

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.008

连续玻璃纤维增强聚酰胺 6 复合材料的力学性能

陈光剑,宋玉兴,金学斌,张磊,陈晓敏,黄瑞杰

(中广核俊尔新材料有限公司,浙江温州 325011)

摘要:采用熔融浸渍法制备连续玻璃纤维增强聚酰胺 (PA)6 单向预浸带,并用模压工艺将预浸带压制成本向层合板材进行性能分析,研究了玻璃纤维、填料、抗氧化剂对连续玻璃纤维增强 PA6 复合材料力学性能的影响。结果表明,高性能玻璃纤维能提高复合材料的力学性能,具体指标与纤维本身的性能设计有直接关系,需要根据纤维特性进行优化选择;少量的填料对基体有成核效应,能改善复合材料的力学性能;过量的填料会影响树脂与纤维的界面结合强度;抗氧化剂影响纤维的浸渍效果和带材表面质量,尽可能选择高效且耐高温的抗氧化剂种类,以降低添加量,提高浸渍质量。

关键词:连续玻璃纤维增强;单向预浸带;熔融浸渍;高性能玻璃纤维;填料;抗氧化剂

中图分类号:TQ327.1+1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2019)05-0038-04

Mechanical Properties of Continuous Glass Fiber Reinforced PA6 Composites

Chen Guangjian, Song Yuxing, Jin Xuebin, Zhang Lei, Chen Xiaomin, Huang Ruijie

(CGN Juner New Materials CO., Ltd., Wenzhou 325011, China)

Abstract : The continuous glass fiber reinforced polyamide (PA) 6 unidirectional prepreg was prepared by melt impregnation process, unidirectional laminated sheets were stacked by molding process, and the mechanical properties were analyzed. The effects of glass fiber, filler and antioxidant on the mechanical properties of continuous glass fiber reinforced PA6 composites were studied. The results show that high-performance glass fiber can improve the mechanical properties of composites, which is related to the performance design of the fiber, so it needs to optimize according to fiber characteristics. Small amount of filler has a nucleating effect on the matrix, which can improve the mechanical properties. Excess filler will affect the interfacial adhesion between resin and fiber. Antioxidants affect the impregnation effect of glass fiber and apparent quality of glass fiber unidirectional prepreg, so choose high-efficiency and high-temperature resistant antioxidants as much as possible.

Keywords : continuous glass fiber reinforced ; unidirectional prepreg ; melt impregnation ; high-performance glass fiber ; filler ; antioxidant

为了减少二氧化碳的排放量以抑制全球变暖及环境恶化,通过降低汽车车身重量来提高能源使用效率是一种行之有效的方法。在纤维增强复合材料应用于汽车零部件的发展历程中,纤维增强热塑性复合材料比纤维增强热固性复合材料更具有大规模生产能力和可回收性。特别是连续纤维增强热塑性复合材料 (CFRTP) 具有较高的力学性能、更轻的质量,能满足各种实际应用对材料性能的要求,具备广泛的应用前景^[1-3]。

制备 CFRTP 的方法有很多种,如粉末浸渍法、叠膜浸渍法、熔融浸渍法、反应浸渍法^[4]、混纺纱浸渍法等。无论是何种方法制备 CFRTP 材料,其核心目的是提高纤维的浸渍效率以保证 CFRTP 的力学性能。但影响纤维浸渍效果的因素较多,诸如纤维种类、树脂黏度、助剂、工艺等^[5-6]。

笔者采用熔融浸渍法^[7-8]制备 CFRTP 单向预浸带,选用聚酰胺 (PA)6 作为热塑性树脂基体,主要基于强度、耐温性和使用性的考虑。将连续玻璃纤

通讯作者:黄瑞杰,高级工程师,主要研究方向为纤维增强热塑性复合材料、聚酯合金 E-mail: wzhrj@cgnjuner.com

收稿日期:2019-02-18

引用格式:陈光剑,宋玉兴,金学斌,等.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):38-41,47.

Chen Guangjian, Song Yuxing, Jin Xuebin, et al. Mechanical properties of continuous glass fiber reinforced pa6 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):38-41, 47.

