

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.09.009

星形支化 PA6 在高玻纤增强 PA66 体系中的应用

甘典松¹, 刘跃军², 刘学文¹, 宋克东¹, 胡天辉¹

(1. 株洲时代工程塑料实业有限公司, 湖南株洲 412000; 2. 湖南工业大学, 先进包装材料与技术湖南省重点实验室, 湖南株洲 412008)

摘要:采用熔融共混方法制备了星形支化尼龙 6 (PA6-H)/尼龙 66 (PA66)/玻纤 (GF) 复合材料。考察了高 GF 增强体系中 (固定 GF 含量为 40%) PA6-H 含量对复合材料综合性能的影响。结果表明: PA6-H 的加入使复合材料的结晶趋向容易, 随着 PA6-H 含量的增加, 复合材料的结晶温度向低温方向移动, 熔体流动速率逐渐增大; 拉伸强度及弯曲强度均出现先降低后增加的情况。当 PA6-H 含量为 30% 时, 材料的耐热性能稍下降, 而力学性能及加工性能优势明显, 表现为材料的螺旋流动更长、制品表面浮纤更少。此配比下复合材料的成本较低, 且综合性能最优; 扫描电子显微镜显示, PA6-H 的加入能有效促进 GF 的分散及其与树脂基体的结合; 影像测量仪显示: GF 的长度分布更为均匀。

关键词:星形支化尼龙 6; 尼龙 66; 玻纤

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)09-0045-05

The Application of Star-branched PA6 in High Glass Fiber Reinforced PA66 System

Gan Diansong¹, Liu Yuejun², Liu Xuewen¹, Song Kedong¹, Hu Tianhui¹

(1. Zhuzhou Times Engineering Plastics Industrial co.ltd., Zhuzhou 412000, China; 2. Key Laboratory of Advanced Packaging Materials and Technology of Hunan Province, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China)

Abstract: A star-branched nylon 6 (PA6-H)/nylon 66 (PA66)/glass fiber (GF) composite was prepared by melt blending. The effect of PA6-H content in the high glass fiber reinforced system (fixed GF content at 40%) on the comprehensive properties of the composite was investigated. The results show that with the content of PA6-H increasing, the crystallization temperature of the composites moves towards low temperature, the melting index gradually increases, tensile strength and bending strength both decrease first and then increase. When the content of PA6-H is 30%, the heat resistance of the material is slightly reduced, the mechanical properties and processing performance advantages are obvious. The composite material has the lowest cost and the best overall performance at this ratio. Scanning electron microscope shows the addition of PA6-H can effectively promote the dispersion of GF and its combination with the resin matrix, and the length of the glass fiber is more uniform.

Keywords: star-branched PA6; nylon 66; glass fiber

聚酰胺 (PA) 作为五大工程塑料之一, 具有优异的综合性能, 在汽车、电子电气、国防军工和机械设备等行业得到广泛应用。玻璃纤维 (GF) 增强 PA 复合材料因其高强度、高刚性及高耐磨等优点越来越多地应用于汽车发动机总成、底盘、驱动辅助系统等结构件。但随着 GF 含量的增加, 复合材料的流动性变差、制品表面易产生浮纤, 严重影响了材料的加工性能及制品的外观, 此影响在 GF 增强尼龙 66 (PA66) 体系中更为突出。尼龙 6 (PA6)/尼龙

66 (PA66) 复合可以在一定程度上改善高 GF 增强制品外观, 但复合材料的力学性能下降明显。

星形支化尼龙 6 (PA6-H) 因其优异的流变性能而得名^[1-4]。目前主要用于长 GF 或连续纤维增强 PA 复合材料体系, 利用其优异的流动性可大幅提高复合材料的 GF 含量, 同时, PA6-H 中较高的端基浓度, 有利于提高 GF 包覆复合材料力学性能^[5]。但还未见到 PA6-H 用于 PA66 体系的报道, 笔者通过 PA6-H 与 PA66 复合, 考察了 PA6-H 在改善 PA66

通信作者: 甘典松, 硕士研究生, 主要从事高分子材料改性及聚合物基复合材料等研发工作

收稿日期: 2021-07-07

引用格式: 甘典松, 刘跃军, 刘学文, 等. 星形支化 PA6 在高玻纤增强 PA66 体系中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(9):45-49.

