

玻纤增强 PMMA 复合材料的流变行为研究

解廷秀

[上海杰事杰新材料(集团)股份有限公司,上海 201109]

摘要 研究了长玻纤和短玻纤增强聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合材料的动态流变性能。结果表明,由于长玻纤比短玻纤更易发生缠结,长玻纤增强 PMMA 复合材料具有更高的动态模量和动态粘度,且其模量和粘度具有更高的浓度依赖性;长玻纤增强 PMMA 复合材料时,随着玻纤含量的增加,剪切变稀现象更加明显。

关键词 长玻璃纤维 聚甲基丙烯酸甲酯 剪切变稀 流变行为

与传统的短玻纤增强复合材料相比,长玻纤粒料(LFT-P)注塑制品中玻纤长径比大大提高,复合材料的各项性能(如拉伸强度、弯曲强度、冲击强度、热变形温度和耐翘曲性能)也得到较大程度的提高。长玻纤增强复合材料在熔融加工过程中长玻纤会发生缠结,影响复合材料的加工流动性。

流变性能对复合材料的加工具有重要意义,通过研究复合材料的流变性能,可以选择合适的加工工艺。有关玻纤增强热塑性复合材料的流变性能研究较多^[1~6],但主要集中在短玻纤增强复合材料,而对长玻纤增强复合材料的研究较少。因此,研究长玻纤增强热塑性复合材料的流变学,对于指导长玻纤粒料加工注塑工艺具有重要的意义。

笔者研究了长玻纤增强聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)注塑制品的动态流变性能,并与短玻纤增强 PMMA 复合材料的流变行为进行比较,得出长玻纤增强 PMMA 复合材料的流变特性。

1 实验部分

1.1 原材料

玻纤:ER13-2200-988A, E-玻璃纤维,直径 13 μm ,浙江巨石集团;

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、过氧化二碳酸二异丙酯(IPP)、偶氮二异丁氰(AIBN):分析纯,上海试剂公司;

PMMA:255 塑料,上海制笔厂。

1.2 仪器、设备

注塑机:J80M2V 型,震德塑料机械厂;

双螺杆挤出机:CTE-35 型,科倍隆橡塑机械有限公司;

平板流变仪:ARES 型,美国 Rheometrics Scientific Rheometer 公司。

1.3 试样制备

(1) 长玻纤粒料的制备

长玻纤粒料由原位反应拉挤的工艺制备,粒料长度为 8 mm。具体制备过程见文献[7]。

(2) 玻纤增强复合材料的制备

长玻纤增强 PMMA 复合材料是由 PMMA 和长玻纤粒料按照配比在注塑机上注塑而成。注塑机机筒温度为 240℃,玻纤的质量分数分别为 10%、20%、30%,复合材料分别记为 L-10、L-20 和 L-30。短玻纤增强 PMMA 复合材料是由玻纤和 PMMA 在双螺杆挤出机上挤出造粒,然后在注塑机上注塑而成。注塑机机筒温度为 220℃,玻纤的质量分数分别为 10%、20%、30%,分别记为 S-10、S-20 和 S-30。

1.4 性能测试与表征

动态流变实验在平板流变仪上进行。试验温度 200℃,氮气气氛。

2 结果与讨论

2.1 玻纤长度对 PMMA 复合材料流变性能的影响

图 1 示出玻纤质量分数为 20% 时,不同长度玻纤增强 PMMA 复合材料及基体树脂 PMMA 的储能模量和损耗模量与频率的关系。从图 1 可以看到,PMMA 复合材料的储能模量高于纯树脂,在低频时尤其明显。在玻纤含量相同的情况下,长玻纤增强 PMMA 复合材料具有更高的模量,而短玻纤增强 PMMA 复合材料的模量与纯树脂相差不大。对于长玻纤增强 PMMA 复合材料,由于玻纤长度增加,玻纤会在复合材料熔体中相互接触而缠结形成一种逾渗的网络结构,使复合材料的模量提高。在聚合物/粘土复合材料中也有类似现象出现^[7]。

