

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.12.010

纤维含量对长玻纤增强聚丙烯注塑制品性能影响^{*}

陈生超¹, 杨永良¹, 陈金涛¹, 宋刚¹, 徐建伟¹, 李海梅^{1,2,3,4}

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 工业装备结构分析国家重点实验室, 辽宁大连 116024;
3. 高分子材料国家工程重点实验室, 成都 610065; 4. 聚合物成型加工工程教育部重点实验室, 广州 510640)

摘要: 制备了不同纤维含量长玻纤增强聚丙烯注塑试样, 测量了试样不同位置处的玻纤长度, 通过金相显微镜观测了长玻纤的分布, 研究了玻纤含量对复合材料力学性能的影响, 同时对长玻纤注射成型的制品进行数值模拟。微观试验观测发现, 纤维含量的增加使得长纤维的断裂加剧, 同时增加了纤维在制品内的团聚。宏观性能测试发现, 高纤维含量增加了复合材料的力学性能, 试验范围内试样的冲击强度最多增加了6倍。最后, 比较了模拟结果与试验结果的变化趋势。

关键词: 长玻纤增强聚丙烯; 纤维含量; 纤维长度与分散; 力学性能; 数值模拟

中图分类号: TQ327.1+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)12-0044-05

Effects of Fiber Content on Properties of Long Glass Fiber Reinforced PP Injection Molded Parts

Chen Shengchao¹, Yang Yongliang¹, Chen Jintao¹, Song Gang¹, Xu Jianwei¹, Li Haimei^{1,2,3,4}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;
2. State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Dalian 116024, China;
3. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065, China;
4. The Key Laboratory of Polymer Processing Engineering, Ministry of Education, Guangzhou 510640)

Abstracts: Long glass fiber reinforced polypropylene (LGFR-PP) injection molded parts were made by different fiber contents. The fiber average length of selected locations of different fiber content injection molded part was measurement by self made platform and the dispersity of long glass fiber was observed by metallographic microscope. The effects of fiber content on the mechanical properties of the composites were studied. The numerical simulation for LGFR-PP injection molding process was done by simulation software. The micro-morphology results show that higher fiber content increases breakage and the probability of the fiber aggregation in the products. Macro-properties show that higher fiber content increases the mechanical properties of composites with maximum impact strength increasing seven times. The change trend of simulation was compared with that of experiment.

Keywords: long glass fiber reinforced polypropylene; fiber content; glass fiber length and distribution; mechanical property; numerical simulation

纤维长度是决定纤维增强复合材料性能的最主要因素, 但是长纤维和短纤维并没有统一的界限定论^[1-3]。在短纤维增强热塑性塑料 (SFRT) 制品中纤维的破坏形式主要以纤维拔出为主^[4], 纤维长度为 0.2~0.6 mm; 长纤维增强塑料 (LFRT) 制品中纤维的破坏形式主要以纤维断裂为主, 制品中平均纤维长度大于 0.6 mm^[5]。LFRT 不仅具有比 SFRT 更佳的性能, 而且降低了连续纤维增强材料的成本, 同时又具有质量轻的优点, 在国民经济生产中得到了广泛应用^[6]。

注射成型由于可生产和制造较为复杂的塑料制品, 在塑料成型加工中占据十分重要的地位^[7]。LFRT 注射成型过程中, 长纤维会受到螺杆、树脂基

体以及纤维本身的剪切作用而发生断裂, 使 LFRT 注塑制品中纤维保留的长度降低, 在厚度方向上由于表层、剪切层、芯层受到的剪切力不同, 长纤维在各层的分布也不相同, 长纤维在制品中的断裂和分布不同会影响到制品的力学性能^[8-10]。一些学者

^{*} 国家自然科学基金项目 (10972201, 11272291)、国家重点基础研究发展计划项目 (2012CB025903)、高分子材料国家工程重点实验室 (四川大学) 项目 (KF201206)、工业装备结构分析国家重点实验室 (大连理工大学) 项目 (GZ1203)、聚合物成型加工工程教育部重点实验室 (华南理工大学) 项目 (2012004)

