

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.07.011

注塑条件对长玻纤增强聚丙烯性能影响研究

卢桂阳,李瑶,许广业

(三一重工股份有限公司泵送研究本院,长沙 410100)

摘要:利用熔融浸渍装置,采用长玻纤(LGF)增强双马来酰亚胺等改性的聚丙烯(PP),制备了LGF增强PP复合材料。研究了在螺杆转速为80~250 r/min、背压为8~10 MPa的注塑条件下,复合材料的纤维长度、力学性能与热变形温度的变化。在研究范围内,注塑工艺参数的变化对复合材料的弯曲强度和热变形温度没有明显的影响,但随着螺杆转速的提高,纤维长度下降,所得复合材料的冲击强度先降低后升高。

关键词:聚丙烯;长玻纤;螺杆转速;背压

中图分类号: TQ325.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)07-0046-04

Study on Influence of Injection Process on Long Glass Fiber Reinforced PP

Lu Guiyang, Li Yao, Xu Guangye

(The Pump Research Institute of SANY Heavy Industry, Changsha 410100, China)

Abstract: Modified polypropylene (PP) with diphenylmethene bismaleimide was reinforced with long glass fiber (LGF) by melting impregnating equipment. The influence of injection screw speed and pressure on the length of glass fiber, mechanical properties and heat distortion temperature (HDT) of LGF reinforced PP was studied. The flexural strength and HDT did not change much as molding parameters changed. However, as screw speed increased, the length of glass fiber decreased while the impact strength of LGF reinforced PP firstly decreased and subsequently increased.

Keywords: polypropylene; long glass fiber; screw speed; pressure

长玻纤(LGF)增强热塑性聚丙烯(PP)注射成型技术是20世纪90年代开发的一种增强热塑性塑料技术,该技术生产周期短、产品精度高,同时充分发挥了纤维的作用。在此技术中,通过选择适当的配料工艺和注塑工艺及其设备,可以使制品中纤维的长度超过纤维从树脂基体中拔出的临界长度(0.6 mm)^[1],从而使制品具有更高的强度和韧性。由于LGF增强PP具有强度高和韧性好、质量轻、价廉、易于回收利用等优点,在汽车工业中获得较多应用,从而成为近年来热塑性塑料市场增长最快的品种之一。

树脂与纤维的界面粘接^[2]、纤维的长度与取向及纤维的含量^[3-4]是影响LGF增强PP力学性能的主要因素。笔者选用高流动改性PP在熔融浸渍生产线上浸渍连续LGF丝束,成功制备了LGF增强PP复合材料,研究了注塑条件对复合材料的纤维长度、力学性能和热变形温度的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP粉料:140,熔体流动速率(MFR)为16.0~

19.0 g/10 min,茂名实华化工有限公司;

N,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺(BMI):工业品,湖北化学研究院;

过氧化物母料:工业品,国药集团化学试剂有限公司;

LGF:ER4305PM,单丝直径17 μm,重庆国际复合材料有限公司。

1.2 仪器及设备

注塑机:P Series 50e型,泓利注塑机有限公司;

熔融浸渍系统:华南理工大学;

万能材料试验机:Z010/5113.300型,德国Zwick公司;

万能材料试验机:5500R型,英国Instron公司;

热变形试验机:HDT3型,意大利Ceast公司。

1.3 试样制备

(1)LGF增强PP复合材料的制备

采用熔融浸渍系统,设定挤出机的挤出温度为

联系人:卢桂阳,工程师,主要研究方向为纤维增强复合材料、增强尼龙

收稿日期:2012-04-20

190~260℃, LGF 丝束的预热温度为 200℃。将 PP 粉料与 BMI 单体(1.5 份)及过氧化物(3.0 份)混合均匀后,从挤出机加料口加入,熔融塑化后注入浸渍模头(经 BMI 和过氧化物改性后 PP 料的 MFR 控制在 65~70 g/10 min)。经预热的 LGF 丝束在张力作用下以 15 m/min 的速度穿过浸渍模头,高流动的 PP 熔体在模头内包覆浸渍 LGF 丝束。浸渍好的样条经冷却后,切成长度为 10 mm 的粒料,在注塑机上注塑成标准试样。

