

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.01.002

短切碳纤维增强 PP 复合材料流动性能研究^{*}

陶振刚, 廖秋慧, 徐晨, 吕成

(上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620)

摘要:在总结聚物流变学基本理论的基础上,分析了影响聚物流动性能的各个因素。应用正交实验设计理论,通过测定各参数组合实验的阿基米德螺旋线长度来表征其流动性,考察了熔体温度、注塑压力、保压压力、注塑速率四个因素对6种配方聚丙烯(PP)/碳纤维(CF)复合材料熔体流动性的影响,对于各因素的影响程度的大小进行了对比,同时通过优化工艺条件获得了流动性最好的工艺参数组合,并通过实验验证。应用正交实验得到了最佳工艺参数,对CF含量和材料的熔体流动速率以及螺旋线长度之间的影响关系和机理进行了考察。结果表明,注塑压力和注塑温度对于熔体的流动性能影响最大,PP/CF复合材料的熔体流动速率和螺旋线流动长度随着CF含量的增加而降低,降低的速度先快后慢。

关键词:聚丙烯;碳纤维;复合材料;流动性;阿基米德螺旋线;工艺参数;熔体流动速率

中图分类号: TQ320.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)01-0006-05

Research on Liquidity of Chopped Carbon Fiber Reinforced PP Composites

Tao Zhengang, Liao Qiuhui, Xu Chen, Lyu Cheng

(College of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: Based on basic theory of polymer rheology, the effect of process parameters on the liquidity of composites has been studied. By means of Taguchi DOE technique, through determination of the length of archimedes spiral of the experiment with all combinations of parameters to characterize the mobility of melt, the influence of four factors such as injection temperature, injection pressure, dwell pressure, injection rate on melt flow rate of polypropylene (PP) / carbon fiber(CF) composites with six kinds of proportion was investigated. The effect level of each factor has been compared, either, the best process parameter has been achieved through the optimization of process conditions, and this best process parameter had been certified by experiments. By applying the best parameter which has been achieved before, the relationship between the content of CF and MFR and the length of spiral and the mechanization behind them has also been discussed. The results show that injection temperature and injection pressure are two main influence factors of liquidity and as the content of CF grew, both the length of spiral and MFR reduce, the speed of this reduction increase first, then reduce.

Keywords: polypropylene; carbon fiber; composite; liquidity; archimedes spiral; process parameters; melt flow rate

对于注塑制品来说,其流动性能与注塑成型过程的诸多因素息息相关。成型温度过高虽然有利于成型,但会引起塑料分解,制品的收缩率也会增大;成型温度过低则熔体黏度大,明显地使制品的形状稳定性变差。适当地增大压力,能改善熔体的流动性,但过高的压力会引起模具溢料并增加制品的内应力;压力过低又会造成充模不足^[1-2]。因此,选择合适的工艺参数对于制得优良的注塑制品很重要。笔者应用正交实验设计理论,通过测定各参数组合实验的阿基米德螺旋线长度来表征其流动性,考察了熔体温度、注塑压力、保压压力、注塑速率四个因素对聚丙烯(PP)/碳纤维(CF)复合材料熔体流动性的影响,并对各因素的影响程度的大小进行

了对比,同时通过优化工艺条件获得了最优工艺参数并通过实验验证。应用得到的最佳工艺参数考察了CF含量对PP/CF复合材料的熔体流动速率(MFR)与螺旋线长度的影响。

1 聚合物流动性能的影响机理

1.1 黏度模型

高分子聚合物的熔体是黏性流体,流体的流动行为与温度、外作用力以及材料的性质有关,按照流

^{*} 国家自然科学基金项目(51275283),2014年上海市大学生创新训练项目(A1-8908-14-010439),2014年上海市内涵科研建设项目(A1-5300-14-010218)

