

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.05.010

玻纤增强不同长链聚酰胺材料性能及注塑产品对比

薛东

(江阴市宏丰塑业有限公司, 江苏江阴 214422)

摘要: 采用熔融挤出制备了质量分数 30% 的玻璃纤维 (GF30) 增强聚酰胺 612 (PA612)、聚酰胺 1012 (PA1012) 材料, 对比了它们与聚酰胺 12 (PA12)/GF30 材料的性能以寻求能够替代 PA12/GF30 的材料。结果表明, PA612/GF30 材料的拉伸强度、弯曲强度以及弯曲弹性模量最优, 其次是 PA1012/GF30 材料, 最差的是 PA12/GF30 材料。在常温及低温简支梁缺口冲击强度方面, PA1012/GF30 材料最优, PA12/GF30 材料其次, PA612/GF30 最差。材料密度、热变形温度以及熔点由高到低的顺序为: PA612/GF30, PA1012/GF30, PA12/GF30。另外, 通过对这些材料进行注塑制成实际产品发现三种 GF 增强长链聚酰胺的收缩率一致, 但是由 PA1012/GF30 材料制作的产品外观比 PA612/GF30 好, 由 PA1012/GF30 材料制作的产品质量最接近由 PA12/GF30 材料制作的量产产品。综合材料的性能以及注塑制样情况看, PA1012/GF30 是最佳替代 PA12/GF30 的材料。

关键词: 聚酰胺 612; 聚酰胺 1012; 聚酰胺 12; 玻璃纤维; 性能

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)05-0056-05

Comparison on Injection Products and Properties of Glass Fiber Reinforced Different Long Chain Polyamide

Xue Dong

(Jiangyin Hongfeng Plastic Industry Co., Ltd., Jiangyin 214422, China)

Abstract: The materials of 30 wt% glass fiber (GF30) reinforced polyamide 612 (PA612), polyamide 1012 (PA1012) were prepared through melt extrusion, the properties of the two prepared materials and polyamide 12 (PA12)/GF30 material were compared to find material that could replace PA12/GF30. The results show that the tensile strength, flexural strength and flexural modulus of PA612/GF30 material are the best, the second is PA1012/GF30 material, PA12/GF30 material has the worst strength and modulus. However, the Charpy notched impact strength at common or low temperature of PA1012/GF30 is the best, the second is PA612/GF30 material, PA612/GF30 material has the worst Charpy notched impact strength. The density, heat deflection temperature and melting temperature of PA612/GF30 material are the highest, the second is PA1012/GF30 material, the lowest is PA12/GF30 material. The actual injection molding products made of those materials were also researched. It is found that the shrinkage rates of those materials are same. Moreover, the appearance of product of PA1012/GF30 is better than PA612/GF30. At last, the weight of injection molding product made of PA1012/GF30 is closest to scale production products made of PA12/GF30 material. It can be concluded that the PA1012/GF30 is the best material which can be used to replace PA12/GF30 material.

Keywords: polyamide 612; polyamide 1012; polyamide 12; glass fiber; property

通常将含有 10 个碳以下碳链的聚酰胺称为短链聚酰胺 (或短链尼龙), 如聚酰胺 6 (PA6)、聚酰胺 66 (PA66) 以及聚酰胺 46 (PA46) 等; 而将含有 10 个碳及以上碳链的聚酰胺称为长链聚酰胺 (或长链尼龙), 如聚酰胺 610 (PA610)、聚酰胺 612 (PA612)、聚酰胺 1012 (PA1012) 以及聚酰胺 12 (PA12) 等^[1-5]。

由于长链聚酰胺中酰胺键含量低, 因此与短链聚酰胺相比, 它有更低的吸水率、更好的尺寸稳定性以及更好的韧性^[6-8]。

PA12 作为长链聚酰胺中的一种, 主要应用在汽车零部件、3D 打印、机械以及航空航天领域^[6,9]。而在汽车零部件中, 玻璃纤维 (GF) 增强 PA12 材料主

通信作者: 薛东, 硕士, 主要从事高分子材料改性研究、注塑模具以及注塑产品技术等工作

收稿日期: 2022-03-14

引用格式: 薛东. 玻纤增强不同长链聚酰胺材料性能及注塑产品对比 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(5):56-60.

