

低密度长玻纤增强聚氨酯复合材料的力学性能

张蔚¹ 陈丰^{1,2} 孙宇¹ 曹春平¹

(1. 南京理工大学机械工程学院, 南京 210094; 2. 安徽科技学院工学院, 蚌埠 233100)

摘要 介绍了低密度长玻纤增强反应注射成型聚氨酯复合材料的制备工艺,研究了玻纤含量和模具温度对复合材料的拉伸性能、弯曲性能和冲击性能的影响。结果表明,当玻纤质量分数为30%、模具温度为50℃时,复合材料表现出优良的力学性能,这一结果在实际生产中也得到了验证。

关键词 玻璃纤维 复合材料 反应注射成型 聚氨酯

低密度长纤维增强反应注射成型聚氨酯(LDRRIM-PUR)是一种较新型的纤维复合高分子材料。与以往其他增强复合材料相比,LDRRIM-PUR的密度明显降低。这种密度较低的LDRRIM-PUR力学性能较好,在制作方面更加经济,代表了汽车内饰件复合材料轻量化的发展方向^[1]。LDRRIM-PUR的增强材料一般选用常见的玻纤。玻纤有长纤维与短纤维之分,短纤维增强复合材料中纤维长度约为0.2~0.4 mm,而长纤维增强复合材料中的纤维长度达到了15~50 mm。长纤维增强复合材料的综合性能优于短纤维增强复合材料,主要体现在以下几个方面:材料的拉伸强度、抗疲劳性能均有所提高;类似骨架的纤维结构增强了材料的冲击强度,外观翘曲性低,在高温、高湿环境下仍能保持良好的力学性能^[2]。

从微观结构和增强机理上看,长纤维增强复合材料的增强效果、冲击性能、热变形温度都应优于短纤维增强复合材料。界面强度相当的增强体系,纤维长度越长,纤维与树脂的界面粘结力就应越大,树脂所受的负荷就能更好地传递给纤维,因此复合材料的强度也就会得到有效提高。

由于长纤维增强复合材料的成型方法受到工艺条件的限制,目前国内对其研究较少。然而,从工程应用的角度来看,长纤维增强复合材料有着更广阔的应用前景,也代表了复合材料领域一个新方向。因此,对长纤维增强复合材料性能的研究具有重要的应用价值和工程意义^[3-7]。对应用于汽车内饰件领域的LDRRIM-PUR制品,一般要求其具有较好的拉伸强度、弯曲强度和冲击韧性,以便能够更好地承受实际使用过程中出现的各种应力,降低发生疲劳断裂的几率,增强抗冲击能力。LDRRIM-PUR制备过程受多个工艺参数的影响,笔者主要研究玻纤含量与模具温度对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

玻纤:直径20 μm,表面经409浸润剂(主要成分为KH560、KH570等)处理,多股并股,南京玻璃纤维研究院;

聚氨酯:聚醚多元醇(平均官能度约为4),复配延迟催化剂(YC-1)0.8份(质量份,下同),水0.6~1.0份,物理发泡剂5~8份,泡沫稳定剂(B8870)1.0~2.0份,异氰酸酯指数1.05~1.15,黎明化工研究院。

1.2 设备及仪器

长纤维增强反应注射成型设备:LFI RIM Star 16/40型,德国Krauss-Maffei公司;

开模浇注铝模:模内腔尺寸为600 mm×400 mm×16 mm,壁厚4 mm,模具温度由水循环控制系统控制,自制;

万能材料试验机:INSTRON-1185型,最大负荷100 kN,美国英斯特朗公司;

冲击试验机:XJ-300A型,吴忠同力材料试验机有限公司。

1.3 试样制备

复合材料制品选为某型汽车内饰件,试样在该制品上截取。生产前将A料、B料在规定的混合物料温度50℃下按质量比1:1.85混合,玻纤质量分数分别选取10%、15%、20%、25%、30%,玻纤长度为25 mm。在压力机上安装好铝模,预先铺设薄膜,人工涂抹脱模剂,通过可控循环水调节模具温度,模具温度分别选择为45、50、55、60、65℃。用长纤维增强反应注射成型设备进行浇注,12 min后开模取出制品,去除薄膜,随即放入80℃烘箱中后熟化1.5 h,最后在温度为20℃、相对湿度为60%的空气中平

