

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.08.008

高流动性碳纤维增强尼龙 66 的制备与性能

张友强, 王宝生, 赵付宝, 王旭华, 姚立凯, 张学锋, 诸葛炯

(山东非金属材料研究所, 济南 250031)

摘要:以尼龙 66 为基体材料, 添加碳纤维、增韧剂、流动改性剂等相关功能助剂, 通过双螺杆挤出机制备了碳纤维增强尼龙 66 复合材料, 采用注塑工艺制备了碳纤维增强尼龙 66 复合材料的标准试样, 研究了碳纤维及流动改性剂含量对复合材料力学性能和熔体流动性能的影响。结果表明, 提升碳纤维含量可以大幅度提高碳纤维增强尼龙 66 复合材料的力学性能, 当碳纤维质量分数为 35% 时, 复合材料的拉伸强度达到 251 MPa, 比纯尼龙 66 树脂提高了 210%, 弯曲强度由纯树脂的 72 MPa 提高到 358 MPa, 提高了 397%, 缺口冲击强度提高了 178%, 达到 22 kJ/m²。通过加入流动改性剂可以提高碳纤维增强尼龙 66 复合材料的熔体流动速率 (MFR), 并且不影响复合材料的力学性能, 当流动改性剂的质量分数为 1% 时, 碳纤维质量分数为 25% 的复合材料的 MFR 达到 16.1 g/(10 min), 比未添加流动改性剂时提高了 193%, 碳纤维质量分数为 35% 的复合材料的 MFR 为 15.5 g/(10 min), 比未添加流动改性剂时提高了 319%。

关键词: 尼龙 66; 碳纤维; 力学性能; 熔体流动性能; 流动改性剂

中图分类号: TQ323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)08-0043-04

Preparation and Properties of High Fluidity Carbon Fiber Reinforced Nylon 66

Zhang Youqiang, Wang Baosheng, Zhao Fubao, Wang Xuhua, Yao Likai, Zhang Xuefeng, Zhuge Jiong

(Shandong Institute of Non-metallic Materials, Jinan 250031, China)

Abstract: Carbon fiber reinforced nylon 66 composites were prepared by twin-screw extruder using nylon 66 as matrix material, adding carbon fiber, toughening agent, flow modifier and other functional additives, the standard specimens of the carbon fiber reinforced nylon 66 composites were prepared by injection molding, and the effects of carbon fiber and flow modifier contents on mechanical properties and melt flow properties of the composites were studied. The results show that the mechanical properties of the composites can be greatly improved with increasing carbon fiber content. When the mass fraction of carbon fiber is 35%, compared with the pure nylon 66, the tensile strength of the composite can reach 251 MPa, which increases by 210%; the flexural strength increases from 72 MPa to 358 MPa, which increases by 397%; the notched impact strength increases by 178% to 22 kJ/m². The melt flow rate (MFR) of carbon fiber reinforced nylon 66 composite can be increased by adding flow modifier, and the mechanical properties of the composite can not be affected, when the mass fraction of the flow modifier is 1%, MFR of the composite with 25% (mass fraction) carbon fiber can reach 16.1 g/(10 min), which is 193% higher than that of the composite without flow modifier, and MFR of the composite with 35% (mass fraction) carbon fiber can reach 15.5 g/(10 min), which is 319% higher than that of the composite without flow modifier.

Keywords: nylon 66; carbon fiber; mechanical property; melt flow property; flow modifier

尼龙在通用工程塑料中产量最大、品种最多、用途最广, 其综合性能优良^[1]。在尼龙的众多品种中, 尼龙 66 占有绝对主导地位。尼龙 66 是一种多晶型半结晶热塑性聚合物, 具有密度低、强度高、耐

腐蚀、耐磨性好等优异性能, 但是尼龙 66 还存在吸水率高、吸水后强度下降、尺寸稳定性差以及低温下抗冲击能力差等缺陷, 这些缺陷也限制了尼龙 66 的应用范围^[2-3]。因此, 为了提高尼龙 66 的综合性能,

通信作者: 张友强, 副研究员, 主要研究方向为高性能工程塑料及特种工程塑料

收稿日期: 2021-06-02

引用格式: 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, 60.