Xue Dong. Comparison on injection products and properties of glass fiber reinforced different long chain polyamide[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(5):56-60.

要使用在燃油管路系统、汽车蒸发系统以及快速接头等。目前,对于注塑使用的 PA12 以及由其制成的改性材料,主要还是掌握在国外改性公司手中,例如法国阿科玛、德国赢创、日本宇部等。虽然国内已对 PA12 树脂及其改性材料进行了相关研究^[10-15],但尚未有 PA12 树脂的工业化生产。因此,PA12 材料在国内的价格还十分昂贵,故研究开发 PA12 的替代材料具有一定的现实意义,另外相对于由不可再生的化石原料制成的 PA12,采用部分或者全部为生物基材料制成的长链聚酰胺,例如 PA610, PA612 以及 PA1012 等,具有一定的环保优势^[3,7-8]。

目前,国内汽车行业对替代 GF 增强 PA12 材料的研究非常少。笔者主要对比了质量分数 30% 的 GF (GF30) 增强 PA612, PA1012 以及 PA12 三种材料的性能,同时,在量产的汽车燃油管快速接头的模具上进行试制对比,为后续增强其它不同种类的长链聚酰胺替代 PA12/GF30 材料提供依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA612 : A150, 山东广垠新材料有限公司;

PA1012 : B150, 山东广垠新材料有限公司;

短切 GF : ECS10-03-568H, 中国巨石股份有限公司;

PA12/GF30 材料: 市售;

抗氧剂: 1098, 天津利安隆新材料股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

立式混料机: Y100I-4 型, 张家港市长青机械有限公司;

同向双螺杆挤出机: SHJ-65D 型, 江苏诚盟装备股份有限公司;

注塑机: TTI-90SeK11 型, 无锡格兰机械集团有限公司;

电脑式材料拉力试验机: LK-103B 型, 东莞市力控仪器科技有限公司;

密度计: JA203M 型, 常州幸运电子科技有限公司;

数显简支梁冲击试验机: HC-8215 型, 苏州华川检测仪器有限公司;

电动缺口制样机: XQZ-11 型, 上海皆准仪器设备有限公司;

缺口尺寸测量仪: IDMI-12.7 型, 上海皆准仪器设备有限公司;

可程式恒温恒湿试验箱: GDJS-100L 型, 东莞市华谊创鸿实验设备有限公司;

热变形、维卡软化温度测定仪: XRW-300B 型, 承德市纵驰检测仪器有限公司;

电子天平: FA2004 型, 常州幸运电子科技有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC-500WJ 型: 上海皆准仪器设备有限公司。

1.3 试样制备

将原材料 PA612 以及 PA1012 在 100℃ 下干燥 4 h, 按照树脂基体、GF 和抗氧剂质量分数分别为 69.8%, 30%, 0.2% 的配比将相关材料称量好, 先将树脂与抗氧剂加入到立式混料机中混合均匀, 加入到同向双螺杆挤出机中熔融挤出, GF 通过侧喂料加入。然后将挤出料条经过水冷、吹风机吹干后, 利用切粒机造粒得到粒料。挤出机的喂料段温度为 230~250℃, 熔融段温度为 210~230℃, 机头段温度为 230~250℃, 主机螺杆转速为 350~380 r/h。将制得的粒料干燥后, 利用注塑机制备标准样条。注塑温度为 230~260℃, 注塑压力为 80 MPa, 冷却时间为 35 s。将 PA12/GF30 材料在 100℃ 下干燥 4 h 后按相同工艺直接注塑。

1.4 测试与表征

密度按照 ISO 1183-1:2012 测试, 采用方法 A;

拉伸性能按照 ISO 527-1, 2:2012 测试, 拉伸速率为 5 mm/min;

