 进一步提高了试样的力学性能, 但提高的幅度较小。在此基础上, 研究了注塑时不同螺杆转速对 LGF 在试样中的长度分布、平均长度、分散性、三维骨架结构和试样力学性能的影响。结果表明, 虽然在较低的螺杆转速下, LGF 长度分布相对均匀, 保持了较高的平均长度和较好的三维骨架结构, 但分散性较差, 试样力学性能较低; 适当提高螺杆转速可提高 LGF 的分散性, 并能保持一定的三维骨架结构, 从而提高试样的力学性能。

关键词: 长玻纤增强聚丙烯; 注射成型; 骨架结构; 微观形貌; 力学性能

中图分类号: TQ320.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)10-0046-06

Influence Factors of Structure, Morphology and Mechanical Properties of PP/LGF Injection Molding Samples

Liu Ruolan¹, Wu Haihong¹, Zhu Shuaifu¹, Feng Zhifu¹, Huang Ming²

(1. Mechatronics Engineering School, Henan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;

2. Advanced Polymer Processing Technology of National Engineering Research Center, Zhengzhou University, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: The long glass fiber (LGF) reinforced polypropylene (PP) granules with 12 mm length and 30% LGF were made by the extrusion melt impregnation process, then the PP/LGF composite samples were prepared through injection molding. First of all, the nozzle and non-return valve of the existing injection molding machine were optimized, and it is found that LGF has a better three-dimensional framework structure in the samples and the mechanical properties of the samples are improved significantly after optimization. According to the problem that the shear dispersing ability is weakened after optimizing the structure of the injection molding machine, and to improve the dispersion of LGF in PP matrix, tension wheel was used to exert the tension on LGF during the extrusion process, it is found that the dispersion is improved after exerting the proper tension and the mechanical properties of the samples are further improved but the improvement is slight. On this basis, the influences of different screw rotation speed in the process of injection molding on the length distribution, average length, dispersion, three-dimensional framework structure of LGF in the samples and mechanical properties of the samples were studied. The results show that although LGF has relatively uniform length distribution, keep higher average length and better three-dimensional framework structure under the lower screw rotation speed, but its dispersion performance in the sample is poor, so the mechanical properties of the samples are low. Through increasing the screw rotation speed appropriately, the dispersion performance of LGF can be improved, and the three-dimensional framework structure can be retained to some extent, then the mechanical properties of the samples are also improved.

Keywords: LGF reinforced PP; injection molding; framework structure; micro morphology; mechanical property

采用熔融浸渍等方法可制备长玻璃纤维 (LGF) 增强聚丙烯 (PP) 长粒料, 其中纤维长度与粒料长度相等, 经注塑后最终制品中的纤维平均长度仍然不低于 4 mm。与短 GF 增强 PP 复合材料相比, 使用 PP/LGF 复合材料制备的制品中纤维呈三维立体状, 具有骨架结构, 从而使制品具有较高的强度、韧性和刚度, 尤其冲击性能成倍提高。同时 PP/LGF

复合材料具有各向同性高、尺寸稳定、翘曲低、耐蠕变性优良、成本低、加工性优异等诸多优点, 广泛应用于汽车、轨道交通、机械制造、化工环保、建筑等领域^[1]。

^{*} 国家自然科学基金项目 (51373048)

联系人: 吴海宏, 教授, 主要研究方向为材料加工

收稿日期: 2015-06-21

对于 PP/LGF 复合材料,其中的纤维分布均匀性、平均长度大小和骨架结构的保持性是影响最终制品力学性能的重要因素。常用注塑机的喷嘴为锥形结构,止逆装置为止逆球,对纤维的剪切作用较大^[2-3],不利于 LGF 在制品中保持一定的骨架结构。另外,在长纤维增强复合材料的制备过程中,纤维容易在基体中集束^[4],这易导致最终注塑制品中存在纤维分散不均匀的现象,致使力学性能下降。注塑过程中的螺杆转速是影响纤维长度、分散和取向度的重要工艺参数,不同螺杆转速下纤维骨架结构的保持性也不同,对力学性能影响较大。