Zhang Youqiang, Wang Baosheng, Zhao Fubao, et al. Preparation and properties of high fluidity carbon fiber reinforced nylon 66[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8): 43-46, 60.

需要对其进行改性,其中,将玻璃纤维、碳纤维等高性能纤维与尼龙 66 进行复合来提高材料的力学性能是较为常用的手段^[4-7]。

碳纤维是含碳量高于 90% 的一种无机纤维,主要由聚丙烯腈纤维等有机纤维经碳化处理制得,它具有密度小、强度高、模量高以及耐磨性好等优点,常用于高性能复合材料的制备,广泛应用于航空航天、医疗器械以及汽车领域^[8-10]。

利用碳纤维高强高模的特点,对尼龙 66 进行增强改性,可以大幅度提高材料的强度和刚性,这也成为了尼龙 66 改性的研究热点^[11-12]。陈邑等^[13]采用注塑方法制备了纯 PA66 及纤维质量分数分别为 10%,20%,30%,40% 的五种碳纤维增强 PA66 复合材料,采用拉伸试验测定了材料的拉伸强度和弹性模量,比较了不同纤维含量对材料性能增强作用的差异。王立岩等^[14]采用双螺杆挤出机熔融共混法制备了碳纤维增强尼龙 66 复合材料,并系统地研究了复合材料的结构和性能,研究结果对碳纤维增强热塑性复合材料的制备起到较好的借鉴作用,对该类复合材料的生产具有一定指导意义。曲日华等^[15]对碳纤维增强尼龙 66 复合材料的热性能进行了研究,结果表明碳纤维的加入使得复合材料的结晶性能以及热稳定性得到提高,但是同时也会降低材料的熔体流动速率(MFR)。

MFR 的降低使得碳纤维增强尼龙 66 材料的流动性能变差,加工成型困难,在制品表面易出现纤维外漏等不良现象,影响产品外观^[16]。目前,对于纤维增强尼龙 66 材料的流动性能改善最为有效的方法是添加流动改性剂。流动改性剂可以与尼龙 66 树脂良好相容,降低树脂分子间的内聚力以及纤维间的摩擦力,从而提高材料熔体的流动性。

笔者以尼龙 66 为基体材料,添加流动改性剂等相关功能助剂,通过双螺杆挤出机采用连续碳纤维进料的方式制备了碳纤维增强尼龙 66 复合材料,并系统地研究了碳纤维、流动改性剂等对复合材料力学性能和熔体流动性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

尼龙 66: EPR27,平顶山神马工程塑料有限责任公司;

碳纤维长丝: T700,日本东丽株式会社;

增韧剂马来酸酐接枝聚烯烃弹性体(POE-g-MAH): CMG9805,佳易容相容剂江苏有限公司;

流动改性剂: CF-201,余姚市凯姆立华塑料科技有限公司;

抗氧剂 1098,168: 德国巴斯夫公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: CTE-35 型,南京科亚化工成套装备有限公司;

注塑机: HTF90W1 型,宁波海天集团股份有限公司;

电热鼓风干燥箱: ZB101-1 型,山东淄博仪表厂;

万能试验机: E43 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

冲击试验机: XJJ-50 型,承德试验机有限责任公司;

MFR 仪: XNR-400AM 型,承德衡通试验检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

将尼龙 66、增韧剂、流动改性剂、抗氧剂等按一定比例(增韧剂质量分数为 5%,抗氧剂质量分数为 0.2%)混合均匀,碳纤维在挤出机侧喂料处加入,经双螺杆挤出机挤出造粒,通过控制碳纤维束数量,制备出碳纤维质量分数分别为 15%,25%,35% 的碳纤维增强尼龙 66 材料,挤出温度为 265~285℃,螺杆转速为 250~350 r/min。将制备的碳纤维增强尼龙 66 粒料在 100℃下鼓风干燥 8~10 h 后通过注塑机制备出标准试样,注塑温度为 265~285℃,注塑压力为 8 MPa。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试,拉伸速度为 10 mm/min,试样类型为 1A 型;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试,试验速度为 2 mm/min;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试,试样类型为 1eA 型;