弯曲性能按照 ISO 178:2010 测试, 测试速率为 2 mm/min;

简支梁缺口冲击强度按照 ISO 179/1eA:2000 测试, 摆锤能量为 4 J;

低温简支梁缺口冲击强度按照 ISO 179/1eA:2000 测试, 摆锤能量为 4 J, 测试前利用可程式恒温恒湿试验箱将样条先在 -30℃ 条件下处理 6 h;

热变形温度按照 ISO 75:2004 测试, 升温速率 120℃/h, 载荷 1.8 MPa;

吸水率按照 ISO 65:1999 测试;

熔点按照 ISO 3146:2000 测试, 从 25℃ 升温至 280℃, 升温速率为 20℃/min。

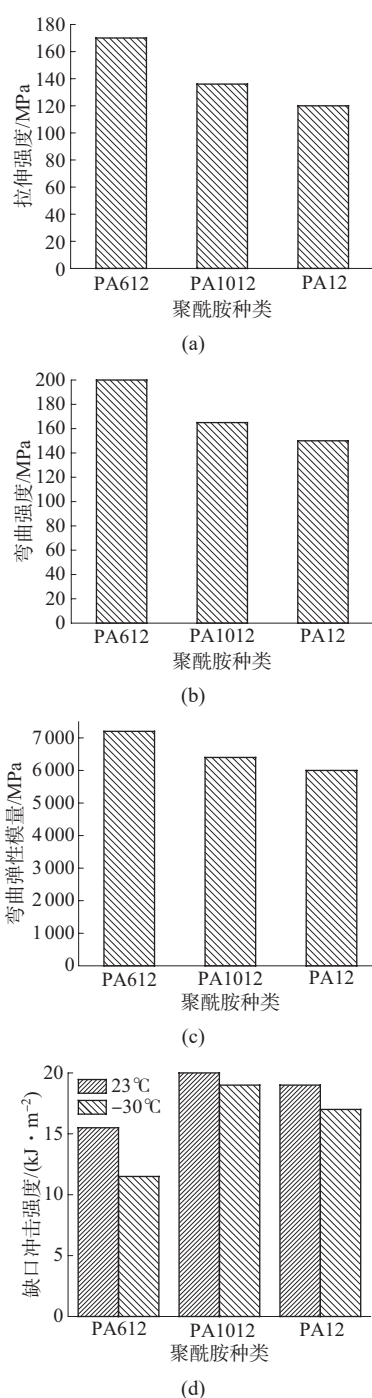
2 结果与讨论

2.1 GF 增强不同长链聚酰胺力学性能对比

图 1 为 GF 增强不同长链聚酰胺的力学性能。从图 1 可以看出, PA612/GF30 材料的拉伸强度、弯曲强度以及弯曲弹性模量最优, 其次是 PA1012/

GF30 材料,最差的是 PA12/GF30 材料。PA612/GF30 材料的拉伸强度、弯曲强度以及弯曲弹性模量分别比 PA12/GF30 材料高 50,50 MPa 以及 1 200 MPa。而 PA1012/GF30 材料的拉伸强度、弯曲强度以及弯曲弹性模量分别比 PA12/GF30 材料高 16,15 MPa 以及 400 MPa。但是无论是常温还是低温状态下的缺口冲击强度,PA1012/GF30 材料

最优,PA12/GF30 材料其次,PA612/GF30 最差。GF 增强不同长链聚酰胺的性能差异主要是由于长链聚酰胺的分子结构不同。不同长链聚酰胺分子结构如图 2 所示。随着酰胺基含量的增加、分子链对称性增强和结晶度提高,其强度也增加;反之,随着酰胺基含量降低(聚酰胺分子链中亚甲基的增加),强度逐渐下降,柔顺性提高^[16]。