联系人:陶振刚,硕士,主要从事高分子材料加工的研究

收稿日期:2014-10-22

体的流动类型可分为非牛顿流体和牛顿流体。其中,牛顿流体是指在力的作用下容易发生变形的低黏性流体。其流动服从牛顿定律,即剪切应力随剪切速率线性变化,而黏度不随剪切速率变化;对于非牛顿流体,其剪切应力与剪切速率不是线性关系,黏度随着剪切速率变化,其流动情况可由多个黏度模型来描述,塑料熔体是典型的非牛顿流体。目前较常用的黏度模型主要有:Power-Low 模型、Cross-Arrhenius 模型、Cross-WLF 模型。Power-Low 模型简单,在较高剪切速率时,可较好地描述材料的黏度,但在低剪切速率段,与实际情况存在较大误差,无法预测零剪切黏度。Cross 黏度模型在聚合物熔体流动分析中得到了广泛应用,其中 Cross-Arrhenius 模型和 Cross-WLF 模型对于很宽剪切速率范围内熔体黏度变化规律都能精确地描述,但当熔体温度接近和低于聚合物黏流温度时,运用 Cross-WLF 黏度模型更适合^[3-6]。在本实验中运用了 Cross-WLF 模型。

Cross-WLF 模型如下:

$$\eta = \eta_0 \cdot [1 + (\gamma/\tau)^{1-n}]^{-1} \quad (1)$$

$$\eta_0 = D_1 \cdot \exp\{-A_1(T-T^*)/[A_2 + (T-T^*)]\} \quad (2)$$

$$T^* = D_2 + D_3P \quad (3)$$

$$A_2 = \tilde{A}_2 + D_3P \quad (4)$$

式中: η 为黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; η_0 为零剪切黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; γ 为剪切速率, s^{-1} ; τ 为剪切应力, Pa ; T 为熔体温度, K ; P 为压力, Pa ; D_1, D_2, D_3 为与材料种类有关的模型常数,单位分别为 Pa/s , K , K/Pa ; $A_1, \tilde{A}_2$ 为模型常数,与材料种类有关, A_1 量纲为 1, $\tilde{A}_2$ 单位为 K 。

1.2 影响熔体流动性的因素

(1) 熔体的相对分子质量对黏度的影响。

在温度相同的情况下,对于相对分子质量较大的聚合物,其大分子链重心移动相对困难,黏度大,聚合物分子链的刚性越大,黏度对温度的变化就越敏感;相对于线型高分子来讲,支链型大分子分子间距离越大,相互作用力就越小;支链越多、越短,熔体流动的空间位阻就越小,黏度也就较低,容易流动。因此在生产中常通过加入低分子物质的方法来降低高分子量聚合物的黏度,改善其加工性能。

(2) 温度对黏度的影响。

在聚合物注塑成型过程中,当温度低于玻璃化转变温度时,聚合物分子自由体积保持恒定,随着温

度增加导致的体积变化是大分子链段振动的结果;但当温度超过玻璃化转变温度之后,大链段表现出整个链段的移动,链段之间的自由体积增加,聚合物体积膨胀,大分子之间的自由空间增加,范德华力减小,大分子的变形和流动变得更加容易,宏观上体现为聚合物的黏度降低,流动性增加^[7]。

(3) 压力对黏度的影响。

聚合物熔体在注塑过程中,受到内部静压力和外部动压力的联合作用。保压补缩阶段聚合物承受的压力较高,在这种高压的作用下,分子链段间的自由体积缩小使得分子间作用力加强,熔体的黏度加强,但是另一方面,增加压力可以克服喷嘴处的摩擦阻力,提高注塑速度,所以一定程度上又会提高熔体的流动性,因此在注塑过程中,如果适当增加成型压力,也会促进熔体流动。

由上述各理论可以定性说明熔体的黏度与注塑过程的各工艺参数息息相关,基于以上考虑,本实验选取了注塑温度(A)、注塑压力(B)、保压压力(C)和注塑速度(D)四个因素,考察其对于短切 CF 增强 PP 复合材料流动性能的影响,对于 CF 制品的实际注塑生产具有一定的借鉴意义。