联系人: 李海梅, 博士, 教授, 主要研究方向为高分子材料加工工程

收稿日期: 2013-09-12

[11-13] 研究了纤维长度对纤维增强复合材料力学性能的影响,发现随着纤维长度的增加,复合材料的力学性能得到改善。E. Lafranche 等^[14]在研究长玻纤增强尼龙 (PA)66 的过程中发现,在厚度方向上,长玻纤在表层和过渡层沿流动方向具有较高的取向,而在芯层是垂直于流动方向具有较高取向。H. Bijsterbosch 等^[15]用长度为 9 mm 的玻纤对 PA6 进行了增强,发现沿着流动方向玻纤没有出现大量聚集,但在制品表层沿流动方向出现了明显的取向现象。

在国内,钟世云等^[4]研究发现采用低的注射速率和保压压力能够使纤维在制品中保持较长的长度。咸贵军等^[16-17]研究注射成型长玻纤增强聚丙烯 (PP) 复合材料的拉伸性能发现,纤维的浸渍程度越好,其拉伸性能越好。李华等^[18]研究了树脂黏度对 LFRT 冲击强度、弯曲强度的影响,发现随着树脂黏度的增加,LFRT 复合材料的冲击强度和弯曲强度都增加。段召华等^[19]研究了不同玻纤含量和预浸渍粒料长度及增容剂对长玻纤增强 PP 复合材料力学性能的影响,找到了复合材料力学性能最佳时的原料配比。

在数值模拟方面,杨慧等^[20]建立了一种用于预测规则性分布长纤维复合材料等效力学性能的分析模型,发现纤维的排布方式、界面相厚度、界面强度等对复合材料的弹性影响很大。Xu Yaoling 等^[21]通过建立数学模型,研究了纤维的六边形排布和四方排布与基体的界面作用,预测了复合材料的性能。

笔者以粒料长度 11 mm 的长玻纤增强 PP(LGFR-PP) 为原料,研究纤维含量对注射成型制品中纤维长度和分布的影响,探讨了纤维长度和分布对 LGFR-PP 力学性能的影响,同时通过 Moldflow 2013 对长纤维的断裂和分布进行了模拟。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: BCI111NP, 北欧化工公司;

玻纤: EC17-600W, 单丝直径 17 μm , 河北金牛能源股份有限公司玻璃纤维分公司。

1.2 主要仪器及设备

纤维提取装置 (含循环水真空泵、锥形瓶、漏斗、自制滤纸、烧杯等): 自制;

注塑机: HTF80B 型, 宁波海天塑机集团有限公司;

落地型万能材料试验机: 5585 型, 美国 Instron 公司;

体视显微镜: XTZ-E 型, 北京中显恒业仪器仪表有限公司;

金相显微镜: H2-UMA 型, 日本 Olympus 公司; 计算机: Lenovo B460 型, 联想有限公司。

1.3 试样制备

(1) LGFR-PP 粒料。

由百事特复合材料有限公司用溶液浸渍法制造, 纤维质量分数分别为 20%, 30%, 40%, 粒料长度 11 mm。

(2) 用于纤维长度分布测量的试样。

首先, 将 LGFR-PP 粒料在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 4 h, 然后注射成型标准试样, 其中设定螺杆各段温度依次为 160, 190, 195, 190 $^{\circ}\text{C}$, 注射速率为 10 cm^3/s 。其次, 用钢锯截取 LGFR-PP 标准拉伸试样中间位置长度为 20 mm 的样条放入到陶瓷坩埚, 并和坩埚一起放入到马弗炉中在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下焚烧 3 h, 把焚烧后的试样冷却后加入到盛有纯净水的烧杯中, 搅拌直到纤维在水中分布均匀后过滤, 使纤维均匀分布在滤纸上。

(3) 金相显微镜观察试样。

对 LGFR-PP 标准拉伸试样中间位置按照如图 1 方式进行截取, 其中 y 方向是熔体流动方向。然后依次采用 160, 200, 400, 600, 800, 1 000, 1 200 目金相砂纸打磨截取试样的 y-z 平面 20 min, 最后用抛光机进行抛光 10 min。

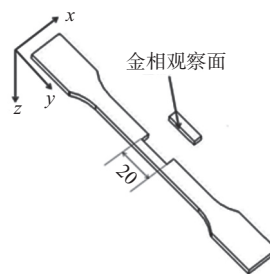


图 1 金相观察试样制备

1.4 性能测试

采用体视显微镜观测纤维长度, 采用统计平均的方法计算平均纤维长度, 每个含量下取样 500 组以上。试样中纤维的分散情况用金相显微镜观察。

拉伸性能、弯曲性能和冲击性能分别按 GB/T 1040-2006, GB/T 9341-2000, GB/T 1843-2008 测试, 其中拉伸速率为 5 mm/min, 弯曲速率为 2 mm/min, 环境温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, 每一组试样各取 5 个进行

