

玻纤长度及其含量对 BMC 力学性能影响

景强 魏无际 江国栋 王庭慰

(南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京, 210009)

摘要:用正交试验设计的方法研究了玻纤/填料质量比、玻纤长度及混合时间等主要因素对 BMC(预制整体模塑料)力学性能的影响。在系统地分析试验数据的基础上,以 BMC 的力学性能为参考值,得出了以上 3 个因素对 BMC 力学性能的影响趋势曲线;用扫描电镜讨论了 3 因素与 BMC 的微观结构及力学性能的关系,并获得了优化 BMC 的方案,所得的 BMC 的弯曲和冲击强度分别达到 96.35 MPa 和 21.82 kJ/m²。

关键词: 预制整体模塑料 混合时间 玻璃纤维 填充 力学性能

Effects of the Length of Glass Fiber and Its Content on Mechanical Properties of BMC

Jing Qiang Wei Wujie Jiang Guodong Wang Tingwei

(College of Materials Science and Engineering,

Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu, 210009)

Abstract: Stirring time, the length of glass fiber and ratio of glass fiber/filler were considered and optimized by using Latin Square Design. The influence of three factors on mechanical properties of BMC was also discussed and the trend curves were given respectively. The relationships among three factors and microstructure and mechanical properties of BMC were discussed by SEM. Moreover, the BMC formulation was optimized to get excellent mechanical properties of BMC. BMC produced by this formulation has the best flexural strength (96.35 MPa) and impact strength (21.82 kJ/m²).

Key words: bulk molding composite; stirring time; glass fiber; fill; mechanical properties

BMC(预制整体模塑料)主要是由不饱和聚酯树脂、短切玻纤、粉状填料、增稠剂、固化剂等组成的预成型材料。它是一类由粒子分散复合材料(树脂粘结了大量填料)和纤维增强复合材料结合起来的三相复合体系^[1]。BMC 可以通过压制、压铸及注塑而成型,具有成型工艺简便、环境污染较小、所得制品具有机械强度和尺寸精度高、电性能优良等优点,因此愈来愈多地应用于电子、电器、交通运输和日用化工等行业^[2]。在 BMC 制备过程中存在很多因素(如各种原料的类型或品种、组成、制备工艺参数等)影响着 BMC 材料的力学性能,其中玻纤/填料质量比、玻纤长度及混合时间这 3 个因素是影响 BMC 材料力学性能的重要因素。

采用正交设计法研究玻纤/填料质量比、玻纤长度及混合时间 3 个因素对 BMC 力学性能的影响程度,继而进一步考察各单因素对 BMC 力学性能的影响规律,并讨论其原因。

1 试验部分

1.1 主要原料

不饱和聚酯树脂(UPR),金陵帝斯曼树脂有限公司;无碱短切玻纤(E-GF),直径为 13

收稿日期:2005-10-13;修改稿收到日期:2006-01-19。

作者简介:景强,1979 年生,现为南京工业大学 2004 级在读硕士研究生,主要从事玻纤增强不饱和聚酯树脂复合材料的研究。

μm ,集束数为400,南京玻纤设计院(使用前先于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘3 h,以除去玻纤表面吸附的水分);填料,环氧树脂和酚醛树脂类电路基板粉碎料;增稠剂和固化剂,市售。

1.2 主要仪器

SH-5型捏合机,江苏省如皋市万祥机械厂;平板硫化机,上海第一橡胶机械厂;XJJ-50型冲击实验机,承德实验机有限责任公司;6 t万能材料实验机,长春材料实验机厂;JSM-5900型扫描电镜,日本电子公司。

1.3 试验方案

首先,采用正交试验确定最优方案。固定方案中的UPR、增稠剂、固化剂、搅拌温度等因素为不变因素,将玻纤/填料质量比、玻纤长度、混合时间3个因素作为考察因素,并考虑各因素为5水平。由于3因素5水平没有相应正交表,故将其进行扩大化处理,选用 $L_{25}(5^6)$ 正交表(见表1)。根据 $L_{25}(5^6)$ 正交表要求做25次正交试验。

