

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.07.003

连续玻纤增强 PA6 复合材料的制备

张适龄, 杨军, 张丽敏, 王明星, 胡天辉

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412007)

摘要: 采用熔融拉挤浸渍工艺, 制备了连续玻纤增强支化高流动尼龙 6 (PA6-H) 和常规线性尼龙 6 (L-PA6) 复合材料, 并研究了不同树脂基体对复合材料性能的影响。结果表明, 连续玻纤在 PA6-H 树脂基体中的分散浸渍效果明显优于 L-PA6 树脂, 连续玻纤增强 PA6-H 复合材料的力学强度比连续玻纤增强 L-PA6 树脂高约 10%, 且随着连续玻纤含量的增加, 这种优势更加明显。

关键词: 连续玻纤; 尼龙 6; 复合材料

中图分类号: TQ327.1+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)07-0013-04

Preparation of Continuous Glass Fiber-Reinforced Polyamide 6 Composites

Zhang Shiling, Yang Jun, Zhang Limin, Wang Mingxing, Hu Tianhui

(Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract: Using the melt pul-trusion impregnation process, the continuous glass fiber reinforced branched high-flow nylon 6 (PA6-H) and conventional linear nylon 6 (L-PA6) composites were prepared, and the effects of different resin substrates on the performance of composites were studied. The results show that the dispersion impregnation effect of continuous glass fiber in the high-flow nylon 6 resin substrate is obviously better than linear nylon 6 resin, and the mechanical strength of continuous glass fiber-enhanced high-flow nylon 6 composites is obviously better than that of continuous glass fiber-enhanced linear nylon 6 resin, and with the increase of glass fiber mass score, this advantage is more obvious.

Keywords: continuous glass fiber; polyamide 6; composite

连续玻璃纤维(玻纤)增强聚酰胺 6 (PA6) 复合材料具有连续玻纤增强热固性树脂基复合材料的固有特征, 如除具有显著的比强度高、比模量高之外, 还具有冲击韧性高, 修复性好, 安全环保可回收, 可循环再利用的特性, 可部分替代金属, 广泛应用于轨道交通、食品冷藏车车辆内衬板、160 公里快速货运列车车辆内衬板、新能源汽车蜂窝地板、厢式货车车厢板等产品, 将成为全球交通领域实现轻量化, 节能减排的重要手段^[1-2]。

近年来, LANXESS, BASF, TENCATE 等国外公司在高性能连续玻纤增强 PA 复合材料及其在汽车轻量化领域的应用研究中取得了巨大成绩, 并在多个项目上实现了批量应用。而我国对于高性能连续玻纤增强 PA6 复合材料的研究多处于起步阶段

^[3-6], 因此, 开展连续玻纤增强 PA6 复合材料的研究对推动我国高性能连续纤维增强热塑性复合材料领域的行业发展, 促进我国汽车、轨道交通工业的轻量化进程具有重要意义。

笔者采用熔融拉挤浸渍工艺制备了连续玻纤增强支化高流动尼龙 6 (PA6-H)、常规线性尼龙 6 (L-PA6) 复合材料, 对比研究了基体树脂 PA6 对复合材料强度的影响和玻纤含量对复合材料强度的影响, 以此指导高性能连续玻纤增强 PA6 复合材料的研究开发与应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6-H: 自制;

L-PA6: 市售;

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFB1201302)

通讯作者: 张适龄, 工程师, 主要从事纤维增强热塑性复合材料研究 E-mail: 250406330@qq.com

收稿日期: 2020-04-23

引用格式: 张适龄, 杨军, 张丽敏, 等. 连续玻纤增强 PA6 复合材料的制备 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(7): 13-16.

Zhang Shiling, Yang Jun, Zhang Limin, et al. Preparation of continuous glass fiber-reinforced polyamide 6 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(7): 13-16.

连续玻璃纤维:巨石集团有限公司;

加工助剂:B215,利安隆(天津)化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

金相显微镜:DMI5000m型,德国徕卡相机股份公司;

扫描电子显微镜(SEM):KYKY-1000 B型,中国科学院北京科学仪器研制中心;

微机控制电子万能试验机:20 kN,德国Zwick Roell集团;

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;

数字式自动黏度计:JYH-145型,上海鲁玫科学仪器有限公司;

连续纤维增强熔融拉挤浸渍试验机:D60型,自制;