测试。

2 结果与讨论

2.1 纤维含量对纤维断裂和分散的影响

纤维含量对纤维断裂的影响可通过纤维长度的变化表示,图2为体视显微镜下观察到的纤维,图3为不同纤维含量时的统计结果。从图3可以看出,当纤维质量分数从20%增加到30%时,平均纤维长度从1.432 mm减少到1.326 mm,降低了7.4%;纤维质量分数从30%增加到40%时,平均纤维长度由1.326 mm减小到1.081 mm,降低了18.5%。这表明,随着纤维含量的增加,长纤维在加工过程中受到的剪切作用增强,纤维的断裂数目与程度增加,使得平均纤维长度变短。

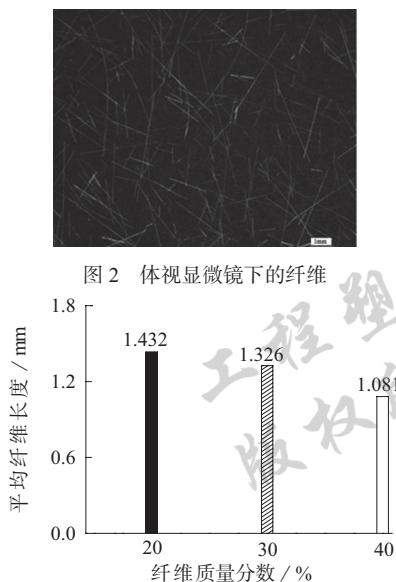


图3 纤维含量对平均纤维长度的影响

不同纤维含量下纤维的分布如图4所示。从

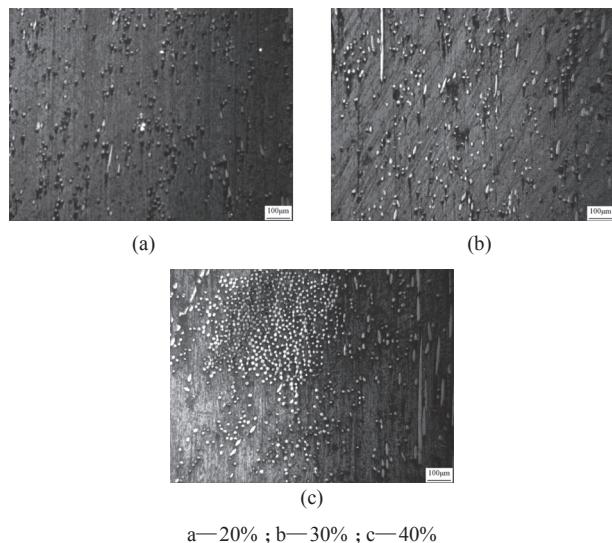
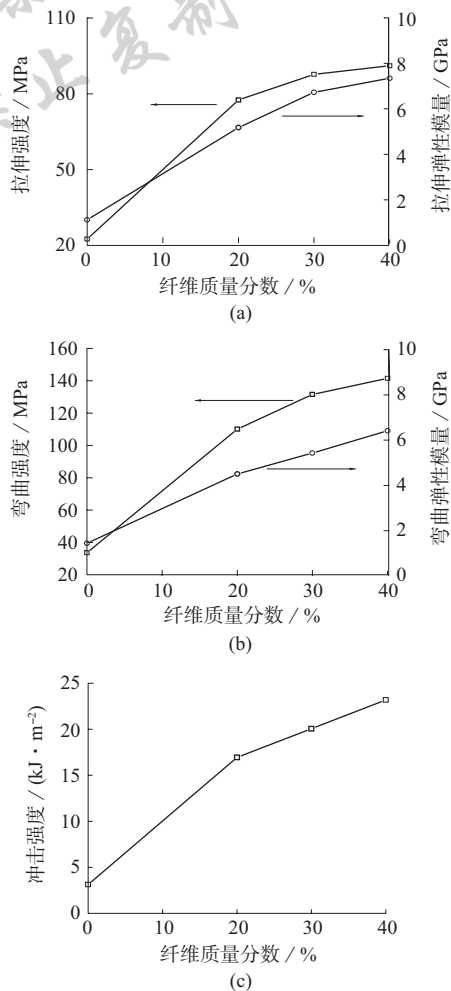