(2) 纤维长度分析样品的制备

将注塑样品置于坩埚中放入马弗炉,于 600℃灼烧 5 h 除去 PP,然后将残留的样品加入乙醇中用超声波振荡分散,分散好的样品放置在载玻片上自然干燥,即得到所要观察的样品。

1.4 测试与表征

(1) 纤维长度分布表征

纤维的长度可以用数均长度 L_n 和重均长度 L_w 来表达^[5],其表达式见式(1)、式(2)。

$$L_n = \frac{\sum_{i=1}^n L_i}{n} \quad (1)$$

$$L_w = \frac{\sum_{i=1}^n L_i^2}{\sum_{i=1}^n L_i} \quad (2)$$

L_w 在讨论纤维增强复合材料的力学性能时比 L_n 更有意义,因为纤维长度一定时,纤维增强复合材料的力学性能主要受到纤维体积分含量的影响。

将制备好的样品于 50 倍光学显微镜下拍照取样。用显微镜上的测量程序量出视场内每根纤维的长度,总样本数大于 600 根。

(2) 力学性能表征

拉伸强度按 ASTM D638 测试,拉伸速率为 50 mm/min;

弯曲性能按 GB/T 1040-1992 测试,压头速率为 20 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按 ASTM D256 测试。

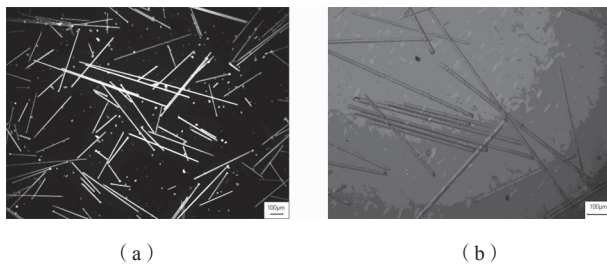
(3) 热变形温度测定

热变形温度在热变形试验机上按 GB/T 1634 测量,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,载荷为 0.45 MPa,标准挠度为 0.34 mm。

2 注塑条件对 LGF 增强 PP 性能的影响

2.1 注塑条件对纤维长度及分布的影响

LGF 增强 PP 复合材料注塑样品的 GF 分布如图 1 所示。利用图形处理软件对图 1 中的 GF 进行处理,并根据式(1)和(2)来计算纤维的 L_n 和 L_w 。



a—放大 50 倍; b—放大 100 倍

图 1 复合材料中 GF 分布

图 2 示出以不同螺杆转速注塑的样条中的纤维平均长度变化图。从图 2 可以看出, LGF 增强 PP 粒料经注塑后其纤维平均长度都降低,大部分纤维的长度为 1 mm 左右,但均大于纤维拔出的临界长度,而且随着螺杆转速的提高,纤维的平均长度降低。这主要是由于注塑机的螺杆压缩较大,剪切和混炼作用较强,且经过喷嘴部位较高的剪切作用,纤维长度下降严重;随着螺杆转速的提高,螺杆对纤维的剪切作用加强,从而使纤维的长度下降。

