

长玻璃纤维增强聚氨酯泡沫复合材料的制备及工艺优化

陈丰, 张华, 夏显明

(安徽科技学院机电与车辆工程学院, 蚌埠 233100)

摘要:采用可变纤维增强反应注射成型技术制备了长玻纤/聚氨酯泡沫复合材料,运用正交试验方法研究了工艺参数对其冲击性能的影响,对试样冲击断口进行了观察,分析了复合材料微观缺陷产生的原因,对成型工艺参数进行了优化。结果表明:纤维含量、混合料温、在模时间和物料配比均对复合材料的冲击强度有显著影响,模具温度和纤维长度对冲击强度影响均不显著;纤维长度一定时,随着纤维含量的增加,复合材料的冲击强度先增加后降低;当纤维质量分数达到30%,长度大于25 mm时,复合材料的冲击强度不稳定,容易产生纤维团聚、空泡变大、贫脂等缺陷;冲击性能最佳的工艺参数为纤维质量分数25%、纤维长度25 mm、模具温度45 °C、混合料温50 °C、在模时间12 min、A料与B质量比1:1.80。

关键词:长纤维增强反应注射成型;工艺优化;正交试验;冲击性能

中图分类号: TQ320.6 文献标志码: A 文章编号: 1000-3738(2013)012-0054-06

Preparation and Forming Process Optimization of Long Glass Fiber Reinforced Polyurethane Foam Composites

CHEN Feng, ZHANG Hua, XIA Xian-ming

(School of Mechanical Electronic and Automobile Engineering, Anhui Science and Technology University, Bengbu 233100, China)

Abstract: Long glass fiber (GF)/polyurethane (PU) foam composites were prepared by variable fiber reinforced reaction injection molding. The influences of process parameters on the impact property of the composite were studied by orthogonal experiments, and the impact fracture morphology of specimens was observed to analyze the causes for microscopic defects forming in the composite. And process parameters were optimized. The results show that fiber content, mixture temperature, molding time, mass ratio of material A to B had a significant effect on the impact strength, while mold temperature and fiber length had little effect. When the fiber length was constant, the impact strength of composites increased firstly and then decreased with the increase of fiber content. When the fiber mass content was 30wt. % and the fiber length was greater than 25 mm, the impact strength of composites was unstable and fiber aggregation, large vacuoles, lean burn and other defects happened easily in the composites. The best molding process parameters were the fiber content 25%, fiber length 25 mm, mold temperature 45 °C, mixture temperature 50 °C, molding time 12 min, mass ratio of material A to B 1:1.80.

Key words: long fiber reinforced reaction injection molding; process optimization; orthogonal experiment; impact property

0 引言

以热固性聚氨酯为基体制备的聚氨酯泡沫复合

收稿日期: 2012-12-18; 修訂日期: 2013-10-15

基金项目: 安徽科技学院预研基金资助项目(ZRC2012307); 安徽科技大学重点建设学科项目(AKXK20102-5)

作者简介: 陈丰(1972—), 男, 安徽蚌埠人, 副教授, 博士。

材料除具有密度小、保温、隔声及缓冲抗震等特点外, 还具有优异的拉伸性能、抗冲击性、耐腐蚀性和尺寸稳定性, 且成型性能良好、固化速度快等, 特别适合于制造汽车零部件, 如皮卡箱、车底板、内门板等^[1]。根据复合材料中增强纤维长度的不同, 可分为短纤维增强和长纤维增强聚氨酯复合材料, 但关于纤维长度的界定还没有统一的标准, 一般认为平

均长度在 12 mm 以下的为短纤维,大于 12 mm 的为长纤维。短纤维的增强效果通常不如长纤维的,特别是在力学性能(如冲击性能)和尺寸稳定性方面较差,一般不用作主要承载件。

