

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.10.005

连续玻纤/长玻纤增强尼龙6复合材料的耐水性能

张适龄,张英伟,张贻舟,欧阳环,胡天辉

(株洲时代工程塑料科技有限责任公司,湖南株洲 412007)

摘要:采用熔融拉挤浸渍工艺,分别制备了连续玻璃纤维增强尼龙6复合材料(CFRTPA6)和长玻璃纤维增强尼龙6复合材料(LFTPA6)。对比研究了两种复合材料在水中浸泡前后的力学性能和阻燃性能。结果表明,CFRTPA6的饱和吸水率约1.7%,饱和吸水后,其力学性能(拉伸、弯曲强度及其弹性模量)保持率 $\geq 80\%$,水平燃烧速度 $< 100\text{ mm/min}$,满足UL F1认证中关于高分子材料在户外环境下可长期使用的耐水性要求。LFTPA6的饱和吸水率约3%,饱和吸水后,虽然其水平燃烧速度 $< 100\text{ mm/min}$,但力学性能保持率 $\leq 70\%$,难以满足UL F1认证中的耐水性要求。

关键词:连续玻璃纤维;尼龙6;复合材料;耐水性

中图分类号: TQ327.1+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)10-0024-05

Water Resistance of Continuous Glass Fiber or Long Glass Fiber Reinforced Nylon 6 Composites

Zhang Shiling, Zhang Yingwei, Zhang Yizhou, Ouyang Huan, Hu Tianhui
(Zhuzhou Times Engineering Plastics Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract : Continuous glass fiber reinforced nylon 6 composites (CFRTPA6) and long glass fiber reinforced nylon 6 composites (LFTPA6) were prepared by a method of melting pultrusion impregnation. Mechanical properties and flame retardancy of both composites in the condition of water immersing and immersed were compared. The results show that the saturated water absorption rate of CFRTPA6 is about 1.7%, after saturated water absorption, the retention rate of mechanical properties (including tensile strength and modulus, bending strength and modulus) still can stand at 80% or above more, horizontal burning rate of the composite is lower than 100 mm/min, which can meet the water resistance technology requirement of UL F1 certification for long-term use of polymer materials in outdoor environment. Saturated water absorption rate of LFTPA6 is about 3.0%, after saturated water absorption, although its horizontal burning rate is less than 100 mm/min, the retention rate of mechanical properties is not more than 70%, so that it can not match the water resistance technology requirement of UL F1 certification.

Keywords : continuous glass fiber ; nylon 6 ; composites ; water resistance

汽车轻量化对降低燃油消耗、减少污染物和碳排放具有重要意义,是汽车工业发展的重要方向,提高结构部件强度和采用轻量化材料代替金属材料,是汽车工业实现轻量化的必然选择^[1]。与短玻纤增强尼龙6复合材料相比,长玻纤增强尼龙6复合材料(LFTPA6)的力学性能优势明显,其冲击韧性显著提高;连续玻纤增强尼龙6复合材料(CFRTPA6)具有更显著的高比强度、高比模量、高冲击韧性的特点,且两种玻纤增强尼龙6复合材料都具备可修复、可循环再利用的特性。采用CFRTPA6/LFTPA6材

料部分替代金属应用于结构件、功能件,必将成为汽车、轨道交通等领域实现轻量化、节能减排的重要措施^[2-3]。

为了确保产品安全可靠,用于结构件和功能件的复合材料及部件,通常都有贮存和使用寿命的要求。然而在存储、运输、使用过程中,受空气、水分、热量、太阳光等环境因素的作用,CFRTPA6或LFTPA6同其它高分子复合材料一样会发生老化导致性能衰减,失去产品的使用价值^[4-6]。尤其是尼龙6的吸水性较强,水分会对复合材料的性能造成

通信作者: 胡天辉,博士,教授级高级工程师,主要从事功能性尼龙树脂的合成与应用研究 Email: hutianhui2002@126.com

收稿日期: 2020-08-10

引用格式: 张适龄,张英伟,张贻舟,等. 连续玻纤/长玻纤增强尼龙6复合材料的耐水性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(10): 24-28.

Zhang Shiling, Zhang Yingwei, Zhang Yizhou, et al. Water resistance of continuous glass fiber or long glass fiber reinforced nylon 6 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10): 24-28.