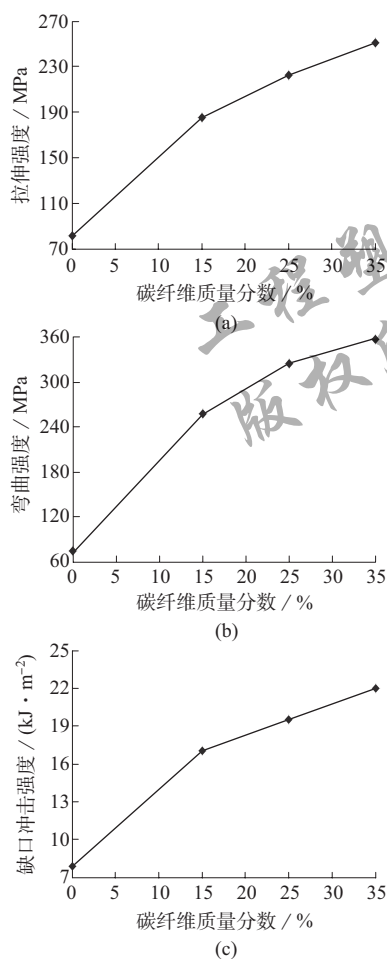
MFR 按 GB/T 3682-2000 测试,试验温度 275℃,标称负荷 2.16 kg。

2 结果与讨论

2.1 碳纤维含量对复合材料力学性能的影响

根据碳纤维含量的不同,制备出碳纤维质量分数分别为 15%,25%,35% 的碳纤维增强尼龙 66 材料,考察了碳纤维含量对碳纤维增强尼龙 66 复合材料力学性能的影响,结果如图 1 所示(图 1 中碳纤维质量分数为 0% 时的力学性能数据为纯尼龙 66 的数据)。由图 1 可知,随着碳纤维含量的增加,碳

纤维增强尼龙 66 复合材料的拉伸强度、弯曲强度以及缺口冲击强度都大幅度提高。当碳纤维质量分数达到 35% 时,碳纤维增强尼龙 66 复合材料的拉伸强度达到 251 MPa,比纯尼龙 66 树脂提高了 210%;复合材料的弯曲强度由纯树脂的 72 MPa 提高到 358 MPa,提高了 397%;复合材料的缺口冲击强度则提高了 178%,达到了 22 kJ/m²。这是因为,碳纤维具有高强度的特点,在碳纤维增强尼龙 66 材料受到拉伸及弯曲应力时,碳纤维起到了承载外力的作用,从而使得材料的拉伸强度和弯曲强度大幅度提高。另外,碳纤维增强尼龙 66 材料受到冲击时,碳纤维和尼龙 66 的两相界面受到破坏,碳纤维从树脂中拔出的过程消耗了冲击能量,从而使得材料的冲击强度提高。



a—拉伸强度; b—弯曲强度; c—缺口冲击强度

图 1 不同碳纤维含量的复合材料力学性能

2.2 碳纤维含量对复合材料熔体流动性能的影响

碳纤维的加入虽然使得碳纤维增强尼龙 66 复合材料的力学性能大幅度提高,但是也影响了材料的熔体流动性能。研究了不同碳纤维含量对复

合材料 MFR 的影响。其结果如图 2 所示(图 2 中碳纤维质量分数为 0% 时的 MFR 为纯尼龙 66 的 MFR)。从图 2 可以看出,随着碳纤维含量的增加,碳纤维增强尼龙 66 复合材料的 MFR 大幅度下降,当碳纤维质量分数为 35% 时,其 MFR 由纯尼龙 66 树脂的 43 g/(10 min) 下降到 3.7 g/(10 min),下降了 91.4%。这是因为碳纤维增强尼龙 66 复合材料体系中的碳纤维束穿插在尼龙 66 基体中,并且随着碳纤维含量的增加,材料的内摩擦力增大,导致材料的熔体流动性能变差,表现为 MFR 降低。

