

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.025

长纤维增强聚合物注塑成型过程中三维网络结构的调控

刘若兰,申欢欢,梁霞

(郑州工业应用技术学院,郑州 451150)

摘要:以长玻纤增强聚丙烯(PP)注塑制品为研究对象,通过引入微、纳尺度第二增强相调控长纤维在注塑制品中的取向度,从而获得取向度较低的皮层结构,以诱导长纤维在注塑件空间内形成连续、均匀的三维网络结构,从而明显提高制品的力学性能。对不同尺度混杂填充长纤维注塑微观结构的比较分析结果表明:加入纳米尺度第二相碳纳米管(CNTs),在基体黏度提高和CNTs、长纤维交互作用的双重影响下,增加了纤维沿着基体流动方向的阻力,改变了纤维的取向,降低了注塑制品皮层的纤维取向度。但是,由于树脂黏度提高,对纤维的剪切作用增强,纤维折损率加大,其强化效应有所减弱。比较而言,长碳纤维与长玻纤混杂填充,由于纤维间的相互搭接形成的三维骨架结构,既降低了制品微观结构取向度,又提高了制品的力学性能。以自制的长纤维增强PP材料注塑成型了汽车座椅骨架,验证了该微观结构调控的有效性。

关键词:微纳尺度;三维网络;长纤维增强聚合物;注塑;力学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0127-04

Control Three Dimensional Network Structure of Long Fiber Reinforced Polymer Injection Molded

Liu Ruolan, Shen Huanhuan, Liang Xia

(Zhengzhou University of Industrial Technology, Zhengzhou 451150, China)

Abstract : Taking long glass fiber reinforced polypropylene(PP) injection molded products as the research object, the orientation degree of long fiber in the injection molded products was regulated by introducing the micro and nano scale second reinforcement phase, so as to obtain the cortex structure with low orientation degree to induce the long fiber to form a continuous and uniform three-dimensional network structure in the injection molded parts, so as to significantly improve the mechanical properties of the products. The comparison results of injection microstructure of hybrid filled long fiber with different sizes show that under the dual influence of the increase of matrix viscosity and the interaction between carbon nanotubes(CNTs) and long fibers, the addition of nano-sized second phase CNTs increases the resistance of the fiber along the flow direction of the matrix, changes the orientation of the fiber and reduces the degree of orientation of the fiber in the injection molded part. However, due to the increase of resin viscosity, the shear effect on the fiber is enhanced, the fiber breakage rate is increased and the strengthening effect is weakened. By comparison, for the hybrid composites with long carbon and glass fibers, since the three dimensional framework structure formed by lapping fibers, the orientation degree of microstructure and the mechanical properties are both improved significantly. Furthermore, the vehicle seat is taken as an example to verify the effectiveness of control of the microstructure.

Keywords : micro-and nano-scale ; network structure ; long fiber reinforced polymer ; injection ; mechanical property

长纤维增强热塑性塑料粒料(LFT-G)是由连续纤维与树脂熔体及其它各种助剂,在模具内腔浸渍,然后冷却并切断成增强纤维与树脂粒子等长的增强树脂粒料^[1-2]。较短纤维增强复合材料而言,长纤维

与树脂的结合面积较大,与树脂的界面粘结力增大,同时树脂所受的负荷传递到纤维上的有效长度增大,大大提高了复合材料的力学性能,可广泛应用于航空航天、军事、汽车等领域^[3-7]。但众所周知,注

基金项目: 国家自然科学基金项目(51373048),河南省机械设计制造及自动化品牌专业建设项目[教政法(2019)527]

通信作者: 刘若兰,主要从事纤维增强热塑性复合材料研究 E-mail: 1581245621@qq.com

收稿日期: 2021-02-03

引用格式: 刘若兰,申欢欢,梁霞.长纤维增强聚合物注塑成型过程中三维网络结构的调控[J].工程塑料应用,2021,49(4):127-130,140.

Liu Ruolan, Shen Huanhuan, Liang Xia. Control the three dimensional network structure of long fiber reinforced polymer injection molded[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):127-130, 140.