1.3 注塑工艺参数对熔体流动性的影响预测

对于本实验而言,注塑温度和注塑压力显然是影响流动性的关键性因素,注塑速率和保压压力对其影响有限。这是因为升高料温的同时增加了聚合物的塑化程度,导致黏度降低,熔体变得易于流动,型腔压力值增大,料温越高,流动性能越好,表明熔体的流动与料温有很大关系。而增加注塑压力,熔体充填型腔的百分比会随之增大,因而流动性越好。

保压压力的增大通常可以提高产品的致密程度,有利于补缩和流动末端的充填,但对材料本身的流动性影响程度较小,充填速度增大也会有利于熔体流动性能的提高,但对于壁厚较薄的制件(2 mm),前段熔体会过早冷却固化,这样会加大充填阻力,不利于熔体的流动,所以注塑速度对于流动性能的影响有限。

综上可以预测,注塑温度和注塑压力对聚合物熔体影响程度最大,注塑速率和保压压力次之。

对于本实验,由于 CF 的加入增加了体系的相对分子质量,从而降低了熔体的流动性,同时,CF 在熔体内的取向、结构是影响体系流动的主要因素。一方面通过调整注塑温度和压力可降低熔体的黏度,另一方面提高纤维在熔体内部的取向性,可降低

流动阻力。

2 工艺参数对 PP/CF 复合材料流动性的影响

PP 流动性能优良,但加入了 CF 后,降低了熔体流动性,进而给其注塑生产带来困难,生产中可以通过调整注塑工艺参数、改变熔体体系结构以及纤维取向,以达到降低黏度、提高制品质量的目的。

2.1 主要原材料

短切 CF 增强 PP 复合材料:市售。

2.2 主要仪器及设备

注塑机:EM150-SVP 型,广东震雄集团;

MFR 测定仪:ZXNR-400A 型,上海左科仪器设备有限公司。

2.3 正交实验设计

表 1 为正交实验的因子和水平设置。按照 Taguchi 方法,实验按照 $L_{16}(4^4)$ 正交实验矩阵设计,相应的实验水平和因子见表 1,根据表 1 调整工艺参数,待工艺稳定后,每组至少 5 个样,冷却后测量其阿基米德螺旋线流动长度,每组取最大值。

表 1 因子和水平设置

实验因子	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
A/℃	190	200	210	220
B/MPa	55	65	75	85
C/MPa	50	60	70	80
D/%	40	50	60	70

2.4 数据分析

(1) 实验结果。

根据表 1 的因子水平设计注塑工艺参数如表 2 所示。根据表 2 的工艺参数,测得 CF 含量不同时 PP/CF 复合材料的阿基米德螺旋线流动长度见表 3。

表 2 注塑工艺参数

编号	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	1	4	4	4
5	2	1	2	3
6	2	2	1	4
7	2	3	4	1
8	2	4	3	2
9	3	1	3	4
10	3	2	4	3
11	3	3	1	2
12	3	4	2	1
13	4	1	4	2
14	4	2	3	1
15	4	3	2	4
16	4	4	1	3

表 3 阿基米德螺旋线流动长度实验结果

编号	CF 质量分数 / %						mm
	5	10	15	20	25	30	
1	370.25	311	348	316.3	320.8	323	
2	417.75	331.7	388	349	355.7	388	
3	495.75	402	456	383	396.3	370	
4	536	425.7	470	415	393	363	
5	372	350.3	365	312.7	279.7	278	
6	424	366	434	342	312	290	
7	530	376.3	349	370	322.7	255	
8	605	429	443	375.3	351.3	289	
9	370.8	364.7	296	353.7	320	326	
10	420.6	412	337	435	339.7	368	
11	467.8	453	398	397.3	389	405	
12	568.2	465.7	375	339	367.7	374	
13	499.4	350.3	321	331.3	290.3	335	
14	522.6	372	373	393.3	315	301	
15	532.4	419	397	443	364	422	
16	623.1	492	416	407.7	391	395	

