

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.10.020

润滑剂对碳纤维增强PA66熔接线性能的影响

孟征^{1,2,3}, 李岩¹, 杨景昊², 刘继丹²

(1.北京航天试验技术研究所,北京 100074; 2.北京航天凯恩新材料有限公司,北京 100074; 3.航天液体推进剂研究中心,北京 100074)

摘要: 熔接线性能影响碳纤维(CF)增强尼龙66 (PA66)的注塑制品的使用性能,因此对比了硅酮粉、环形对苯二甲酸丁二酯、改性乙撑双脂肪酰胺蜡粉和润滑剂S 4种润滑剂对CF增强PA66熔接线性能的影响,其中添加润滑剂S的CF增强PA66的熔接线拉伸强度和熔接线悬臂梁缺口冲击强度最高。扫描电子显微镜分析熔接线断裂部位表明,未添加润滑剂的CF增强PA66断面CF大部分呈水平分布,CF表面粘接的PA66较少;添加润滑剂S的材料断裂部位的CF在熔接界面的穿越程度增强,树脂和CF的粘接效果更佳。添加润滑剂S的CF增强PA66熔体流动速率是未添加润滑剂的CF增强PA66的2.4倍。差示扫描量热测试表明,添加润滑剂S的材料熔融峰温度和结晶峰温度最高,结晶峰宽度最小,证明润滑剂S使CF增强PA66的结晶温度提高,结晶速度加快。

关键词: 熔接线;碳纤维增强PA66;润滑剂;拉伸强度;悬臂梁缺口冲击强度

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)10-0114-06

Effect of Lubricants on Weld Line Properties of Carbon Fibers Reinforced PA66

Meng Zheng^{1,2,3}, Li yan¹, Yang Jinghao², Liu Jidan²

(1. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China; 2. Beijing Aerospace New material Co.ltd., Beijing 100074, China; 3. Aerospace Liquid Propellant Research Center, Beijing 100074, China)

Abstract : The properties of weld line affects the performance of carbon fibres reinforced PA66 injection products. Thus, using silicone powder, cyclobutylbenzophenone, modified ethylene bis stearamide and lubricant S as compounding lubricants, the influence of four lubricants on the weld line properties of carbon fibres reinforced PA66 was compared. The results show that the tensile strength and Izod notched impact strength of the material with lubricant S are the highest. Scanning electron microscope of the weld line fracture positions show that most of the carbon fibers in the section of carbon fibers reinforced PA66 without lubricant are horizontally distributed, and less PA66 is bonded on the surface of carbon fibers. The penetration degree of carbon fibers at the weld line fracture part of the material with lubricant S at the fusion interface is enhanced, and the bonding effects between resin and carbon fibers are better. The melting index of carbon fibers reinforced PA66 with lubricant S is 2.4 times that of the material without lubricant. Differential scanning calorimetry test show that the material with lubricant S had the highest melting peak temperature and crystallization peak temperature and the narrowest width of crystallization peak, which prove that lubricant S could make the crystallization temperature and speed of the carbon fibers reinforced PA66 increase.

Keywords : weld line ; carbon fibres reinforced PA66 ; lubricant ; tensile strength ; Izod notched impact strength

尼龙66 (PA66), 化学名聚己二酰己二胺, 是一种无色透明半结晶热塑性聚合物, 具有优良的耐磨性、自润滑性, 力学强度较高。PA66广泛应用于汽车、电子电器、机械仪器仪表、工业零部件等行业。由于PA66本身吸水性大、干吸水后易变形, 影响了制品的尺寸稳定性, 恶化了力学性能和耐热性能,

使其应用范围受到了一定的限制。因此, 需要对PA66进行改性处理, 以提升其尺寸稳定性、力学性能、耐热性能, 其中采用纤维增强是其常用的改性手段^[1-4]。

碳纤维(CF)是一种碳含量在95%以上的高强度、高模量的高性能纤维材料, 其拉伸强度是钢的7

通信作者: 孟征, 研究员, 博士后, 主要研究方向为高分子材料改性技术研发

收稿日期: 2022-07-30

引用格式: 孟征, 李岩, 杨景昊, 等. 润滑剂对碳纤维增强PA66熔接线性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(10): 114-119.