a—拉伸强度; b—弯曲强度; c—弯曲弹性模量; d—缺口冲击强度

图1 GF增强不同长链聚酰胺力学性能

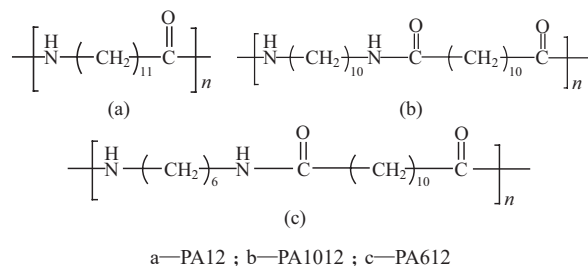


图2 不同长链聚酰胺分子结构示意图

2.2 GF 增强不同长链聚酰胺密度及吸水率对比

图3为GF增强不同长链聚酰胺的密度及吸水率。从图3可以看出,材料密度由高到低的顺序为:PA612/GF30, PA1012/GF30, PA12/GF30。这主要是由于PA612, PA1012以及PA12的密度不同导致。同时,可以反推出PA612, PA1012以及PA12三种长链聚酰胺基体中,PA12的密度是最低的,其次是PA1012,最后是PA612。

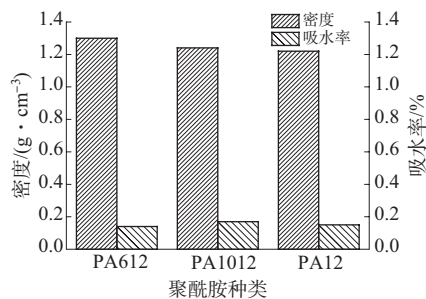


图3 GF增强不同长链聚酰胺密度及吸水率

理论上讲,PA612/GF30的吸水率应大于PA1012/GF30,而PA1012/GF30的吸水率应大于PA12/GF30。这主要是由于吸水性是随着聚酰胺分子主链段的亚甲基数量的增加而下降,也即酰胺基的含量降低。但从图3可以看出,PA612/GF30的吸水率为0.14%,PA1012/GF30的吸水率为0.17%,PA12/GF30的吸水率为0.15%,三种GF增强的长链聚酰胺的吸水率都比较低,相差不是很大。另外,可能是由于这三种材料均为GF增强的材料,在生产过程中,GF含量存在一定的波动范围,导致长链聚酰胺基体含量有轻微的变化,因此使GF增强材料的吸水率也有轻微的变化。

2.3 GF 增强不同长链聚酰胺热变形温度对比

在工程塑料实际应用中,特别是针对汽车发动机零部件周边材料来说,特别需要关注材料的热变形温度。图4为GF增强不同长链聚酰胺的热变形温度。从图4可以看出,PA612/GF30材料的热变形温度最高为185℃,其次是PA1012/GF30材料,为175℃,最差的是PA12/GF30材料,为160℃。这可能是由于PA612的酰胺基含量最高,结晶度最大,从而导致其热变形温度最高。而更高的热变形温度意味着能将材料应用在温度要求更高的汽车零部件中。

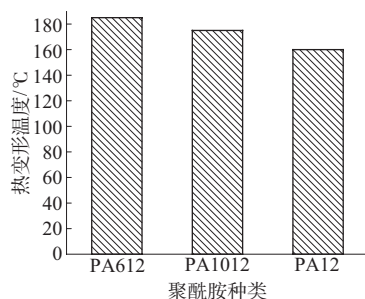


图4 GF增强不同长链聚酰胺热变形温度

2.4 GF 增强不同长链聚酰胺 DSC 分析

图5为GF增强不同长链聚酰胺的DSC曲线。从图5可以得出,PA612/GF30材料的熔点最高为221℃,其次是PA1012/GF30材料为190.6℃,最差的是PA12/GF30材料为181.3℃。这可能是由于PA612酰胺基含量最高,其熔点也最高。这也验证了上述的热变形温度的排序。