(2) 实验结果分析。

通过对测量数据直观分析,可以得到 CF 含量不同时工艺因素与螺旋线流动长度的趋势图,如图 1 所示。

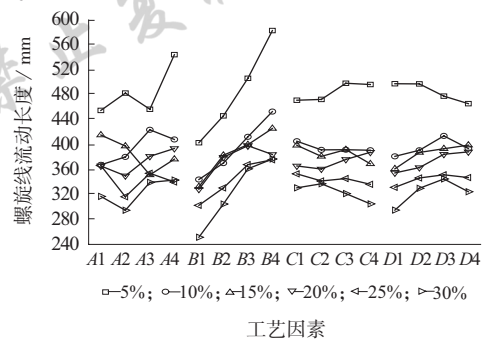


图 1 CF 含量不同时工艺因素与螺旋线流动长度趋势图

从图 1 可以看出,在实验工艺范围内,提高注塑温度和注塑压力都可以显著改变熔体的流动性,另外,在相同比例变化范围内,注塑温度以及注塑压力对于熔体的流动性具有较大的影响力,另外两种参数的影响较低。

同时可以得出各纤维含量下熔体的最佳工艺组合如表 4 所示。对比表 3 和表 4 可以发现,采用优化后的工艺参数注塑的熔体的流动性显著增加。

表 4 最佳工艺组合

CF 质量分数 / %	最佳工艺组合	螺旋线流动长度 / mm
5	A4B4C3D1	690.6
10	A3B4C1D3	518.9
15	A1B4C1D4	499.3
20	A4B3C4D4	457.1
25	A1B4C1D3	438.7
30	A4B4C2D3	406.8

为了在直观分析的基础上,更加清晰和定量

地考察各个工艺参数对熔体流动性的影响程度,需要对数据进行方差分析,各组分的单因素方差分析(AVONA)结果如图2所示。

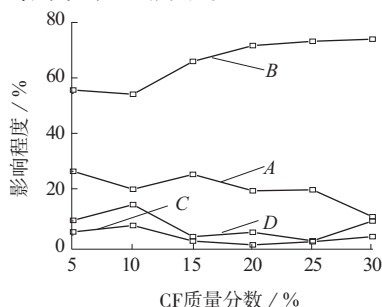


图2 工艺参数对材料螺旋线流动长度的影响程度

由图1~图2可以发现,对于PP/CF复合材料,不论加入多少CF,注塑温度以及注塑压力始终是影响熔体流动性最为显著的两个因素,且注塑压力对熔体流动性的影响比注塑温度更为显著,而保压压力及注塑速度对流动性的影响较小,与前述的预测基本一致。同时可以看出,随着CF含量的增加,注塑压力对于熔体的流动性能影响程度大体上呈增加趋势,这是因为当CF含量较低时,CF在制品中分散较为均匀,此时提高注塑温度、压力都有助于改善熔体流动性,但随着CF含量的增加,CF断裂加剧,CF在制品内开始出现团聚现象,此时增加注塑温度,对于团聚现象的改善不大,但是增加注塑压力,可以提高剪切速率,从而降低了熔体黏度。同时随着剪切速率的增加,有助于提高纤维取向度,降低流动阻力,提高熔体流速。另外,随着CF含量的增加,体系相对分子量也随之增加,导致大分子链段增长,分子链重心移动速度降低,链段之间的相对移动越来越容易被抵消,链的柔顺性加大、缠结点增多,分子链的解缠、伸长和滑移等需要更大的剪切速率和更长的剪切作用时间,从而导致熔体的黏度以及流动时的非牛顿性增加,即黏度对于剪切速率的敏感性增加。对于本实验,在压力一定、剪切速率变化相同的情况下,对于CF含量较大的复合材料,由于剪切速率变化导致的黏度变化幅度相比CF含量较少的复合材料会更大,而调整注塑压力会带动熔体的剪切速率发生变化,导致黏度随之变化,即压力对流动性的影响更大。所以在实际注塑生产中可以通过调整注塑压力以及熔体温度来调整熔体的流动性,以获得充填良好的制品^[8]。