电热型液压机:10T,自制。

1.3 试样制备

(1) 连续玻纤增强 PA6 预浸带的制备。

将 PA6-H, L-PA6 分别与其它助剂按比例均匀混合,再分别加入连续纤维增强熔融拉挤浸渍试验机的料斗中,通过双螺杆熔融剪切共混,再将树脂熔体匀速送入熔融浸渍模具中。连续玻纤在牵引下通过浸渍模具,在模具内部展纱装置的张力作用下充分展开,PA6树脂熔体对展开的玻纤纱完成快速包覆、浸润,再依次通过模具口模定型、冷却、收卷,获得宽幅约 600 mm,厚度约 0.3 mm 的连续玻纤增强 PA6-H、连续玻纤增强 L-PA6 预浸带片材。在预浸带的制备过程中,PA6 基体树脂的熔体温度为 240~260℃,预浸带拉挤线速度 10~12 m/min,通过熔融拉挤浸渍试验机中双螺杆的喂料频率、牵引频率的配比获得不同玻纤含量的连续玻纤增强 PA6 预浸带片材。

(2) 连续玻纤增强 PA6 复合板材制备。

将各型号的连续玻纤增强 PA6 预浸带裁切成相同长宽尺寸、角度的预浸带裁片,再将预浸带裁片按照相同的铺层顺序铺放填模,在温度 240~260℃,模压压力 20~40 MPa,保压时间 8~12 min 的工艺条件下复合模压,制备成厚度 3.0 mm 的连续玻纤增强 PA6 复合板材。

根据相关标准和技术要求,将连续玻纤增强 PA6 复合板材机加工成相应尺寸的测试试样。

1.4 性能测试与表征

连续玻纤增强 PA6 复合板材的拉伸性能按 ISO

527-4:1997 测试,拉伸速率 2 mm/min;

弯曲性能按 ISO14125:1998 测试,弯曲速率 2 mm/min,跨距 60 mm;

PA6 树脂的相对黏度按 ISO 307-2007+A1-2013 测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试,测试条件:265℃,0.325 kg;

SEM 观察:将 80 mm×10 mm 的冲击试样置于液氮中充分冷却后淬断,得到的淬断面真空镀金后,置于 SEM 中观察其形态结构,并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PA6 基体树脂的流动性表征

为了对比两种基体树脂的流动性差异,在相同的测试条件下,分别测试了 PA6-H, L-PA6 树脂的 MFR 和相对黏度,测试结果见表 1。

表 1 PA6-H 和 L-PA6 树脂的流动性测试数据

项目	材料	
	PA6-H	L-PA6
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	42	3.8
相对黏度	1.65	2.47

由表 1 可知,PA6-H 的 MFR 明显高于 L-PA6 树脂,同时,前者的相对黏度明显低于后者,表明 PA6-H 的流动性明显优于 L-PA6 树脂。这是由于支化结构单元的存在可有效缩短 PA6-H 分子链的长度,减弱分子链之间的相互缠结,可显著提高 PA6-H 树脂熔体的流动性^[5-7]。

2.2 连续玻纤增强 PA6 复合材料的力学性能

在相同的样条制备及测试条件下,测试了不同树脂基体的连续玻纤增强 PA6 复合板材的拉伸性能、弯曲性能。图 1~图 4 分别是不同玻纤含量的连续玻纤增强两种 PA6 树脂的复合材料在 0° 方向的拉伸强度、拉伸弹性模量,以及 45° 方向的弯曲强度、弯曲弹性模量。由图 1~图 4 可知,复合材料在这两个方向的强度都伴随玻纤含量的增加而提高,当玻纤质量分数 ≤ 60% 时,连续玻纤增强 PA6-

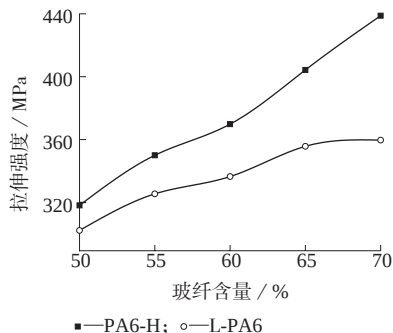


图 1 不同玻纤含量的连续玻纤增强 PA6 复合板材的拉伸强度

H 复合材料的强度比连续玻纤增强 L-PA6 复合材料的强度高约 10%,随着玻纤含量的进一步增加,连续玻纤增强 PA6-H 复合材料的强度超过连续玻纤增强 L-PA6 复合材料强度的 20% 左右。