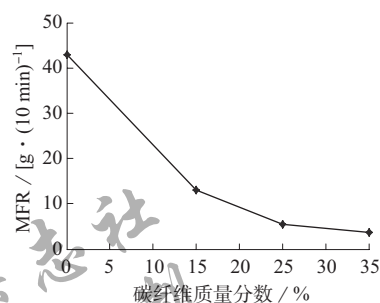
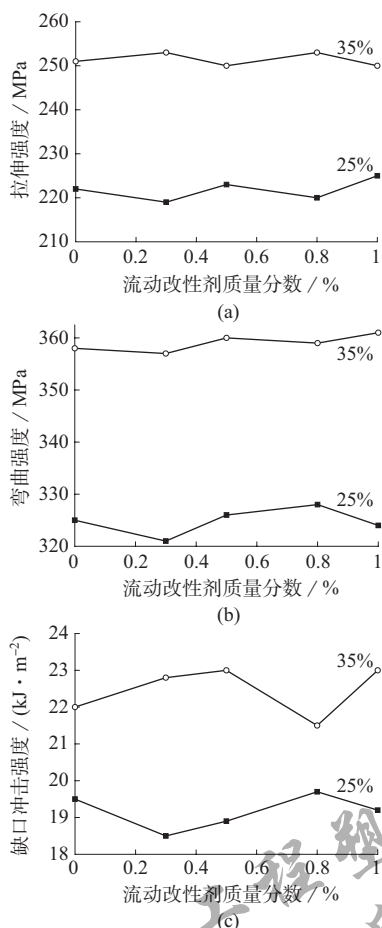


图 2 不同碳纤维含量的复合材料 MFR

2.3 流动改性剂含量对复合材料性能的影响

碳纤维的加入可使碳纤维增强尼龙 66 复合材料获得优秀的力学性能,但同时也大幅降低了材料的熔体流动性能,这就极大地限制了碳纤维增强尼龙 66 复合材料的应用范围。因此,需要加入流动改性剂来改善复合材料的熔体流动性能。以碳纤维含量较高(质量分数分别为 25% 和 35%)的复合材料为例,添加质量分数分别为 0.3%、0.5%、0.8%、1% 的 CF-201 流动改性剂,考察了流动改性剂含量对碳纤维增强尼龙 66 复合材料力学性能及 MFR 的影响,结果如图 3、图 4 所示。

由图 3 可知,流动改性剂的加入对碳纤维增强尼龙 66 复合材料的力学性能影响不大,基本和未添加流动改性剂的材料力学性能持平。从图 4 可以看出,流动改性剂的加入能大幅度提高碳纤维增强尼龙 66 复合材料的 MFR,有效地改善复合材料的熔体流动性能。当流动改性剂质量分数达到 0.5% 时,相对于未添加流动改性剂的复合材料,碳纤维质量分数为 25% 的复合材料的 MFR 提高了 91%,碳纤维质量分数为 35% 的复合材料的 MFR 提高了 176%;流动改性剂的质量分数为 1% 时,碳纤维质量分数为 25% 的复合材料 MFR 达到 16.1 g/(10 min),比未添加流动改性剂时提高了 193%,碳纤维质量分数为 35% 的复合材料 MFR 为 15.5 g/



a—拉伸强度; b—弯曲强度; c—缺口冲击强度

图3 不同流动改性剂含量下碳纤维质量分数为25%和35%的复合材料力学性能

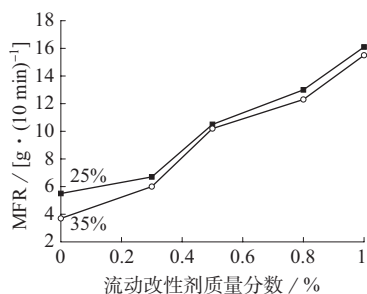


图4 不同流动改性剂含量下碳纤维质量分数为25%和35%的复合材料MFR

(10 min),比未添加流动改性剂时提高了319%。这是因为流动改性剂可以降低碳纤维增强尼龙66复合材料的内摩擦力,从而提高材料的MFR,改善材料的熔体流动性能。在实际应用中,可根据使用要求添加适宜的流动改性剂,建议添加的质量分数为0.5%~1%,可制备出高流动性碳纤维增强尼龙66复合材料。

3 结论

(1) 碳纤维可以大幅度提高尼龙66的力学性

能,当碳纤维质量分数为35%时,复合材料的拉伸强度可以达到251 MPa,比纯尼龙66树脂提高了210%,弯曲强度由纯树脂的72 MPa提高到358 MPa,提高了397%;缺口冲击强度则提高了178%,达到了22 kJ/m²。