针对以上 3 个方面的问题,笔者首先优化了注塑机的喷嘴和止逆装置,将喷嘴的锥形结构改为通孔结构,止逆球改为止逆环,改变纤维在注塑过程中的流动情况,观察了优化前后试样微观形貌变化和纤维骨架结构的保持性,并且比较了力学性能。针对注塑机结构优化后存在的剪切分散能力变弱的问题,同时为改善纤维在长粒料中的分散状态,在纤维进入包覆模具之前施加预张力对其进行分散,改善纤维进入包覆模具前的状态,观察纤维在基体中的分散情况,对比了施加预张力前后试样的力学性能变化情况。此外,在注塑过程中调节螺杆转速,统计纤维长度的分布、测量纤维的平均长度,观察纤维的骨架结构及试样的微观形貌并测试了不同转速下的力学性能。上述研究可为高力学性能的 PP/LGF 复合材料制备提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 7555KNE2, 熔体流动速率 (MFR) 100 g/10 min, 埃克森美孚化工中国公司;

GF: SE4805-240C, 欧文斯科宁上海贸易公司;

相容剂: CMG9801, 上海日之升新技术发展有限公司。

1.2 主要设备与仪器

同向双螺杆挤出机: SHJ-35 型, 南京科倍隆机械有限公司;

包覆模具: 定制, 南京杰恩特有限公司;

注塑机: SA1600 型, 海天注塑机集团有限公司;

马弗炉: SX-4-10 型, 北京中兴伟业仪器有限公司;

二次元影像仪: KX-2010 型, 东莞市凯翔检测仪器有限公司;

电子万能试验机: 5582 型, 美国 Instron 公司;

摆锤冲击试验机: ZBC1251-B 型, 美国美特斯公司;

场发射扫描电子显微镜 (FESEM): FEG650 型, 美国 FEI 公司。

1.3 试样制备

(1) PP/LGF 复合材料长粒料的制备。

在施加预张力和未施加预张力两种情况下制备 PP/LGF 复合材料长粒料。所谓施加预张力是指在 LGF 进入包覆模具之前使用张紧轮对其施加适当的预张力, 以增加纤维展宽和包覆角, 使纤维更好地分散, 但预张力不能过大, 否则将加剧纤维的磨损和断裂, 会使长粒料出现毛边。笔者采用的较为适宜的张紧轮布局结构如图 1 所示。



图 1 适宜的张紧轮布局结构图

将干燥后的 PP 及相容剂按配比在高速混合机中混合均匀, 为防止 PP 在加热过程中产生降解, 并提高基体的流动性, 加入了适量的抗氧化剂和润滑剂, 然后经同向双螺杆挤出机熔融共混后进入包覆模具中, 与此同时 LGF 经干燥并施加预张力进入包覆模具中。在包覆模具完成对纤维束的浸渍后, 料条经冷却、烘干、切粒制得 PP/LGF 长粒料, 长粒料长度为 12 mm, LGF 质量分数为 30%。为提高 LGF 在 PP 基体中的分散性, 采用了 MFR 高达 100 g/10 min 的 PP 并适当提高挤出机温度和包覆模具温度, 具体的制备工艺过程如图 2 所示, 挤出成型和包覆浸渍时的主要工艺参数如表 1 和表 2 所示。

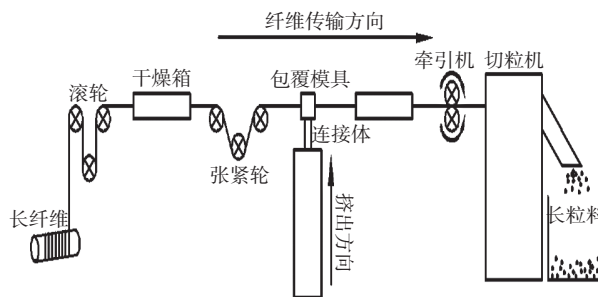


图 2 施加预张力的情况下复合材料长粒料的制备工艺过程

表 1 挤出成型主要工艺参数

料筒温度 / °C		机头温度 / °C	螺杆转速 / (r · min ⁻¹)	喂料电机频率 / Hz
1 区	2~11 区			
140	215	220	150	6.3