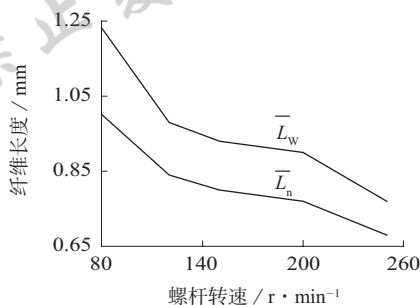


图 2 不同转速对 LGF 增强 PP 复合材料中纤维平均长度的影响

2.2 注塑条件对 LGF 增强 PP 力学性能的影响

(1) 冲击性能

不同螺杆转速和背压对 LGF 增强 PP 冲击性能的影响如图 3 所示。

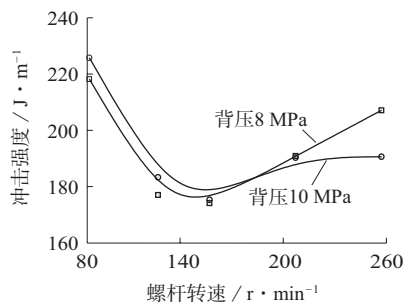


图 3 不同注塑条件对 LGF 增强 PP 复合材料冲击强度的影响

从图 3 可见,背压为 8 MPa 时,随着螺杆转速的提高,复合材料的冲击强度先降低后升高。螺杆转速从 80 r/min 增加至 150 r/min 时,复合材料的冲击强度从 225.8 J/m 降至 175.3 J/m,降低约

28.8%。在冲击载荷作用下,较长纤维的抽出或断裂可吸收大量冲击能,从而使复合材料的冲击强度明显提高。另外,纤维的端部是裂纹增长的引发点,在相同纤维含量下,纤维越长,端部数量越少,也使冲击强度提高。因此,在纤维含量相同时,纤维较长的复合材料的冲击韧性优于纤维较短的复合材料。但随着螺杆转速的进一步提高,冲击强度明显提高,这主要是因为注塑过程中,螺杆转速越高对纤维的剪切越强,使纤维长度降低,但喷嘴部位较高的剪切作用容易使较短的纤维发生取向,从而提高制品的冲击性能。背压从 8 MPa 增加至 10 MPa 时,冲击强度呈下降趋势。这是因为注塑过程采用的是螺杆式注塑机,背压对纤维的断裂存在影响,背压低有利于制品中纤维长度的增加。

(2) 弯曲性能

不同螺杆转速和背压对 LGF 增强 PP 复合材料弯曲性能的影响如图 4、图 5 所示。

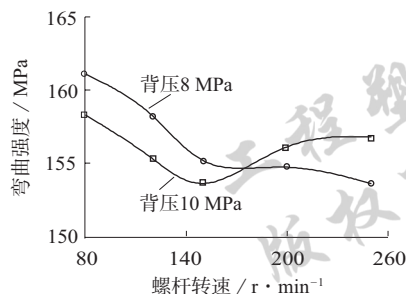


图4 不同注塑条件对 LGF 增强 PP 复合材料弯曲强度的影响

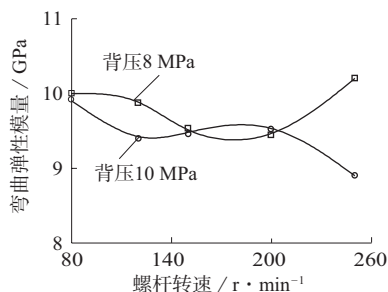


图5 不同注塑条件对 LGF 增强 PP 复合材料弯曲弹性模量的影响

从图 4 和图 5 可见,随着螺杆转速和背压的变化,复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量的变化很小,弯曲强度都大于 152.4 MPa,弯曲弹性模量大于 9.5 GPa。这说明在纤维的长度大于临界长度 (0.6 mm) 范围内,螺杆转速在 80~250 r/min、背压在 8~10 MPa 的范围内,加工条件的变化对弯曲强度和弯曲弹性模量的影响很小。弯曲强度和弯曲弹性模量变化不大是因为其是由微小形变引起,当纤维能很好地传递应力后,与纤维的长度关系不大。