(2) 随着碳纤维含量增加,碳纤维增强尼龙66复合材料的MFR大幅下降。当碳纤维质量分数为35%时,复合材料MFR由纯尼龙66树脂的43 g/(10 min)下降到3.7 g/(10 min),下降了91.4%。

(3) 流动改性剂可以提高碳纤维增强尼龙66复合材料的MFR,且对复合材料力学性能的影响很小,当流动改性剂质量分数为1%时,碳纤维质量分数为25%和35%的复合材料的MFR分别比未添加流动改性剂时提高了193%和319%。

参考文献

- [1] 李昕,黄利强,邱庆文. 尼龙改性的研究进展[J]. 中国塑料,2001,15(2):16-19.
Li Xin, Huang Liqiang, Qiu Qingwen. Advances of modification of nylon[J]. China Plastics, 2001, 15(2):16-19.
- [2] 王正宏,张敏,黄宁选,等. 尼龙66改性研究进展[J]. 工程塑料应用,2014,42(1):121-125.
Wang Zhenghong, Zhang Min, Huang Ningxuan, et al. Research progress on modification of nylon 66[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):121-125.
- [3] 林星五,李灿浩,王麦见,等. 纤维增强尼龙复合材料研究进展[J]. 广州化工,2013,41(13):69-71.
Lin Xingwu, Li Canhao, Wang Maijian, et al. Research progress of fiber reinforced nylon66 composites[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(13):69-71.
- [4] 王天恒,赵雄燕,蔡啸,等. 尼龙66基复合材料的研究进展[J]. 塑料科技,2012,40(12):94-99.
Wang Tianheng, Zhao Xiongyan, Cai Xiao, et al. Research progress on nylon 66-based composites[J]. Plastics Science and Technology, 2012, 40(12):94-99.
- [5] 何小芳,樊荣荣,王优,等. PA66/GF增强复合材料的应用改性研究进展[J]. 中国塑料,2013,27(12):6-11.
He Xiaofang, Fan Rongrong, Wang You, et al. Research progress in modification of glass fiber reinforced polyamide 66 composites[J]. China Plastics, 2013, 27(12):6-11.
- [6] 黄珍媛,程斌,赵亚萌,等. 短切碳纤维增强尼龙66平板抗冲击性能研究[J]. 华南理工大学学报:自然科学版,2020,48(5):118-124.
Huang Zhenyuan, Cheng Bin, Zhao Yameng, et al. Study on the impact resistance of shot-cut carbon fiber reinforced nylon 66 sheets[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2020, 48(5):118-124.

(下转第60页)