表2 包覆浸渍主要工艺参数

连接体温度 / ℃	模具 1 区温度 / ℃	模具 2~3 区 温度 / °C	牵引机电机转 速 / (r · min ⁻¹)
240	250	240	20

在撤掉图1中的张紧轮情况下,按上述相同工艺制备未施加预张力时的PP/LGF复合材料长粒料。

(2) 注塑试样的制备。

将长粒料经100℃干燥2 h后,在注塑机上制备标准试样,注塑基本工艺参数如表3所示。

表3 注射成型基本工艺参数

工艺参数	数 值
料筒温度 / °C	1 区 200 2~3 区 210 4 区 215
注射压力 / MPa	40
螺杆转速 / (r · min ⁻¹)	25
保压压力 / MPa	65
保压时间 / s	8
冷却时间 / s	10
模具温度 / °C	80

1.4 性能测试及表征

拉伸性能按ISO 527-2-2012测试,拉伸速度5 mm/min。

冲击强度按ISO 180-2000测试。

纤维骨架结构观察:选取冲击试样,在马弗炉中加热到600℃灼烧1 h,观察灼烧后的纤维形态并拍照。

采用二次元影像仪测试注塑后纤维的保留长度,统计不同纤维长度的分布,并按照式(1)计算纤维平均长度。

$$L_{GF} = \frac{\sum N_i L_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

式中: L_{GF} ——纤维的平均长度;

L_i ——测量的纤维某一长度;

N_i ——长度 L_i 下对应的纤维数量。

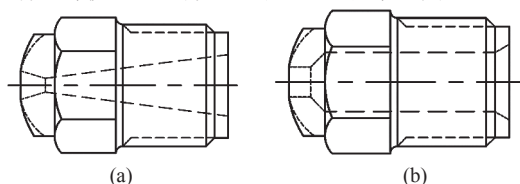
微观结构分析:将拉伸试样断面喷金后,采用FESEM观察断面形貌并拍照。

2 结果及讨论

2.1 注塑机结构优化对试样结构、形貌和力学性能的影响

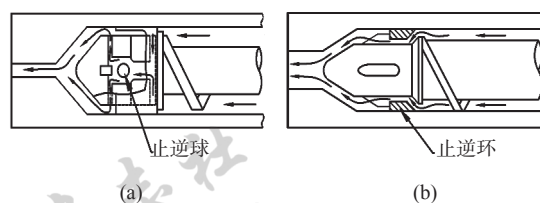
对于现有的注塑机,其喷嘴和止逆装置对GF的剪切作用较大,混合能力较强,适合于短GF增强复合材料。但对于PP/LGF复合材料,为更好地保留纤维长度,保持纤维的三维骨架结构,需对喷嘴和止逆装置进行优化,降低其剪切作用^[5-7]。图3为喷嘴优化前后的结构示意图,将喷嘴内部的圆锥结构

优化为通孔结构,保持熔融物料呈流线型通过,使长纤维受到较小的剪切。图4为螺杆止逆装置优化前后的结构示意图,将螺杆位于内部的止逆球优化为位于外部的止逆环,同样可减少止逆装置对纤维的剪切作用,使LGF保留最大的长度,提高力学性能。



a—优化前; b—优化后

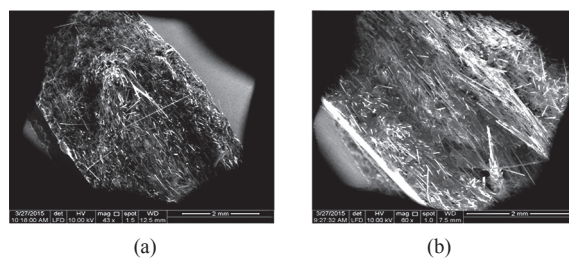
图3 注塑机喷嘴优化前后结构示意图



a—优化前; b—优化后

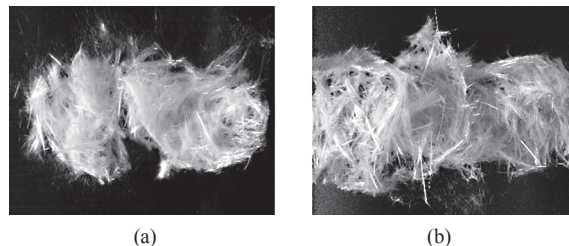
图4 注塑机止逆装置优化前后结构示意图

在未施加预张力和表3的基本注塑工艺参数条件下,采用优化前后的注塑机注塑试样,观察试样的拉伸断面微观形貌及纤维在试样中的三维骨架结构,结果如图5和图6所示。由图5和图6可以看出,采用结构优化后的注塑机注射成型的试样中纤维保留长度有所增加,三维骨架结构保持性更好。



