

文章编号: 100023851(2001)0220036205

注塑成型长玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的冲击韧性

咸贵军¹, 益小苏^{1,2}, 胡永明¹, 潘 颐¹

(1. 浙江大学 高分子复合材料研究所, 杭州 310027; 2. 航空材料研究院 先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100095)

摘要: 利用自行研制的连续纤维增强热塑性树脂浸渍装置, 制备了注塑成型用长玻璃纤维增强聚丙烯粒料。利用 Charpy 冲击试验, 研究了界面相容剂(接枝马来酸酐聚丙烯)的用量、粒料长度等对注塑试样冲击韧性的影响。试验发现, 随着接枝聚丙烯含量的增加, 试样的冲击韧性显著提高。但当接枝聚丙烯含量达到一定程度时, 冲击韧性反而下降。注塑试样的冲击韧性随长纤维粒料的长度增加和冲击试样模具的浇口尺寸变大而升高。对于平板材料, 冲击试样所处的位置不同, 其韧性也有较大的变化。试验还发现, 退火处理可以有效地提高注塑试样的冲击韧性。

关键词: 注塑成型; 冲击韧性; 长玻璃纤维增强聚丙烯

中图分类号: TQ 327. 3 **文献标识码:** A

IMPACT TOUGHNESS OF LONG GLASS FIBER REINFORCED POLYPROPYLENE

XIAN Guijun¹, YIXiaoSu^{1,2}, HU Yongming¹, PAN Yi¹

(1. Institute of Polymer Composites, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2 National Key Laboratory of Advanced Composites, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Using an impregnation and pultrusion device developed at our laboratory, long glass fiber reinforced polypropylene pellets for injection molding were produced. Composites samples were molded with the pellets by a conventional injection machine. Factors affecting the impact toughness were studied by Charpy test. The impact toughness increased with the addition of grafted polypropylene at first, but it decreased slowly when the grafted polypropylene addition exceeded 5%. Nevertheless, higher impact toughness was obtained with longer pellets and/or wider runner. As to molded planar samples, the impact toughness varied depending on the position where the sample was cut. Annealing was an effective method to improve the impact toughness.

Key words: injection molding; impact strength; long glass fiber reinforced polypropylene

长玻璃纤维增强粒料指的是纤维单向排布的粒料, 其纤维长度与粒料长度相等, 一般大于 5 mm。这个品种的复合材料粒料在我国还处于研制阶段, 缺少商业牌号。国外的品种主要有ICI公司的Ver2ton, Hoechst Celanese 公司的 Celstran 等。这种材料主要应用在力学性能比短切玻璃纤维粒料要求更高的场合, 具有较重要的应用前景^[1]。由于这种材料的纤维较长, 给常规的注塑成型带来一定的困难, 因此, 研究其注塑成型工艺与性能的关系受到越来越多的重视^[2]。

纤维增强复合材料的冲击韧性主要受纤维取向、长度和界面强度的影响。在注塑成型过程中, 纤维的取向和长度主要由纤维含量、模具设计及注塑

工艺所决定, 而界面强度主要通过基体的接枝改性和纤维表面处理来调节。本文中利用自行开发研制的拉挤浸渍设备制备了长玻璃纤维增强聚丙烯粒料, 利用传统注塑机进行注塑成型, 研究了影响注塑试样冲击韧性的一些因素, 并进行了简要的分析与探讨。

1 实验部分

1.1 实验设备

注塑机, SZ260640, 浙江塑料机械厂。Charpy 冲击试验机, XJ 240A, 吴忠材料试验机厂。

1.2 试验原料

玻璃纤维, 杭州新兴玻璃纤维厂提供, 直径为 11 μm, 单股。聚丙烯, Q 68 C00121998, 锦州石化公

司提供。接枝马来酸酐聚丙烯(简记为 PPMAH), 采用固相接枝方法自制, 接枝率为 2.3%。

1.3 长玻璃纤维增强聚丙烯粒料的制备

利用自行设计开发的连续纤维增强热塑性树脂基复合材料浸渍装置, 制备连续玻璃纤维(GF)增强聚丙烯(PP)预浸料, 然后切割成定长的注塑用粒料(简记为 LGFRP), 其长度分别为 5 mm、10 mm 和 15 mm。制备工艺流程如图 1 示。