Gan Diansong, Liu Yuejun, Liu Xuewen, et al. The application of star-branched PA6 in high glass fiber reinforced PA66 system [J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9):45-49.

/GF复合材料的力学综合性能、加工性能及促进GF分散与包覆等方面的效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6-H:XC030,株洲时代工程塑料实业有限公司;

PA66:U4800,美国英威达公司;

GF:568H,巨石集团;

硅酮树脂:GM1000,中蓝晨光研究院有限公司;

偶联剂,KH550,四川汇成化工有限公司;

抗氧剂:B225,利安隆(天津)化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机:SHJ-35型,南京富亚橡塑机械制造有限公司;

塑料注射成型机:90SE型,东莞市长安大广塑胶机械厂;

电子万能试验机:CMT4104型,南京巴鲁仪器设备有限公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪:452-A型,深圳万测试验设备有限公司;

影像测量仪:SVM251511-P型,思瑞测量技术(深圳)有限公司;

热变形温度(HDT)测试仪:RHY-303型,深圳市瑞格尔仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 204F1型,德国NETZSCH公司;

扫描电子显微镜(SEM):LEO1530VP型,德国LEO公司。

1.3 试样制备

固定GF含量为40%,GM1000含量为0.5%,B225含量为0.5%。PA6-H及PA66分别在110℃下热风干燥4h。将干燥后的PA6-H及PA66分别按5:55,15:45,30:30,50:10质量比与GM1000,B225均混并造粒(GF从侧喂料口进)。挤出机温度依次为240,255,265,275,270,270,260,260,250℃;注塑温度依次为230,275,285,290,280℃。

1.4 性能测试

(1) 力学性能测试。

拉伸性能按GB/T 1040-2006测试;弯曲性能按GB/T 9341-2008测试。

(2) HDT及MFR测试。

HDT按GB/T 1634-2004测试,MFR按GB/T 3682-2000测试。

(3) DSC分析。

取5~10mg试样,在N₂保护下,以10℃/min的升温速率从20℃加热到300℃,恒温3min,消除热历史。然后以10℃/min的降温速率从300℃降到20℃,记录降温曲线;再以同样的升温速率从20℃第二次升温至300℃,记录升温曲线,N₂流量为20mL/min。

(4) 观察GF的长度分布。

取5~10g均混料于马弗炉中800℃下锻烧2h,取残留的灰分于影像测量仪下观察GF的长度。

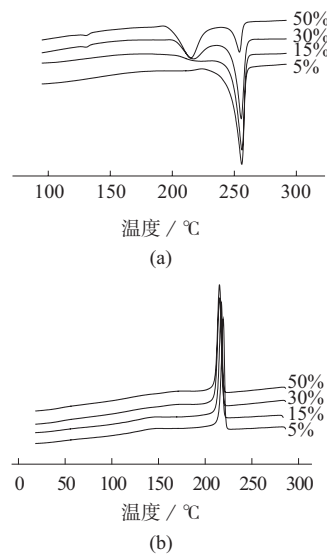
(5) 观察材料断面微观结构。

将液氮中淬断的挤出样条,经喷金处理60s后用SEM观察断面表面形貌,加速电压为20kV。

2 结果与讨论

2.1 PA6-H含量对复合材料结晶性能的影响

图1为复合材料的DSC扫描曲线。图1a为消除热历史后的熔融曲线,图1b为降温结晶曲线。



a—升温熔融曲线;b—降温结晶曲线

图1 PA6-H/PA66/GF复合材料的DSC曲线

由图1a可以看出,PA6-H的加入使曲线出现两个熔融峰,且随PA6-H含量的增加,复合材料明显表现出主、次熔融峰,这是由于PA6-H、PA66自身的熔点差异所致,更广的加工区间,有利于改善复合材料的加工性能,促进GF与树脂基体间的结合,从而减少浮纤程度、提升制品外观。由图1b可以看出,随着PA6-H含量的增加,复合材料的结晶峰温