维增强 PA6 单向预浸带通过模压工艺成型复合板材进行性能测试和分析,以研究纤维种类、填料、抗氧化剂对复合材料性能的影响,旨在为材料的生产和性能优化提供参考,降低试验及开发成本。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6 树脂: HFXC030, 株洲时代新材料科技股份有限公司;

E 级玻璃纤维: SE4805, 欧文斯科宁公司;

高性能玻璃纤维: PS4100, 欧文斯科宁公司; TM4305S, 重庆国际复合材料股份有限公司; HM835, 泰山玻璃纤维有限公司;

抗氧化剂: 1010, 168, 1098, 上海汽巴高桥化学有限公司;

矿物: 超细针状硅灰石, 2 μm (6000 目), 江西广源化工有限责任公司;

超细硫酸钡, 6000 目, 江西广源化工有限责任公司。

1.2 仪器及设备

连续玻璃纤维增强 PA6 单向预浸带生产线: 自制;

平板硫化机: XLB-D 型, 湖州顺力橡胶机械有限公司;

雕刻机: 1235B 型, 温州锐克数控设备有限公司;

万能测试仪: 10 kN, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

光学影像测量仪: VMT300 型, 台湾智泰 3D Family 公司。

1.3 试样制备

(1) PA6 预浸带的制备。

预浸带工艺路线如图 1 所示。将玻璃纤维从纱架上引出至集纱板后, 经展纱装置进行预分散, 再穿入与单螺杆挤出机连接的熔融浸渍模具中, PA6 树脂熔体经单螺杆挤出机进入到模具中, 与模内的纤维汇合经浸渍区域将纤维分散浸润经由口模成型, 然后经冷却装置、牵引机牵引并进行收卷, 从而制得连续玻璃纤维增强 PA6 预浸带材料。

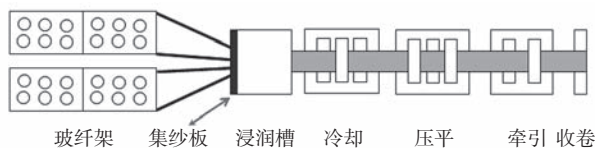


图 1 CFRT 预浸带工艺路线

(2) 试样制备。

将制备的预浸带材料按 0° 方向单向铺层垂直排列经热压机压制单向板材, 如图 2 所示, 其尺寸为 $400\text{ mm} \times 400\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 。模压温度为 $250 \sim 260^\circ\text{C}$, 压力为 $0.5 \sim 1.0\text{ MPa}$, 加热模压时间为 5 min 。模压成型的板材再使用万能制样机制备测试。

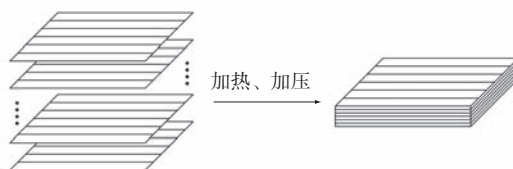


图 2 预浸带铺层模压层合板材示意图

1.4 性能测试

玻璃纤维含量测试: 将层合板材按 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 进行裁切, 放置入马弗炉中 4 h , 马弗炉温度设定为 750°C 。

样条干态处理环境: 因 PA6 具有一定的吸水性而影响材料的性能^[9], 为排除干扰, 所有拉伸和弯曲测试样条均进行样条干态处理, 条件为 120°C 处理 2 h 。

拉伸强度: 沿纤维方向裁切预浸带片材, 尺寸为 $250\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times h$, h 为预浸带厚度, 按 ISO527-3 标准测试。

弯曲强度和弯曲弹性模量: 裁切层合板材, 尺寸为 $100\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, 支撑跨距 80 mm , 按 ISO 14125 进行测试, 测试速度 5 mm/min 。