Meng Zheng, Li yan, Yang Jinghao, et al. Effect of lubricants on weld line properties of carbon fibers reinforced PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(10): 114-119.

~9倍,密度是钢的20%,以CF为原材料制备而成的CF复合材料是典型的以塑代钢材料,在航空航天、汽车、船舶、轨道交通等领域发挥着重要的作用。CF增强尼龙材料近年来发展很快,其复合材料综合体现了二者的优越性,强度与刚性比未增强的尼龙高很多,高温蠕变小,热稳定性显著提高,尺寸精度好,耐磨,阻尼性优良。由于CF增强尼龙为热塑性材料,可以注塑成型,其产品一致性、生产效率、物料利用率远高于CF增强热固性复合材料,因此在工业中得到广泛的应用^[5-6]。

在CF增强PA66注射成型中当成型模具中含有嵌件或多个浇口时,制品上会出现熔接线^[7-8],该处材料的取向平行于熔接线,由于CF的取向受到影响,该处力学性能通常显著低于没有熔接线的部分,从而影响注塑制品的整体性能,给制品设计带来难度。提升CF增强PA66材料的熔接线强度,能够扩大材料的应用范围,降低制品设计难度。D. Basset在其专利中介绍,在非增强的PA66体系中,添加马来酸酐接枝聚丙烯/PA6和马来酸酐接枝乙丙橡胶,能够有效控制熔接线处的增韧剂取向,熔接线断裂伸长率可由5%升至60%^[9]。有研究表明,玻纤增强PA66熔接线强度的变化与纤维的取向结构、取向程度以及纤维在熔接界面的穿越程度有关^[10-11]。因此,如何促进纤维在PA66树脂中的分散,降低熔接线处的取向,提升纤维在熔接界面的穿越程度,是提升CF增强PA66熔接线强度的关键。

笔者选取4种不同润滑剂加入到40%CF(质量百分比)增强PA66中,采用熔接线拉伸强度和熔接线悬臂梁缺口冲击强度模具制备样条,通过扫描电子显微镜(SEM)研究CF增强PA66熔接线断面处的CF分布情况,通过熔体流动速率(MFR)仪研究不同润滑剂对CF增强PA66的流动性影响,通过差示扫描量热(DSC)表征不同润滑剂对CF增强PA66结晶行为的影响,为提升CF增强PA66的熔接线强度的配方研究提供了参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66:EPR27,神马实业股份有限公司;

CF:TZ700S-12K,威海光威复合材料股份有限公司;

抗氧化剂:1098,北京极易化工有限公司;

硅酮粉:含二氧化硅50%,市售;

环形对苯二甲酸丁二醇酯(CBT):市售;

改性乙撑双脂肪酸酰胺蜡粉(TAF):市售;

润滑剂S(复配高分子蜡粉):自制。

1.2 主要设备及仪器

同向平行双螺杆混炼挤出机:SHJ-36型,江苏诚盟装备股份有限公司;

塑料注射成型机:900/260型,宁波海天塑料机械有限公司;

高速混合机:SHR-50型,张家港亿利机械有限公司;

电热鼓风干燥箱:DHG-9145A型,上海一恒实业有限公司;

万能试验机:UTM-1422型,承德金建检测仪器有限公司;

复合式冲击试验机:HIT-2492型,承德金建检测仪器有限公司;

DSC仪:DSC3500 Sirius型,德国耐驰仪器制造有限公司;

SEM:Q45型,美国FEI公司;

MFR仪:MFI-2322H型,承德金建检测仪器有限公司;