度及开始结晶的温度均向低温方向移动、峰宽逐渐增大,表现为复合材料更容易结晶,说明 PA6-H 促进了聚合物的结晶^[6];从峰形上看,降温曲线只出现一个结晶峰,说明 PA6-H 与 PA66 同时步入结晶过程。

2.2 PA6-H 含量对复合材料力学性能的影响

PA6-H 具有流动性好、结晶速率快等特点,因端基浓度高,对 GF 及填充物具有优异的浸渍及包覆作用^[7-9],广泛应用于改性尼龙领域^[10-11]。图 2 为复合材料的力学性能随 PA6-H 含量变化的关系曲线。

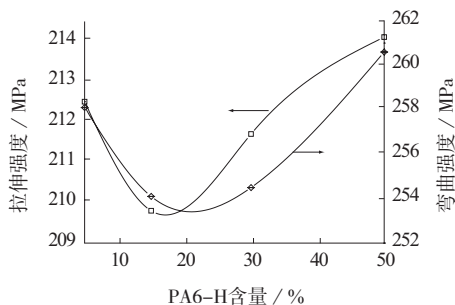


图2 PA6-H/PA66/GF 复合材料的力学性能

由图2可以看出,在实验范围内复合材料的拉伸强度及弯曲强度均随 PA6-H 含量的增加表现出先降低后升高的趋势。PA6-H 树脂中支化结构单元的存在,可提高 GF 增强材料的熔体流动性,使 GF 与基体尼龙树脂的浸润性提高^[12-13],促进 GF 在树脂基体中的分散;同时尼龙树脂活性端基含量增加,可增强 GF 与基体树脂的分子间作用力,从而使 PA6-H 改性材料的力学性能提高。当 PA6-H 含量较低时,其浸润 GF 的优势无法体现出来,而 PA6-H 自身的强度较 PA66 低,复合材料表现为强度下降;当 PA6-H 含量超过 20% 后, PA6-H 很好地发挥了其促进 GF 浸润、增强 GF 与树脂结合的优势,表现为复合材料的力学强度显著上升。

2.3 PA6-H 含量对复合材料 MFR 及 HDT 影响

复合材料的 MFR 是增强尼龙在电子电器领域中应用的关键考量指标,决定了其在薄壁化制件中应用可行性。PA6-H 独特的拓扑结构,能够降低分子间的链缠结作用,从而实现尼龙树脂的高熔体流动性^[14-16]。图3为复合材料的 MFR 及 HDT 随 PA6-H 含量变化关系曲线。由图3可以看出:在实验范围内复合材料的 HDT 随 PA6-H 含量的增加而降低,这是由材料的耐热特性决定的;MFR 随 PA6-H 含量的增加而逐渐提升,这归功于 PA6-H

分子链无缠绕的结构优势,当 PA6-H 含量由 5% 提升至 30% 时,复合材料的 MFR 由 12.6 g/10 min 提升至 25.8 g/10 min,提升了 105%。