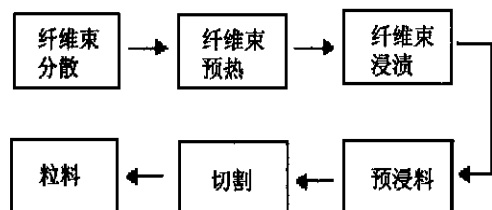


图 1 长玻璃纤维增强聚丙烯粒料制备流程

Fig. 1 The preparation process of long glass fiber reinforced polypropylene pellets

制备的长纤维粒料内纤维单向排布, 长度同粒料长度相同, 如图 2 所示。

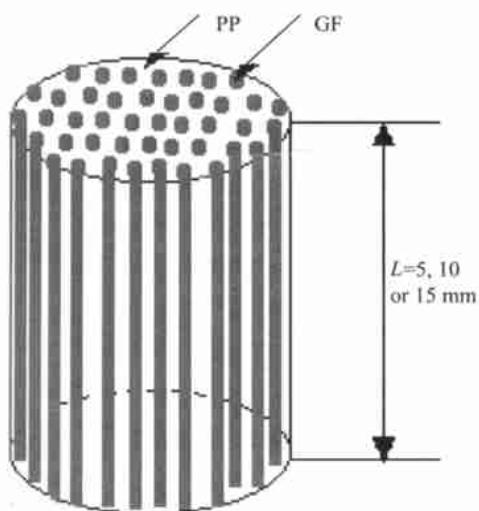


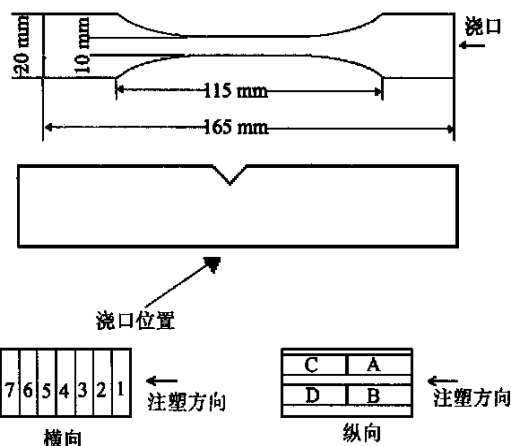
图 2 长纤维粒料示意图

Fig. 2 Scheme of long fiber reinforced pellet

1.4 注塑模具及注塑工艺

冲击试样有 3 种(图 3)。A, 注塑成型的哑铃形试样中段, 切割成长 80 mm, 宽、厚不变, 分别为 10 mm、4 mm 的条样, 再用铣刀铣成 B 形缺口试样。模具有两种浇口, 尺寸分别为 13.2 和 3.0 mm², 前者称为“宽浇口”, 而后者称为“窄浇口”。喷嘴直径为 5 mm。B, 直接注塑成型 V 形缺口试样, 试样的形状尺寸符合 GB/T 1043293 规定(I 型试样, A 型缺

口)。模具浇口尺寸为 2.5 mm²。C, 利用注塑成型的板材(150 mm × 50 mm × 4 mm)切割成同 B 尺寸的冲击试样。模具的浇口尺寸为 25 mm²。



(a) dumb bell shaped sample;

(b) V shaped sample; (c) planar samples

图 3 冲击试样的几何形状

Fig. 3 The geometry of samples for impact test

注射机温度设置: 210 ~ 240 ~ 230 (加料斗到喷嘴), 喷嘴温度约为 220。模具温度为室温。注塑压力为 0.7 MPa。

1.5 试验方法

每组实验至少测定 5 个试样, 测试结果取其平均,

并计算标准偏差 $SD = \sqrt{\frac{(x - \bar{x})^2}{n - 1}}$ 。退火处理, 真空条件下 150, 处理 1 小时。按国标 GB/T 1043293 进行 Charpy 冲击实验。用日立公司 S2570 电子显微镜观察试样的断面。

在本文研究中, 玻璃纤维含量均为 40 wt%。除比较粒料长度和 PPMAH 用量对试样冲击韧性的影响外, 粒料长度均为 15 mm, PPMAH 为 PP 用量的 13%。并且, 除比较退火处理对试样冲击韧性的影响外, 所有试样均进行退火处理。

