

注射成型短玻纤增强 PP 微观结构及力学性能研究*

刘保臣 申长雨 刘春太 上官林建

(郑州大学橡塑模具国家工程研究中心, 郑州 450002)

摘要 测定了注射成型短玻璃纤维增强聚丙烯的微观结构及有效拉伸弹性模量, 定量分析了微观结构对材料力学性能的影响, 测定了纤维长度分布及取向分布。采用 Mori-Tanaka 模型计算了单取向短纤维增强复合材料的拉伸弹性模量, 采用取向平均法计算了具有任意平面取向的单层板材料弹性常数, 运用层合板理论计算了短纤维增强复合材料的整体有效拉伸弹性模量, 实验对比证明, 这种方法是有效的。

关键词 纤维取向 短纤维增强复合材料 力学性能 注射成型 微观结构

短纤维增强复合材料由于具有较高的比强度和比刚度及良好的成型工艺性能得到了广泛的应用。注射成型是树脂基短纤维增强复合材料的主要成型方法之一, 与长纤维增强复合材料可以预先设定纤维取向不同, 注射成型短玻纤增强复合材料制品中的纤维取向与型腔形状、浇注系统结构、材料组分的流变特性和成型工艺条件密切相关^[1-3], 而纤维取向分布直接影响着复合材料的力学性能^[4-5]。如果能建立成型条件与纤维取向及纤维取向与制品力学性能间的定量关系, 就能对模具结构、注塑工艺条件进行优化, 生产出符合要求的制品。

笔者通过实验测量了注射成型短玻璃纤维增强聚丙烯 (PP) 平板中的纤维长度和取向分布, 以此为条件, 利用 Mori-Tanaka 微力学模型和取向平均方法分别计算了纤维单一取向和任意取向条件下单层薄板材料的力学常数。将注射成型平板看作多层板, 运用层合板理论计算了材料有效弹性常数, 并与实验结果进行了对比, 定量分析了短纤维增强复合材料微观结构与力学性能间的关系, 以期对成型条件、模具设计、产品性能实现一体化设计提供实验基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

短玻璃纤维增强 PP: FRPP-30G, 注塑级, 玻璃纤维质量分数为 30%, 北京燕化石油化工股份公司。

1.2 仪器、设备

注塑机: CJ80E 型, 广东震德塑料机械有限公司;

偏光显微镜: BX61 型, 日本奥林巴斯公司;

拉力实验机: 5585 型, 美国 Instron 公司。

1.3 试样制备

注射成型平板及浇注系统结构如图 1 所示。

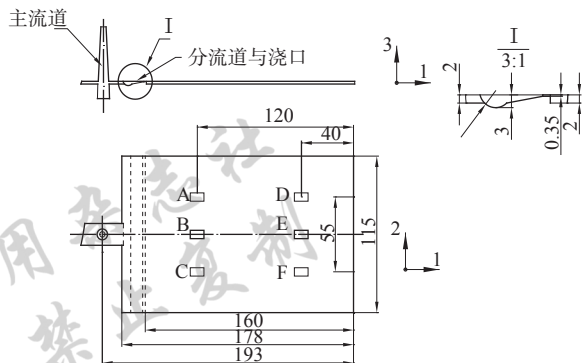


图 1 注射成型平板及浇注系统结构

平板成型条件: 料筒各段温度分别为 170、195、200、210℃, 模具温度为 40℃, 注射速度和注射时间分别为 45 cm³/s 和 1.2 s, 保压压力和保压时间分别为 30 MPa 和 5 s, 冷却时间为 16 s。

纤维取向测量试样制备: 在注射成型平板的 A、B、C、D、E、F 等 6 个位置分别截取试样, 并在每个位置分别用 2-3、1-3 和 1-2 平面截取试样, 如图 1 所示。其中, 1 方向为熔体流动方向, 2 方向垂直于流动方向, 3 为注射成型平板厚度方向。在制取试样时, 先用高速铣削切割试样, 然后进行包埋, 依次采用 160、200、400、600、800、1000、1200 号金相砂纸打磨试样表面, 最后用 0.5 μm 金刚石研磨膏进行抛光。为提高玻璃纤维与基体的对比度, 抛光后采用氢氟酸对试样表面进行腐蚀处理, 时间为 3 min。试样腐蚀后放在偏光显微镜下进行观察。