- 136.
- [6] Hastie T, Tibshirani R, Friedman J. The elements of statistical learning[M]. Berlin:Springer, 2001.
- [7] 仇利克, 郭忠文, 刘青, 等. 基于冗余分析的特征选择算法[J]. 北京邮电大学学报, 2017, 40(1):36-41.
Qiu Like, Guo Zhongwen, Liu Qing, et al. Feature selection algorithm based on redundancy analysis[J]. Journal of Beijing University of Posts and Telecommunications, 2017, 40(1):36-41.
- [8] Benesty J, Chen J, Huang Y, et al. Pearson correlation coefficient[M]//Noise reduction in speech processing. Berlin: Springer, 2009:1-4.
- [9] Ke Guolin, Meng Qi, Finley T, et al. LightGBM: A highly efficient gradient boosting decision tree[C]//Advances in neural information processing systems 30: 31st Annual conference on neural information processing systems (NIPS 2017). Montreal: Neural Information Processing Systems Foundation, 2017:3 147-3 155.
- [10] Bergstra J, Bengio Y. Random search for hyper-parameter optimization[J]. Journal of Machine Learning Research, 2012, 13(1):281-305.
- [11] Pelikan M. Bayesian optimization algorithm[M]//Hierarchical Bayesian optimization algorithm. Berlin:Springer, 2005:31-48.
- [12] Bergstra J, Bardenet R, Bengio Y, et al. Algorithms for hyper-parameter optimization[C]//Advances in neural information processing systems 24: 25th annual conference on neural information processing systems 2011. Montreal: Neural Information Processing Systems Foundation, 2011:2 546-2 554.
- [13] Bengio Y, Grandvalet Y. No unbiased estimator of the variance of K-fold cross-validation[J]. Journal of Machine Learning Research, 2004, 5:1 089-1 105.
- [14] 王春华. 注塑工艺及其对产品的缺陷形成与解决方法[J]. 塑料制造, 2016(6):54-58.
Wang Chunhua. Injection molding process and the formation of the product defects and solutions[J]. Plastics Manufacturing, 2016(6):54-58.
- [15] Xie Wei, Nie Wen, Saffari P, et al. Landslide hazard assessment based on Bayesian optimization-Support Vector machine in Nanping City, China[J]. Natural Hazards, 2021.doi:10.1007/s11069-021-04862-y.
- [16] Zhang Wengang, Wu Chongzhi, Zhong Haiyi, et al. Prediction of undrained shear strength using extreme gradient boosting and random forest based on Bayesian optimization[J]. Geoscience Frontiers, 2021, 12(1):469-477.
- [17] Sjöberg A, Önnheim M, Gustavsson E, et al. Architecture-aware Bayesian optimization for neural network tuning[C]//Artificial neural networks and machine learning-ICANN 2019: Deep learning. Berlin:Springer, 2019:220-231.
-
- (上接第 46 页)
- [7] 张其, 王孝军, 张刚, 等. 碳纤维增强尼龙 PA6T/66 共聚物复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2015, 43(4):124-126.
Zhang Qi, Wang Xiaojun, Zhang Gang, et al. Preparation and properties of carbon fiber reinforced PA6T/66 composites[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(4):124-126.
- [8] 吴谦, 王栋, 孙瑾. 高性能纤维研究进展[J]. 化学工程师, 2013, 27(9):48-49.
Wu Qian, Wang Dong, Sun Jin. Research status of high-performance fiber[J]. Chemical Engineer, 2013, 27(9):48-49.
- [9] 王浩攀, 高令飞, 李学林. 碳纤维材料在我国卫星制造领域的应用及国产化需求[J]. 化工新型材料, 2020, 48(9):20-23.
Wang Haopan, Gao Lingfei, Li Xuelin. Application of CF composite to satellite manufacturing field and demand for localization[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(9):20-23.
- [10] 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 polyamide 6 composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(4):128-134.
- [11] 王艳芝, 王劼, 张振利, 等. 短切碳纤维增强尼龙 66 复合材料研究进展[J]. 塑料工业, 2020, 48(3):31-36.
Wang Yanzhi, Wang Jie, Zhang Zhenli, et al. Recent progress of carbon-fiber/nylon 66 composite[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(3):31-36.
- [12] 马晓敏, 邢立学, 谭洪生, 等. 连续碳纤维增强 PA66 复合材料的结晶与力学性能[J]. 中国塑料, 2019, 33(2):40-46.
Ma Xiaomin, Xing Lixue, Tan Hongsheng, et al. Study on crystallization and mechanical properties of continuous carbon-fiber-reinforced PA66 composites[J]. China Plastics, 2019, 33(2):40-46.
- [13] 陈邑, 黄珍媛, 刘颖, 等. 碳纤维含量对增强尼龙复合材料性能的影响[J]. 玻璃钢/复合材料, 2019(9):64-68.
Chen Yi, Huang Zhenyuan, Liu Ying, et al. Effect of carbon fiber content on property of reinforced nylon composite[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2019(9):64-68.
- [14] 王立岩, 曲日华, 张龙云, 等. 碳纤维增强尼龙 66 复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料, 2020, 49(1):15-18.
Wang Liyan, Qu Rihua, Zhang Longyun, et al. Preparation and properties of carbon fiber reinforced nylon 66 composite[J]. Plastics, 2020, 49(1):15-18.
- [15] 曲日华, 王立岩, 关冲, 等. 碳纤维增强尼龙 66 复合材料的热性能[J]. 塑料, 2020, 49(6):45-49.
Qu Rihua, Wang Liyan, Guan Chong, et al. Carbon fiber reinforced nylon 66 thermal properties of composite[J]. Plastics, 2020, 49(6):45-49.
- [16] 江翼, 谭麟, 梁惠强, 等. 玻纤增强尼龙 66 流动性及表面光泽度的研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(10):80-83.
Jiang Yi, Tan Lin, Liang Huiqiang, et al. The study on the mobility and surface gloss of glass fiber reinforced nylon 66[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(10):80-83.