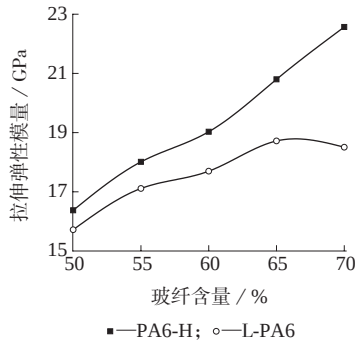


图2 不同玻纤含量对连续玻纤增强 PA6 复合板材的拉伸弹性模量

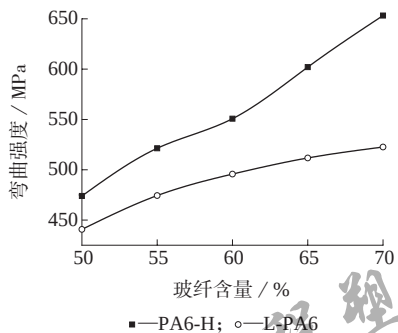


图3 不同玻纤含量的连续玻纤增强 PA6 复合板材的弯曲强度

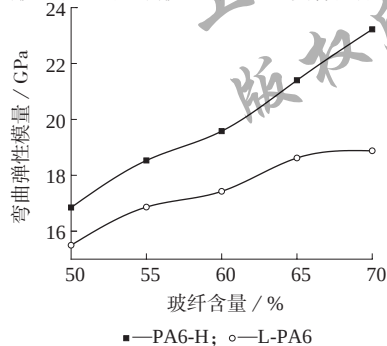


图4 不同玻纤含量的连续玻纤增强 PA6 复合板材的弯曲弹性模量

基体树脂对连续玻纤增强 PA6 复合材料强度的影响存在明显差异,这可能与连续玻璃纤维在不同基体树脂中分散、浸渍效果存在差异。其中机理可能是:一方面,PA6-H 树脂中因为支化结构单元的存在,有效地降低了分子链之间的相互缠结,提高了树脂熔体的流动性。根据 Darcy 定律可知,在相同的模压工艺参数条件下,增强纤维的浸渍度与树脂熔体的黏度成反比,黏度越低的树脂熔体流动性越好,树脂熔体更容易完成对增强玻纤的包覆和浸渍^[7];另一方面,支化分子结构使 PA6-H 树脂的极性端基含量增加,这有利于提高 PA6 树脂熔体在增强玻纤表面的润湿性^[8-10],有利于提高基体树脂与

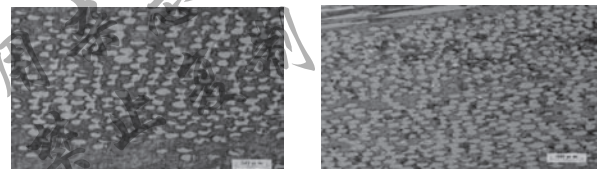
增强玻纤的界面结合强度,从而提高复合材料的强度。

2.3 连续玻纤增强 PA6 复合材料的微观结构表征

为了探索连续玻纤在不同 PA6 基体树脂中的形态,采用金相显微镜、SEM 对比分析了增强玻璃纤维在 PA6-H, L-PA6 树脂基体中的微观结构。

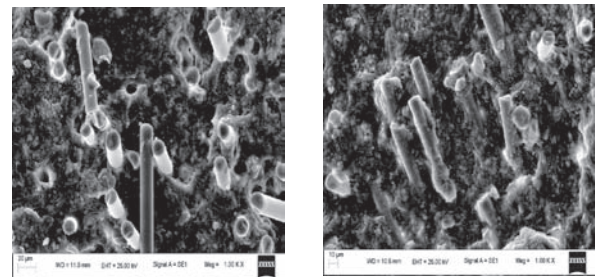
图5是在金相显微镜下,分别观测连续玻纤增强 PA6-H 和 L-PA6 复合材料的断面照片。由图5可知,在连续玻纤增强 L-PA6 复合材料中,部分区域的玻纤单丝与单丝贴在一起,未能充分分散开,PA6 树脂基体未能形成对增强玻纤的充分分散和包覆。在连续玻纤增强 PA6-H 复合材料(图5b)中,连续玻纤呈单丝级分散在基体树脂中,玻纤单丝周围完全被树脂基体包覆,浸润。

图6是连续玻纤增强 PA6-H 和 L-PA6 复合材料的断面 SEM 照片。



(a) 连续玻纤增强 L-PA6 复合材料;
(b) 连续玻纤增强 PA6-H 复合材料

图5 连续玻纤增强 PA6 复合材料断面的照片



(a) 连续玻纤增强 L-PA6 复合材料 (×1000);
(b) 连续玻纤增强 PA6-H 复合材料 (×1000);



(c)

a—连续玻纤增强 L-PA6 复合材料 (×1000);
b—连续玻纤增强 PA6-H 复合材料 (×1000);
c—连续玻纤增强 PA6-H 复合材料 (×3000)