纤维增强聚氨酯泡沫复合材料的常用制备方法有结构反应注射成型、喷射成型、拉挤成型、缠绕成型和长纤维增强反应注射成型等^[1]。冲击载荷是工程上经常遭受的载荷形式之一,因此,复合材料在冲击性能也一直是人们研究的重点。目前国内外对短纤维增强聚氨酯泡沫复合材料的冲击性能研究已有许多报道,研究了纤维长度、纤维体积分数和基体密度对复合材料冲击强度的影响,提出纤维和基体间的粘结强度是提高复合材料冲击强度的关键因素^[2~4]。长纤维增强反应注射成型(简称 LFR-RIM)是近年来在短纤维增强反应注射成型和结构反应注射成型基础上成功开发的一种新型复合材料成型工艺^[5],这种技术尤其适合于制造大型薄壁复杂车辆内外饰件^[6]。国内外学者对增强反应注射成型工艺及设备进行了研究^[7~11],并取得了一些有益的成果,但是 LFR-RIM 制品质量和工艺参数之间存在非线性、强耦合性和时变性的关系,难以获得精确的系统模型^[12]。实际生产中往往采用试错法来确定工艺参数,浪费了大量的人力、物力、财力。为解决此问题,作者采用正交试验法,利用实际生产设备制备试样,确定了对长纤维增强反应注射成型制品冲击性能影响显著的工艺参数,分析了这些工艺参数对制品冲击性能的影响,并提出了适合于实际生产的最优工艺参数,为长纤维增强反应注射成型生产复合材料汽车内外饰件提供参考。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

可变纤维增强反应注射成型技术的重要特征是 L 型混合头的引入,在微机控制的混合头上的纤维切断机把纤维切成规定长度(12.5~100 mm,增量为 12.5 mm),同时,聚氨酯高压计量机把活性聚氨酯组分(多元醇、异氰酸酯)送到混合头,并在此浸透切短的玻璃纤维。然后,机械手把混合头抬至模具上方,把混合料精确地注入加热模具的底腔。注料完毕后,模具关闭并加压,固化后,制品就可脱模。LFR-RIM 工艺过程主要包括原液的贮存和计量、物料均匀混合、开模浇注、合模充型、冷却固化、脱模、修饰和后熟化等工序,其中最重要的工序就是物

料混合,纤维、物料在混合室混合,物料混合的均匀性决定了复合材料制品的性能。

试验原料有 A 料即聚醚多元醇(平均官能度 4 左右);复配延迟催化剂 YC-1 为 0.8 质量份;纯水为 0.6~1.0 质量份;物理发泡剂为 5~8 质量份;泡沫稳定剂 B8870 为 1.0~2.0 质量份。B 料即改性异氰酸酯(指数为 1.05~1.15)。A 料和 B 料的配比见表 1,以上原料均由黎明化工研究院提供。玻璃纤维(GF)的直径 20 μm,表面处理用 409 浸润剂(主要成分为 KH550、KH570 等),多股并股使用,由南京玻璃纤维研究院提供。

试验用 Krauss-Maffei 公司生产的 LFI 聚氨酯长玻璃纤维增强注射成型成套加工设备开模浇注铝模(模内腔尺寸为 400 mm×250 mm×4 mm,可通循环水控制模具的温度)。具体过程为把铝模安装在压力机上,利用可控温循环水调节模具温度,选用双向拉伸聚丙烯薄膜作为模具和制品的脱模材料,利用长纤维增强反应注射成型专用设备进行浇注,在模时间达到要求后开模,取出制品,去除薄膜,将制品在温度为 20 ℃、相对湿度为 60% 的空气中平放 24 h,然后在 80 ℃ 烘箱中熟化 2 h,最后再在温度为 20 ℃、相对湿度为 60% 的空气中平放 24 h。试样制备过程中的锁模力约 100 kPa、注料时间约 10 s。

通过对生产现场产品质量和生产工艺参数的调研分析发现,纤维含量、纤维长度、模内温度、混合料温、在模时间和物料配比等工艺参数对制品的力学性能、表观质量和内部微观缺陷有较大影响,所以,根据生产实际确定表 1 所示的试验因素水平。长纤维增强反应注射成型工艺方案采用正交试验设计方案 L₂₅(6⁵),其因素水平见表 1。