图 2 示出玻纤质量分数为 20% 时不同长度玻纤增强 PMMA 复合材料粘度与频率的关系。由图 2 可以看出,玻纤增强 PMMA 复合材料的粘度对玻纤

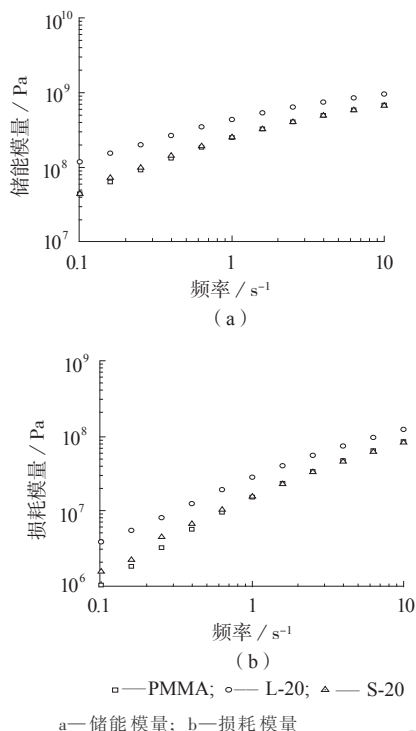


图1 玻纤长度对玻纤增强 PMMA 复合材料流变性能的影响

长度的依赖性很大。对于短玻纤增强 PMMA 复合材料,在低频区 ($\omega < 0.6 \text{ s}^{-1}$) 时,复合材料的粘度略大于基体树脂;在高频区,复合材料与基体树脂的粘度相近。相同玻纤含量时,长玻纤增强 PMMA 复合材料的粘度远高于短玻纤增强 PMMA 复合材料。特别是在低频区,长玻纤增强 PMMA 的粘度增加更为明显,已大于 $10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。说明此区域复合材料类似固体材料。该结果与模量的增加相一致,在相同玻纤含量的情况下,与短玻纤相比,长玻纤更易发生相互间的缠结,使玻纤在基体中形成网络结构,限制了基体分子的运动,在低频区表现出固体特性。

从图2还可以看到,长玻纤增强 PMMA 复合材料的粘度表现出更强的剪切变稀现象。这是由于长玻纤间相互缠结,随剪切速率(频率)增加,阻力增大,使长玻纤比短玻纤更易发生破损而降低了玻纤长度,导致复合材料粘度降低。因此,长玻纤增强 PMMA 复合材料比短玻纤增强 PMMA 复合材料更易发生剪切变稀。图3为长玻纤增强 PMMA 复合材料燃烧残余玻纤照片。从图3可以明显看出,经流变测试后,玻纤长度明显变短。长玻纤增强 PMMA 复合材料具有比短玻纤增强 PMMA 复合材料更高的粘度,因此更难注射成型。为提高其流动性,须增加注塑过程的剪切力,而从粘度分析可知,剪切速率的提高虽然可以降低粘度,却以牺牲玻纤长度为

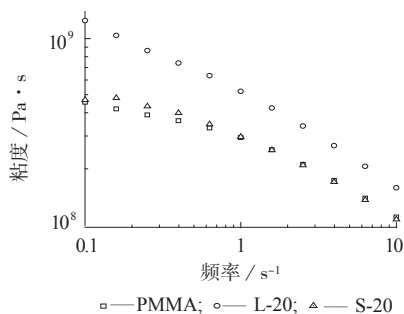


图2 不同长度玻纤增强 PMMA 复合材料粘度与频率的关系

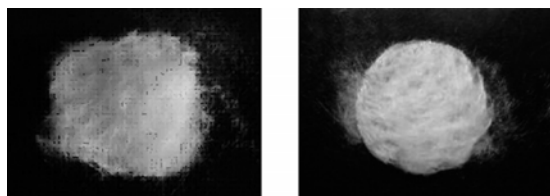
(a) (b)
a—流变测试前; b—流变测试后

图3 长玻纤增强 PMMA 复合材料燃烧残余玻纤照片

代价,无法保持玻纤长度来提高材料的各种性能,因此通过增加剪切速率的方式提高加工性能是不可取的。在提高加工性能的同时,尽可能使玻纤长度降低不多,必须提高注塑温度。

2.2 玻纤含量对 PMMA 复合材料流变性能的影响

图4示出长玻纤增强 PMMA 复合材料的储能模量、损耗模量与频率的关系。从图4可以看出,复合材料的模量随长玻纤含量的增加而先减小后增大,当长玻纤质量分数超过 20% 时,复合材料的模量高于纯基体树脂。