图4 不同纤维含量下纤维的分布图

图4可看出,当纤维质量分数为20%时,长纤维在制品中分散良好,没有出现团聚;当纤维质量分数为30%时,虽然纤维能够良好地分散,但在部分区域出现了团聚现象;当纤维质量分数为40%时,纤维在制品内分散不均匀,出现聚集现象。这主要是因为纤维含量增大时,成型过程中的剪切摩擦作用不能再使粒料中的纤维束进行更好地分散,成束的纤维进入模具型腔中而固定下来。

2.2 纤维含量对 LGFR-PP 力学性能的影响

不同纤维含量下试样的力学性能如图5所示。从图5可看出,随着纤维含量的增加, LGFR-PP 的力学性能得到了显著改善,特别是当纤维质量分数从0增加到20%时,力学性能提高最为明显,其中拉伸强度提高了2.4倍,弯曲强度提高了2.3倍,冲击强度提高了4.4倍,这主要是因为当纤维含量较低时,纤维在制品中分散较为均匀,纤维能够起到最好的增强效果,而随着纤维含量的增加,纤维断裂加



a—拉伸性能; b—弯曲性能; c—冲击性能

图5 纤维含量对 LGFR-PP 力学性能的影响

剧,而且纤维在制品内开始出现团聚现象,所以对力学性能的改善不明显。

2.3 数值模拟

图6示出不同纤维含量下制品中纤维长度的模拟结果与实验结果对比。从图6可知,当纤维质量分数低于30%时,数值模拟能够预测到纤维断裂的趋势,但当纤维质量分数大于30%时,数值模拟预测的结果与实验结果相反。

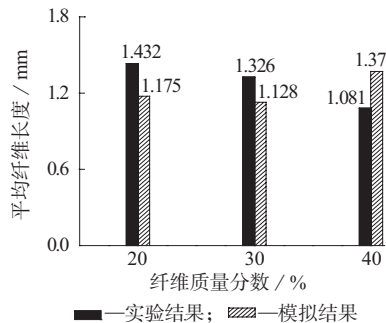


图6 不同纤维含量下制品中纤维长度的模拟结果与实验结果

数值模拟能够预测纤维在制品内的取向,不同纤维含量时纤维取向的模拟结果见图7。若取向张量大于0.75时为表层,小于0.75时为芯层,则由图7知,不同纤维含量下,制品表层的相对厚度都是46%左右,无明显变化。

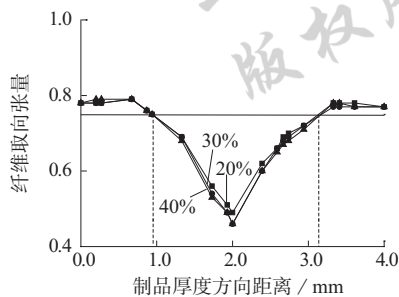


图7 不同纤维含量时纤维取向的模拟结果

3 结论

(1) 纤维含量增加,制品内平均纤维长度下降,说明纤维在成型过程中的断裂增加;

(2) 纤维含量增加,纤维在加工过程中的分散变得困难,特别是当纤维质量分数大于30%时,纤维在制品内出现大量团聚现象;

(3) 当纤维质量分数低于30%时,数值模拟预测纤维长度和取向的结果较可靠。

综上所述,粒料长度为11 mm的LGFR-PP不太适合注射成型工艺,无法充分发挥长玻纤的优势。

参考文献

[1] 吕亚非,张凤英.非连续长纤维增强树脂基复合材料进展[J].纤维

维复合材料,1992,49(2):49-52.

Lv Yafei, Zhang Fengying. The progress of non-continuous long fiber reinforced resin matrix composites[J]. Fiber Composites, 1992,49(2):49-52.

[2] 曾天卷.玻璃纤维增强热塑性塑料——短纤维粒料和长纤维粒料[J].玻璃纤维,2008(4):33-42.

Zeng Tianjuan. Glass fiber reinforced thermoplastics——Short fiber pellets and long fiber pellets[J]. Fiber Glass,2008(4):33-42.