熔接线模具:为两端进胶的拉伸强度样条模具和缺口冲击样条模具,浇口和流道采取对称型设计,如图1所示。

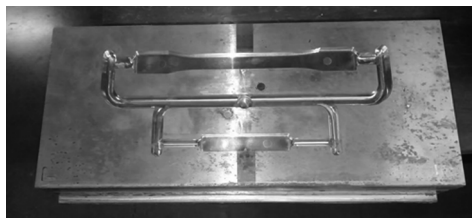


图1 熔接线模具

根据CF增强PA66表面浮纤流向的变化,可以看到在拉伸样条中部和悬臂梁缺口冲击样条中部均有较为明显的料流汇合痕迹,为文中所述的熔接线。熔接线垂直于熔体流动方向。

1.3 实验方法

将PA66放入电热鼓风干燥箱中,120℃烘4 h。

将烘干的PA66、抗氧剂、润滑剂按配方(见表1)加入到高速混合机中,均匀混合后,加入到双螺杆挤出机中(温度设定280℃),将CF通过侧喂料机加入,经过熔融共混,经口模牵引拉出、水冷、风干、造粒,得到CF增强PA66颗粒。将得到的CF增强PA66颗粒在120℃下干燥4 h后,注塑成标准拉伸

强度和悬臂梁缺口冲击样条,以及拉伸强度熔接线样条和悬臂梁缺口冲击强度熔接线样条(分别如图2和图3所示),以供性能测试。熔接线拉伸强度样条和悬臂梁缺口冲击强度熔接线样条的测试跟常规样条测试方法一致。

表1 CF增强PA66配方

序号	PA66	CF	1098	硅酮粉	CBT	TAF	润滑剂S
0 [#]	60	40	0.2	/	/	/	/
1 [#]	60	40	0.2	0.5	/	/	/
2 [#]	60	40	0.2	/	0.5	/	/
3 [#]	60	40	0.2	/	/	0.5	/
4 [#]	60	40	0.2	/	/	/	0.5



图2 拉伸强度熔接线样条

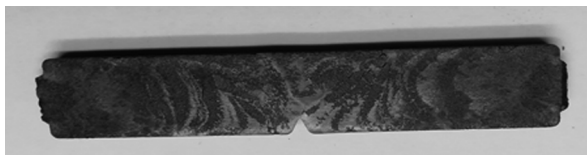


图3 悬臂梁缺口冲击强度熔接线样条

1.4 性能测试

拉伸强度测试:按GB/T 1040-2006进行;

悬臂梁缺口冲击强度测试:按GB/T 1843-2008进行;

熔体流动速率测试:按GB/T3682-2018测试,温度280℃,负载5 kg;

DSC分析:称取5~10 mg试样,在N₂保护下,以10℃/min升温速率从室温加热到350℃,恒温5 min以消除热历史。然后以10℃/min降温速率从350℃降到室温,记录降温曲线,再以10℃/min的升温速率从室温升到350℃,记录升温曲线。

2 结果与讨论

2.1 润滑剂对CF增强PA66熔接线性能的影响

按照表1中的配方通过熔融共混得到CF增强PA66颗粒,通过测试常规样条的拉伸强度和悬臂梁缺口冲击强度,以及熔接线样条的拉伸强度和悬臂梁缺口冲击强度,对比润滑剂对CF增强PA66性能的影响,分别如图4和图5所示。图4表明,添加不同润滑剂的CF增强PA66拉伸强度有较大的差异,其中4[#]>1[#]>3[#]>0[#]>2[#];熔接线拉伸强度则有所不同,为4[#]>1[#]>0[#]>3[#]>2[#]。添加润滑剂S的4[#]CF增强PA66的拉伸强度和熔接线拉伸强度明显优于添加其它润滑剂的材料。0[#]材料无论是拉伸强度或者