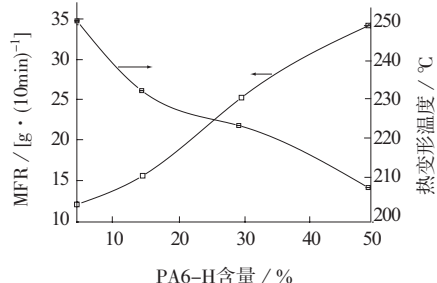
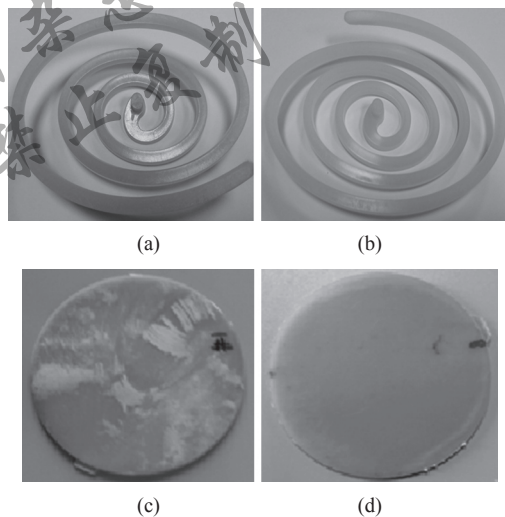


图3 PA6-H/PA66/GF 复合材料的 MFR 及热变形温度曲线

2.4 PA6-H 含量对复合材料加工性能的影响

螺旋流动长度作为评估复合材料熔体充模性能的重要参数,能准确地反映复合材料的加工性能。图4为 PA6-H/PA66/GF 复合材料的加工外观比较。



a—PA6-H/PA66/GF (0/60/40),螺旋长度 57.3 mm ;
b—PA6-H/PA66/GF (30/30/40),螺旋长度 71.8 mm ;
c—PA6-H/PA66/GF (0/60/40),外观;
d—PA6-H/PA66/GF (30/30/40),外观

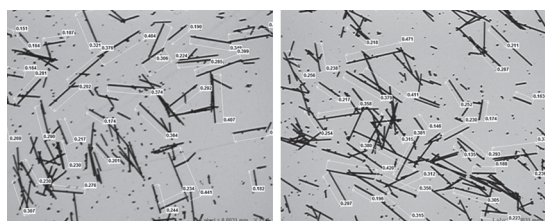
图4 PA6-H/PA66/GF 复合材料的加工外观比较

如图4a、图4b所示,在高 GF 增强 PA66 体系中, PA66/GF40 复合材料的螺旋流动长度为 57.3 mm,添加 30% 的 PA6-H 后,复合材料的螺旋流动长度提升至 71.8 mm,增长率为 25.3%。通过注塑的圆盘表面光洁度来验证 PA6-H 对材料加工性能的影响,如图4c、图4d所示:于 PA66/GF40 体系中添加 30% 的 PA6-H 后, PA6-H/PA66/GF 复合材料所制备的圆盘表面光亮无浮纤, PA6-H 的高熔体流动性能能够极大提升树脂对 GF 的包覆、解

决 GF 增强 PA66 特别是高 GF 增强 PA66 体系中 GF 分散不均及浮纤现象严重等棘手问题。

2.5 PA6-H 含量对复合材料体系中 GF 长度及分布的影响

增强体系中复合材料的力学性能主要取决于 GF 长度分布的均匀性及 GF 与基体树脂的结合程度,为了考察 PA6-H 含量对体系 GF 长度分布的均匀性影响,通过影像测量仪计量了灰分中 GF 长度及分布,如图 5 所示。



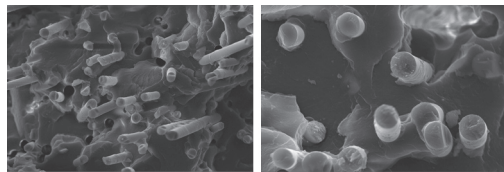
(a)
a—PA6-H/PA66/GF (0/60/40);
b—PA6-H/PA66/GF (30/30/40)

图5 PA6-H/PA66/GF 复合材料中 GF 长度及分布

在未添加 PA6-H 体系中,灰分中 GF 长度分布较宽,为 100~400 μm, GF 整体较碎,大多集中在 100 μm 附近;添加 30% PA6-H 后,灰分中 GF 长度分布较窄,为 200~400 μm, GF 分布整体较均匀,大多集中在 300 μm 附近。这是因为 PA66 的熔点较高,在加工过程中熔体黏度大、对 GF 的剪切较强,加剧了 GF 的剪切及剪切的不均匀性,如图 5a 所示。而添加 30% 的 PA6-H 后,PA6-H 可以降低体系的塑化温度,其在塑化初期便开始熔融,熔融的 PA6-H 降低了体系的熔体黏度,提升了螺杆对 GF 剪切的均一性,GF 的长度比较均匀,如图 5b 所示,表现为复合材料力学性能更优异。