塑制品在剪切流场作用下会形成皮-芯结构。对于纤维增强聚合物复合材料,纤维在皮层沿流动方向具有较高的取向度,在芯层则以随机分布为主,取向度较低,制品各向异性增大,影响了制品力学性能的稳定性,增加了制品的翘曲度^[8-10]。因此,调控长纤维增强聚合物制品的微观结构显得尤为重要。

关于纤维注塑微观结构的研究,较多集中在纤维长度的分布和纤维取向度计算。对于短纤维增强聚合物,较多采用 Folgar-Tucker 取向模型计算纤维的取向度^[11-12],长纤维增强聚合物较多地采用 ARD-RSC 取向模型计算纤维的取向度^[13-17]。D. Audrey 等^[18]通过采用分裂基体的方法描述纤维长度分布变化以预测纤维长度分布。张聪等^[19]应用 Weibull 强度分布理论建立纤维断裂的数学模型,表征了连续纤维在浸渍过程中断裂率与实验工艺条件、原料参数(树脂黏度特性及玻璃纤维束结构参数)的关系,并通过实验验证了模型可靠性。

长玻纤(LGF)增强聚合物中分别填充碳纳米管(CNTs)纳米第二相,短玻纤(SGF)、长碳纤(LCF)微米第二相,在注塑过程中微、纳第二相与基体高分子、LGF 相互作用,使纤维在基体中形成了连续、均匀的三维搭接结构,纤维在制品皮层中的取向度降低,各向异性降低,从而调控了 LGF 增强聚合物的微观结构,降低了翘曲度。笔者分析并比较了微、纳尺度填充对纤维取向度的调控机制及不同的调控机制对注塑制品的拉伸强度和拉伸弹性模量的影响,基于座椅骨架产品,观察了具有较低纤维折损率的微米尺度第二相(LCF)填充长纤维增强聚丙烯(PP)三维骨架结构在产品中的保持性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: BJ356MO, 北欧化工公司;

LGF: SE4805-240C, 欧文斯科宁上海贸易公司;

LCF: T300, 日本东丽公司;

CNTs: TNIM4, 中科院成都有机化学研究所;

抗氧剂: 1010, 168, 美国巴斯夫公司;

润滑剂: PETS, 美国龙发公司。

1.2 主要设备与仪器

双螺杆挤出机: SHJ-35 型, 南京科倍隆机械有限公司;

注塑机: 80/420-430 型, 德马格塑料机械公

司;

场发射电子显微镜型扫描电镜(FESEM): FEG650 型, FEI 公司;

万能试验机: CMT4204 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司。

1.3 试样制备

(1) LGF 增强 PP(PP/LGF): PP 与抗氧剂、分散剂、润滑剂等共混, 在双螺杆挤出机上熔融(温度 210℃)进入自制拉挤模具(温度 240℃), 与此同时纤维经烘干、分散进入拉挤模具中, 实现熔融的 PP 对 LGF 的浸渍, 料条经冷却、烘干、切粒制得长度为 10 mm 的长粒料, LGF 含量: 30%。

(2) CNTs 填充 PP/LGF(PP/LGF/CNTs): 在制备 PP/LGF 时在双螺杆挤出机熔融段加入 CNTs, 控制 LGF 含量为 30%, CNTs 含量为 3%。

(3) SGF 填充 PP/LGF(PP/LGF/SGF): 在制备 PP/LGF 时在双螺杆挤出机熔融段加入纤维, 控制 LGF 含量为 30%, SGF 含量为 5%。

(4) LCF 填充 PP/LGF(PP/LGF/LCF): PP 与抗氧剂、润滑剂等助剂共混, 在双螺杆挤出机上熔融(210℃)进入自制拉挤模具(240℃), 与此同时纤维经烘干、分散进入拉挤模具中, 实现熔融 PP 对 LGF 与 LCF 的混合纤维的浸渍, 料条经冷却、烘干、切粒制得长度为 10 mm 的长粒料, 控制 LGF 含量为 30%, LCF 含量为 5%。

(5) 注塑试样制备: 长粒料经 100℃干燥 2 h 后, 在注塑机上注射成型标准样条, 为使纤维在基体中形成网络结构, 使用 230℃熔体温度, 25 MPa 的注射压力(保证完成充填的最低注射压力), 20 r/min 较低的螺杆转速。