2 结果与讨论

2.1 PP/GF 界面改性对冲击韧性的影响

LGFRP 试样在冲击过程中, 纤维发生断裂, 并从树脂中拔出, 这样有利于吸收较大的能量, 因此, LGFRP 的冲击韧性比纯 PP(冲击韧性为 7 kJ/m²) 有较大的提高(见图(4))。但冲击韧性提高的程度与界面增容剂 PPMAH 的含量有关。在 PP 中加入 PPMAH 后, 玻璃纤维与 PP 间的界面结合提高, 试

样的冲击韧性显著提高。这是因为在冲击过程中, 纤维从基体中拔出比较困难, 可以吸收大量的能量^[3]。同时, 纤维断裂也使试样断裂吸收的能量增加。

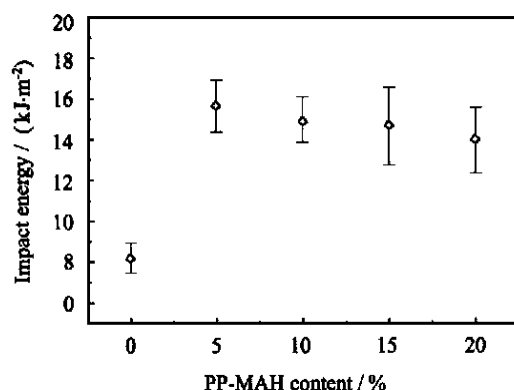


图4 PPMAH 含量对长玻纤增强 PP 粒料试样冲击韧性的影响(A 型试样, 宽浇口)

Fig 4 Effect of the PPMAH content on the impact strength of the long glass fiber reinforced PP samples (Sample form A, wide runner)

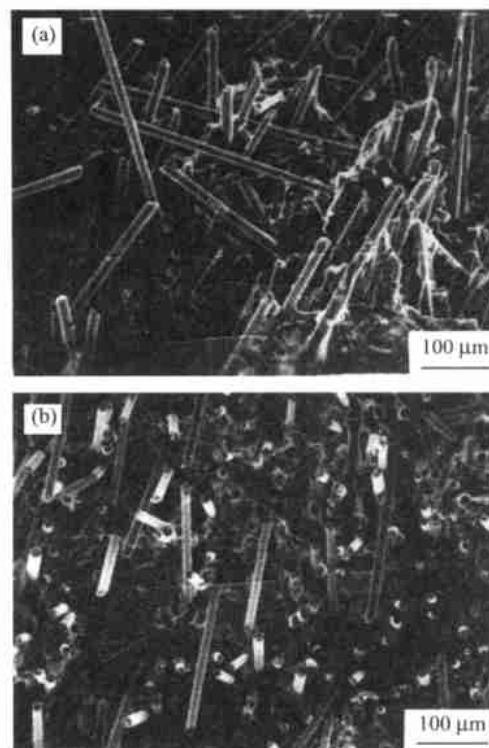
随着 PPMAH 用量的增加, 注塑试样的冲击韧性缓慢下降(图 4), 实验所用 PPMAH 是通过固相接枝工艺制备的, 其降解程度较小, 纯聚丙烯和含 20 % PPMAH 聚丙烯的冲击强度分别为 $7.0 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ($SD = 0.74$) 和 $6.7 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ($SD = 1.36$), 因此, 在实验范围内 PPMAH 用量不同引起的基体性能变化较小。复合材料试样韧性降低的原因是由于随 PPMAH 用量增加, 纤维与基体间的界面结合强度提高, 纤维不易脱胶和拔出而发生脆断, 导致试样在断裂过程中吸收的能量下降。从 PPMAH 含量为 8 % 和 20 % 复合材料试样的断口形貌可以看出(图 5), 在 PPMAH 含量较低时, 纤维大都从基体中拔出, 而 PPMAH 含量较高时, 纤维大部分在断面处脆断。

2.2 粒料长度对冲击韧性的影响

用不同长度的 LGFRP 粒料注塑成型冲击试样, 测试结果表明, 粒料的长度越长, 材料的冲击韧性越高(如图 6)。这主要是在较长粒料注塑的试样内, 纤维的保留长度也较长, 在冲击过程中, 纤维拔出的长度越长, 吸收的能量就越高, 冲击韧性也随之提高。