1.2 试验方法

按照 GB/T 1451—2005 制备尺寸为 120 mm×10 mm×4 mm 的缺口冲击试样,用 XJU-22J 型数显式冲击试验机进行冲击强度的测试,跨距 70 mm,室温,冲击速度为 3.8 m·s⁻¹。利用 JSM-6300 型扫描电子显微镜(SEM)观察断口微观形貌。由于纤维取向和聚氨酯流动方向对复合材料冲击强度有较大影响,而长纤维增强反应注射成型工艺中纤维与聚氨酯基料在混合头内部可以充分混合,纤维呈准随机取向,沿流动方向成 0~45° 取向角,为了保证冲击强度的一致性,试样沿发泡方向按标准裁剪,摆锤冲击方向垂直于发泡方向,取 5 次试验的平均值。

表 1 试验因素水平
Tab. 1 Experimental levels and factors

水平	因素					
	纤维含量 C/%	纤维长度 D/mm	模具温度 E/℃	混合料温 F/℃	在模时间 G/min	A 和 B 料 质量比 H
1	10	12.5	45	30	4	1 : 1.70
2	15	25	50	35	6	1 : 1.75
3	20	50	55	40	8	1 : 1.80
4	25	12.5	60	45	10	1 : 1.85
5	30	25	65	50	12	1 : 1.90

2 试验结果与讨论

2.1 冲击强度的极差和方差

对不同试验条件下复合材料的冲击强度进行极差和方差分析,结果如表 2 和表 3[α 为显著性概率, $F_{0.05}(4,100)=2.00$]所示。结果表明,纤维含量、混合料温、在模时间和物料配比均对长纤维增强反应注射成型复合材料冲击强度有显著影响,模具温度和纤维长度对冲击强度的影响均不显著。通过分析可知纤维含量的 F 值最大,说明纤维含量是影响复合材料性能的最主要因素,其原因在于长纤维增强泡沫复合材料体系中,纤维贯穿若干个泡孔,使得纤维轴向一定范围内的泡孔以纤维为核心,联成了一个较大的柱体,受载时纤维的存在减少了树脂细杆及薄膜的弯曲扭转变形,相应提高了其破坏应力及模量。虽然纤维长度对冲击强度影响不显著,但若纤维过短,在外力作用下容易与基体脱胶,增强效果变差;若纤维过长,其分散性差,在体系中容易结团、弯曲,造成局部应力集中,从而达不到理想的增强效果。基于复合材料冲击性能得到长纤维增强反应注射成型最佳工艺为 C4D5E1F2G4H3,即纤维含量为 25%,纤维长度为 25 mm,模具温度为 45 ℃,混合料温为 50 ℃,在模时间为 12 min,物料质量比为 1 : 1.80。

2.2 冲击性能及微观结构

2.2.1 冲击性能

由表 4 可知,在纤维长度一定的情况下,随着纤维含量的增多,复合材料密度的相应增大,复合材料的冲击强度总体呈现先升后降的趋势,纤维长度为 12.5 mm 和 25 mm 时表现最为明显,但纤维长度达到 50 mm 时,复合材料的冲击强度较为离散,规律不明显;在同一纤维含量下,随着纤维长度的增大,复合材料的冲击强度也总体呈现先升后降的趋势,

但当纤维含量较高(大于 30%)、长度较长时(大于 25 mm)时,由于纤维分布不均,发生了团聚现象,导致性能不稳定。结果表明采用可变纤维注入及新型物料混合装置可以提高预混料与纤维的混合效果,使最佳纤维长度大大增长(在多种聚氨酯材料中,一般认为纤维长度 12 mm 为最佳^[13]),达到了 25 mm,更加有效地提高了复合材料的力学性能。其中纤维含量、复合材料密度等影响因素与文献[2—4]研究结果总体一致,但纤维长度对复合材料冲击强度的影响效果有所不同。

2.2.2 冲击断口形貌

由图 1 可以看出,最佳工艺条件下复合材料的冲击断口中长纤维从基体中拔出,且拔出的距离较长,留有基体的碎块。纤维表面有基体带出,说明纤维与基体之间界面结合强度较好,纤维束集体断裂,表面比较光滑,为脆性断裂。由于硅烷偶联剂的加入显著改善了复合材料界面结合效果。