(3) 拉伸性能

不同螺杆转速和背压对 LGF 增强 PP 复合材料拉伸性能的影响如图 6 所示。

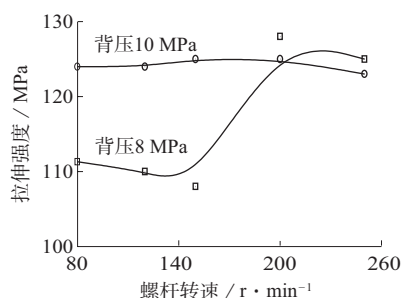


图6 不同注塑条件对 LGF 增强 PP 复合材料拉伸强度的影响

从图 6 可见,背压为 8 MPa 时,随着螺杆转速的提高,复合材料的拉伸强度先降低后升高,这主要是因为随着螺杆转速的提高,熔体在料筒中所受剪切力增大,纤维与料筒和螺杆的摩擦力增加,导致大量纤维被螺杆绞断,纤维的平均长度变小^[6],由于纤维长度变短,使得复合材料的拉伸强度下降。同时在注塑过程中,熔体中的纤维会发生取向。高螺杆转速中由于纤维较短,所以注塑过程中取向相对容易;而低螺杆转速中由于纤维较长,注塑过程中纤维发生弯曲和缠结,取向程度降低,这就使得螺杆转速小于 150 r/min 时样品的拉伸性能略低。背压 10 MPa 时,复合材料的拉伸强度随螺杆转速提高变化不大。

2.3 注塑条件对 LGF 增强 PP 热变形温度的影响

图 7 为不同螺杆转速和背压对 LGF 增强 PP 复合材料热变形温度的影响。

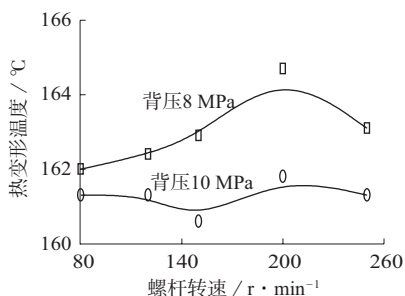


图7 不同注塑条件对 LGF 增强 PP 复合材料热变形温度的影响

从图 7 可以看出,复合材料的热变形温度随着注塑螺杆转速和背压的增加变化不大,但热变形温度都大于 160℃,远远超过项目要求。这说明在纤维的长度大于临界长度 (0.6 mm) 范围内,背压在 8~10 MPa、螺杆转速在 80~250 r/min 范围内,加工条件的变化对复合材料的热变形温度影响很小。热变形温度是 PP 在一定的应力下发生形变的温度,

其是由微小形变引起。纤维长度在一定范围时,随着螺杆转速的变化,纤维能很好地传递应力后,热变形温度变化不大。

3 结论

(1) 以 BMI 改性的高流动改性 PP 料制备的 LGF 增强 PP 复合材料,在螺杆转速 80~250 r/min,背压 8~10 MPa 注塑后,纤维的重均长度都在 0.7 mm 以上,超过纤维拔出时的临界长度(0.6 mm),随着螺杆转速的提高,螺杆对纤维的剪切作用加强,从而使纤维的长度下降。

(2) 注塑条件对 LGF 增强 PP 冲击性能和拉伸性能影响较大,而弯曲性能因是由微小形变引起,和纤维长度关系不大,注塑条件对弯曲性能的影响相对较小。

(3) 在纤维的长度大于临界长度时,背压在 8 MPa 时的热变形温度要稍大于背压在 10 MPa 时的热变形温度,但 LGF 增强 PP 复合材料的热变形温度都大于 160℃,其随着注塑螺杆转速和背压的

增加变化不大。

参考文献

- [1] 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: 361-365.
- [2] 于祺,陈平,陆春. 纤维增强复合材料的界面研究进展[J]. 绝缘材料, 2005, 40(2): 50-56.
- [3] Thomason J L, Vlugs M A. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 1. Tensile and flexural modulus [J]. Composites, 1996, 27(6): 477-484.
- [4] Lafranche E, Krawczak P. Injection moulding of long glass fiber reinforced polyamide 66: Processing conditions / microstructure / flexural properties relationship [J]. Advances in Polymer Technology, 2005, 24(2): 114-131.
- [5] 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, 26(4): 124-130.
- [6] 李金钊. 玻纤增强聚丙烯料的研制[J]. 工程塑料应用, 1997, 25(3): 13-16.