拉伸试样制备: 在注射成型平板上分别沿熔体流动方向 (1 方向) 和垂直于流动方向 (2 方向) 用高速铣削制取拉伸试样。

1.4 性能测试

纤维长度测量: 从试样上截取一小块样品, 放在

* 国家自然科学基金重大项目 (10590350)

收稿日期: 2009-03-02

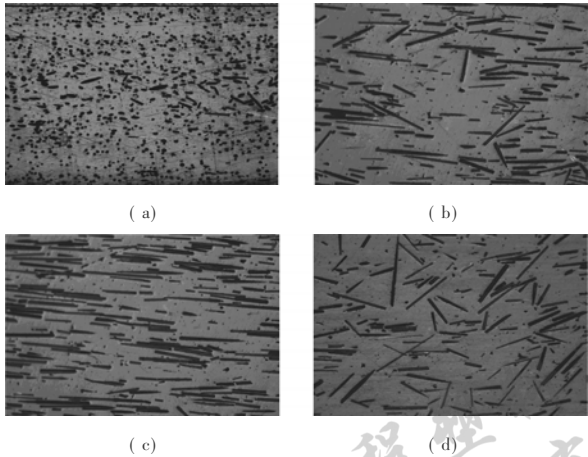
坩埚内焚烧除去基体, 然后将分离得到的纤维放在偏光显微镜下进行测量, 试样总厚度为 2 mm。

拉伸弹性模量按 GB/T 1447 - 2005 测试, 在 20℃、拉伸速度为 2 mm/min 条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 纤维取向分布

图 2 为注射成型平板不同截面的纤维取向显微镜照片, 黑色部分为氢氟酸对玻璃纤维截面腐蚀后留下的孔洞。



a—垂直于流动方向沿厚度方向的截面;
b、c、d—流动平面内距离试样表面 0.15、0.5、1 mm 处的截面

图 2 纤维取向分布显微镜照片

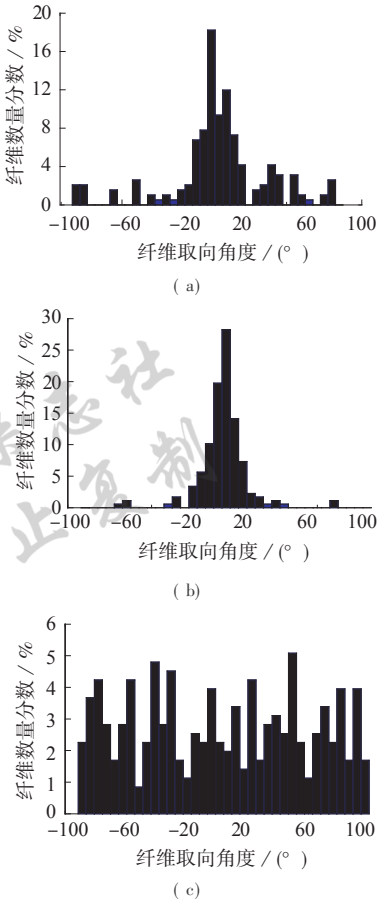
由图 2 可以看出, 短纤维增强复合材料制品有明显的皮层 - 芯层 - 皮层纤维取向结构。在表层, 纤维主要沿流动方向取向; 在芯层, 纤维近似为面内随机取向。这是因为熔体在型腔中流动时是充分发展的层流, 在剪切诱导作用下纤维在制品中近似呈平面取向分布。同时, 在厚度方向上剪切速率与冷却速率不同, 各层取向程度不同: 在表层, 由于熔体接触模壁后快速冷却, 纤维未经充分剪切诱导而取向程度稍低(图 2b); 次表层由于具有较高的剪切速率和较低的冷却速率, 纤维经剪切诱导而取向程度最高(图 2c); 芯层由于剪切速率较低, 纤维取向程度最低, 在中心处纤维呈现面内随机取向状态(图 2d)。在本实验中, 表层和次表层区分明显, 而次表层与芯层间存在过渡层(图 2a), 但过渡层非常薄, 对纤维取向测量误差影响不大, 不做单独测量。各层厚度及其与整板厚度的比值如表 1 所示。