严重的影响,因此研究 CFRTPA6 和 LFTPA6 的耐水性能具有重要的意义。目前,关于 CFRTPA6 和 LFTPA6 的研究主要集中在复合材料的制备技术、材料及部件的设计与应用的关系^[7-9],对于这两种复合材料的耐水性能及其影响的应用性研究则很少。

笔者参照 UL F1 认证中关于高分子材料长效耐候性研究的试验方法——ANSI/UL 746C-1995,对比研究了 CFRTPA6 和 LFTPA6 分别在水浴中浸泡后的性能数据,评估两种复合材料的吸水性能及其对力学性能和阻燃性能的影响,为这两种复合材料的贮存和应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

高流动性尼龙6树脂:自制;

连续玻纤纱:巨石集团有限公司;

抗氧剂:1098,168,巴斯夫集团。

1.2 主要设备及仪器

连续纤维增强熔融拉挤浸渍试验机:D60型,自制;

长纤维增强熔融拉挤浸渍试验机:D40型,自制;

电热恒温水槽:DK-600A型,上海一恒科学仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机:Z020型,量程20 kN,德国ZwickRoell集团;

汽车内饰燃烧测试仪:QCS-2型,南京上元仪器有限公司;

注塑机:MA1200/370型,海天集团;

液压机:10T,自制。

1.3 试样制备

(1) CFRTPA6 的制备。

高流动性尼龙6树脂与抗氧剂等助剂按比例混合均匀,然后加入连续纤维增强熔融拉挤浸渍试验机中通过双螺杆熔融共混送入浸渍模具,连续玻纤纱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浸润,再通过模具口模定型、收卷,制备出宽度600 mm、厚度0.2~0.3 mm的连续玻纤增强尼龙6预浸带片材^[10]。在熔融拉挤浸渍的过程中,基体树脂的熔体温度240~260℃,片材的拉挤线速度10~12 m/min。

将连续玻纤增强尼龙6预浸带按一定长宽尺寸和角度裁切成预浸带裁片,将预浸带裁片按照0°/

90°的铺层顺序填模,制备成玻纤含量60.3%,厚度4 mm的CFRTPA6板材,模压工艺参数:温度245~265℃,压力20~60 MPa,保压时间12~16 min。

根据相关标准和技术要求,将4.0 mm厚的CFRTPA6板材机加工成相应尺寸的测试样条。

(2) LFTPA6 的制备。

将高流动性尼龙6树脂与其它助剂按比例混合均匀,再加入长纤维增强熔融拉挤浸渍试验机的料斗中,通过双螺杆熔融共混送入熔融浸渍模具,玻纤纱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浸润,再通过模具口模定型、冷却、切粒,获得长度11~12 mm、玻纤含量59.7%的LFTPA6粒料。在熔融拉挤造粒过程中,基体树脂的熔体温度250~260℃,熔融拉挤的料条线速度25~30 m/min。

采用注塑的方式将LFTPA6粒料制备成测试样条,注塑工艺参数:熔体温度250~265℃,熔体压力7~9 MPa,熔胶时的螺杆转速30~40 r/min。

1.4 测试与表征

浸水试验:参照UL F1的认证方法,将两种规格的样条在70℃水浴中浸泡,浸泡时长分别为0,2,6,24,72,168 h,测试各浸泡时长样条的吸水率、拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、弯曲弹性模量和阻燃性能。

CFRTPA6的拉伸性能按照ISO 527-4-1997测试,拉伸速率2 mm/min;弯曲性能按照ISO 14125-1998测试,弯曲速率2 mm/min,跨距80 mm。

LFTPA6的拉伸性能按照ISO 527-2-2012测试,拉伸速率2 mm/min;弯曲性能按照ISO 178-2010测试,弯曲速率2 mm/min,跨距64 mm。

阻燃性能参照GB 8410-2006进行测试,以水平燃烧时的燃烧速度作为复合材料阻燃性能的评价指标。

2 结果与讨论

2.1 两种复合材料的吸水率对比

在相同测试条件下,采用电子天平分别测量了浸泡前的样条质量 m_1 ,浸泡后的样条质量 m_2 ,根据式(1)^[11-12]计算出各浸泡时间段样条的吸水率 W_p ,分析了两种复合材料的吸水率与浸泡时间的对应关系,如图1所示。

$$W_p = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

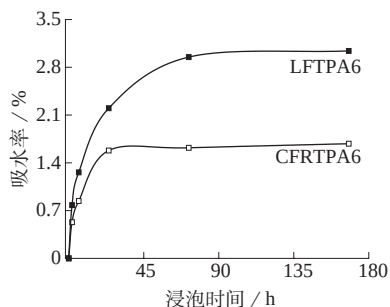


图1 两种玻纤增强尼龙6复合材料的吸水率-浸泡时间关系曲线

由图1可知,两种玻纤增强尼龙6复合材料的吸水率在前期快速增长,然后进入一个较稳定的状态。CFRTPA6达到饱和吸水平衡的时间约24 h,其饱和吸水率约1.7%;LFTPA6的饱和吸水平衡时间约72 h,饱和吸水率约3%。数据表明,两种复合材料在达到饱和吸水的平衡时间和吸水率方面存在差异,CFRTPA6的饱和吸水率更低,达到饱和吸水所需要的平衡时间更短,其耐水能力更优。