表1 正交试验因子水平

水平	因素		
	玻纤/填料质量比	玻纤长度/mm	混合时间/min
水平1	20/50	6	5
水平2	25/45	9	10
水平3	30/40	12	15
水平4	35/35	24	20
水平5	40/30	3	25

其次,为了进一步研究上述3个因素对BMC强度的影响趋势,在完成25次正交试验所得的优化方案的基础上研究单因素对BMC力学性能的影响规律(固定其中2个因素考察另外一个因素)。

1.4 试样的制备及测试

按照试验方案将固定量的UPR(30份)、固化剂(0.006份)及增稠剂(0.003份)和一定量的填料及玻纤,依次加入Z形捏合机(转速为 60 r/min ,温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$)中搅拌一定的时间,制成预混料。然后将其在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下增稠12 h。最后,取400 g稠化后预混料加入模具中,在 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$,11 MPa的条件下模压15 min,按照GB 1042—79,GB 1043—79将制品分别加工成弯曲和冲击标准试样,并根据国标的测试要求对试样

进行测试,以一组5个平行试样的算术平均值为一个强度测试数据。

2 结果与讨论

2.1 正交试验数据及分析

由正交试验方案所得的数据见表2。从表2中可以发现用玻纤增强的BMC的最大弯曲强度和冲击强度分别为96.35 MPa和21.82 kJ/ m^2 ,而试验发现如果不用玻纤进行增强,BMC的弯曲强度和冲击强度分别为45.90 MPa和5.45 kJ/ m^2 。对比两者的数据可知,未用玻纤增强的BMC的弯曲强度和冲击强度均较低,用玻纤增强处理后的BMC的弯曲强度增加了一倍以上,而冲击强度增加得更多,这说明用玻纤增强BMC可以起到明显的效果。

表2 正交试验数据

试验 编号	弯曲强 度/MPa	冲击强度/ ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	试验 编号	弯曲强 度/MPa	冲击强度/ ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
1	92.55	21.67	14	88.76	16.74
2	89.35	16.67	15	84.63	21.82
3	88.70	9.75	16	93.26	15.72
4	73.93	7.04	17	57.64	9.13
5	60.48	9.39	18	81.57	13.08
6	96.35	15.75	19	78.46	9.37
7	81.08	12.69	20	80.94	12.47
8	69.18	8.23	21	70.53	6.62
9	72.35	6.54	22	84.28	13.67
10	80.94	16.48	23	86.66	10.21
11	95.26	15.59	24	81.83	8.54
12	81.89	12.10	25	80.83	7.07
13	68.90	7.06			

进一步对表2进行分析的结果见表3。表3中的极差R是同一因素的最大水平的均值与最小水平的均值之差。极差分析可以确定因素间的主次关系及最优水平组合,并可以粗略地说明各因素对BMC力学性能影响的重要性^[3]。由表3可见,弯曲强度和冲击强度的极差R的大小顺序均依次为:混合时间>玻纤长度>玻纤/填料质量比。因此对BMC的弯曲强度和冲击强度影响的最显著因素是混合时间。所以在

BMC 的制备工艺中,混合时间应该严格控制。从表 3 中还可得出最优水平组合是:玻纤/填料质量比 30/40、玻纤长度 6 mm、混合时间 10 min。

表 3 正交试验分析结果

项目	玻纤/填料质量比		玻纤长度		混合时间	
	弯曲强度/MPa	冲击强度	弯曲强度/MPa	冲击强度	弯曲强度/MPa	冲击强度
水平 I 均值	78.68	11.78	80.67	12.89	85.62	16.33
水平 II 均值	79.96	14.19	78.85	12.77	87.09	14.68
水平 III 均值	84.52	12.82	79.00	9.67	86.71	11.81
水平 IV 均值	78.70	10.83	79.07	9.65	79.77	10.03
水平 V 均值	83.31	10.95	87.58	15.62	65.98	7.75
极差 R	5.83	3.37	8.73	5.98	21.11	8.85