由图2可知,长玻纤粒料粘度很高,使注塑工作非常困难,特别是 PMMA 复合材料粘度很大,必须提高注塑温度。长玻纤粒料的注塑温度设定为 240°C ,而短玻纤粒料的注塑温度仅为 220°C 。 240°C 会使 PMMA 树脂严重分解而降低聚合物分子量,进而影响其模量。而由于长玻纤含量增加使玻纤间相互缠结,使得复合材料的模量增加,两种作用相互抵消。对于低含量玻纤增强 PMMA 复合材料,由于树脂的降解造成模量的降低明显高于玻纤对模量提高的影响,导致总模量降低。因此,质量分数 10% 的长玻纤增强 PMMA 复合材料模量低于纯树脂。其它玻纤增强热塑性树脂基复合材料中也有类似现象。A. T. Mutel 等^[8]在研究玻纤增强聚丙烯 (PP) 复合材料的流变性能时发现,当玻纤质量分数小于 10% 时,复合材料的粘度均低于纯树脂 PP 的粘度,基体树脂的降解和偶联剂的增塑作用造成的

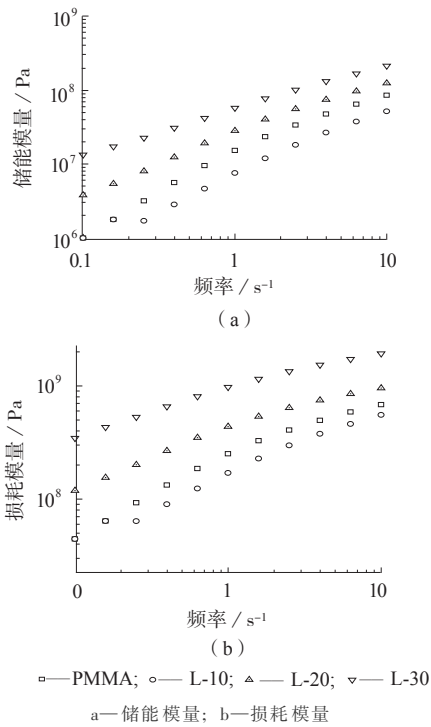


图 4 长玻纤含量对玻纤增强 PMMA 复合材料流变性能的影响
粘度降低要大于玻纤对体系粘度的提高。C. E. Chaffey^[9] 在研究固体粒子增强热塑性树脂时也发现在低浓度时复合材料的粘度低于纯聚合物。M. J. Solomon 等^[7] 在研究 PP/粘土纳米复合材料时发现当有机粘土的质量分数小于 1.3% 时, 纳米复合材料的储能模量和损耗模量均小于纯树脂。

图 5 示出短玻纤增强 PMMA 复合材料时, 玻纤含量对 PMMA 复合材料储能模量和损耗模量的影响。从图 5 可以看出, 随着玻纤含量的增加, PMMA 复合材料的模量略有增加, 但是影响不大。同长玻纤增强 PMMA 复合材料相比, 短玻纤增强复合材料的模量均高于纯树脂。这是由于短玻纤增强 PMMA 复合材料易于加工, 注塑温度仅为 220℃, 树脂的降解不严重。对比长玻纤增强 PMMA 复合材料与短玻纤增强 PMMA 复合材料的模量, 可知玻纤含量对长玻纤增强 PMMA 复合材料的模量影响远大于短玻纤。这是由于随着长玻纤含量的增加, 玻纤间相互缠结得愈发严重造成的。