熔接线拉伸强度都不是最低的,也表明不同润滑剂对材料的拉伸强度的影响程度是不同的。

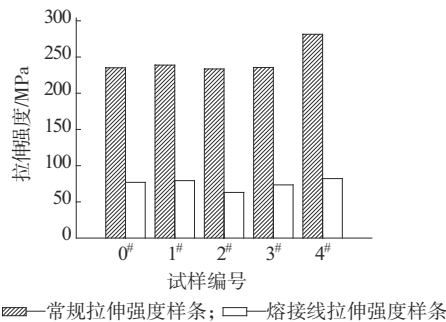


图4 CF增强PA66的熔接线拉伸强度

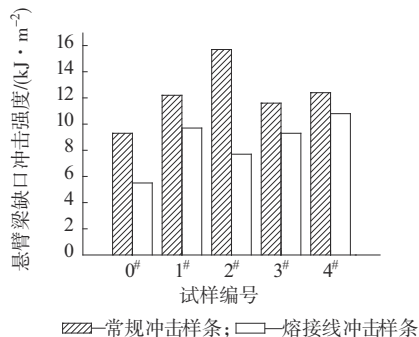
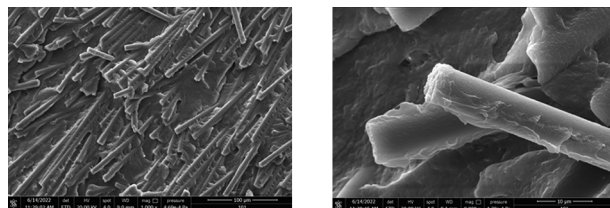


图5 CF增强PA66的熔接线悬臂梁缺口冲击强度

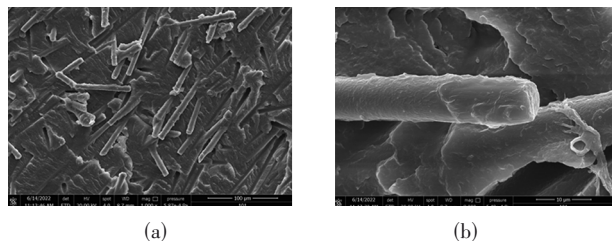
图5表明,添加不同润滑剂的CF增强PA66悬臂梁缺口冲击强度有较大的差异,其中2[#]>4[#]>1[#]>3[#]>0[#];熔接线悬臂梁缺口冲击强度则有所不同,为4[#]>1[#]>3[#]>2[#]>0[#]。添加润滑剂S的4[#]CF增强PA66的熔接线悬臂梁缺口冲击强度最高。0[#]悬臂梁缺口冲击强度和熔接线悬臂梁缺口冲击强度均最低,说明四种润滑剂的存在均有利于保持材料的悬臂梁缺口冲击强度。2[#]CF增强PA66悬臂梁缺口冲击强度最高,但2[#]熔接线悬臂梁缺口冲击强度反而是1[#]~4[#]中最低的,也说明了对于CF增强PA66材料,常规注塑样条的悬臂梁缺口冲击强度高,不代表熔接线处的冲击强度一定会高。在5个样品中,熔接线拉伸强度和熔接线悬臂梁缺口冲击强度最高的为4[#],其次为1[#],因此对0[#],1[#]和4[#]的熔接线悬臂梁缺口的断面CF分布状况进行SEM分析,分别如图6~图8所示。



(a) 放大1 000倍; (b) 放大8 000倍

图6 0[#]PA66材料熔接线断裂部位SEM照片

从图6可以看出,0#熔接线断裂部位CF大部分呈水平分布,垂直或者有一定角度的CF较少,因此在冲击过程中CF与树脂之间脱离或者拔出所需要的能量更少;树脂和CF的粘接情况一般,CF表面有较明显的裸露部位。

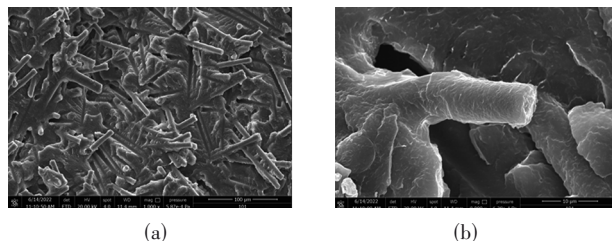


(a) (b)

a—放大1 000倍;b—放大8 000倍

图7 1# PA66材料熔接线断裂部位SEM照片

图7中,1#PA66材料熔接线断裂部位CF的分布以水平为主,有少数的纤维呈一定角度的分布,因此熔接线悬臂梁缺口冲击强度比0#材料高;树脂和CF的粘接情况显著改善,CF表面明显包覆有树脂。1#PA66材料所用润滑剂为硅酮粉,是通过在超高分子量硅酮分子上引入功能基团制成的润滑剂(硅酮粉中含有50%的气相法 SiO_2),硅酮粉的特点是可以明显降低材料的摩擦系数,这可能是其能够在熔接线部位使少数CF能够呈一定角度分散的原因;其表面的功能基团也改善了CF在PA66中的浸润性。