3 CF含量对PP/CF复合材料流动性的影响

对于CF增强PP复合材料而言,其流动性的影

响因素除了受注塑工艺参数影响之外,CF含量的影响同样不容忽视,笔者通过测定MFR和阿基米德螺旋线实验的方法,从静态、动态两方面研究CF含量对PP/CF复合材料流动性的影响。

3.1 实验结果

通过MFR实验以及阿基米德实验得到PP/CF复合材料的MFR和螺旋线长度如表5所示。

表5 流动性实验结果

CF质量分数/%	MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	流动长度/mm
0	7.8	800.000
5	2.4	484.728
10	2.1	395.044
15	1.92	385.375
20	1.86	372.723
5	1.74	344.262
30	1.62	323.625

图3是CF含量与MFR、螺旋线流动长度的拟合曲线,拟合方程分别如式(5)、式(6)所示:

$$y=2.9900-15.522x+85.833x^2-224.44x^3+200x^4 \quad (5)$$

$$y=3.6E+779.5-9083.9x+76744x^2+5x^3+5x^4 \quad (6)$$

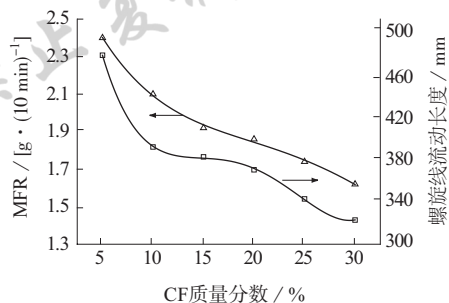


图3 CF含量与MFR、螺旋线流动长度的拟合曲线

3.2 结果分析

从图3可以看出,在测试范围内随着CF含量的增加,材料的MFR值近似呈线性下降,且降速先增加后减小,同时当CF质量分数在15%~20%之间时,材料的MFR值变化不大略有下降;在测试范围内;随着CF含量的增加,材料的螺旋线流动长度总体呈下降趋势;当CF质量分数低于10%时,材料的螺旋线流动长度随着CF含量的增加而剧烈下降,当CF质量分数在10%~20%时,材料的螺旋线流动长度值变化不大,略有下降;当CF质量分数超过20%时,在实验范围内,材料的螺旋线流动长度随之下降,降速明显增加。当CF含量达到30%时,材料的MFR值降低了79.2%,材料的螺旋线流动长度降低了59.54%。

由此可以看出,CF的加入极大地降低了熔体的流动性,随着CF含量的增加,降低的速度是先快

后慢的。这是因为 CF 的加入增加了体系的相对分子质量,导致大分子链段增长,分子链重心移动速度降低,链段之间的相对移动越来越容易被抵消,链的柔顺性加大、缠结点增多,分子链的解缠、伸长和滑移等需要更大的剪切速率和更长的剪切作用时间,从而导致熔体的黏度以及流动时的非牛顿性增加;另外根据 Frory 等人的研究,聚合物的零剪切黏度和重均相对分子质量关系如式 (7) 所示:

$$\eta_0 = K \cdot M_w^a \quad (7)$$

式中:K 为常数, a 与分子量有关,对于小分子量的聚合物 a 约等于 1,对于较大分子量的聚合物, a 取 3.4~3.5。

由图 3 可知,对于阿基米德螺旋线实验,此时熔体处于高剪切速率状态,其黏度和零剪切黏度符合 Cross-WLF 黏度模型;即剪切速率和剪切应力一定时,黏度和零剪切黏度成正比。对于材料的 MFR 实验,由于剪切速率较低,聚合物熔体有近似牛顿流体的特点,所以此时的黏度近似为零剪切黏度,PP 材料加入 CF 后,其分子量显著增加,导致零剪切黏度随之增加,流动性降低,CF 质量分数在 10%~15% 范围内,随着 CF 含量的增加,分子量增加不多,且零剪切黏度与重均相对分子质量仍是线性关系,随着分子量增加,黏度变化较小,宏观表现为流动性降速较小;当 CF 质量分数超过 15% 左右时,此时的分子量较大,零剪切黏度随着重均相对分子质量增加呈指数增加,导致流动性降速增加。