2 结果与讨论

2.1 纤维种类对材料性能的影响

所采用的玻璃纤维均为商业化产品, 其纤维上含有的上浆剂与 PA6 树脂均具有较好的相容性, 故不考虑上浆剂对材料性能产生影响。采用相同的生产工艺对不同厂家生产的高强度高模量玻璃纤维进行了材料制备, 并进行性能测试, 结果见表 1。与传统 E 级玻璃纤维相比, 采用 PS4100 制成的 CFRT 材料弯曲强度得到较大提高, 弯曲弹性模量也略有提高; 而采用 TM4305S 制成的 CFRT 材料弯曲弹

表 1 不同纤维种类对材料性能的影响

玻璃纤维 牌号	纤维含 量 / %	拉伸强 度 / MPa	弯曲强 度 / MPa	弯曲弹性 模量 / GPa
SE4805	65.0	800	876	36.5
PS4100	64.2	726	1062	39.3
TM4305S	63.8	920	880	44
HM835	65.0	860	835	42

性模量得到较大提高,拉伸强度略有提升,但对弯曲强度影响不大;采用 HM835 制成的 CFRTP 材料弯曲弹性模量得到较大提高,对其他性能影响不大。

理论上复合材料的强度与玻璃纤维本身的强度呈正相关。传统的 E 级玻璃纤维以 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$ 为构成体系,而高强度高模量玻璃纤维则以 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ 为构成体系,因不含 B_2O_3 ,使得玻璃纤维的拉丝成型温度提高,玻璃网络结构发生变化,力学性能得以提升^[10]。而不同玻璃纤维生产企业在高强度高模量玻璃纤维的构成体系比例和微量元素上存在略微差异,致使各家生产的高强度高模量玻璃纤维的性能有所不同,进而使得制成的 CFRTP 性能各有优劣。

2.2 矿物填料对材料性能的影响

填料对纤维增强复合材料的力学性能影响较大,一般而言,填料会将处于连续相的聚合物基体分割,影响聚合物基体与玻璃纤维的结合效果,导致复合材料的性能下降^[11]。若将填料的添加量控制在极少范围,与聚合物基体均匀分布,复合材料的性能会有一定的提高。

选用相同目数的硅灰石和硫酸钡,并将添加量分别控制在 2% 和 5%,考察对 CFRTP 性能的影响,结果见表 2。由表 2 可得出:(1)2% 添加量下,无论是硫酸钡还是硅灰石,均能使 CFRTP 的强度和模量得以提升。少量填料不仅与聚合物基体形成较好的均匀分布,而且超细颗粒促进 PA6 成核,使得复合材料达到刚性增强效果。(2)在相同的添加量下,硫酸钡的增强效果均优于硅灰石,究其原因,可能是针状硅灰石的长径比并不能在连续纤维增强体系中发挥作用,而硫酸钡因密度大在相同质量下体积小,更容易均匀分布在树脂基体中;或在连续纤维增强 PA6 体系中,粒状的硫酸钡比针状的硅灰石更能促进 PA6 成核。而当添加量增加至 5% 时,超过分散临界值,且在高玻纤含量比例下,粒子更容易将处于连续相的 PA6 基体分割,同时熔体黏度增加,使得浸渍效果变差或不良,而体积含量较高的硅灰

表 2 不同填料及添加量对材料性能的影响

填料及添加量	灰分 / %	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa	弯曲应变 / %
无	64.5	750	870	36.0	4.2
2% 硅灰石	67.5	812	1000	39.5	2.8
2% 硫酸钡	66.3	845	1020	40.0	3.2
5% 硅灰石	68.3	715	800	33.0	2.0
5% 硫酸钡	68.5	850	980	36.0	2.5