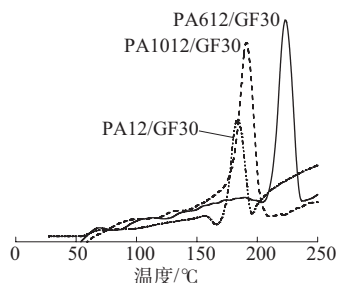


图5 GF增强不同长链聚酰胺的DSC曲线

2.5 GF 增强不同长链聚酰胺实际注塑产品对比

在使用GF增强不同长链聚酰胺进行注塑产品试制时主要考虑收缩率和注塑产品质量两个因素。其中,最主要考虑的因素为收缩率(也即产品的尺寸)。以某汽车蒸发系统快接头注塑产品为例,在注塑机上进行3种GF增强长链聚酰胺材料的成型质量对比,注塑工艺见表1。表2为GF增强不同长链聚酰胺注塑产品成型质量实际对比情况。从表2可以看出,PA612/GF30与PA1012/GF30

尺寸满足客户要求,但是PA1012/GF30的外观比PA612/GF30要好。这可能是由于PA612/GF30材料的熔点比PA1012/GF30的熔点高,在相同注塑条件下,PA1012/GF30材料的流动性更好。另外,由PA1012/GF30制作的产品比由PA12/GF30制作的产品重0.1g,而由PA612/GF30制作的产品比由PA12/GF30制作的产品重0.5g。综合材料的性能以及实际注塑制样情况来看,PA1012/GF30是替代PA12/GF30的最经济材料。

表1 注塑工艺

项 目	参 数
注塑温度/℃	260,260,260,250,230
注塑压力/MPa	105,95
注塑速度/%	85,65
保压压力/MPa	60
保压速度/%	15
注塑时间/s	3
冷却时间/s	30
成型周期/s	60
模具温度/℃	70

注:注塑和保压速度为注塑机最大速度的百分数。

表2 GF增强不同长链聚酰胺注塑产品成型质量对比

项 目	PA612/GF30	PA1012/GF30
产品尺寸	与PA12/GF30一致	与PA12/GF30一致
产品外观	比PA12/GF30差	与PA12/GF30一致
产品质量	比PA12/GF30量产产品质量重0.5g	比PA12/GF30量产产品质量重0.1g

3 结论

(1) PA612/GF30材料的拉伸强度、弯曲强度以及弯曲弹性模量最优,其次是PA1012/GF30材料,最差的是PA12/GF30材料。但是无论是常温还是低温状态下的缺口冲击强度,PA1012/GF30材料最优,PA12/GF30材料其次,PA612/GF30材料最差。材料密度、热变形温度以及熔点由高到低的顺序为:PA612/GF30, PA1012/GF30, PA12/GF30。另外,三种材料的吸水率都比较低,相差不大。

(2) 从实际成品来看,三种GF增强长链聚酰胺的收缩率一致,但是由PA1012/GF30材料注塑的产品外观比PA612/GF30好。另外,由PA1012/GF30材料制作的产品质量最接近由PA12/GF30材料制作的量产产品。

(3) 综合材料的性能以及注塑制样情况看,PA1012/GF30材料是最经济的替代PA12/GF30的材料。

参考文献

- [1] 刘建伟,王召青,田国锋,等.增韧尼龙612/尼龙6合金的性能[J].工程塑料应用,2019,47(1):15-19.