放 24 h,最终制备成不同玻纤含量、不同模具温度下的长纤维增强反应注射成型制品。

1.4 性能测试

试样外观检查与状态调节按 GB/T 1446 – 2005 测试, 试验温度为 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, 相对湿度为 $(50 \pm 10)\%$;

拉伸性能、弯曲性能、简支梁冲击强度分别按 GB/T 1447 – 2005、GB/T 1449 – 2005、GB/T 1451 – 2005 测试, 同一规格试样在进行性能测试时, 均取 5 个试样的平均值。

2 结果与讨论

2.1 玻纤含量对复合材料力学性能的影响

固定玻纤长度为 25 mm、模具温度为 45°C , 考察玻纤含量对复合材料力学性能的影响。

若玻纤含量过少, 纤维对聚氨酯基体的增强作用不够充分, 材料的力学性能得不到有效提高; 而对复杂零件而言, 过高的玻纤含量则会造成混合料液黏度过大、流动性不佳, 料液与玻纤浸润性差, 基体不能有效地传递外力, 导致模腔填充不完全、制品表面质量变差、力学性能降低。受这些条件的限制, 实际生产中添加的玻纤含量往往不超过 30%, 因此笔者选取的玻纤含量的变化范围为 10% ~ 30%。

(1) 拉伸强度

玻纤含量对复合材料拉伸性能的影响如表 1 所示。由表 1 可知, 随着玻纤含量增大, 复合材料的拉伸强度随之增强。这是因为当有外来应力作用于复合材料时, 应力从聚氨酯基体传递到玻纤上, 裂纹从一根纤维扩展到另一根纤维, 拉伸强度主要取决于基体对裂纹扩展的抵御能力, 而基体的强度远远小于玻纤的强度, 因此 LDRRIM-PUR 材料的拉伸强度随玻纤含量的增大而增大。

表 1 玻纤含量对复合材料拉伸性能的影响	
玻纤质量分数 / %	拉伸强度 / MPa
10	30.68
15	33.52
20	36.94
25	38.94
30	58.07

(2) 弯曲弹性模量

玻纤含量对复合材料弯曲性能的影响如表 2 所示。由表 2 可知, 材料的弯曲弹性模量随玻纤质量分数的增加呈递增趋势, 并在纤维质量分数为 30% 时达到最大值。这是由于在长纤维增强泡沫复合材料体系中, 纤维贯穿若干个泡孔, 使得纤维周向一定

表 2 玻纤含量对复合材料弯曲性能的影响	
玻纤质量分数 / %	弯曲弹性模量 / MPa
10	4.51
15	5.48
20	6.82
25	8.81
30	11.45

范围内的泡孔以纤维为核心, 联成了一个较大的柱体, 聚氨酯基体将所承受的外来应力传递给玻纤增强体, 当玻纤含量较少时, 复合体系中单位体积的玻纤含量少, 可承受外力的纤维也较少, 因此材料的弯曲性能就较差。当玻纤含量增加时, 单位体积内受力的纤维增多, 材料在外力作用下抵抗弹性变形的能力随之增强, 即表现为复合材料的弯曲弹性模量随玻纤含量的增加而增强。

文献[8 – 10] 的研究表明, 玻纤增强复合材料的拉伸强度、弯曲弹性模量先随玻纤含量的增加而升高, 达到一定含量后又随之下降。

(3) 冲击强度

玻纤含量对复合材料冲击性能的影响如表 3 所示。由表 3 可知, 随着玻纤含量的增大, 复合材料的冲击强度呈先增大后降低趋势, 当玻纤质量分数为 25% 时, 冲击强度达到最大。这是因为试样在受到冲击时, 玻纤发生断裂并从基体中拔出, 吸收较大的能量。玻纤含量越大, 纤维从基体中拔出就越困难, 表现出来的复合材料的冲击强度也就越好。但因为玻纤具有脆性大、柔软性差, 不耐弯曲的特点。因此当玻纤含量达到一定量后, 随着玻纤含量的增多, 玻纤增强复合材料的脆性增大, 表现为材料的韧性变差。