a—优化前; b—优化后

图5 注塑机结构优化前后试样的拉伸断面微观形貌



a—优化前; b—优化后

图6 注塑机结构优化前后LGF在试样中的三维骨架结构

表4为注塑机结构优化前后PP/LGF复合材料试样的力学性能。由表4可以看出,对注塑机喷嘴和止逆装置优化后,试样的力学性能大幅提高,拉

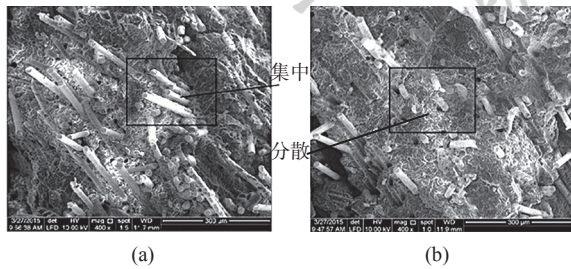
伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度分别较优化前提高了 15.2%,8.7% 和 21.8%。这是因为,优化后的喷嘴和止逆装置使 LGF 在试样中保持了较好的三维骨架结构,增大了纤维之间的相互作用力,纤维从基体中完全拔出的滑动距离较大,且纤维的拔出滑动易受临近纤维的阻碍,三维骨架结构的保持性越好,纤维之间的相互作用力越大,从基体中拔出的滑动距离更大,力学性能提高的幅度越大。

表 4 注塑机结构优化前后试样的力学性能

项 目	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / MPa	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
优化前	90.0	5 738.4	35.7
优化后	103.7	6 238.9	43.5

2.2 施加预张力对试样形貌和力学性能的影响

采用优化后的注塑机喷嘴和止逆装置,虽然可使纤维保留较高的长度和较好的三维骨架结构,但对纤维的分散作用减弱,为解决这个问题,同时为了提高纤维和基体界面结合强度并使其均匀地分散在基体中,在制备长粒料时,在 LGF 进入包覆模具之前设置张紧轮,使其受到一定的预张力,从而可使纤维较为均匀地分布在长粒料中。在表 3 注塑的基本工艺参数条件下,采用优化后的注塑机注塑试样,观察施加预张力前后 LGF 在基体中的分布状态,并测试了力学性能,结果如图 7 和表 5 所示。



a—未施加预张力; b—施加预张力

图 7 施加预张力前后试样的拉伸断面微观形貌

表 5 施加预张力前后试样的力学性能

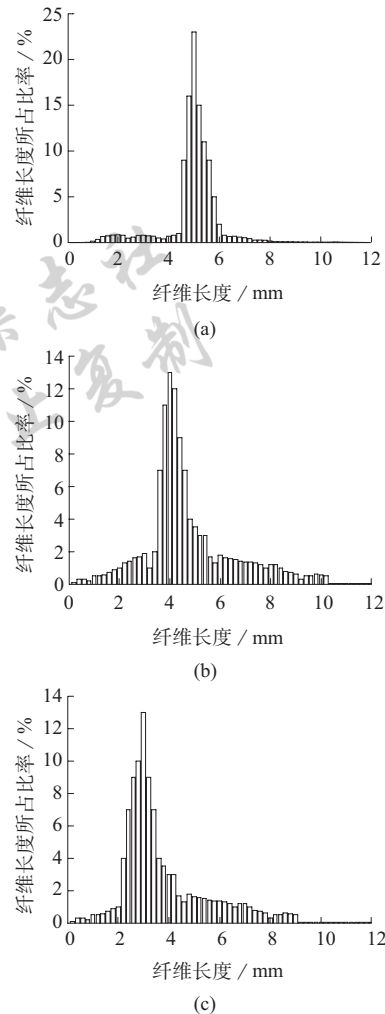
项 目	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / MPa	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
未施加预张力	103.7	6 238.90	43.5
施加预张力	110.5	6 647.89	47.3