2.2.3 微观缺陷

由于界面反应产生的脆性相、杂质以及制备工艺等因素的影响,在复合材料中极易出现各种微观缺陷,从而影响复合材料的力学性能。长纤维增强反应注射成型制备的复合材料由于纤维含量高、长度长,同时纤维呈束状分布,纤维与聚氨酯之间的界面反应等原因,产生了大量的微观缺陷,这些缺陷影响了复合材料的冲击性能。图 2(a)中箭头所示的大型泡孔,直径达到 230 μm,内壁光滑,这样的泡孔容易导致孔壁的变形和撕裂,使材料发生脆断;图 2(b)中有部分泡孔壁塌陷,泡孔相连通,从而导致泡孔壁支柱刚度降低,给裂纹的发展提供了便利,同时纤维呈大束团聚,分布不均,影响了增强效果;图 2(c) 中出现了泡孔的变形,这可能与纤维的加入有关,但其冲击断面可以看到水流状波纹,说明复合材料脆性断裂的同时伴随有塑性破坏;图 2(d) 中纤维

表 2 正交试验结果及分析
Tab. 2 Results and analysis of orthogonal experiment

试验序号	C	D	E	F	G	H	冲击强度/(kJ·m ⁻²)
1	1	1	1	1	1	1	13.823
2	1	2	2	2	2	2	17.854
3	1	3	3	3	3	3	7.762
4	1	4	4	4	4	4	16.087
5	1	5	5	5	5	5	14.306
6	2	1	2	3	4	5	25.594
7	2	2	3	4	5	1	16.271
8	2	3	4	5	1	2	29.237
9	2	4	5	1	2	3	29.876
10	2	5	1	2	3	4	28.514
11	3	1	3	5	2	4	25.955
12	3	2	4	1	3	5	16.897
13	3	3	5	2	4	1	32.955
14	3	4	1	3	5	2	31.193
15	3	5	2	4	1	3	23.687
16	4	1	4	2	5	3	35.911
17	4	2	5	3	1	4	31.675
18	4	3	1	4	2	5	23.602
19	4	4	2	5	3	1	41.28
20	4	5	3	1	4	2	38.464
21	5	1	5	4	3	2	22.655
22	5	2	1	5	4	3	47.007
23	5	3	2	1	5	4	12.308
24	5	4	3	2	1	5	17.056
25	5	5	4	3	2	1	32.503
y_1	69.832	123.938	144.139	111.368	115.478	136.832	
y_2	129.492	129.704	120.723	132.290	129.790	139.403	
y_3	130.687	105.864	105.508	128.727	117.108	144.243	
y_4	170.932	135.492	130.635	102.302	160.107	114.539	
y_5	131.529	137.474	131.467	157.785	109.989	97.455	
\bar{y}_1	13.966	24.788	28.828	22.274	23.096	27.366	
\bar{y}_2	25.898	25.941	24.145	26.458	25.958	27.881	
\bar{y}_3	26.137	21.102	21.102	25.745	23.421	28.848	
\bar{y}_4	34.186	27.118	26.127	20.460	32.021	22.907	
\bar{y}_5	26.306	27.495	26.293	31.557	21.997	19.491	
R	20.220	6.393	7.726	11.097	10.024	9.357	
优水平	C4	D5	E1	F5	G4	H3	
主次因素排序				CFGHED			
最优组合				C4D5E1F5G4H3			

表 3 冲击强度方差分析

Tab. 3 Variance analysis of impact strength

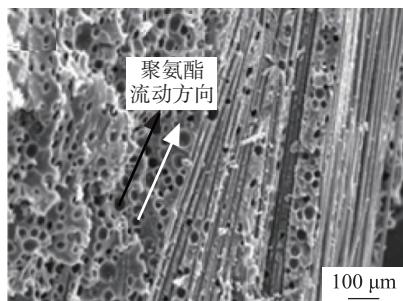
方差来源	偏差平方和	自由度	均方差	F 值	显著性
C	5 238.01	4	1 309.50	10.57	0.01
D	643.96	4	160.99	1.30	—
E	826.81	4	206.70	1.67	—
F	1 831.79	4	457.94	3.69	0.01
G	1 622.19	4	405.54	3.27	0.05
H	1 575.21	4	393.80	3.18	0.05
误差	12 392.06	100	123.92	—	—