1.4 性能表征

微观结构分析: 拉伸断口喷金后, 采用 FESEM 观察复合材料断口断裂形貌。

复合材料拉伸强度、拉伸弹性模量按 ISO 527-2-2012 进行测试。拉伸强度、拉伸弹性模量为 5 个试样的平均值。

2 结果与讨论

2.1 PP/LGF 注塑制品微观结构

图 1 为 PP/LGF 注塑制品皮-芯层取向微观结构。由图 1 可知, PP 注塑制品在剪切流场作用下, 厚度方向上剪切速率呈梯度分布, 注塑制品横截面形成皮-芯结构, 即皮层纤维取向度较高, 芯层纤

纤维取向度较低。皮层具有较高的剪切速率,受高的剪切速率影响,纤维流向一致,取向程度较高。芯层所受的剪切速率较低,诱导作用减小,纤维取向度较低。PP/LGF 注塑制品的皮层纤维的取向度较高,芯层的取向度较低。制品的各向异性较为明显,增加了制品的翘曲度。

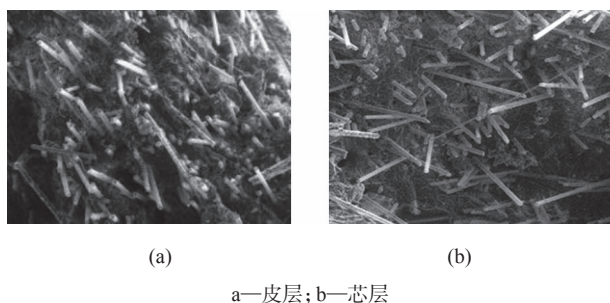


图1 PP/LGF 注塑制品皮-芯层取向微观结构

2.2 PP/LGF/CNTs 注塑制品微观结构

图2为PP/LGF/CNTs 注塑制品皮-芯层取向微观结构。

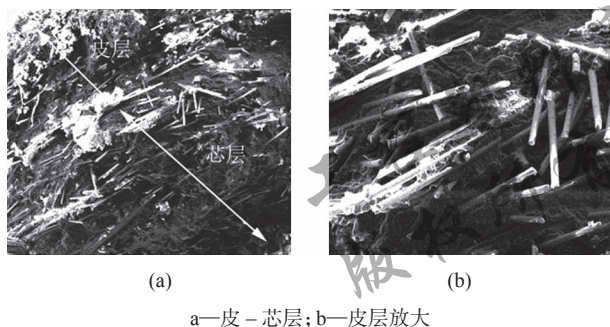


图2 PP/LGF/CNTs 注塑制品皮-芯层取向微观结构

由图2可知,CNTs 作为填充相加入 LGF 增强 PP 聚合物中,制品皮层取向度相比 PP/LGF 制品有所降低,一方面,加入 CNTs 后 PP/LGF 基体树脂黏度提高,聚合物流变性能发生改变,长纤维沿流动方向取向的阻力增加。另一方面,CNTs 是纳米第二相,相比于微米第二相有不同的调控机制,PP/LGF 复合材料皮层取向调控效应有所不同,其调控机理是 CNTs 对长纤维运动有钉扎效应,如图3所示,LGF 与 PP 基体界面处的 CNTs 对长纤维流动取向形成了阻碍。