从图 7 和表 5 可知,未施加预张力时,纤维在基体中呈集束状态;施加预张力后, LGF 在基体中分散均匀,促使每根纤维丝较好地与基体结合^[8-9],提高了界面结合能力和应力传递效果,使试样拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度较未施加预张力时分别提高了 6.6%,6.6% 和 8.7%。与注塑机结构优化前后试样的力学性能变化情况进行对比,可以发现,在对注塑机喷嘴和止逆装置优化后,是否施加预张力对力学性能的影响程度相对较小。

2.3 螺杆转速对试样结构、形貌和力学性能的影响

(1) 螺杆转速对 LGF 长度分布和平均长度的影响

在 PP/LGF 复合材料注塑工艺中,螺杆转速是影响纤维长度、取向度和分散度的重要参数,进而影响纤维骨架结构的保持性。使用优化后的注塑机并施加预张力,在表 3 的注塑基本工艺参数下,仅改变注塑机的螺杆转速注塑试样,观察 LGF 在试样中的长度分布和平均长度变化,结果如图 8 和图 9 所示。



a—15 r/min; b—35 r/min; c—55 r/min

图 8 螺杆转速对 LGF 长度分布的影响

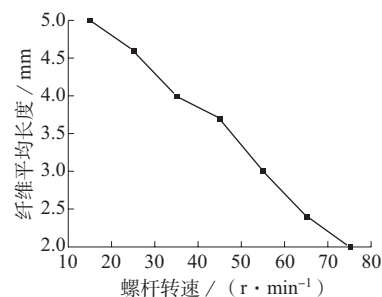


图 9 螺杆转速对 LGF 平均长度的影响

由图 8 和图 9 可以看出,随螺杆转速的增加,纤维的平均长度逐渐降低。当螺杆转速较低 (25 r/min) 时,剪切应力较低,纤维的平均长度较长,大多集中在纤维长度为 5 mm 左右的区域,其它长度的纤维数量较少,说明 LGF 长度分布较为均匀;当螺杆转速较高 (35 r/min) 时,剪切应力提高,纤维平均长度约为 4 mm,但此时纤维容易断裂,长度分布变得不均匀;当螺杆转速增加到 55 r/min 时,纤维平均长度约为 3 mm,相对较短,此时,纤维间相互搭接、缠绕的程度较低,纤维从基体中拔出的滑动距离较短,纤维间的相互作用力较低^[10-11]。

(2) 螺杆转速对试样微观形貌和 LGF 骨架结构的影响。

不同螺杆转速下试样拉伸断面微观形貌如图 10 所示。

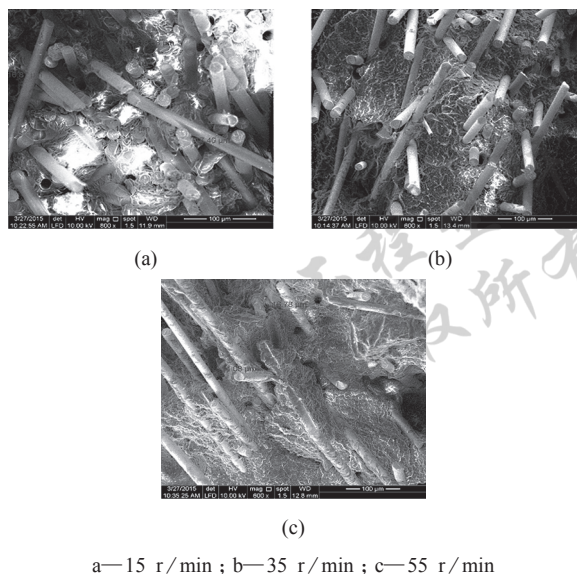


图 10 不同螺杆转速下试样的拉伸断面微观形貌

由图 10 可以看出,随着螺杆转速的增加,在剪切应力作用下,纤维的分散度和取向度均有所提高。当螺杆转速较低时,如图 10a 所示,纤维的分散度和取向度较低,较长且取向度较低的纤维更易形成三维骨架结构;当螺杆转速提高时,如图 10b 所示,纤维的分散度和取向度均有所提高,但取向度仍较低;继续提高螺杆转速,如图 10c 所示,可以发现纤维取向度更加明显,较难形成相互编织的三维骨架结构。