表 3 玻纤含量对复合材料冲击性能的影响	
玻纤质量分数 / %	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
10	16.08
15	16.89
20	28.51
25	31.67
30	22.65

鉴于上述试验结果, 并综合考虑材料拉伸、弯曲、冲击性能与加工工艺条件, 实际生产中当其它工艺参数一定的时候, 玻纤含量控制在 30% 左右时制品能够获得较为理想的力学性能。

2.2 模具温度对复合材料力学性能的影响

在其它工艺条件不变的情况下, 成型时保持一定的模具温度可以获得力学性能均匀一致、外观质量优良、收缩小、容易脱模等性能优越的制品。聚氨

酯体系的温度影响复合材料微观结构, 从而影响最终制品的力学性能。而模具温度对体系温度有着显著的影响, 所以对模具温度进行试验研究是有必要的。

固定玻纤长度为 25 mm, 玻纤质量分数为 30%, 考察模具温度对复合材料力学性能的影响。

(1) 拉伸强度

模具温度对复合材料拉伸性能的影响如表 4 所示。由表 4 可知, 复合材料的拉伸强度随模具温度的升高而先上升后下降, 当模具温度为 50℃ 时拉伸强度最大。这是因为模具温度直接影响反应速度, 当模具温度过低时, 导致反应不充分, 制品容易出现缺料或产生结构疏松现象, 拉伸性能不是很好。而当模具温度过高时, 由于过高的模具温度造成体系粘度下降, 使基体与玻纤的粘结力减弱, 导致材料的拉伸强度下降。

表 4 模具温度对复合材料拉伸性能的影响

模具温度 /℃	拉伸强度 /MPa
45	58.07
50	88.03
55	55.65
60	48.86
65	37.05

(2) 弯曲弹性模量

模具温度对复合材料弯曲性能的影响如表 5 所示。由表 5 可知, 当模具温度较低时, 聚氨酯基体的流动性不好, 玻纤不能得到充分浸润, 同时制品表面易出现色泽不均匀及明显流纹现象, 制品弯曲性能不强。当模具温度升高到 50℃ 时, 玻纤在聚氨酯基体中的浸润性达到最佳, 纤维抵御弯曲扭转变形的能力也就最强, 此时复合材料的弯曲弹性模量出现最大值。随着模具温度继续升高, 体系的粘度会下降, 纤维的增强效果会减弱, 弯曲性能变差。从表 5 还可知, 当模具温度升高到 65℃ 时, 弯曲弹性模量出现了上升的趋势, 这可能是由于在制备复合材料制品时玻纤分布不均匀, 截取的试样可能恰好集中了较多的玻纤, 导致试样抵抗弯曲应力的能力增强, 表现出较好的弯曲性能。

表 5 模具温度对复合材料弯曲性能的影响

模具温度 /℃	弯曲弹性模量 /MPa
45	11.45
50	17.81
55	12.08
60	11.37
65	14.41

(3) 冲击强度

模具温度对复合材料冲击性能的影响如表 6 所示。由表 6 可知, 当模具温度较低时, 玻纤在聚氨酯基体中的浸润性差, 同时样品外观较差, 表面粗糙, 且脱模时间较长, 造成成型周期延长, 生产效率降低, 制品的冲击性能达不到预定的要求。随着模具温度的升高, 反应速度加快, 使制品表面有足够的初强度, 冲击性能也逐渐变好。模具温度过高, 体系的粘度会下降, 基体开始裂解, 同时会促使玻纤沉降, 玻纤与基体间的结合力降低, 不仅不能将纤维把持住, 材料不能抵抗外力的冲击, 同时会造成物料溢出过多, 导致制品密度下降, 表皮过薄而多孔, 收缩率增加, 最终导致冲击性能下降。

表 6 模具温度对复合材料冲击性能的影响

模具温度 /℃	冲击强度 /kJ·m ⁻²
45	22.65
50	35.91
55	23.60
60	17.05
65	16.66

由于模具温度显著影响型腔内熔体的温度, 也就直接影响着充模、冷却和保压过程。由于熔体温度不能直接进行控制, 所以可以通过调节模具温度达到调节熔体温度的目的。鉴于上述试验结果, 并综合考虑性能与加工工艺条件, 实际生产中当其它工艺参数一定, 模具温度为 50℃ 时, 制品能够获得理想的力学性能。