2.2 吸水对复合材料力学性能的影响

在对比了两种复合材料吸水率差异的基础上,重点探索了两种复合材料的力学性能在吸水前后的变化。

(1) 吸水对复合材料拉伸性能的影响。

图2、图3分别是两种玻纤增强尼龙6复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量随浸泡时间变化曲线。

由图2、图3可知,随着浸泡时间的增加,两种复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量在短期内都出现了明显衰减,再进入一个相对平稳的状态。饱和

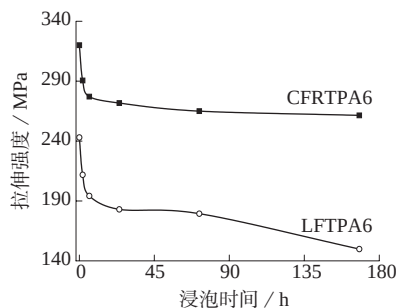


图2 不同浸泡时间下两种玻纤增强尼龙6复合材料的拉伸强度

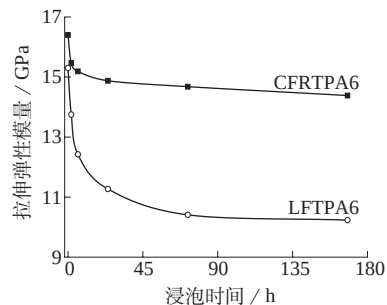


图3 不同浸泡时间下两种玻纤增强尼龙6复合材料的拉伸弹性模量

吸水后,CFRTPA6拉伸强度、拉伸弹性模量衰减幅度分别为18%,12%,而LFTPA6的衰减幅度分别达到了38%,33%。

(2) 吸水对复合材料弯曲性能的影响。

图4、图5分别是两种玻纤增强尼龙6复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量随材料浸泡时间的变化曲线。由图4、图5可知,随着浸泡时间的增加,两种复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量的变化趋势与其拉伸性能类似,在短期内出现了明显衰减,然后再进入一个相对平稳的状态,其中饱和吸水后CFRTPA6弯曲强度、弯曲弹性模量的衰减幅度分别为20%,13%;而LFTPA6的衰减幅度分别达到了37%,30%。

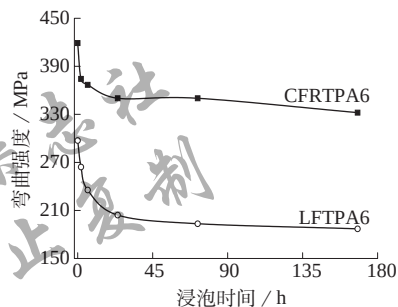


图4 不同浸泡时间下两种玻纤增强尼龙6复合材料的弯曲强度

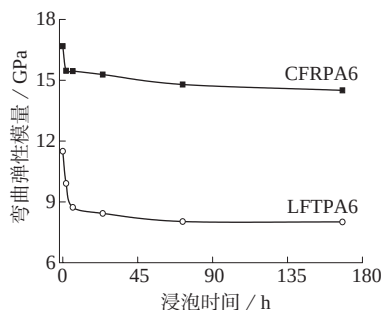


图5 不同浸泡时间下两种玻纤增强尼龙6复合材料的弯曲弹性模量

上述研究数据表明,随着浸泡时间的增加,两种玻纤增强尼龙6复合材料的吸水率会增长,而复合材料的拉伸、弯曲性能都有一定程度的下降。这是因为尼龙6分子链中含有大量的酰胺基团(—NHCO—),其能够与水分子形成氢键,导致玻纤增强尼龙6复合材料存在明显的吸水特征。对于极性的尼龙6树脂而言,水是增塑剂,增塑剂的加入对尼龙6树脂分子链起到了稀释和隔离的作用,减少了分子链之间的相互作用力,降低了玻纤增强尼龙复合材料的拉伸和弯曲性能^[13]。