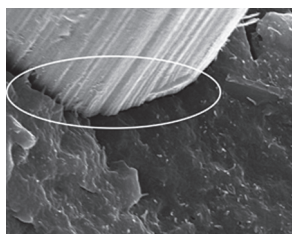


图3 LGF 与 PP 基体界面形貌

2.3 PP/LGF/SGF 注塑制品微观结构

图4为PP/LGF/SGF 注塑制品微观结构。

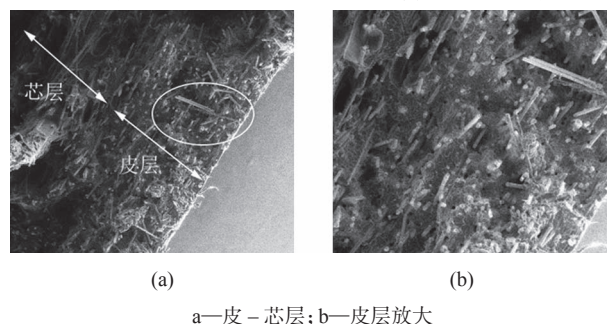


图4 PP/LGF/SGF 注塑制品微观结构

观察图4可知,PP/LGF/SGF 注塑制品皮层纤维取向度相对较高,这是因为 SGF 作为直径是微米级的第二相填充物,而长度与 LGF 又属于同一数量级,相比纳米级 CNTs 填充长纤维增强聚合物,SGF 对 PP/LGF 聚合物的钉扎效应降低,纤维与基体界面处的 SGF 对纤维流动取向形成阻碍作用比较低,纤维之间的相互作用的尺度效应减弱,两者之间以物理作用为主,调控效应较 PP/LGF/CNTs 制品较弱,并且 SGF 较 CNTs 对基体黏度的影响较小。

2.4 PP/LGF/LCF 注塑制品微观结构

图5为PP/LGF/LCF 注塑制品微观结构。

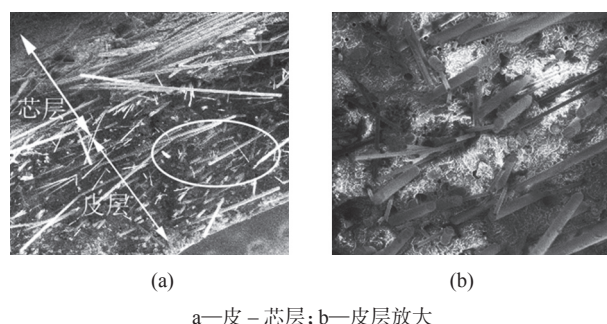


图5 PP/LGF/LCF 注塑制品微观结构

由图5可知,PP/LGF/LCF 注塑制品皮层纤维取向度较前两者有所降低,这是由于 CF 密度、直径小于 GF,两种纤维在剪切流场作用下受到的作用力不同,增加了纤维网状结构的复杂性,CF 存在于 GF 之间,CF 与 GF 在基体中形成了更加复杂的三维网络结构,同时其拉伸强度和拉伸弹性模量得到提高,如图6所示。CNTs 填充制品可使基体树脂黏度提高,增加纤维间的相互作用力,导致纤维折损率提高,降低了纤维的长度,骨架保持性较差,抵消了部分强化效应,LCF 与 LGF 混杂填充 PP 基体黏度较 CNTs 填充 PP 制品低,对纤维的折损影响较小。基于座椅骨架产品,观察了具有较大纤维长度

的 LCF 与 LGF 混杂填充 PP 材料在产品中的骨架保持性。由图 7 观察可知, PP/LGF/LCF 注塑座椅骨架产品具有很好的保持性。但 CNTs 混杂填充有助于改善表面质量,同时可以获得一定的导电性,这对于某些要求抗静电的制品比较有利。

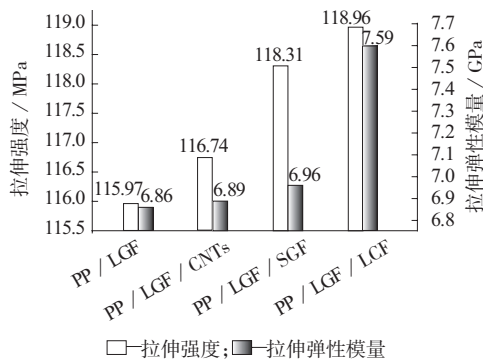
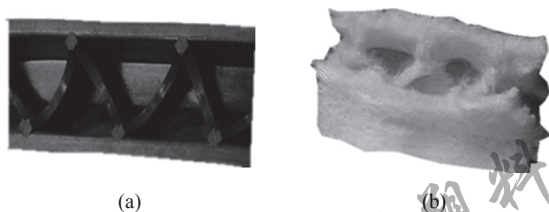


图 6 不同 PP 复合材料的拉伸性能



(a) 产品图; (b) 产品纤维骨架结构

图 7 PP/LGF/LCF 座椅骨架产品及其纤维骨架结构

3 结论

(1) PP/LGF/CNTs 注塑制品皮层较 PP/LGF 皮层,其皮层取向度较低。一方面位于纤维与基体界面处的 CNTs 改变了长纤维的流动方向并且增加了长纤维沿流动方向的阻力,使制品皮层的纤维取向度降低。另一方面,CNTs 提高了 PP 基体的黏度,增加了纤维的旋转阻力,同样导致了注塑制品整体纤维取向度降低。