3 结论

(1) 玻纤含量对 LDRRIM-PUR 复合材料的力学性能有显著的影响, 玻纤含量越高, 复合材料的拉伸强度、弯曲弹性模量越大, 冲击强度则先增大后减小。综合考虑材料性能与实际加工工艺条件, LDRRIM-PUR 中玻纤质量分数一般控制在 30% 左右。

(2) 模具温度对 LDRRIM-PUR 复合材料的力学性能也有影响, 当模具温度为 50℃ 时, 复合材料的力学性能较优, 模具温度过高或低都会降低复合材料的力学性能。

参考文献

[1] 刘远中, 杜俊超, 张宏娟. 低密度纤维增强反应注射成型聚氨酯材料[J]. 聚氨酯工业, 2002, 17(1): 23-26.

[2] 姜润喜. 长纤维增强热塑性复合材料的开发与应用[J]. 合成技术与应用, 2007, 22(1): 24-28.

[3] 吴靖. 长纤维增强热塑性复合材料的研究进展[J]. 化工进展,

- 1995(2):1-9.
- [4] 杜俊超,孙海鹏,于文杰.低密度长玻璃纤维增强 PU-RIM 材料的研究及应用[C]//中国聚氨酯工业协会第十三次年会论文集,2007:375-378.
- [5] 郭书良,段跃新,肇研,等.连续玻璃纤维增强热塑/热固性复合材料力学性能研究[J].玻璃钢/复合材料,2009(5):42-45.
- [6] Carmen S R, Freire, Armando J D, et al. Composites based on acylated cellulose fibers and low-density polyethylene: Effect of the fiber content, degree of substitution and fatty acid chain length on final properties[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68: 3358-3364.
- [7] Wang Ke, Guo Min, Zhao Daiguo, et al. Facilitating transcrystallization polypropylene/glass fiber composites by imposed shear during injection molding[J]. Polymer, 2006, 47(25):374-379.
- [8] 王士才,李宝霞.玻璃纤维增强聚氨酯反应注射成型[J].现代塑料加工应用,1997,9(5):1-6.
- [9] 赵华俊,毕松梅,李建.玻璃纤维的含量对复合材料的力学性能影响及表征研究[J].安徽工程科技学院学报,2009,24(1):37-40.
- [10] 庄卫国.玻纤含量对玻纤增强聚丙烯拉伸性能的影响[J].精密成型工程,2010(2):20-22.

MECHANICAL PROPERTIES OF LOW DENSITY LONG GLASS FIBER REINFORCED PUR COMPOSITES

Zhang Wei¹, Chen Feng^{1,2}, Sun Yu¹, Cao Chunping¹

(1. School of Mechanical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. Department of Engineering, Anhui Science and Technology University, Bengbu 233100, China)

ABSTRACT The preparation of low density long glass fiber reinforced reaction injection molding polyurethane (LDRIM-PUR) materials was introduced, and the influences of fiber contents and mold temperature on the tensile, flexural, impact properties of the composite material was investigated. The results showed that the products would get the best mechanical performance while the fiber content was 30% and the mold temperature was 50℃, which was verified in the actual production.

KEYWORDS glass fiber, composite material, reaction injection molding, polyurethane

优惠销售 2000 ~2010 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2010 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 11 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析,应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》,优惠价 280 元/套,单册价格如下:

《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 371 页,50 元/册;

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,45 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,40 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 343 页,35 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 346 页,含中国工程塑料工业“十一五”发展规划,30 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 338 页,25 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇,正文 337 页,20 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 105 篇,正文 373 页,20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》,论文 80 篇,正文 270 页,20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 339 页,20 元/册。

2. 论文集光盘,优惠价 190 元/盘。

本光盘除收录上述 11 本《论文集》的全部内容外,还包括约 2200 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位:山东济南市 108 信箱杂志社 邮编:250031

电话:(0531) 85878057 85878223 85878278

传真:(0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐号:1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>