2.3 浇口尺寸对 LGFRP 冲击韧性的影响

在注塑过程中, 浇口的尺寸宽窄对纤维具有不同的剪切作用, 从而影响最终的纤维长度及其分布,



(a) 8% PPMAH dose; (b) 20% PPMAH dose

图5 注塑试样断口的 SEM 照片

Fig 5 SEM fractograph of the samples with varied PPMAH dose

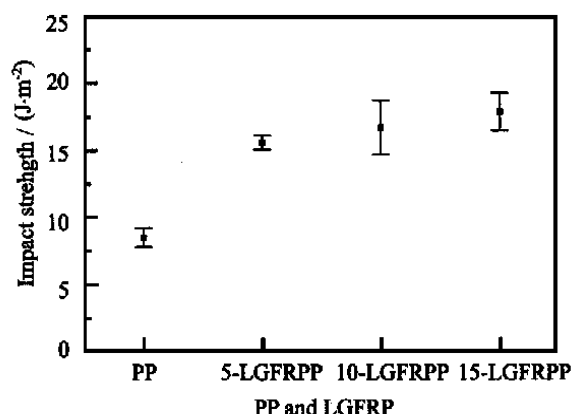


图6 粒料长度对试样冲击韧性的影响(B 型试样)

Fig 6 Effect of the pellets length on the sample impact strength (Sample form B)

从图 7 可以看出, 不同浇口对应试样的冲击韧性有较显著的差别。在 PPMAH 用量较小时, 宽浇口注塑试样的冲击韧性远高于窄浇口试样, 而当 PPMAH 用量较高时, 两种情况下试样的冲击韧性相差无几。分析其原因, 可以认为, 当界面结合较低时 (PPMAH 用量少), 纤维从基体中拔出吸收的能量

占试样冲击过程中总能量的大部分,也即纤维从基体中拔出吸收能量的大小决定着试样冲击韧性的高低。宽浇口试样中,纤维的平均长度大于窄浇口试样,因此,它的冲击韧性较高。当界面结合较高时,纤维不易从基体中拔出,基体的变形、开裂和纤维断裂吸收的能量决定试样冲击韧性的高低,纤维长度的影响相对较小,因此,宽浇口与窄浇口试样的冲击韧性趋于一致。

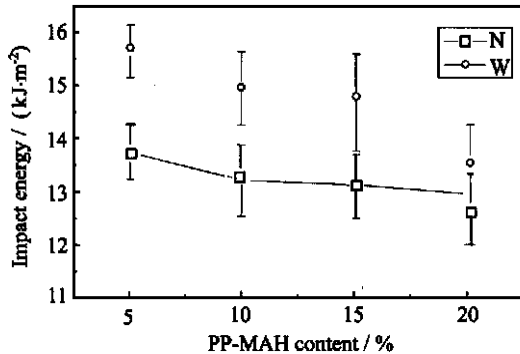


图7 浇口尺寸对试样冲击韧性的影响
(W:宽浇口;N:窄浇口;A型试样)

Fig. 7 Effect of the runner dimensions on the sample impact strength (W: wide gate, N: narrow gate, Sample form A)

2.4 冲击试样的切割位置对其冲击韧性的影响

注塑成型LGFRP制品具有明显的皮芯结构,在皮层,纤维主要平行于注塑方向(纵向),在芯层,纤维主要垂直于注塑方向(横向),如图8所示。在冲

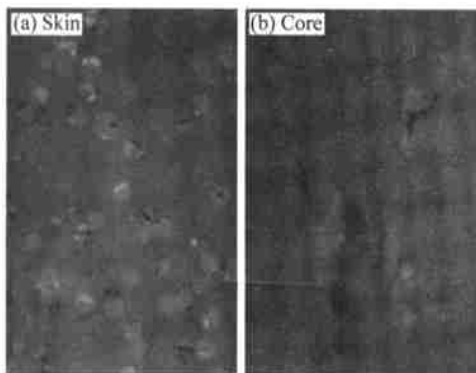


图8 注塑板材垂直于注塑方向截面的光学显微图象

Fig. 8 Micrographs of the planar sections in the vertical direction

击过程中,当裂纹扩展方向垂直纤维方向时,纤维将被拔出,或(和)发生断裂;而当裂纹的扩展方向平行于纤维方向时,主要发生基体变形、开裂和界面脱粘。在第一种情况下,冲击过程吸收的能量较高^[3]。试验还发现,横向试样的冲击韧性远高于纵向试样,