对比图2~图5可知,在玻纤含量基本相当的前提下,两种玻纤增强尼龙6复合材料在吸水前后力学性能下降的幅度存在较大差异,这可能与两种

复合材料中尼龙6树脂所发挥的作用有关。根据纤维增强树脂基复合材料的混合定律^[14-15],其纵向强度 σ_c ,纵向模量 E_c 如式(2)、式(3)所示。

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m \quad (2)$$

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m \quad (3)$$

式中: σ_f, σ_m ——增强纤维、基体树脂的应力;

E_f, E_m ——增强纤维、基体树脂的模量;

V_f, V_m ——增强纤维、基体树脂的体积含量。

由式(2)、式(3)可知,在CFRTPA6中,连续玻纤与尼龙6树脂的强度与模量存在数量级差异,复合材料的强度、模量主要由连续玻纤提供,基体树脂主要起粘结纤维和分散载荷的作用,其吸水后力学性能的变化对复合材料强度和模量的影响较小。在LFTPA6中玻纤被切断,其强度与模量的数量级优势显著降低,基体树脂的力学性能在复合材料中的占比增加,吸水后尼龙6树脂强度和模量的衰减则会明显降低复合材料的强度和模量。

2.3 吸水对复合材料阻燃性能的影响

为了综合评估吸水对两种玻纤增强尼龙6复合材料的影响,在研究吸水对玻纤增强尼龙6复合材料力学性能影响的同时,还参照GB 8410-2006对两种复合材料在浸水前后的样条进行了水平燃烧测试,具体测试结果如表1所示。

表1 两种玻纤增强尼龙6复合材料的水平燃烧速度 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$

材 料	水平燃烧速度	
	浸水前	浸水后
CFRTPA6	< 13	< 35
LFTPA6	< 17	< 54

由表1可知,根据GB 8410-2006,两种玻纤增强尼龙6复合材料在浸水前后的水平燃烧速率均小于 100 mm/min ,均可满足汽车内饰件对材料阻燃性能的要求。在吸水前后,两种玻纤增强尼龙6复合材料的阻燃性能没有发生明显变化,原因可能是,在常规条件下,水分子不是可燃物,且复合材料的吸水率相对较低,少量水分对复合材料阻燃性能的影响很小^[16]。

2.4 玻纤增强尼龙6复合材料的耐水性能综合评估

关于高分子材料能否满足在户外环境长期使用的耐水性要求,UL F1认证有明确的评判标准^[9]:暴露在有水的环境中或在水中浸泡前后,材料力学性能保持率 $\geq 70\%$,且阻燃等级保持不变。

结合上述研究数据表明,在浸水前后,CFRTPA6的拉伸、弯曲性能保持率 $\geq 80\%$,水平燃烧速率 $< 100 \text{ mm/min}$,该材料可满足在户外条件

下长期使用的耐水性要求。LFTPA6在浸水前后,其力学性能保持率 $\leq 70\%$,难以完全满足在户外条件下长期使用的耐水性要求。

3 结论

(1) CFRTPA6的吸水率前期快速增长,并在24 h后可达到饱和吸水状态,其饱和吸水率约1.7%;LFTPA6达到饱和吸水的平衡时间约72 h,饱和吸水率约3%。

(2) 随着浸泡时间增加和吸水率的提高,CFRTPA6力学性能在前期快速衰减,在达到饱和吸水状态时的材料力学性能趋于稳定,力学性能保持率 $\geq 80\%$,而LFTPA6的力学性能保持率 $\leq 70\%$;在浸泡前后,两种复合材料的水平燃烧速度均小于 100 mm/min ,阻燃性能保持不变。

(3) 结合UL E1的认证标准,CFRTPA6可满足在户外环境下长期使用的耐水性要求。

参考文献

- [1] 陈铭华,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 Minghua, Pan Xiang, Liang Linfeng. Automobile lightening for energy conservation and environmental protection[J]. Journal of Fujian University of Technology, 2008, 6(Suppl.):26-29.
- [2] 陈东,刘伟,雷绍阔.连续纤维增强热塑性复合材料在汽车上的应用[J].上海塑料,2019(1):46-51.
Chen dong, Liu wei, Lei shaokuo. Application of continuous fiber reinforced thermoplastic composites in automobile[J]. Shanghai Plastics, 2019(1):46-51.
- [3] 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 Fiberglass Industry Association, China Composites Industry Association. Development plan of fiber composites industry during “the 13th Five-Year Plan” [J]. Fiber Reinforced Plastics, 2016(2):18-28.
- [4] 张伟,李旭武,张适龄,等.长玻纤增强尼龙6复合材料油老化寿命的评价[J].塑料工业,2014,42(10):44-46.
Zhang Wei, Li Xuwu, Zhang Shiling, et al. The aging life evaluation in oil for long glass fiber reinforced nylon 6 composites[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(10):44-46.
- [5] 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 composites[J]. China Plastics, 2007, 21(1):195-198.
- [6] 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,2019,47(5):38-42.
Chen Guangjian, Song Yuxing, Jin xuebin. Mechanical properties