图6 连续玻纤增强 PA6-H 和 L-PA6 复合材料断面的 SEM 照片

由图6可知,在 L-PA6 基体树脂中的玻纤表面

光滑,未见到有明显的树脂粘附(图6a)。在PA6-H基体树脂中的玻纤表面粗糙,有明显的树脂粘附在断面拔出的玻纤上,如图6b、图6c所示。其机理可能是:PA6-H树脂中支化结构单元的极性末端基增加,其与玻纤表面处理体系的相容性良好,两者之间能形成有效的化学键连接,有利于促进连续玻纤在基体树脂中的分散和浸渍^[11-13];而L-PA6树脂分子链上的活性端基较少,L-PA6与连续玻纤表面处理体系的相容性欠佳,难以形成有效的化学键连接^[14],不利于L-PA6树脂熔体渗入玻纤纱内部,阻碍其对连续玻纤的分散、包覆和浸渍^[15]。

3 结论

(1) 在连续玻纤质量分数 $\leq 60\%$ 时,连续玻纤增强PA6-H复合材料的强度比连续玻纤增强L-PA6的高约10%;随着玻纤质量分数的增加,PA6-H树脂基体的复合材料强度优势更加明显。

(2) 支化分子结构单元的存在,显著提高了PA6-H树脂的熔体流动性,提高了PA6-H树脂熔体对连续玻纤的分散、浸渍效果,从而提高了连续玻纤增强PA6-H复合材料的强度。

参考文献

- [1] 陈铭年,潘翔,梁霖峰.汽车轻量化是节能环保的有效措施[J].福建工程学院学报,2008,6(增刊):26-29.
Chen Mingnian, Pan Xiang, Liang Linfeng. Automobile lightening for energy conservation and environmental protection[J]. Journal of Fujian University of Technology, 2008, 6(Z):26-29.
- [2] 中国玻璃纤维工业协会,中国复合材料工业协会.纤维复合材料工业“十三五”发展规划[J].玻璃钢,2016(2):18-28.
China Glass Fiber Industry Association. China composites industry association- fiber composites industry “13th five-year plan” development plan[J]. Fiber Reinforced Plastics, 2016(2):18-28.
- [3] 许丽丹,项爱民,郑义珠,等.连续碳纤维增强聚酰胺6复合材料的研究[J].中国塑料,2007,21(1):195-198.
Xu Lidan, Xiang Aimin, Zheng Yizhu, et al. Study on continuous carbon fiber-reinforced polyamide 6 composite materials[J]. China Plastics, 2007, 21(1):195-198.
- [4] 方立,周晓东,吴忠泉.连续玻璃纤维增强聚丙烯复合板材的性能研究[J].工程塑料应用,2012,40(12):12-15.
Fang Li, Zhou Xiaodong, Wu Zhongquan. Properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene laminates[J]. Engineering Plastics Applications, 2012, 40(12):12-15.
- [5] 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.
- [6] Kontou E. Micromechanics model for particulate composite[J]. Mech Mater, 2007, 39(7):702-709.
- [7] 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.
- [8] Wang Chunhua, Hu Feng, Yang Kejian. Synthesis and properties of star-branched nylon 6 with hexafunctional cyclotriphenylphosphazene core[J]. RSC Advances, 2015, 5:88 382-88 391.
- [9] 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.
- [10] Hu T, Tang X, Zhang L, et al. Preparation of TPI-g-MAH and the application in toughened PA6[J]. Plastics Rubber and Composites, 2016, 45(7). DOI:10.1080/14658011.2016.1196553.
- [11] 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(Z1):45-47.
Zheng Xingming, Hu Tianhui, Yang Kejian. Preparation and characterization of high-flow nylon 6[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(Z1):45-47.
- [12] 杨金水,尹昌平.复合材料液相成型技术[M].长沙:国防科技大学出版社,2018.
Yang Jinshui, Yin Changping. Composite liquid phase forming technology[M]. Changsha: National University of Defence Technology Press, 2018.
- [13] 周杰,李代文,杨国刚,等.连续玻璃纤维增强聚丙烯复合板材的制备及性能[J].工程塑料应用,2018,46(10):24-29.
Zhou Jie, Li Daiwen, Yang Guogang, et al. Preparation and performance of continuous glass fiber reinforced polypropylene composite laminated plate[J]. Engineering Plastics Applications, 2018, 46(10):24-29.
- [14] 杨克俭,甘典松,胡天辉,等.玻纤增强高流动性尼龙6的研究[J].工程塑料应用,2012,40(12):28-31.
Yang Kejian, Gan Diansong, Hu Tianhui, et al. Glass fiber reinforced high flow nylon 6[J]. Engineering Plastics Applications, 2012, 40(12):28-31.
- [15] Wang Chunhua, Hu Feng, Yang Kejian. Preparation and properties of nylon 6/sulfonated graphene composites by an in situ polymerization process[J]. RSC Advances, 2016, 6:45 014-45 022.