(a) (b)

a—放大1 000倍;b—放大8 000倍

图8 4# PA66材料熔接线断裂部位SEM照片

图8中,4#熔接线断裂部位的CF呈一定角度分布的比例最高,因此在冲击过程中CF与树脂之间脱离或者拔出所需要的能量更高,熔接线悬臂梁缺口冲击强度最高;树脂和CF的粘接情况更佳,CF表面包覆树脂显然更厚。4#所用的润滑剂S是复合型的高分子蜡粉,含有多官能团聚酯、硬脂酸盐等成分,兼具改善PA66的流动性和提升浸渍CF的界面效果,SEM也表明润滑剂S对PA66中的CF分散与浸润效果优于硅酮粉。

2.2 润滑剂对CF增强PA66 MFR和结晶行为影响

采用MFR来表征润滑剂对CF增强PA66流动性的影响,是一种工业上常用的方法^[12-13]。图9为添

加不同润滑剂的CF增强PA66的MFR。图9中数据表明,润滑剂对材料的MFR影响顺序为4#>3#>2#>1#>0#。润滑剂的添加对于材料的MFR都有提高的效果,其中提高最显著的是4#,是0#材料MFR的2.4倍,其它润滑剂对材料提高的幅度不高,证明4#材料的MFR对CF增强PA66熔接线强度的提升有较明显的影响。

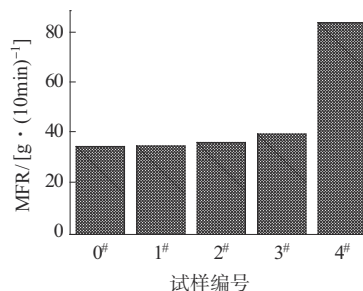


图9 添加不同润滑剂的CF增强PA66的MFR

龙杰明等指出^[14],熔接线强度的高低取决于界面处高分子链是否有足够时间和能量来进行扩散,以形成分子链之间的有效缠结。因此熔接线强度的高低,与材料结晶温度的高低有关,与熔接线位置的分子链是否有效的缠结有关。对0#~4#CF增强PA66进行DSC测试,图10为材料去除热历史后熔融曲线,与0#材料相比,1#~4#材料的 T_m 峰均向高温区移动,证明润滑剂的加入导致PA66熔融行为发生变化,提升了PA66熔点,其中4#材料的 T_m 最高。

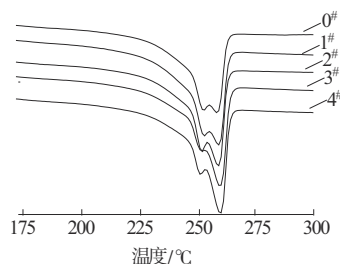


图10 0#~4#PA66材料的DSC熔融曲线

图11为PA66结晶曲线,相对于0#,1#和3#材料的结晶峰向低温区移动,2#和4#材料的结晶峰向高温区移动,证明2#和4#材料的润滑剂对CF增强PA66的结晶促进作用更显著,其中4#材料结晶峰最高,表明润滑剂S在结晶促进方面最显著。表5为0#~5#PA66材料的熔融和结晶参数,其中1#~3#材料的熔融焓值(ΔH_m)相对于0#材料有所增加,但4#材料的 ΔH_m 相对于0#材料却有所下降,说明4#材料在熔融过程中所需热量更少。相对于0#的结晶焓值,1#~4#材料的结晶焓值都有增加,证明4种润滑剂对于CF增强PA66结晶均有促进作用,其中4#材料的