图 11 是不同螺杆转速下 LGF 骨架结构保持情况。由图 11 可以看出,随着螺杆转速的不断提高,纤维长度不断降低且取向度逐渐提高,而三维骨架结构不断塌陷。

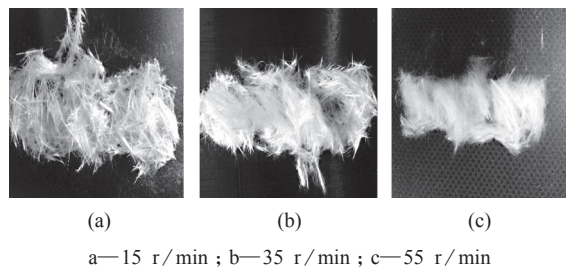
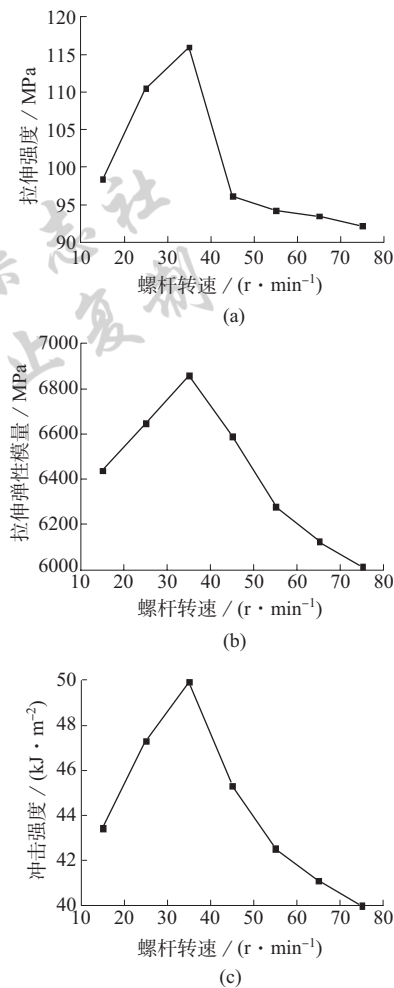


图 11 不同螺杆转速下 LGF 骨架结构保持情况

(3) 螺杆转速对试样力学性能的影响。

图 12 为螺杆转速对 PP/LGF 复合材料试样力学性能的影响。



a—拉伸强度; b—拉伸弹性模量; c—冲击强度

图 12 螺杆转速对 PP/LGF 复合材料试样力学性能的影响

如图 12 所示,随着螺杆转速的不断提高,试样的拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度先升高后降低,当螺杆转速为 35 r/min 时,试样的拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度达到最高。当螺杆转速较低时,虽然纤维的平均长度最长,长度分布最均匀,骨架结构的保持性最好,但是螺杆对纤维的分散作用较低,纤维分散不均匀,且部分纤维易成束状与

基体结合,致使纤维束中间的纤维丝难以与基体结合,在拉伸过程较容易从基体中拔出,只起到填充作用,没有有效的传递应力。随着螺杆转速的不断提高,纤维断裂的几率增加,长度分布变得不均匀,但螺杆对纤维的剪切分散作用不断增大,且随着螺杆转速的提高,螺杆与熔体之间的摩擦力不断增加,生成摩擦热,提高熔体的温度,降低其黏度^[12],使纤维更好地分散,另外,三维骨架结构也得到了保持,因而试样的力学性能得到提高。继续提高螺杆转速,螺杆剪切作用进一步加大,纤维长度逐渐降低,其骨架结构塌陷,较高的取向度影响三维骨架结构的形成,降低了纤维间的互相作用和纤维从基体中的拔出力,从而使试样的力学性能降低^[13]。