- of continuous glass fiber reinforced PA6 composites[J]. *Engineering Plastics Applications*, 2019, 47(5):38–42.
- [7] Kontou E. Micromechanics model for particulate composite[J]. *Mech Mater*, 2007, 39(7):702–709.
- [8] 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(Z1):221–224.
- [9] Wang Chunhua, Hu Feng, Yang Kejian. Synthesis and properties of star-branched nylon 6 with hexafunctionalcyclotriphosphazene core[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(88):382–391.
- [10] 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 Applications*, 2020, 48(7):13–16.
- [11] 李晖,魏莉萍,王湘明,等. 吸水率对尼龙 66 力学性能的影响研究[J]. *工程塑料应用*, 2008, 36(8):64–67.
- Li Hui, Wei Liping, Wang Xiangming, et al. Investigation on the influences of water absorption to the mechanical properties of nylon 66 materials[J]. *Engineering Plastics Applications*, 2008, 36(8):64–67.
- [12] Rajeesh K R, Gnanamoorthy R, Velmurugan R. The effect of moisture content on the tensile behaviour of polyamide 6 nanocomposites[J]. *Materials Design and Applications*, 2010, 224(12):173–176.
- [13] Das V, Kumar V, Singh A, et al. Compatibilization efficacy of LLDPE-g-MA on mechanical, thermal, morphological and water absorption properties of nylon-6 / LLDPE blends[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2012, 51(5):446–454.
- [14] 杨金水,尹昌平. 复合材料液相成型技术[M]. 北京:国防科技大学出版社, 2018.
- Yang Jinshui, Yin Changping. Composite liquid phase forming technology[M]. Beijing:National University of Defence Technology Press, 2018.
- [15] 李道奎. 材料力学[M]. 北京:高等教育出版社, 2014.
- Li Daokui. Mechanics materials[M]. Beijing:Higher Education Press, 2014.
- [16] 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.
- [17] Okita Y, Saito T, Isogai A. Entire surface oxidation of various cellulose microfibrils by TEMPO-mediated oxidation[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(6):1 696–1 700.
- [18] Ifuku S, Iwasaki M, Morimoto M, et al. Graft polymerization of acrylic acid onto chitin nanofiber to improve dispersibility in basic water[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(1):623–627.
- [19] Lu Chuangwei, Yu Juan, Wang Chunpeng, et al. Fabrication of UV-absorbent cellulose-rosin based thermoplastic elastomer via “graft from” ATRP[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 188:128–135.
- [20] Ovalle-Serrano S A, Gómez F N, Blanco-Tirado C, et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from colombian fique decortication by-products[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 189:169–177.
- [21] Wang Zengi, Qiao Xiuying, Sun Kang. Rice straw cellulose nanofibrils reinforced poly(vinyl alcohol) composite films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 197:442–450.
- [22] Saito T, Nishiyama Y, Putaux J L, et al. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(6):1 687–1 691.
- [23] Cao Xiaodong, Habibi Y, Lucia L. One-pot polymerization, surface grafting, and processing of waterborne polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19:7 137–7 145.
- [24] 潘佳,李大纲,邓巧云,等. 纤维素纳米纤维 / 环氧树脂复合薄膜的透光性研究[J]. *塑料工业*, 2012, 40(9):108–111.
- Pan Jia, Li Dagang, Deng Qiaoyun, et al. Light transmittance study on cellulose nanofibers / epoxy resin composite film[J]. *China Plastics Industry*, 2012, 40(9):108–111.
- [25] Xu Xuezhu, Liu Fei, Jiang Long, et al. Cellulose nanocrystals vs. cellulose nanofibrils: A comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(8):2 999–3 009.
- [26] Errezma M, Mabrouk A B, Boufi S. Waterborne acrylic-cellulose nanofibrils nanocomposite latexes via miniemulsion polymerization[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 109:30–37.
- [27] Xu Xuezhu, Wang Haoran, Jiang Long, et al. Comparison between cellulose nanocrystal and cellulose nanofibril reinforced poly(ethylene oxide) nanofibers and their novel shish-kebab-like crystalline structures[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(10):3 409–3 416.