(2) PP/LGF/SGF 注塑制品较 PP/LGF/CNTs 制品,其皮层取向度较低。不同于 CNTs 纳米相填充的长纤维增强聚合物,SGF 直径和 LGF 直径相同,均是微米级,因此其钉扎效应大幅度减弱,并且 SGF 相对于 CNTs 对基体黏度的影响较小,SGF 和 LGF 之间以物理作用为主,对纤维的取向度影响较小。

(3) PP/LGF/LCF 注塑制品较 PP/LGF/SGF 和 PP/LGF/CNTs 制品,皮层取向度最低,因 LGF 和 LCF 两种纤维在剪切流场作用下受到的作用力不同,增加了纤维网状结构的复杂性,同时力学性能大幅提高,且其纤维骨架在产品中保持性能最好。

参考文献

- [1] Django Mathijsen. Long fiber thermoplastics are a key technology in expanding existing markets for composites[J]. Reinforced Plastics, 2019, 63(5):267-272.
- [2] Ren Dengxun, et al. Designing and preparation of fiber-reinforced composites with enhanced interface adhesion[J]. Polymers, 2018. doi:10.3390/polym10101128.
- [3] 许云鹏,颜春,刘东,等. 连续纤维增强热塑性预浸料制备工艺的研究进展[J]. 复合材料科学与工程, 2020(8):123-128.
Xu Yunpeng, Yan Chun, Liu Dong, et al. Progress in preparation technology of continuous fiber reinforced thermoplastic progress[J]. Composites Science and Technology, 2020(8):123-128.
- [4] Jörg Hohe, Hanna Paul, Carla Beckmann. A probabilistic elasticity model for long fiber reinforced thermoplastics with uncertain microstructure[J]. Mechanics of Materials, 2018, 122:118-132.
- [5] 李建,杨明,陈文祥. 长纤维增强 PP 复合材料的制备与性能研究[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(3):29-34.
Li Jian, Yang Ming, Chen Wenxiang. Preparation and properties of long fiber reinforced PP composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(3):29-34.
- [6] Kang J, Huang M, Zhang M, et al. An effective model for fiber breakage prediction of injection-molded long fiber reinforced thermoplastics[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2020, 39:11-12.
- [7] 路书芬,王利霞,申长雨. 注塑工艺参数及流动方向对强度的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(3):51-54.
Lu Shufen, Wang Lixia, Shen Changyu. Influence of process parameters and flow direction on strength of injection molded parts[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(3):51-54.
- [8] 钟升辉,薛宏魁,陈强,等. 注塑工艺对均聚聚丙烯拉伸性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2019, 36(3):65-68.
Zhong Shenghui, Xue Hongkui, Chen Qiang, et al. Influence of injection process on tensile properties of homo-polypropylene[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2019, 36(3):65-68.
- [9] Fliegenger S, Luke M, Gumbsch P, et al. 3D microstructure modeling of long fiber reinforced thermoplastics[J]. Composites Science and Technology, 2014, 104:136-145.
- [10] Pu Ren, Gance Dai. Fiber dispersion and breakage in deep screw channel during processing of long fiber-reinforced polypropylene[J]. Fibers and Polymers, 2014, 15(7):1 507-1 516.
- [11] 熊爱华,柳和生,黄兴元,等. 短玻璃纤维增强聚合物注塑充填

(下转第 140 页)