3 结论

(1) 通过对注塑机喷嘴和止逆装置的结构进行优化,使 LGF 在 PP/LGF 复合材料试样中三维骨架结构保持性更好,较大幅度地提高了试样的力学性能。

(2) 在挤出熔融浸渍过程中,通过施加预张力可提高 LGF 在试样中的分散效果,进一步提高了试样的力学性能,但提高幅度较小。

(3) 注塑过程中,虽然当螺杆转速较低时, LGF 长度分布较为均匀,平均长度最长、取向度较低且三维骨架结构的保持性最好,但其在试样中的分散性最差。适当提高螺杆转速,可提高 LGF 的分散性,同时保持了一定的三维骨架结构,从而提高了试样力学性能。

参考文献

- [1] 曹艳霞,赖华林. LFT-PP 研究进展[J]. 广州化工,2014,42(5):27-28,43.
Cao Yanxia, Lai Hualin. The research progress in LFT-PP engineering plastics[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(5):27-28,43.
- [2] 特殊用途的注塑机喷嘴[J]. 国外塑料,2011,29(4):62-63.
Special purpose injection molding nozzle[J]. World Plastics, 2011, 29(4):62-63.
- [3] 王宏颖,彭二宝. 注塑机常见故障及维修方法[J]. 液压与气动,2011(1):100-102.
Wang Hongying, Peng Erbao. Trouble shooting of in jection molding machine[J]. Chinese Hydraulics & Pneumatics, 2011(1):100-102.
- [4] 任璞,庄辉,戴干策. 长纤维增强聚丙烯制备过程中纤维的断裂和分散[J]. 工程塑料应用,2012,40(11):38-41.
Ren Pu, Zhuang Hui, Dai Gance. Fiber breakage and dispersion during long glass fiber reinforced polypropylene processing[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(11):38-41.
- [5] 金艳,何亚东,信春玲,等. 基于熔体黏度均匀性的注塑螺杆性能评价方法[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2010,37(6):126-130.
Jin Yan, He Yadong, Xin Chunling, et al. Meltviscosity homogeneity for performance evaluation of injection molding screw[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology:Natural Science Edition, 2010, 37(6):126-130.
- [6] Qin X, Thompson M R, Hrymak A N, et al. Rheology studies of polyethylene/chemical blowing agent solutions within an injection molding machine[J]. Polymer Engineering and Science, 2005, 45(8):1 108-1 118.
- [7] 林宏伟. 注塑机螺杆混炼能力评价方法的研究[D]. 北京:北京化工大学,2011.
Lin Hongwei. Study on evaluation method of mixing capacity of screw in injection molding machine[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2011.
- [8] 宋河海. 连续长玻纤增强聚丙烯复合材料的制备及其性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2013.
Song Hehai. Prepration of the long glass fiber reinforced polypropylene composites and study on the mechanical properties [D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [9] Thomason J L. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene.6.The properties of injection moulded long fibre PP at high fibre content[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2004, 36(7):995-1 003.
- [10] 秦计生,彭雄奇,申杰,等. 考虑纤维方向分布的玻纤增强 PP 复合材料拉伸性能[J]. 复合材料学报,2013,30(4):53-58.
Qin Jisheng, Peng Xiongqi, Shen Jie, et al. Tensile properties of glass fiber reinforced PP composite considering fiber orientation[J]. Acta Materiae Composite Sinica, 2013, 30(4):53-58.
- [11] 张敏,许恩惠,李诚,等. 螺杆转速对 PA6/LiCl 复合材料性能的影响[J]. 塑料科技,2013,41(11):60-64.
Zhang Min, Xu Enhui, Li Cheng, et al. Effect of Screw speed on properties of PA6/LiCl composites[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(11):60-64.
- [12] 邹国享,张鑫,黄俊生,等. 注塑工艺对 LGF 力学性能的影响[J]. 现代塑料加工应用,2013,25(2):8-10.
Zou Guoqiang, Zhang Xin, Huang Junsheng, et al. Effect of injection molding parameters on mechanical properties of LGFPP [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2013, 25(2):8-10.
- [13] 曹艳霞,赖华林. LTP-PP 工程塑料的发展和应用[J]. 广东化工 2014,41(4):53-54.
Cao Yanxia, Lai Hualin. The development and application of LFT-PP engineering plastics [J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(4):53-54.