注:冲击强度单位为 kJ/m^2 。

2.2 混合时间对 BMC 力学性能影响

图 1、图 2 为混合时间对 BMC 力学性能影响。BMC 的弯曲强度和冲击强度均有随混合时间的延长而明显降低的趋势,但在搅拌的初始阶段($\leq 10\text{min}$),混合时间对 BMC 力学性能的影响不大。但如果混合时间过长,过大的剪切力会使玻纤受到损伤,表现为玻纤表面的微裂纹增加或使已有的微裂纹扩展,甚至被折断,导致玻纤本身的力学强度下降^[4],从而影响到 BMC 的力学性能。

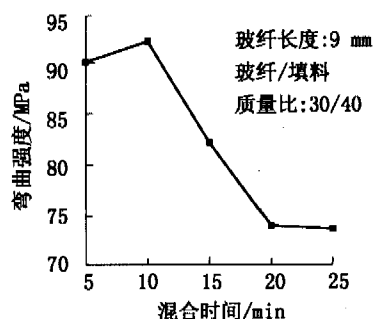


图 1 混合时间对 BMC 弯曲强度的影响

由灼烧搅拌 5 min 和 25 min 试样所残留的部分玻纤的形貌图可知,搅拌 5 min 试样的玻纤长度仍约为 9 mm,玻纤长度变化不大,仅是玻纤束被打得松散了一些。搅拌 25 min 试样的玻纤长度显著变短,仅为 2 mm 左右(灼烧试样残留玻纤中选出的较长一束玻纤),表明玻纤本

身在搅拌的时候就被破坏了。

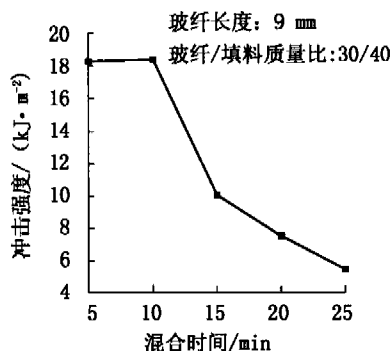


图 2 混合时间对 BMC 冲击强度影响

图 3 是用扫描电镜观察到的混合时间分别为 5 min 和 25 min 试样的断面形貌图。对比两图可知,混合时间短(5 min)的试样断面的玻纤仍较完整,参差不齐,说明玻纤是从基体树脂中拔出的,在拔出的过程中因玻纤/基体树脂界面摩擦而逸散出较大的能量,所以 BMC 的力学性能较好;混合时间长(25 min)的试样断面的玻纤有断裂的痕迹,说明玻纤在搅拌的过程中已受到严重的伤害,在外力作用时先于或同时于基体树脂而断裂破坏,没有发挥出玻纤应有的增强作用,因此 BMC 的力学性能较差。



(a) 5 min



(b) 25 min

图 3 试样断面电镜分析

2.3 玻纤长度与 BMC 弯曲强度之间的关系

从图 4 可知, BMC 的弯曲强度随玻纤长度先上升后降低, 6 mm 为最大值。

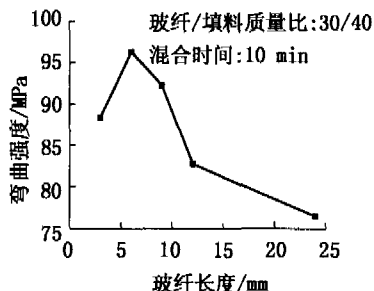


图 4 玻纤长度对 BMC 弯曲强度的影响

Broutman 和 Krock 认为只有当玻纤长/径比值超过某一临界值时, 基材才能把大部分作用力传递给玻纤, 所以玻纤不能太短^[5], 所以选用玻纤长度为 3 mm 以上的玻纤对 BMC 进行增强。但如果玻纤太长, 玻纤在基体树脂中往往是以卷曲的形态存在, 在基体树脂中形成不相连接的“球”状。在受外力作用时, 这个“球”就以岛状团块整体与基体树脂分离, 形成缺陷, 造成应力集中, 显然这样的内部结构弱化了玻纤的增强作用^[6]。另外, 试验是在 Z 形捏合机中进行的, 若要打散玻纤的“球”状结构, 就需要较大的剪切力才能解除长玻纤的缠结, 然而在玻纤被打散的同时, 其表面会产生新的微裂纹或使得原有的微裂纹扩展而受伤, 甚至被剪断, 不能很好地起到增强 BMC 的作用。