亨斯迈推出可实现太阳能反射的颜料

亨斯迈公司颜料事业部近日在公司客户大会上面向中国市场推出 ALTIRIS® 红外反射颜料。该颜料可赋予任何颜色的涂料或聚合物产品反射太阳光的能力。在当今迫切需要低碳解决方案来帮助建筑物、车辆和船舶“降温”的大环境下,亨斯迈的 ALTIRIS® 颜料为客户带来了新商机:可以为不同品牌定制节能性能出色的产品,同时可提供宽泛的颜色选择。

亨斯迈颜料事业部总裁 Simon Turner 先生说道:“中国的‘十二五’规划提出,到 2015 年要大幅降低二氧化碳排放和能源消耗,而 ALTIRIS® 颜料正有助于在上述两方面取得成效。我们已经在建筑、交通运输等行业看到了机会。”

亨斯迈颜料事业部业务开发总裁 Rob Portsmouth 博士介绍说:“我们的 ALTIRIS® 颜料具有一系列独特的优点,它给产品提供出色的可定制(能量)反射性能,并且只需添加一种简单的添加剂就能使涂料或其它制品生产商在客户要求的任意颜色下实现太阳能反射。这在 ALTIRIS® 颜料问世之前是无法做到的。”

ALTIRIS® 颜料用于某些颜色(甚至黑色)中可显著提高太阳能反射率达 100% 以上。此外,由于温度较低的涂料受到的热循环应力较小而避免了涂料的分层或剥落,因此该颜料还有助于延长产品的使用寿命。

作为与业界协作开展降温有色材料研发项目的主要研究者,康卡迪亚大学建筑、土建和环境学教授,热岛效应研究小组领导人 Hashem Akbari 博士表示:“我高兴看到新型的降温有色产品成功面世。加入 ALTIRIS® 红外反射颜料的产品

将使用户在降低能耗的同时得到更多的颜色选择。”

另外, ALTIRIS® 颜料还为聚合物产品开辟了新的市场,因为这种颜料可使聚合物不容易因高温而翘曲。因此,聚合物产品的适用地区范围更广——它们可以用于一些之前不适用的高温地区。(环聚网)

2013 年全球生物塑料产量翻倍

据欧洲生物塑料协会秘书长哈拉尔·卡伯日前表示,受生物聚乙烯(PE)装置开始运转的刺激,2013 年全球生物塑料产量将翻倍至 146 万 t/a。卡伯指出,巴西 Braskem 公司当前正在建设之中的全球首套生物 PE 工业化装置将于今年投产,其他富产甘蔗国家的一些生产商也会利用这种原料,投资建设生物 PE 和聚丙烯(PP)装置。

据欧洲生物塑料协会称,到 2013 年全球生物塑料产量将达到 146 万 t/a 是基于两个方面的预测,其中可堆肥生物塑料产量将从 2009 年时的 40.9 万 t/a 增长至 2013 年时的 74.8 万 t/a; 而不可堆肥生物塑料产量将从 2009 年时的 2.5 万 t/a 大幅增长至 2013 年时的 71.5 万 t/a。

Braskem 公司正在建设之中的 20 万 t/a 生物 PE 装置将于今年年底投产。Braskem 公司同时已经与诺维信公司建立研究合作伙伴关系,双方将研发以甘蔗为原料的 PP 生产。

卡伯日前表示:越来越多的生物塑料将出现在包装、薄膜、购物袋、移动电话和饮料瓶等领域。我们已经看到可口可乐公司的 PET 瓶使用了生物塑料,利乐公司也正在寻求使用生物塑料。当然当前生物塑料在成本上仍然高于普通塑料产品,这通常要转嫁至消费者身上,但大部分消费者愿意支付这部分溢价。(石化网)