图 6 示出不同玻纤含量时, 玻纤增强 PMMA 复合材料熔体粘度与频率关系。从图 6a 可知, 由于长玻纤的加入, 玻纤间的相互缠结使复合材料的熔体粘度大大提高, 因此长玻纤增强 PMMA 复合材料较难加工。基体树脂自身具有很高的粘度(约 $4 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$), 加入长玻纤后复合材料的粘度迅速提高到

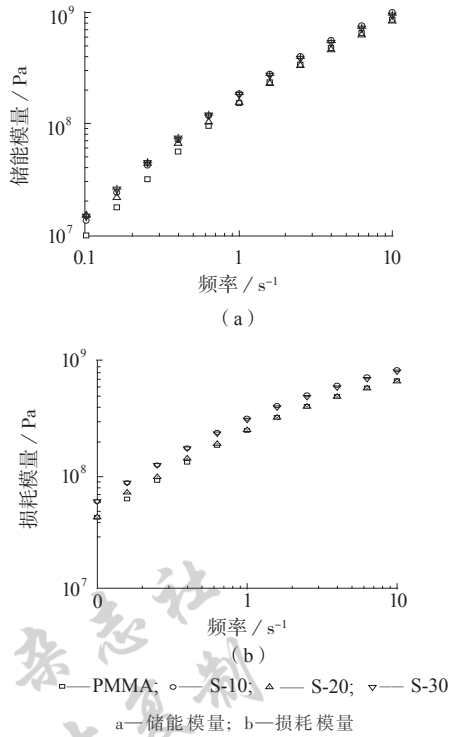


图 5 短玻纤含量对 PMMA 复合材料流变性能的影响

10^9 数量级, 在低频区该现象更加明显。从图 6a 还可以看出, 对于纯基体树脂 PMMA, 在低频区出现一平台, 说明树脂的粘度不再随频率的变化而变化, 熔体接近牛顿流体。而对长玻纤增强 PMMA 复合材料, 在

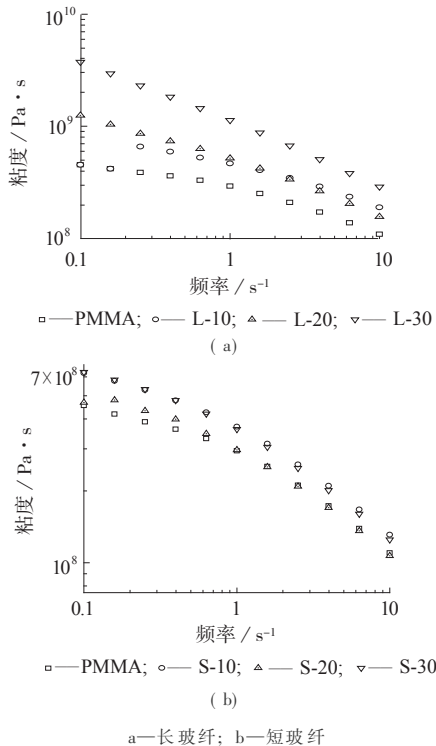


图 6 玻纤含量对玻纤增强 PMMA 复合材料粘度的影响

低频区没有出现粘度平台, 而是粘度随频率呈直线变化, 且变化速率随长玻纤含量的增加更加明显, 说明高含量的长玻纤增强 PMMA 复合材料更易发生剪切变稀现象, 即在一定的剪切速率下, 高含量的长玻纤增强 PMMA 复合材料的玻纤更易被损坏而变短。从图 6b 可以看出, 短玻纤对复合材料粘度的影响与长玻纤完全不同。短玻纤含量对 PMMA 复合材料的粘度影响不大, 仍处在 10^8 数量级, 粘度随频率的变化趋势与纯基体树脂的变化趋势类似。在低频区也出现了粘度的平台。说明在低频区, 短玻纤增强 PMMA 复合材料也表现出牛顿流体特性, 即粘度不随剪切速率的变化而变化。