见图9和图10。这说明注塑板材内纤维取向主要趋向垂直于注塑方向,也即平板试样中,芯层占据较大部分。

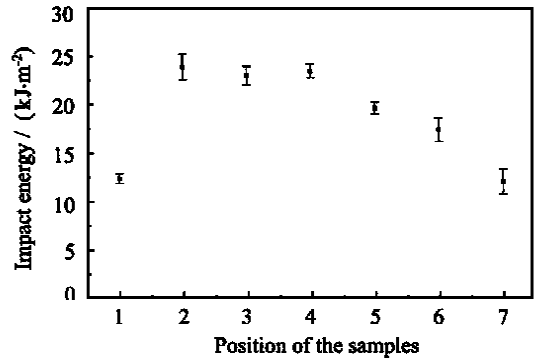


图9 平板试样的横向冲击韧性分布(C型试样)

Fig. 9 Distribution of the impact strength along the sample transverse direction (Sample form C)

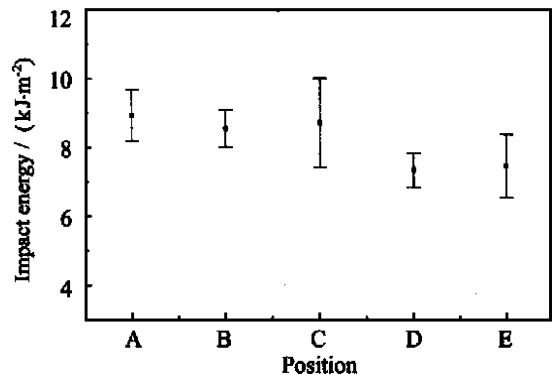


图10 平板注塑试样纵向冲击韧性分布(C型试样)

Fig. 10 Distribution of the impact strength along the sample longitudinal direction (Sample form C)

试样1和7的冲击韧性都较小(如图9),究其原因,可能是因为在模腔中部,纤维的取向更趋向于注塑方向,而靠近口模和模腔底部,纤维取向趋向杂乱无章。

2.5 退火对冲击韧性的影响

从表1和表2看出,退火均使LGFRP试样的冲击韧性明显提高。这可能是由于退火使LGFRP材料内的残余应力得以松弛,由此引起的应力集中作用降低所致。就纯PP而言,退火使PP的球晶尺寸增大,球晶间的界面强度降低,材料脆性增加,因此,纯PP试样经退火处理后,其冲击韧性大幅下降。

表 1 退火对不同长度粒料注塑试样
冲击韧性的影响(试样为 B 形)

Table 1 The influence of annealing on the impact strength of samples molded with varied length pellets(Sample form B)

length of the pellets/mm	improved ratio of tensile strength /%
5	26.1
10	14.0
15	24.6

表 2 退火对 PP 和不同 PP-MAH 含量的
注塑试样冲击韧性的影响(A 形试样)

Table 2 The influence of annealing on the impact strength of polypropylene and composites with varied content PP-MAH (Sample form A)

PP-MAH dose /%	improved ratio of tensile strength /%
0 ³	- 25.81
5	15.97
10	9.58
15	4.47
20	- 2.31

3 polypropylene sample

退火对 PP-MAH 含量较低试样的影响较大, 见表 2。这可能因为残余应力对纤维的断裂和基体变形、开裂影响较小, 而对纤维的拔出影响较大。

3 结 论

(1) 加入增容母料 PP-MAH, 能够有效地提高 L GFRP 试样的冲击韧性。当 PP-MAH 含量较大时, 其韧性反而下降。

(2) 注塑用长玻璃纤维粒料的长度越长, L GFRP 试样的冲击韧性越高。

(3) 浇口尺寸明显影响注塑试样的冲击韧性, 一般情况下, 大浇口试样的冲击韧性要高于小浇口试样。

(4) L GFRP 试样的冲击韧性同注塑方向相关, 垂直于注塑方向试样的韧性远高于平行于注塑方向的试样。

(5) 退火使纯聚丙烯的冲击韧性下降, 但可以提高 L GFRP 试样的冲击韧性。

参考文献:

- [1] Nishitani Yosuke, Sekiguchi Isamu, Yoshimitsu, *et al* Long glass fibre reinforced polypropylenes: fabrication and mechanical properties[J]. *Polymers and Polymer Composites*, 1999, 7 (3): 205- 215.
- [2] Skourlis T P, Mehta S R, Chassapis C, *et al* Impact fracture behavior of injection molded long glass fiber reinforced polypropylene[J]. *Polym Eng Sci*, 1998, 38(1): 79- 89.
- [3] 乔生儒 复合材料的细观力学性能[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1997. 159- 169.