表 1 注射成型短纤维增强复合材料皮、芯层平均厚度

项目	表层 (2 层)	次表层 (2 层)	芯层
H/mm	0.552	0.604	0.844
H/B	0.276	0.302	0.422

注: H—各层厚度; B—整板厚度

通过对距离注射成型平板表面 0.15、0.5、1 mm 处截面上连续拍摄的纤维取向照片进行测量统计, 得到纤维取向分布, 如图 3 所示。其中横轴为纤维与熔体流动方向的夹角, 纵轴为在某一取向角范围内(5°)取向的纤维所占的纤维数量分数。



距注射成型平板表面距离: a—0.15 mm; b—0.5 mm; c—1 mm
图 3 纤维取向分布

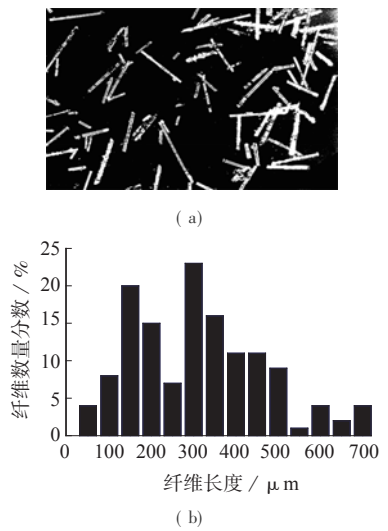
2.2 纤维长度分布

在材料混合、造粒和成型过程中, 由于纤维受到捏合、切割及熔体流动时的剪切作用而发生破碎和断裂, 最终纤维长度与初始长度相比发生了很大变化, 而纤维长度对制品的力学性能有着极大的影响^[5]。笔者利用焚烧法除去基体, 通过偏光显微镜测量了试样中的最终纤维长度分布, 如图 4 所示。

由图 4 可知, 纤维长度算术平均值为 394 μm, 纤维长度分布具有很大的分散性。

2.3 短纤维增强复合材料弹性性能分析

短纤维增强复合材料有效弹性性能的计算包括两个过程, 首先根据材料组分特性得出单取向复合材料的有效性能, 然后在所有纤维取向方向上进行



a—偏光显微镜照片; b—纤维长度统计

图 4 纤维长度分布

平均得出任意取向条件下的复合材料弹性性能。文献[6]对单向复合材料的性能预测模型作了回顾和比较,认为 Halpin-Tsai 方程给出了合理的弹性性能估计,而 Mori-Tanaka 模型给出了最好的预测结果。笔者采用 Mori-Tanaka 模型作为单向短纤维增强复合材料弹性性能的计算模型,表 2 列出各组分材料特性。

表 2 复合材料各组分材料特性				
材 料	拉伸弹性模量 /GPa	泊松比	形态比	纤维体积分数 /%
PP	1.57	0.335		
玻璃纤维	72.50	0.220	19.69	19.1

注塑制品具有沿制品中面取向对称的特点,因此可以看作是对称多向层合板。因此整板试样在流动方向和垂直于流动方向的有效弹性模量可由经典层合板理论求得。利用纤维取向分布计算得到的各单层及整板试样在流动方向和垂直于流动方向的拉伸弹性模量及实验测量结果如表 3 所示。由表 3 计算结果发现,在流动方向上,次表层的拉伸弹性模量最大,表层有所减小,芯层最小;在垂直于流动方向上,拉伸弹性模量变化则与之相反。整板试样沿流动方向的拉伸弹性模量近似为垂直于流动方向的 2

表 3 拉伸弹性模量计算结果与实验结果对比 GPa

项 目	流动方向		垂直于流动方向	
	计算值	实验值	计算值	实验值
单向复合材料	8.683		2.598	
表层	6.785		3.368	
次表层	7.153		3.076	
芯层	4.414		4.302	
整板试样	6.365	5.924	3.565	3.252