- 25(16):2451–2457.
- [13] Tellers J, et al. *Polymer Chemistry*, 2019. doi:10.1039/c9py01194c.
- [14] Canadell J, et al. *Macromolecules*, 2011, 44(8):2536–2541.
- [15] Rekondo A, et al. *Materials Horizons*, 2014, 1(2):237–240.
- [16] Luzuriaga A R D, et al. *Materials Horizons*, 2016, 3(3):241–247.
- [17] Damien M, et al. *Science*, 2011, 334(6058):965–968.
- [18] Imbernon L, et al. *European Polymer Journal*, 2016, 82:347–376.
- [19] 杨洋, 等. *高分子学报*, 2017(10):1662–1667.
- Yang Yang, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2017(10):1662–1667.
- [20] Yang Yang, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(7):2118–2121.
- [21] Yang Yang, et al. *Chemical Science*, 2014. doi:10.1039/c4sc00543k.
- [22] Lu Yixuan, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(20):8424–8427.
- [23] Miao Jiatao, et al. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(43):40642–40651.
- [24] Capelot M, et al. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(7):789–792.
- [25] 邱敏. 纳米颗粒交联环氧化天然橡胶复合材料: 可交换界面的构筑及性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- Qiu Min. Preparation and performance of epoxidized natural rubber composites with exchangeable interfacial crosslinking [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [26] Xie Tao. *Polymer*, 2011, 52(22):4985–5000.
- [27] Zhao Qian, et al. *Science Advances*, 2016. doi:10.1126/sciadv.1501297.
- [28] Röttger M, et al. *Science*, 2017, 356(6333):62–65.
- [29] Shi Qian, et al. *Materials Horizons*, 2017, 4(4):598–607.
- [30] Zhao Tonghui, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(2):1938–1947.
- [31] Jian Xinyi, et al. *Macromolecules*, 2017, 50(15):5729–5738.
- [32] Dhers S, et al. *Green Chemistry*, 2019, 21(7):1596–1601.
- [33] Zhang Shuai, et al. *Green Chemistry*, 2018, 20(13):2995–3000.
- [34] Liu Yingjun, et al. *ACS Macro Letters*, 2019, 8(2):193–199.
- [35] Lucie I, et al. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(23):4271–4278.
- [36] 魏佳佳, 等. *工程塑料应用*, 2015, 43(10):133–136.
- Wei Jiajia, et al. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(10):133–136.
- [37] Lossada F, et al. *Biomacromolecules*, 2019, 20(2):1045–1055.
- [38] Xu Chuanhui, et al. *Composites Science and Technology*, 2019. doi:org/10.1016/j.compscitech.2019.06.004.
-
- (上接第 130 页)
- 过程及纤维取向数值模拟 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(3):161–164.
- Xiong Aihua, Liu Hesheng, Huang Xingyuan, et al. Numerical simulation on the filling process and fiber orientation of short fiber reinforced polymer [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2012, 28(3):161–164.
- [12] Phelps J H, Abd EI-Rahman A I, Kunc Vlastimil, et al. A model for fiber length attrition in injection-molded long-fiber composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, 51:11–21.
- [13] 江青松, 柳和生, 熊爱华, 等. 长纤维增强聚合物注塑流动纤维取向分布数值模拟 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(3):123–127.
- Jiang Qingsong, Liu Hesheng, Xiong Aihua, et al. Numerical simulation on the fiber orientation distribution during flow in injection molding of long fiber reinforced polymer [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(3):123–127.
- [14] Jörg Hohe, Carla Beckmann, Hanna Paul. Modeling of uncertainties in long fiber reinforced thermoplastics [J]. *Materials and Design*, 2015, 66: 390–399.
- [15] Gihune J, Sebastian S, Peter M. Crash behaviour and performance of long fibre reinforced thermoplastic material in comparison with continuous fibre reinforcement [J]. *International Journal of Crashworthiness*, 2018, 23(4):433–445.
- [16] 张云青. 长玻璃纤维增强热塑性塑料纤维取向模型 [J]. *中国塑料*, 2020, 34(12):106–112.
- Zhang Yunqing. A review on orientation model of long fiber reinforced thermoplastics fiber [J]. *China Plastics*, 2020, 34(12):106–112.
- [17] Johnston R D, Gaul R T, Lally C. An investigation into the critical role of fibre orientation in the ultimate tensile strength and stiffness of human carotid plaque caps [J]. *Acta Biomaterialia*, 2021. doi:10.1016/j.actbio.2021.02.008.
- [18] Audrey D, Pascal D M, Julien V, et al. A matricial approach of fibre breakage in twin-screw extrusion of glass fibres reinforced thermoplastics [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, 48(1): 47–56.
- [19] 张聪, 信春玲, 唐可, 等. 热塑性树脂连续浸渍过程的纤维断裂机制及实验 [J]. *复合材料学报*, 2015, 32(4):983–988.
- Zhang Cong, Xin Chunling, Tang Ke, et al. Fiber fracture mechanism in process of thermoplastic resin continuous impregnation and experiments [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(4):983–988.