2.6 PA6-H/PA66/GF 复合材料相态结构分析

图 6 为复合材料挤出丝在液氮中淬断的断面 SEM 照片,图 6 中灰色基体为 PA6-H,白色棒状为 GF。



(a)
a—PA6-H/PA66/GF/BM (30/30/40), ×1000;
b—PA6-H/PA66/GF/BM (30/30/40), ×3000

图6 PA6-H/PA66/GF 复合材料 SEM 照片

由图 6 可以看出,在熔融共混加工工艺下,GF 与基体树脂间能较好地相互作用、均匀分散,PA6-H 树脂中支化结构单元的存在,提升了 GF 与基体尼龙树脂的浸润性,同时 PA6-H 树脂活性端基含量增加,增强了 GF 与基体树脂的分子间作用力,GF 与基体断面粗糙,为韧性断裂,且 GF 与树脂基体有较好的界面结合而很少有被拔出,PA6-H 赋予材料优异的力学性能。

3 结论

(1) PA6-H 树脂中支化结构单元的存在,可提高 GF 增强材料的熔体流动性及树脂对 GF 的浸润性;同时 PA6-H 树脂较高的活性端基含量,可增强 GF 与基体树脂的分子间作用力,提升复合材料的力学性能。

(2) PA6-H 独特的拓扑结构,能够降低分子间的链缠结作用,显著提高复合材料的充模流动性,提升树脂对 GF 的包覆、解决 GF 增强尼龙 66 特别是高 GF 增强尼龙 66 体系中 GF 分散不均及浮纤现象严重等棘手问题。

(3) PA6-H 可改善增强 PA66 中熔体黏度大、GF 剪切过强、GF 长度分布不均等问题,添加 PA6-H 有利于促进 GF 长度均匀分布,提高材料的力学性能、减少制品表面的浮纤。

(4) 从材料断面 SEM 照片可直观观察到 GF 于基材中均匀分散,并与基材有较好的相融性,基体断面粗糙,为韧性断裂。

参考文献

- [1] 张君媛,徐婷婷,张秋实,等.长纤维复合材料乘用车后排座椅骨架轻量化设计[J].汽车技术,2015(8):10-13.
Zhang Junyuan, Xu Tingting, Zhang Qiushi, et al. Lightweight design of a car rear seat frame based on long fiber thermoplastic composites[J]. Automotive Technology, 2015(8):10-13.
- [2] 吴汾,杜宁宁.汽车高性能尼龙复合材料的研发[J].江苏科技信息,2015(7):45-49.
Wu Fen, Du Ningning. The research of high-performance nylon composite materials in auto field[J]. Jiangsu Science & Technology Information, 2015(7):45-49.
- [3] 杨克俭,甘典松,宋克东,等.玻纤增强高流动性尼龙 6 的研究[J].工程塑料应用,2012,40(11):28-31.
Yang Kejian, Gan Diansong, Song Kedong, et al. Glass fiber reinforced high flow nylon 6[J]. Engineering Plastics Applications, 2012,40(12):28-31.