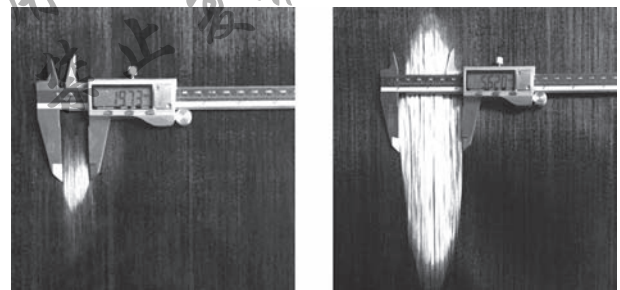
石更为明显。(3)填料的添加,会使材料的应变减少。

2.3 老化助剂对表观和材料性能的影响

塑料很容易因外界冷热交替、氧化、潮湿环境及紫外线照射等因素引发降解,使用性能会大大降低,无法继续安全使用,所以往往在制备时向其中添加各种抗氧剂,以延缓材料老化。在制备 PA6 预浸带时,需要将 PA6 熔体拖曳成毫米级的薄膜,这要求 PA6 熔体不仅具有一定的黏度,且要求熔体中尽量无气孔,否则会在带材表面形成孔洞、干纱等质量缺陷,影响带材的表观质量。表 3 示出不同抗氧剂和添加量对 PA6 树脂成膜的表观影响,加工温度为 275℃。图 3 为微孔和孔洞在预浸带片材上的具体表现。

表 3 不同抗氧剂和添加量对 PA6 熔体成膜的表观影响

抗氧剂添加量 / %	抗氧剂 1010	抗氧剂 168	抗氧剂 1098
0.3	正常	有微孔	正常
0.6	正常	有孔洞	正常



(a)

(b)

a—微孔; b—孔洞

图 3 微孔和孔洞在预浸带上的具体表现

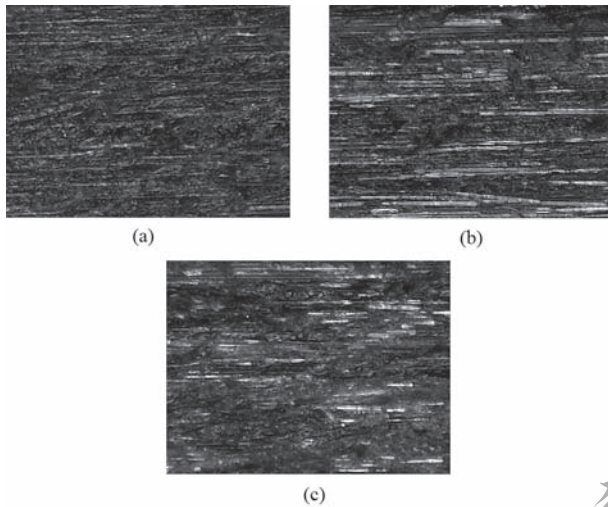
热塑性树脂熔体的黏度一般随温度升高而降低,纤维的浸渍效果随黏度的下降而提高^[12-13]。但随着温度提高,树脂和抗氧剂均会发生热降解,抗氧剂 1010、抗氧剂 168、抗氧剂 1098 热失重 5% 的分解温度分别为 350、235、330℃。在加工温度 275℃ 下,抗氧剂 168 大量分解,产生气体致使 PA6 薄膜上有微孔或孔洞,在成倍增加添加量的情况下尤为明显。

将抗氧剂 1098 按 0.3% 和 0.6% 添加量制备成 CFRTP 并进行性能对比,结果见表 4。由表 4 可看出,含抗氧剂的复合材料的单向拉伸强度和弯曲弹性模量未受影响,但弯曲强度下降非常明显,测试样条为非断裂式破坏,表现为层间剪切破坏。将样条放置光学显微镜下进行横截面观测,如图 4 所示,添加了抗氧剂的 CFRTP 存在明显的玻璃纤维漏白现象,这

表明纤维未受树脂充分浸渍。

表 4 抗氧剂不同添加量对材料性能的影响

抗氧剂 添加量 / %	灰分 / %	拉伸强 度 / MPa	弯曲强 度 / MPa	弯曲弹性 模量 / GPa
0	63.0	950	980	34.5
0.3	62.5	959	750	33.5
0.6	63.2	941	612	33.2



a—0% ; b—0.3% ; c—0.6%

图 4 不同抗氧剂含量下的 CFRTP 显微图貌

纤维浸渍过程实质上就是熔融态的热塑性塑料渗透纤维束的过程,在纤维的拖曳带动下熔融的树脂基体进入到纤维束和浸渍辊之间的浸渍区域^[14],并产生一定的压力。P. J. Bates 等^[15]总结了压力 P 、牵引力 T 、辊的直径 D 和纤维束宽度 W 的关系,即 $P=2T/WD$ 。而抗氧剂属于小分子物质,容易粘附在熔体表面,起到润滑作用,隔绝树脂与纤维的粘结,同时降低了牵引力,减少了渗透压力,使得纤维浸渍效果降低。