[3] 赵若飞,周晓东,戴干策.玻璃纤维增强热塑性复合材料的增强方式及纤维长度控制[J].纤维复合材料,2000,2(1):19-22.

Zhao Ruofei, Zhou Xiaodong, Dai Gance. The strengthen ways of glass fiber reinforced thermoplastic composites and the controlling of fiber length[J]. Fiber Composites,2000,2(1):19-22.

[4] 钟世云,梁昊.影响长纤维增强热塑性塑料注塑制品中纤维长度的主要因素[J].合成材料老化与应用,2004,33(1):28-32.

Zhong Shiyun, Liang Hao. Main factors influencing the fiber length of injection molded long-fiber thermoplastic products[J]. Synthetic Materials Aging and Application,2004,33(1):28-32.

[5] Stanford J L, Lovell P A, Thongpin C, et al. Experimental studies on the interfacial shear-transfer mechanism in discontinuous glass-fibre composites[J]. Composites Science and Technology,2000,60(3):361-365.

[6] Frank H, Heinrich E, Richard B.LFTs for automotive applications[J]. Reinforced Plastics,2005,49(5):24-33.

[7] 邢文.注射成型技术进展[J].现代塑料加工应用,2002,14(4):33-37.

Xing Wen. The progress of injection molding[J]. Modern Plastics Processing and Applications,2002,14(4):33-37.

[8] Fu S Y, Mai Y W, Ching E C, et al. Correction of the measurement of fiber length of short fiber reinforced thermoplastics[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2002,33(11):1549-1555.

[9] 黄锐.塑料成型工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,2007:35-36.

Huang Rui. Plastic molding technology[M]. Beijing:China Light Industry Press,2007:35-36.

[10] Luta W, Herrmann J, Kochelmann M, et al. Damage development in short-fiber reinforced injection molded composites[J]. Computational Materials Science,2009,45(3):698-708.

[11] Kumar K S, Ghosh A K, Bhatnagar N. Mechanical properties of injection molded long fiber polypropylene composites.part 1:tensile and flexural properties[J]. Polymer Composites,2007,28(2):259-266.

[12] Kumar K S, Bhatnagar N, Ghosh A K. Mechanical properties of injection molded long fiber polypropylene composites.part 2:impact and fracture toughness[J]. Polymer Composites,2008,29(5):525-533.

- [13] Thomason J L. The influence of fiber length and concentration on the properties of glass fiber reinforced polypropylene.5 Injection moulded long and short fibre PP[J]. Composites:Part A,2002, 33(12):1 641-1 652.
- [14] Lafranche E, Krawczak P, Ciolczyk J P, et al. Injection moulding of long glass fibre reinforced polyamide 6-6:Guidelines to improve flexural properties[J]. Express Polymer Letters,2007, 1(7):456-466.
- [15] Bijsterbosch H, Gaymans R J. Polyamide 6-long glass fiber injection moldings[J]. Polymer Composites,1995, 16(5):363-369.
- [16] 咸贵军,益小苏,胡永明,等. 注塑成型长玻璃纤维 / 聚丙烯复合材料的冲击韧性 [J]. 复合材料学报,2001,18(2):36-40.
- Xian Guijun, Yi Xiaosu, Hu Yongming, et al. Impact toughness of long glass fiber reinforced polypropylene[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2001, 18 (2):36-40.
- [17] 咸贵军,益小苏,卢晓林,等. 长玻璃纤维 / 聚丙烯复合材料粒料注塑制品的拉伸强度 [J]. 复合材料学报,2001,18(2):41-45.
- Xian Guijun, Yi Xiaosu, Lu Xiaolin, et al. Tensile properties of injection molded long glass fiber reinforced polypropylene parts[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2001, 18(2):41-45.
- [18] 李华,陶杰武. 长玻璃纤维增强热塑性复合材料研究 [J]. 工程塑料应用,2009,27(2):17-19.
- LiHua, Tao Jiewu. Study on long glass fiber reinforced thermoplastics[J]. Engineering Plastics Application,2009, 27(2):17-19.
- [19] 段召华,付祥,陈弦,等. 长玻璃纤维增强聚丙烯 [J]. 高分子材料科学与工程,2010,36 (4):124-127.
- Duan Zhaohua, Fu Xiang, Chen Xian, et al. The long glass fiber reinforced polypropylene[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2010,36 (4):124-127.
- [20] 杨慧,陈普会,姜云鹏. 规则性分布长纤维增强复合材料的等效弹性研究 [J]. 机械强度,2013,35 (3):292-296.
- YangHui, Chen Puhui, Jiang Yunpeng. Effective elasticity of regularly distributed long fibers reinforced composites[J]. Journal of Mechanical Strength,2013, 35 (3):292-296.
- [21] Xu Yaoling, Du Sansan, Xiao Junhua, et al. Evaluation of the effective elastic properties of long fiber reinforced composites with interphases[J]. Computational Materials Science,2012,61:34-41.