表 4 纤维含量、纤维长度和复合材料

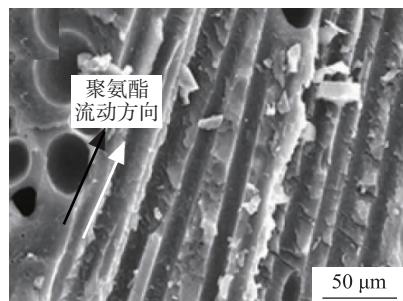
密度对冲击强度的影响

Tab. 4 Effects of fiber content, fiber length and composite density on impact strength of composites

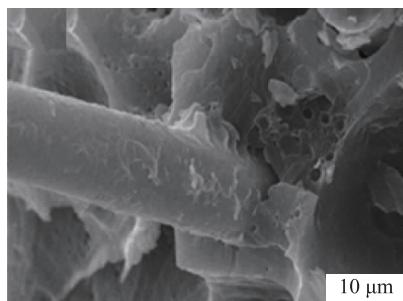
纤维质量分数/%	复合材料密度 /(g·cm ⁻³)	不同纤维长度的冲击强度(kJ·m ⁻²)		
		12.5 mm	25 mm	50 mm
10	1.032	14.735	17.854	7.762
15	1.096	23.452	29.237	29.876
20	1.196	25.264	31.193	23.687
25	1.239	32.183	38.464	35.911
30	1.354	20.611	22.623	47.007



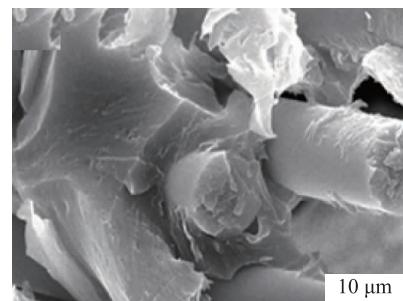
(a) 总体形貌



(b) 纤维拔出轨迹



(c) 单丝纤维拔出形貌



(d) 纤维断裂形貌

图 1 最佳工艺条件下长玻璃纤维增强聚氨酯泡沫复合材料冲击断口的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphology of impact fracture of GF/PU composite foam prepared under the optimal condition:
(a) overall morphology; (b) fiber pulling out locus; (c) single fiber pulling out and (d) fiber fracture

与纤维搭接区出现了贫树脂的空洞,这样的区域不能承受外来的载荷,被称之为“弱化区”,在复合材料成型工艺过程中适当提高物料的温度,降低其黏度,增加模内压力,促进液态聚氨酯加速流动和充模,可以减小或消除“弱化区”。

3 结 论

(1) 运用正交试验设计方法,得到反应注射成型长玻璃纤维增强聚氨酯泡沫复合材料的最佳工艺条件为纤维含量 25%、纤维长度 25 mm、模具温度

45 °C、混合料温 50 °C、在模时间 12 min、A 料与 B 料质量比 1 : 1.80。

(2) 在长纤维增强反应注射成型中,纤维含量、混合料温、在模时间和物料配比均对长玻璃纤维增强聚氨酯泡沫复合材料的冲击强度有显著影响,模具温度和纤维长度的影响不显著;在纤维长度一定的情况下,随着纤维含量增加复合材料的冲击强度总体呈现先升后降的趋势,但纤维含量较高、长度较长时复合材料冲击性能不稳定,较为离散,不利于材料的制备。