2.4 玻纤/填料质量比对 BMC 力学性能的影响

图 5 表明玻纤/填料质量比为 30/40 左右时, 弯曲强度达到最大值, 随后其强度随着玻纤含量的减少而降低; 加入少量的玻纤(玻纤/填料质量比为 20/50)就可以使得 BMC 的弯曲强度几乎成倍地上升(从 45.90 MPa 上升到 89.35 MPa), 说明用玻纤对 BMC 进行增强处理是必要的。BMC 材料的最终破坏一般是纤维断裂, 纤维断裂和基体开裂是相关的。基体开裂导致局部应力重新分布, 使纤维集中应力增大, 发生断裂^[7]。在 BMC 受到负荷时, 基体树脂只作为连续介质, 在玻纤间起着分散和传递载荷的作用, 而玻纤是主要的力学承载体^[5]。玻纤/填料质量比小, 玻纤含的少而填料的含量却高, 填料的增强效果比玻纤差, 但玻纤不能达到理想分散时, 在材料内部易产生缺乏玻纤的区域, 成为应力集中点, 使得 BMC 的力学性能降低; 当玻纤/

填料质量比较大时, 玻纤容易贯穿整个材料, 就可以克服上述缺陷。

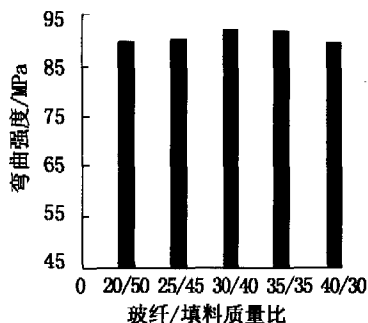


图 5 玻纤/填料质量比对 BMC 弯曲强度的影响

注: 玻纤长度为 9 mm, 混合时间为 10 min。

若玻纤过多, BMC 的强度也较差。这是由于在一定的搅拌强度下, 过多玻纤会并束或堆积, 基体树脂难以渗透, 使得复合材料的组成局部不均匀, 形成缺陷, 导致 BMC 的强度降低。

3 结论

a) 正交试验表明, 对弯曲强度和冲击强度影响程度最大的因素是混合时间。为了让玻纤和基体树脂均匀混合, 应在 Z 形捏合机中搅拌一定的时间, 但通过灼烧法和扫描电镜观察试样的断面说明, 如果混合时间过长, 会损伤玻纤。

b) 玻纤太短和太长都会影响 BMC 的力学性能, 其长径比在某一个定值左右对 BMC 的增强效果最好。

c) 玻纤/填料质量比较小时, BMC 的强度随玻纤含量的增加而上升。但如果玻纤/填料质量比太大, BMC 内部易产生局部缺陷。

参考文献

- 曾床乐, 庞永新, 贾德民. 玻纤增强不饱和聚酯团状模塑料的研究进展. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(1): 14~17
- 周铭杰, 陈锋. 预制整体模塑料在流道内的延伸流动及其影响. 现代塑料加工应用, 2004, 16(6): 44~46
- 弗诗松, 周纪梦, 陈颖. 试验设计 DOEM. 北京: 中国统计出版社, 2003. 43~45
- 李国荣. 合成树脂及玻璃钢. 北京: 化学工业出版社, 1995. 111~112
- 曼森 J A, 斯珀林 L H. 聚合物共混物及复合材料. 北京: 化学工业出版社, 1976. 436~438
- 黄凤来, 顾钧扬. 团状模塑料(BMC)的增强与破坏. 绝缘材料通讯, 1997, (2): 17~20
- 张力, 张恒, 李雯. 复合材料损伤与断裂力学研究. 北京工商大学学报, 2004, 22(1): 34~38