3 结论

(1) 高性能玻璃纤维能适当提高连续玻璃纤维增强 PA6 复合材料的弯曲弹性模量,而拉伸强度或弯曲强度需要根据各玻纤厂家生产的纤维特性进行优化选择。

(2) 填料对纤维增强复合材料的力学性能具有一定的影响,少量的填料对基体有成核效应,能适当提高复合材料的力学性能,但会影响材料的弯曲应变变量,需引起注意。

(3) 抗氧剂在一定程度上会影响 CFRTP 预浸带的表观质量和物料性能,尽可能选择高效且耐高温的抗氧剂种类,以降低添加量,提高浸渍质量,保证材料表观和性能。

参考文献

- [1] Friedrich K, Almajid A A. Manufacturing aspects of advanced polymer composites for automotive applications[J]. Applied Composite Materials, 2013, 20(2):107–128.
- [2] 郭书良,段跃新,肇研,等.连续玻璃纤维增强热塑/热固性复合材料力学性能研究[J].玻璃钢/复合材料,2009(5):42–45.
Guo Shuliang, Duan Yuexin, Zhao Yan, et al. Research on mechanical properties of continuous glass fiber reinforced thermoplastic / thermosetting composite[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2009(5):42–45.
- [3] Kropka M. Thermoplastic unidirectional tapes——An Appropriate alternative to woven fabric based organo sheets[C]. Conference Paper, ECCM17, Munich, 2016.
- [4] 黎敏荣,薛平,贾明印,等.连续玻纤增强原位聚合尼龙 6 复合材料树脂传递成型工艺及性能研究[J].塑料工业,2017,45(7):57–60.
Li Minrong, Xue Ping, Jia Mingying, et al. Research of continuous glass fiber reinforced nylon-6 in-situ polymerization composites on resin transfer molding process and mechanical properties[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(7):57–60.
- [5] Gibson A G, Manson J A. Impregnation technology for thermoplastic matrix composites[J]. Composites Manufacturing, 1992, 3(4):223–232.
- [6] 孟令军.连续纤维增强 PA6 复合材料的制备及性能研究[D].武汉:武汉理工大学,2013.
Meng Lingjun. The preparation and properties of continuous fiber reinforced PA6 composites[D]. Wuhan:Wuhan University of Technology, 2013.
- [7] 李莹,信春玲,曹敏华,等.连续玻璃纤维增强聚丙烯预浸带熔融预浸过程[J].复合材料学报,2018,35(5):1 080–1 086.
Li Ying, Xin Chunling, Cao Minhua, et al. Pre-impregnation of continuous glass fiber reinforced polypropylene prepreg[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(5):1 080–1 086.
- [8] 张聪,信春玲,唐可,等.热塑性树脂连续浸渍过程的纤维断裂机制及实验[J].复合材料学报,2015,32(4):983–988.
Zhang cong, Xin Chunling, Tang Ke, et al. Fiber fracture mechanism in process of thermoplastic resin continuous impregnation and experiments[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4):983–988.
- [9] 李宏福,王淑范,孙海霞,等.连续碳纤维/尼龙 6 热塑性复合材料的吸湿及力学性能[J].复合材料学报,2019,36(1):114–121.
Li Hongfu, Wang Shufan, Sun Haixia, et al. Water absorption and mechanical property of continuous carbon fiber / polyamide 6 composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(1):114–121.