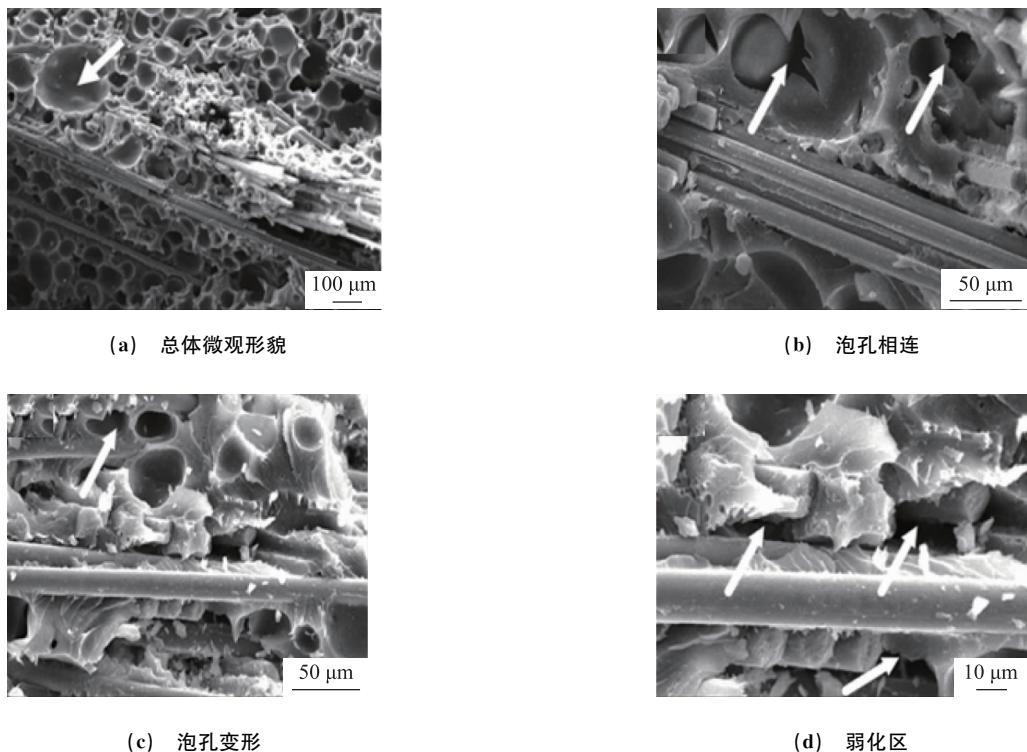


图 2 纤维质量分数 30%, 纤维长度为 50 mm 玻璃纤维增强聚氨酯泡沫复合材料中的微观缺陷形貌

Fig. 2 Micro-defect morphology in GF/PU composite foam with fiber content of 30wt. % and fiber length of 50 mm; (a) overall morphology; (b) foam connected; (c) foam deformation and (d) weakening region

参考文献:

- [1] 陈丰,孙宇. 可变纤维增强反应注射成型研究现状[J]. 玻璃钢/复合材料,2010(5):71-77.
- [2] YOSOMIYA R, MORIMOTO K. Compressive properties of glass fiber reinforced rigid polyurethane foam[J]. Industrial and Engineering Chemistry, Product Research and Development, 1984, 23(4):605-608.
- [3] YOSOMIYA R, MORIMOTO K. Effect of interaction between fiber and matrix on impact properties of glass fiber reinforced rigid polyurethane foam[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 1985, 24(1):11-26.
- [4] 卢子兴,田常津,韩铭宝,等. 聚氨酯泡沫塑料在应力波加载下的压缩力学性能研究[J]. 爆炸与冲击,1995,15(4):374-380.
- [5] CHEN F, SUN Y. State of latest research on variable fiber reinforcement reaction injection molding[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2010, 5:71-77
- [6] DU J C, SUN H O, YU W J. Study on synthesis of low density long fiber enforced PU-RIM material [J]. Chemical Propellants&Polymeric Materials, 2007, 5(1):52-55.

- [7] SANTOS R J, TEIAIRA A M, LOPES J C B. Study of mixing and chemical reaction in RIM[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(8):2381-2398.
- [8] 陈丰,曹春平,孙宇,等. 长纤维增强反应注射成型多指标工艺参数优化[J]. 材料科学与工艺,2011,19(3):37-42.
- [9] DONG J H, YIN J H, ZHOU C X. The fundamentals of reactive polymer processing[J]. Bulletin of National Science Foundation of China, 2003, 1:12-15.
- [10] 陈丰,孙宇,张蔚,等. 可变纤维增强反应注射成型工艺及其混合头设计[J]. 机床与液压,2012,40(7):81-83.
- [11] YOUN J R. Numerical analysis on reaction injection molding of polyurethane foam by using a finite volume method[J]. Polymer, 2005, 46(17):6482-6493.
- [12] ASRAR J. Reaction injection molding(RIM) system based on methesis[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 47 (2):289-293.
- [13] COTGREAVE T, SHORTALL J B. Failure mechanisms in fiber reinforced rigid polyurethane foam[J]. J Cell Plast, 1997, 13(4):240-244.

欢迎来稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告