结晶峰宽度最窄,对PA66结晶速率的提升最显著。

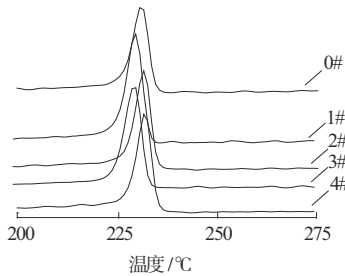


图11 0#~4#PA66材料的DSC结晶曲线

表5 CF增强PA66的熔融参数和结晶参数

序号	T_m 峰值/°C	ΔH_m /(J·g ⁻¹)	T_c 峰值/°C	ΔH_c /(J·g ⁻¹)	结晶峰宽度/°C
0#	259.3	49.3	231.4	32.0	5.6
1#	260.0	52.6	229.9	40.8	5.7
2#	259.9	52.4	232.0	34.0	5.4
3#	260.5	50.7	229.6	38.5	5.9
4#	260.7	49.1	232.3	36.4	5.3

注: T_m 为熔融温度, T_c 为结晶温度, ΔH_m 为熔融焓值, ΔH_c 为结晶焓值。

在纤维增强材料中,纤维的分布状态是影响材料强度的关键因素^[15-18]。根据SEM照片、MFR和DSC的分析,可以得出本研究中,4#润滑剂S使PA66熔体流动性显著增加,熔融需要的热量更低,从而降低了注塑过程中PA66熔体对CF的束缚,加强了CF的分散程度,在熔接线部位能够有更多的CF以一定的角度相互交叉,纤维在熔接界面的穿越程度增强,从而提高了熔接线的强度;含4#润滑剂S的CF增强PA66熔体在冷却过程中,冷却结晶的速度更快,对于熔接线部位CF分布状态的保持,以及PA66熔体与CF的粘接包覆情况,都是有利的。

3 结论

(1) 对比了4种润滑剂对CF增强PA66熔接线性能的影响,其中添加润滑剂S的CF增强PA66的熔接线拉伸强度和熔接线悬臂梁缺口冲击强度最高。

(2) SEM分析熔接线断裂部位表明,未添加润滑剂的CF增强PA66断面CF大部分呈水平分布,CF表面有较明显的裸露部位;添加润滑剂S的材料断裂部位的CF呈一定角度分布,纤维在熔接界面的穿越程度增强,在冲击过程中CF与树脂之间脱离或者拔出所需要的能量更高,树脂和CF的粘接效果更佳,CF表面包覆树脂更多。