倍,这与成型过程中形成的各单层纤维取向层厚度和取向程度有关。比较整板试样计算和实验结果,流动方向误差为 7.4%,垂直于流动方向为 9.6%,可见采用取向平均法和层合板理论来计算注射成型短纤维增强复合材料的强度和刚度所得结果还是比较可靠的。

3 结论

- (1) 次表层由于具有较高的剪切速率和较低的冷却速率,纤维经剪切诱导而取向程度最高,且纤维长度分布具有很大的分散性。
- (2) 采用取向平均法和层合板理论来计算注射成型短纤维增强复合材料的强度和刚度所得结果较为可靠。

参 考 文 献

[1] Vincent M, Devillers E, Agassant J F. Fibre orientation calculation in injection moulding of reinforced thermoplastics[J]. J Non-Newtonian Fluid Mech, 1997, 73: 317 - 326.

[2] 黄仁义, 吴宏武, 李倩兮, 等. 动态注射成型短玻纤增强高密度聚乙烯力学性能的研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(1): 26 - 28.

[3] 张红平, 欧阳洁. 纤维增强聚合物熔体的纤维取向和流场应力分析[J]. 复合材料学报, 2007, 24(6): 153 - 159.

[4] Mlekusch B. Thermoelastic properties of short-fibre-reinforced thermoplastics[J]. Composites Science and Technology, 1999, 59: 911 - 923.

[5] Jiang Bing, Liu Charlie, Zhang Chuck, et al. The effect of non-symmetric distribution of fibre orientation and aspect ration on elastic properties of composites [J]. Composites Part B: Engineering, 2007, 38: 24 - 34.

[6] Tucker C L, Liang E. Stiffness predictions for unidirectional short-fiber composites: Review and evaluation [J]. Composites Science and Technology, 1999, 59: 655 - 671.

MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF INJECTION-MOULDED SHORT-FIBRE-REINFORCED POLYPROPYLENE

Liu Baochen, Shen Changyu, Liu Chuntai, Shangguan Linjian

(National Engineering Research Center for Advanced Polymer Processing Technology of Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT The microstructure and effective modulus of injection-moulded short-fibre-reinforced polypropylene were measured. The effects of microstructure on mechanical properties were analyzed quantitatively, and the distribution of the fibre length and orienta-

tion state was tested. The model of Mori-Tanaka was used to calculate the elastic properties of single-oriented short fiber, and elastic constants of arbitrary planar orientation was also calculated by means of the average orientation. The whole effective tensile modulus of elasticity was counted by means of the theory of thin-laminate theory. The method was validated by comparing calculated values with experimental results.

KEYWORDS fibre orientation, short-fibre-reinforced composites, mechanical properties, injection moulding, microstructure

DuPont 工程聚合物公司推出高流动 PBT

DuPont 工程聚合物公司新推出的高流动 PBT, 据称可使成型时间缩短 30%, 目标用途是薄壁连接器和大型结构外壳。

该 PBT 的牌号为 Crastin SF, 包含未填充和 15%、30% 玻纤填充级别。30% 玻纤填充级别在普通模塑条件下的熔融粘度比标准品级低 43%, 高流动 PBT 的力学性能与普通 PBT 材料相似。 (中聚网)

九种化学物质将被禁止

来自约 150 个国家的专家和官员近日在日内瓦开会, 就禁止生产九种化学品展开讨论。这些化学品可能存在危险, 但目前仍用于农业和其它商业用途。

此次会议的主办方为联合国环境规划署 (UNEP), 会期一周。若能达成协议, 这九种物质将加入其它 12 种“持久性有机污染物” (POPs) 的行列, 被禁止生产。这九种化学物质可用于制造杀虫剂、阻燃剂等类似产品。

2001 年的斯德哥尔摩公约曾规定禁止生产 12 种持久性有机污染物, 这些物质能损伤人体神经系统, 导致癌症, 阻碍幼儿发育。但随着这 12 种物质被禁止生产, 人们的注意力转到扩展这一“黑名单”上来, 以涵盖其它一些毒性高且需很多年才能降解成低毒形式的化学物质。