3 结论

(1) 在玻纤含量相同的情况下, 长玻纤增强 PMMA 复合材料表现出更高的动态模量和粘度, 这是由于长玻纤相比短玻纤更容易发生缠结而形成网络结构造成的。

(2) 长玻纤增强 PMMA 复合材料的动态模量和粘度具有更强的浓度依赖性, 并表现出更强的剪切变稀现象, 这是由于长玻纤在加工过程中受损而导致玻纤变短所致。

(3) 长玻纤增强 PMMA 复合材料在低频区没有出现粘度平台, 而是随着玻纤含量的增加, 剪切变稀现象更加明显。

(4) 短玻纤增强 PMMA 复合材料表现出与基体树脂相似的粘度行为, 在低频区出现一平台, 说明短玻纤增强 PMMA 复合材料在在低频区表现出牛顿

流体的特性。

参考文献

- [1] Han C D, Sandford C, Yoo H J. Effects of titanate coupling agent on the rheological and mechanical properties of filled polyolefins [J]. *Polym Eng Sci*, 1978, 18(11) : 849 - 854.
- [2] Maschmeyer R O, Hill C T. Rheology of concentrated suspensions of fibers in tube flow. III. suspensions with the same fiber length distribution[J]. *Trans Soc Rheol*, 1977, 21(2) : 195 - 207
- [3] Czarnecki L, White J L. Shear flow rheological properties, fiber damage, and mastication characteristics of aramid-, glass-, and cellulose-fiber-reinforced polystyrene melts[J]. *J Appl Polym Sci*, 1980, 25(6) : 1217 - 1244.
- [4] White J L, Czarnecki L, Tanaka H. Experimental studies of the influence of particle and fiber reinforcement on the rheological properties of polymer melts[J]. *Rubb Chem Technol*, 1980, 53(4) : 823 - 835.
- [5] Chan Y, White J L, Oyanagi Y. A fundamental study of the rheological properties of glass-fiber-reinforced polyethylene and polystyrene matrix[J]. *J Rheol*, 1978, 22(5) : 507 - 524.
- [6] Wolf H J. Screw plasticating of discontinuous fiber filled thermoplastics: Mechanisms and prevention of fiber attrition [J]. *Polym Compos*, 1994, 15(5) : 375 - 383.
- [7] Solomon M J, Almusallam A S, Seefeld K F, et al. Rheology of polypropylene/clay hybrid materials [J]. *Macromolecules*, 2000, 34(6) : 1864 - 1872.
- [8] Mutel A T, Kamal M R. The effect of glass fibers on the rheological behavior of polypropylene melts between rotating parallel plates [J]. *Polym Compos*, 1984, 5(1) : 29 - 35.
- [9] Chaffey C E. Rheology of calcium carbonate filled polypropylene composites[C]. *Proc 2nd World Congress of Chemical Engineering*, 1981, 6: 301 - 304.

STUDIES ON RHEOLOGICAL BEHAVIORS OF GLASS FIBER REINFORCED POLY(METHYL METHACRYLATE) COMPOSITES

Xie Tingxiu

[Shanghai Genius Advanced Materials (Group) Co. Ltd., Shanghai 201109, China]

ABSTRACT Rheological behaviors of long and short glass fiber reinforced PMMA composites (LFT & SFT) were studied. The results indicated that LFT composites showed much higher complex viscosity and dynamic modulus than SFT composites due to the easier entanglement of long glass fiber in LFT composites. At the same time, the viscosity and modulus of LFT composites were much more sensitive to the concentration of fiber compared with those of SFT composites. LFT composites also showed more obvious shear thinning behaviors.

KEYWORDS long galss fiber, rheological behavior, shear thinning, poly(methyl methacrlate)

胶州发展通信塑料光纤

胶州市以高新项目为龙头, 着力打造半导体照明显示、高端装备制造、风电及超高压输电装备、高档纺织面料、生物制药 5 大新兴产业基地, 以高品质的增量带动经济总量调整。近期, 东方光大通信塑料光纤生产项目等一批高新项目

相继开工或投产。投资 200 亿元的香港新恒基国际(集团)新型化合物半导体产业基地项目已于今年 3 月奠基; 投资 24 亿元的东方光大通信塑料光纤生产项目已于今年开工建设, 一期工程规划建筑面积 5 万 m^2 , 投产后将打破国内低衰塑料光纤完全依赖进口的局面。(青岛日报)