4 结论

(1) 在 PP/CF 复合材料的注塑生产中,注塑压力和注塑温度对于熔体的流动性能影响较大,保压压力以及注塑速度对流动性的影响较小。

(2) 随着 CF 含量的增加,注塑压力对于熔体的流动性能影响越来越显著,其它三种因素的影响程度都有不同程度的下降。

(3) 随着 CF 含量的增加,材料的 MFR 和螺旋线流动长度随之降低,降低的速度是先快后慢的。

(4) 实际注塑生产中,通过调整注塑压力以及熔体温度来调整熔体的流动性比调整注塑速率或保压压力灵敏的多,可以通过调整温度和压力以获得充填良好的制品。

参考文献

- [1] 现代模具技术编委会. 注射成型原理与注射模设计 [M]. 北京:国防工业出版社,1996.
Modern Mold Technology Editorial Board. Injection molding principle and the design of injectio mould [M]. Beijing:National Defence Industry Press,1996.
- [2] 廖秋慧,吴洋,杨崎龙,等. 注射成型工艺参数对 PVDF 流动性能的影响 [J]. 上海工程技术大学学报,2012,26(1):36-39.
Liao Qiuhui, Wu Yang, Yang Qilong, et al. Effect of injection molding process parameters on PVDF flow properties[J]. Journal of Shanghai University of Engineering Science,2012,26(1):36-39.
- [3] 张杰,唐志玉,王鹏驹,等. 注塑级塑料粘性模型研究 [J]. 塑料工业,1995,(3):39-41.
Zhang Jie, Tang Zhiyu, Wang Pengju, et al. The study of plastic mold filling viscous flow model [J]. China Plastics Industry,1995,(3):39-41.
- [4] 王松杰,陈静波,申长雨. 塑料充模流动粘性模型研究 [J]. 上海塑料,2004,3(127):20-22.
Wang Songjie, Chen Jingbo, Shen Changyu. Study of the viscosity model of plastic filling flow in mold[J]. Shanghai Plastics,2004,3(127):20-22.
- [5] Bird R B, Armstrong R C, Hassager O. Dynamics of polymeric liquids[M].New York:John Wiley & Sons,1987.
- [6] Nassehi V. Practical aspects of finite element modelling of polymer processing[M].New York:John Wiley & Sons,2002.
- [7] 王兴天. 注塑成型技术 [M]. 北京:化学工业出版社,1989.
Wang Xingtian. Injection molding technology[M]. Beijing: Chemistry Industry Press,1989.
- [8] 陈生超,杨永良,陈金涛,等. 纤维含量对长玻纤增强聚丙烯注塑制品性能影响 [J]. 工程塑料应用,2013,41(12):44-48.
Chen Shengchao, Yang Yongliang, Chen Jintao, et al. Effects of fiber content on properties of long glass fiber reinforced PP injection molded parts[J]. Engineering Plastics Application,2013,41(12):44-48.

全球 PE-LD 市场年增长率将达 1.5%

据市场调研集团 Ceresana 预测,至 2021 年,全球 PE-LD 销售额将以 1.5% 的年增长率上涨。该集团指出,PE-LD 主要应用于包装领域,2013 年,PE-LD 的全球销售额接近 523 亿欧元,亚太地区的 PE-LD 产量为 710 万 t,其中 58% 被中国场所消耗。

该集团预计,亚洲国家(尤其是中国和印度)以及中东仍将是最大的 PE-LD 增长市场。同时,西欧和北美 PE-LD 市场已基本饱和。薄膜占 PE-LD 总需求的 63%,其中包装薄膜占据该市场的最大份额,其次是塑料袋和手提袋,第三为其它各种薄膜。其它技术,比如挤压涂层、注塑成型、吹塑成型以及滚塑成型,仅占市场的 37%。(工程塑料网)