- [4] 甘典松,陈如意,王雄刚,等. PA6-H/PA66/球形氧化铝导热绝缘复合材料的制备与性能[J]. 塑料工业, 2013, 41(11):18-21.
Gan Diansong, Chen Ruyi, Wang Xionggang, et al. Prepared and properties of PA6-H/PA66/ $\square$ - Al_2O_3 thermal conductive insulation composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(11):18-21.
- [5] 郭强,杨克俭,刘京力,等. 高流动性尼龙 6 的增强增韧改性研究[J]. 塑料工业, 2014(7):43-46.
Guo Qiang, Yang Kejian, Liu Jingli, et al. Study on strengthen toughening modification of high-flow nylon6[J]. China Plastics Industry, 2014(7):43-46.
- [6] 张雄,占珊,韩克清,等. 超支化聚合物对尼龙 6 结晶及力学性能的影响[J]. 东华大学学报, 2008, 34(1):15-19.
Zhang Xiong, Zhan Shan, Han Keqing, et al. The effect of hyperbranched polymers on the crystalline and mechanical properties of nylon6[J]. Journal of Donghua University: Natural Science, 2008, 34(1):15-19.
- [7] 郑兴铭,胡天辉,杨克俭. 高流动性尼龙 6 的制备与表征[J]. 塑料工业, 2012, 40(21):45-47.
Zheng Xingming, Hu Tianhui, Yang Kejian. Preparation and characterization of high-flow nylon 6[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(21):45-47.
- [8] Wang Chunhua, Hu Feng, YangKejian. Synthesis and properties of star-branched nylon 6 with hexafunctionalcyclotriphosphazene core[J]. RSC Advances, 2015, 5:88 382-88 391.
- [9] Hu Tianhui, Tang Xinyan, Zhang Limin, et al. Preparation of TPI-g-MAH and the application in toughened PA6[J]. Plastics Rubber and Composites 2016.doi:10.1080 / 14658011.2016.1196553.
- [10] 刘文虎,张利建,刘有才. 高流动性尼龙 6 的玻纤增强改性研究[J]. 化工技术与开发, 2020, 49(7):1-4.
Liu Wenhui, Zhang Lijian, Liu Youcai. Glass fiber reinforced modification of high fluidity nylon 6[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2020, 49(7):1-4.
- [11] 梁效礼,杨冬. 星型支化尼龙进气歧管专用材料的研究[J]. 广州化工, 2012(24):102-103.
Liang Xiaoli, Yang Dong. Preparation and properties research of star —branched nylon for intake air bypass[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012(24):102-103.
- [12] 张帆,周立,刘耀驰,等. 一种含树枝单元的高流动性尼龙 6 的原位聚合及性能测试[J]. 高分子学报, 2008(3):288-291.
Zhang Fan, Zhou Li, Liu Yaochi, et al. In situ polymerization and characterization of high fluidity nylon 6 containing low content of PAMAM units[J]. Acta Polymerica Sinica, 2008(3):288-291.
- [13] 段召华,陈炫. 长玻纤增强复合材料的浸渍技术的发展研究[J]. 塑料工业, 2008, 36(增刊):221-224.
Duan Zhaohua, Chen Xuan. Study of development of impregnation of long glass fiber-reinforced thermoplastics composites[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(Z):221-224.
- [14] 陈光剑,宋玉兴,金学斌. 连续玻璃纤维增强聚酰胺 6 复合材料的力学性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 46(5):38-42.
Chen Guangjian, Song Yuxing, Jin Xuebin. Mechanical properties of continuous glass fiber reinforced PA6 composites[J]. Engineering Plastics Applications, 2019, 46(5):38-42.
- [15] Kontou E. Micromechanics model for particulate composite[J]. Mech Mater, 2007, 39(7):702-709.
- [16] 左景奇,甘典松,宋克东,等. x-PA6/GF/Boehmite 纳米复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2016, 30(5):19-22.
Zuo Jingqi, Gan Diansong, Song Kedong, et al. Study on process and property of x-PA6 / GF / boehmite nano composites[J]. Plastics Science and Technology, 2016, 30(5):19-22.

欢迎订阅 2021 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅 2021 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志, 订阅杂志及合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社办理订阅。《工程塑料应用》为月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版, 2021 年定价 20 元/期, 全年 240 元。《化学分析计量》为月刊, 大 16 开本, 每月 20 日出版, 2021 年定价 20 元/期, 全年 240 元。

电话: (0531)85878223 85878057 传真: (0531)85947355