Liu Jianwei, Wang Zhaoqing, Tian Guofeng, et al. Performance of

- toughened PA612/PA6 alloys[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1):15-19.
- [2] Wang Lili, Dong Xia, Huang Miaoming, et al. The effect of microstructural evolution during deformation on the post-yielding behavior of self-associated polyamide blends[J]. Polymer, 2017, 117:231-242.
- [3] 伦瑞欣,李发学,王学利,等. 3种生物基尼龙纤维的制备及结构与性能[J]. 东华大学学报:自然科学版, 2016, 42(5):669-673.
- Lun Ruixin, Li Faxue, Wang Xueli, et al. Preparation of three kinds of bio-based nylon fibers and their structure and properties[J]. Journal of Donghua University:Natural Science, 2016, 42(5):669-673.
- [4] 谭支林,汪艳. 尼龙 12/ 氧化石墨烯纳米复合粉末的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(5):93-97.
- Tan Zhilin, Wang Yan. Preparation and performance of PA12/graphene oxide nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(5):93-97.
- [5] Qian Mengbo, Sun Yiqi, Xu Xiaodong, et al. 2D-alumina platelets enhance mechanical and abrasion properties of PA612 via interfacial hydrogen-bond interactions[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308:760-771.
- [6] 王汉,陈广建,张长琦,等. 长碳链尼龙发展及应用[J]. 科技资讯, 2017, 15(34):91-92.
- Wang Han, Chen Guangjian, Zhang Changqi, et al. Development and applications of long carbon chain nylon[J]. Science & Technology Information, 2017, 15(34):91-92.
- [7] 余进娟,王承刚,张学锋,等. 增强增韧抗静电尼龙 612 材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(6):52-55.
- She Jinjuan, Wang Chenggang, Zhang Xuefeng, et al. Preparation and properties of reinforced and toughened antistatic nylon 612 materials[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(6):52-55.
- [8] Wang Wenzhi, Wang Chunhua, Zhang Yingwei, et al. Preparation and properties of star-branched PA12 with hexafunctional cyclotriphosphazene core[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2017, 54(3):164-170.
- [9] 袁春霞,汪艳,彭梦飞. CF 表面处理对 SLS 用 PA12/CF 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2019, 45(9):63-66.
- Yuan Chunxia, Wang Yan, Peng Mengfei. Effect of carbon fiber surface treatment on properties of nylon 12/carbon fiber composite for SLS[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 45(9):63-66.
- [10] 文超,朱志华,刘柏平. 十二内酰胺两段式水解聚合合成 PA 12 的研究[J]. 合成纤维工业, 2015, 38(5):26-30.
- Wen Chao, Zhu Zhihua, Liu Boping. Synthesis of PA12 from laurolactam by two-stage hydrolytic polymerization process[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2015, 38(5):26-30.
- [11] 方亮,汪艳,陈震. 3D 打印用 PA6/PA12 复合粉末的制备和性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(2):20-24.
- Fang Liang, Wang Yan, Chen Zhen. Preparation and performance of polyamide 6/polyamide 12 composite powder for 3D printing[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2):20-24.
- [12] 乔小勇,吴书航,张宝平,等. MWCNT 分布对 POE/PA12 复合材料性能影响[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(3):1-6.
- Qiao Xiaoyong, Wu Shuhang, Zhang Baoping, et al. Effects of MWCNT distribution on properties of POE/PA12 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3):1-6.
- [13] 唐城城,俞海燕,乔梁,等. 选择性激光烧结用 Al_2O_3 /PA12 复合材料的制备和成型[J]. 塑料工业, 2015, 43(2):130-135.
- Tang Chengcheng, Yu Haiyan, Qiao Liang, et al. Preparation and molding of Al_2O_3 /PA12 composite used in the selective laser sintering[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(5):130-135.
- [14] 张正义,陈英红,戚方伟,等. 固相剪切研磨制备尼龙 12/ 多壁碳纳米管复合粉体及选择性激光烧结 3D 打印[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(3):122-127.
- Zhang Zhengyi, Chen Yinghong, Qi Fangwei, et al. Preparation of nylon 12/carbon nanotubes co-powders through solid state shear milling and their selective laser sintering 3D printing[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2017, 33(3):122-127.
- [15] 张佩瑶,杨欣爽,蒯淑婷,等. 具有隔离网络结构的 PA12 导电复合材料的制备:选择性激光烧结成型 vs 模压成型[J]. 塑料工业, 2019, 47(8):51-56.
- Zhang Peiyao, Yang Xinshuang, Xi Shuting, et al. Preparation of PA12 conductive composites with segregated network structure: Selective laser sintering vs compression molding[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(8):51-56.
- [16] 杨鸣波,唐志玉. 高分子材料手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2009:190-192.
- Yang Mingbo, Tang Zhiyu. The hand book of polymer materials[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2009:190-192.