市场上大多塑料产品主打节能环保

记者从近期在余姚召开的第十五届中国塑料博览会上了解到,随着塑料制品的应用越来越广泛,节能环保成为发展趋势。

孩子用的塑料玩具玩久了,家长总想着该怎么去消毒,如果用上抗菌塑料材料,家长就更省心。塑博会上,中国石化北京化工研究院展示了用抗菌塑料生产的童车、玩具等等,为了增加客商的可信度,还把一张抗菌测试报告展示出来。“这是我们去年研制出的新成果,经过检测表明,抗菌塑料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率达到 99%,价格只比普通塑料高出 5% 左右。”工作人员介绍,塑料之所以能抗菌,是因为在其中加入了纳米级的纳米复合抗菌试剂,这种试剂能应用到几乎所有的塑料材料里,就像味精一样,使得普通塑料变身“抗菌塑料”,抗菌塑料能用于生产玩具、餐具、家居用品等,目前在洗衣机内件和童车上都有应用。

今年塑博会上节能环保产品占八成左右,德国一家公司推出了一种用椰子壳做成的塑料,这种材料最大的特点是能降解,更环保。“这种塑料是用椰子壳或大麻做成的,可以做成一些碗、娃娃等等,孩子即使把玩具吃到嘴里也不用担心有危害。”工作人员介绍,这种用椰子做的塑料缺点是比较脆,只能做表观件,不能做结构件。

很多可降解一次性餐具因为材料的关系,真正做到完全降解的并不多。中科院宁波材料研究所展示了一种耐热聚乳酸材料的餐盒,主要材料是玉米淀粉和乳酸,餐盒放在自然环境下几个月可以完全降解,真正不留痕迹,而且能耐 120℃ 的高温。工作人员介绍,这种餐盒价格比普通的贵,在欧美国家很受欢迎,在国内也有市场前景。(中聚网)

陶氏化学扩大得州与泰国工厂生产规模

陶氏化学聚氨酯事业部已启动两个扩张项目,旨在扩大其在美国和亚洲的生产规模。

陶氏化学公司的这家业务部将斥资大约 4 200 万美元在泰国 Map Ta Phut 的工厂园区内新建一座聚醚多元醇工厂。该公司的一名发言人说,陶氏在泰国的新厂在东南亚地区占据优势地位,且与大部分亚洲国家签有自由贸易协定。

陶氏还正在其位于美国得州 Freeport 的工厂新增多元醇及共聚物产能,作为其消除瓶颈项目的一部分。

(塑料新闻网)

Bond-Laminates 拟扩大 Tepex 轻量化塑料产能

据悉,正值加盟朗盛一周年,其旗下全资子公司 Bond-Laminates 公司拟加强其 Tepex 轻量化塑料业务,扩大其位于德国布里隆的生产基地 75% 的产能,从而满足“绿色机动化”大趋势的需求。

至 2014 年夏季, Bond-Laminates 公司位于德国布里隆的生产基地将新增 1 300 m² 建筑面积,包括一个新的生产车间、仓储区域和办公空间。新增产能预计 2014 年夏季投入生产。

Tepex 是 Bond-Laminates 公司生产的创新纤维增强复合材料,主要是根据不同的应用场合以玻璃纤维等纤维增强的热塑性塑料。Tepex 产品的特点是高强度和高刚度,同时密度非常小,加工成本低。

目前, Tepex 在汽车产业中的一个应用实例即是用于奥迪 A8 的下横梁。此外, Tepex 还被用于生产座椅、前排乘客的安全气囊和汽车刹车踏板等。Tepex 品牌的高科技材料还可应用于体育用品和电子等产业。(中聚网)