(3) 添加润滑剂S的CF增强PA66的MFR最高,是未添加润滑剂的CF增强PA66的2.4倍。添加

润滑剂S的材料 T_m 峰值和 T_c 峰值均为5个材料中最高的,结晶峰宽度最小,证明润滑剂S使PA66的结晶温度提高,结晶速度加快。

参考文献

- [1] Joachimi D, Linder T. Thermally stabilized compositions: US20210087390A1[P]. 2021-03-25.
- [2] 张洪雨,张毅,林子皓,等.长玻纤维增强聚丙烯制品的性能影响因素分析[J].汽车零部件,2022(4):68-70.
Zhang Hongyu, Zhang Yi, Lin Zihao, et al. Analysis on the factors affecting of long glass fiber reinforced polypropylene parts[J]. Automobile Parts, 2022(4):68-70.
- [3] 刘颖,马艺涛,刘强.短切碳纤维增强尼龙复合材料力学性能及在电池箱上的应用[J].复合材料科学与工程,2021(9):46-54.
Liu Ying, Ma Yitao, Liu Qiang. Performance of short carbon fiber reinforced nylon composite and it's application in battery pack[J]. Composites Science and Engineering, 2021(9):46-54.
- [4] 张顶顶,张福华,杨吉祥,等.聚酰胺胺改性碳纤维/尼龙复合材料制备及性能[J].复合材料学报,2021,38(2):406-413.
Zhang Dingding, Zhang Fuhua, Yang Jixiang, et al. Preparation and properties of polyamidoamine modified carbon fiber/polyamide composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(2): 406-413.
- [5] 刘旭,徐海,徐立新,等.改性碳纤维增强尼龙6复合材料的制备及性能[J].材料工程,2021,49(4):128-134.
Liu Xu, Xu Hai, Xu Lixin, et al. Preparation and properties of modified carbon fiber reinforced polyamide6 composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(4):128-134.
- [6] 张友强,王宝生,赵付宝,等.高流动性碳纤维增强尼龙66的制备与性能[J].工程塑料应用,2021,49(8):43-46.
Zhang Youqiang, Wang Baosheng, Zhao Fubao, et al. Preparation and properties of high fluidity carbon fiber reinforced nylon66[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8):43-46.
- [7] Stefan S, Gerhard L, Susanne Z, et al. Mixture of semi-aromatic polyamides and molded articles with improved weld line strength: WO2021074204A1[P]. 2021-04-22.
- [8] 马清水.常用工程塑料熔接线强度的研究与应用[J].厦门科技,2020(6):51-60.
Ma Qingshui. Research and application of welding line strength of common engineering plastics[J]. Xiamen Science & Technology, 2020(6):51-60.
- [9] Basset D, Bouilloux A, Du Y L. Article including a weld line based on a mixture of polyamide and polyolefin: US6235837B1[P]. 2001-05-22.
- [10] 杨扬,董斌斌,刘春太.成型温度对纤维增强注塑熔接线拉伸性能的影响[J].郑州大学学报:工学版,2004,25(1):102-108.
Yang Yang, Dong Binbin, Liu Chuntai. Effects of melting tempera-

- ture on the tensile properties of weld lines in short-fiber-reinforced injection molding[J]. Journal of Zhengzhou University:Engineering Science, 2004, 25(1):102-108.
- [11] 王朝,李攀阳,李壮,等.基于MoldFlow软件解决塑件熔接区域断裂缺陷[J].模具制造,2019,19(1):47-49.
- Wang Chao, Li Panyang, Li Zhuang, et al. Solving the fracture defect in the healing region of injection products based on moldflow software[J]. Die & Mould Manufacture, 2019, 19(1):47-49.
- [12] Benighaus T, Joachimi D, Weider R. Mould-release agent combinations:US20180105672A1[P].2018-04-19.
- [13] 丁超,周华龙,张永.树脂黏度对玻纤增强PA6力学性能和外观的影响[J].工程塑料应用,2021,49(11):56-60.
- Ding Chao, Zhou Hualong, Zhang Yong. Effect of resin viscosity on mechanical properties and appearance of glass fiber reinforced PA6[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11):56-60.
- [14] 龙杰明,麦杰鸿,姜苏俊.高玻纤含量尼龙10T材料熔接线性能研究[J].橡塑技术与装备(塑料),2016,42(2):20-23.
- Long Jieming, Mai Jiehong, Jiang Sujun. Performance of high glass content nylon 10T material weld lines[J]. China Rubber/Plastics Technology And Equipment(Plastics), 2016, 42(2):20-23.
- [15] Kagitci Y C, Tarakcioglu N. The effect of weld line on tensile strength in a polymer composite part[J]. Int J Adv Manuf Technol, 2016, 85:1 125-1 135.
- [16] 李三平,杨正.连续碳纤维增强热塑性复合材料的性能优势及应用举例[J].中国新技术新产品,2019(10):64-65.
- Li Sanping, Yang Zheng. Performance advantages and application examples of continuous carbon fiber reinforced thermoplastic composites[J]. New technologies and products in China, 2019(10): 64-65.
- [17] 冉进成.低吸水性耐磨碳纤维增强尼龙46复合材料的研究[D].广州:华南理工大学,2019.
- Ran Jincheng. Carbon fiber reinforced polyamide 46 composites with low water absorption and excellent wear resistance[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2019.
- [18] 郑骏驰,吴超,孟征,等.PA6/GF复合材料力学性能改进研究进展[J].工程塑料应用,2019,47(5):137-143.
- Zheng Junchi, Wu Chao, Meng Zheng, et al. Research progress on mechanical properties improvement of polyamide 6 / glass fiber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5): 137-143.