据悉, 新增禁止生产物质包括 α -六氯环己烷 (alpha-hexachlorocyclohexane)、六溴联苯醚 (hexabromodiphenylether)、十氯酮 (chlordecone)、六溴联苯 (hexabromobiphenyl)、林丹 (lindane)、五氯苯 (pentachlorobenzene) 和全氟辛烷 (perfluorooctane) 等。 (工程塑料网)

赫斯达公司收购陶氏化学两项塑料添加剂业务

赫斯达 (HallStar) 公司近日从陶氏化学手中购得两项塑料添加剂业务, 收购价格未向外界透露。据称, 收购的产品线将并入赫斯达现有的销售、客户服务和生产基础设施中。双方表示将紧密合作, 确保过渡期的产品质量以及服务的无缝对接。

陶氏化学有关负责人表示: “这两项业务的剥离不管是对客户还是陶氏来说都是积极的举措。赫斯达具有多年的聚酯开发和生产经验, 可有效地为客户提供服务, 使我们能重点发展聚氨酯系统和合成橡胶两项核心业务。”

赫斯达所收购的两项业务包括 DIOPLEX 牌高分子增塑剂和 REZILUBE 牌聚合物添加剂。DIOPLEX 牌聚合物添加剂可广泛用于食品包装、自动粘墙纸、电工胶带以及工业水带和管道等领域。REZILUBE 牌聚合物添加剂具有多种优异性能, 主要用于生产具有可降解性的润滑剂。 (中聚网)

亚洲首家再生食品级 PET 切片企业投产

亚洲首家食品级再生塑料 (PET) 切片生产企业——北京盈创再生资源有限公司近日在北京投产。该公司从原生 PET 材料制成 PET 瓶产品, 到回收废瓶制成再生 PET 瓶级切片, 并用于 PET 瓶产品。中国包装联合会副会长邹祖桦认为, 这将为我国实现 PET 包装循环使用指明方向。

据悉, 许多发达国家早在 1991 年就已将再生 PET 切片用于食品包装物处理, 然而在我国却一直没有得到很好的解决。中国年均 300 万 t 的塑料瓶产量不仅会消耗超过 1800 万 t 的石油, 还为原本脆弱的生态环境带来了沉重压力。

盈创公司董事姚亚雄指出, 通过系统回收、深层清洗、深度净化, 盈创的再生食品级 PET 切片的生产共经过 6 部分 17 步骤检验, 其产品达到卫生部和国家质量监督检验检疫总局的审查标准。 (工程塑料网)

我国食品饮料塑料包装市场蕴藏无限前景

近年来, 我国食品饮料包装行业发展迅速, 截至 2007 年, 总销售额高达 1150 亿人民币, 较 2006 年上涨 18.5%, 该行业对塑料的年需求量估计在 604 万 t 左右。我国食品饮料塑料包装市场之所以能够高速发展, 主要有以下几个原因: 首先, 由于塑料包装材料本身性能、价格以及货运等多方面不可替代的优势, 使得传统包装材料越来越多的被塑料包装所替代; 我国食品行业的高速发展也带动了对食品包装产业的巨大需求。

然而, 在经历了前几年的迅速发展之后, 2008 年对我国食品饮料塑料包装行业来说是不平凡的一年。上半年原料价格疯狂上涨, 众多生产厂家面临前所未有的成本压力; 下半年虽然原油价格的巨幅回落使得原料成本回归低位, 但是全球经济危机的全面爆发使得市场需求陷入疲软。进入 2009 年, 随着全球金融危机的进一步蔓延, 整个行业将会面临前所未有的挑战与困难。技术创新、行业整合以及行业规范的日趋完善将成为 2009 年中国食品饮料塑料包装行业的三大主要趋势。

我国政府 2009 年出台了一系列救市政策用以缓解经济危机对国内经济产生的不良影响, 例如, 降低税率、加强国内基础和农村建设、降低出口关税和提高出口退税等。这些措施对于促进内需、拉动出口都将产生积极影响。而食品饮料塑料包装行业也必将受益于这些政策的出台与实施。

弗若斯特沙利文公司预计, 受金融危机的影响, 2009 年中国食品饮料塑料包装行业增长率预计将降低至 10% 左右, 但是相对于汽车等其它行业, 经济危机对食品包装行业的影响相对较弱。 (中聚网)