- 料的制备和性能[J]. 塑料, 2014, 43(5):75-77.
- Cheng Shi, Hu Lingxiao, Ding Yumei, et al. Preparation and properties of PP / EPDM / talc powder microcellular foam composites[J]. Plastics, 2014, 43(5):75-77.
- [6] 王琪, 卢朝亮, 李振华, 等. 滑石粉填充聚丙烯材料注塑微发泡性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(10):21-33.
- Wang Qi, Lu Chaoliang, Li Zhenhua, et al. Injection molding micro-foaming performance of talc-filled polypropylene material[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):21-33.
- [7] 王滨, 蒋顶军. 填充剂对聚丙烯微发泡材料性能和表观质量的影响[J]. 塑料, 2018, 47(6):58-61.
- Wang Bin, Jiang Dingjun. Effect of fillers on properties and apparent quality of polypropylene microcellular foams[J]. Plastics, 2018, 47(6):58-61.
- [8] 周仕龙, 刘定谦, 周子晨, 等. PP / GO 发泡复合材料的性能研究[J]. 塑料科技, 2017, 45(12):56-60.
- Zhou Shilong, Liu Dingqian, Zhou Zichen, et al. Study on properties of PP / GO foam composites[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(12):56-60.
- [9] 王鹤, 马秀清. 成核剂对聚丙烯釜压发泡的影响[J]. 中国塑料, 2015, 29(3):75-78.
- Wang Hu, Ma Xiuqing. Effect of nucleating agent on the pressure foaming of polypropylene[J]. China Plastics, 2015, 29(3):75-78.
- [10] 曹贤武, 何丁, 伍巍, 等. 成核剂 CaCO_3 对聚丙烯开孔发泡性能影响的研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(9):57-60.
- Cao Xianwu, He Ding, Wu Wei, et al. Study on the effect of nucleating agent CaCO_3 on the foaming performance of polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(9):57-60.
- [11] 李刚, 范杰. 纳米碳酸钙填充聚乙烯 / 聚丙烯共混体系的发泡性能研究[J]. 化工新型材料, 2007, 35(12):49-51.
- Li Gang, Fan Jie. Study on foaming properties of nanometer calcium carbonate filled polyethylene / polypropylene blend system[J]. New Chemical Materials, 2007, 35(12):49-51.
- [12] 潘书刚, 沈昊, 张宁. 石墨 / PP / 淀粉发泡复合材料的力学性能和结晶性能的研究[J]. 中国胶粘剂, 2018, 27(11):11-14.
- Pan Shugang, Shen Hao, Zhang Ning. Study on mechanical properties and crystallization properties of graphene / PP / starch foam composites[J]. Adhesives in China, 2018, 27(11):11-14.
- [13] 郭艳婷. 使用高压釜制备聚丙烯发泡珠粒 (EPP) 的理论及技术[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- Guo Yanting. Theory and technology of preparing polypropylene foam beads (EPP) using autoclave[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [14] 范新素, 吕志平, 李爱秀, 等. 沸石分子筛对聚丙烯的晶型及力学性能的影响研究[J]. 太原理工大学学报, 2004, 35(5):507-509.
- Fan Xinsu, Lyu Zhiping, Li Aixiu, et al. Effect of zeolite molecular sieve on the crystal form and mechanical properties of polypropylene[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2004, 35(5):507-509.
- [15] 张壮. 超临界二氧化碳中聚丙烯釜式发泡行为的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- Zhang Zhuang. Study on polypropylene foaming behavior in supercritical carbon dioxide[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.

(上接第 41 页)

- [10] 韩利雄, 曾庆文. 高强度高模量玻璃纤维特性与应用[J]. 化工新型材料, 2011, 39(8):1-3.
- Han Lixiong, Zeng Qingwen. Characteristic and application of high-strength and high-module glass fiber[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(8):1-3.
- [11] 张彦庆. 长玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的制备与研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- Zhang Yanqing. Preparation and research of long glass fiber reinforced polypropylene composites[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013.
- [12] 唐可. 连续纤维增强热塑性复合材料制备及界面结合的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- Tang Ke. Preparation of continuous fiber reinforced thermoplastic composites and study on the interface[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [13] Ishida O, Okumura W, Saito H. Effects of press molding conditions on impregnation and mechanical properties of carbon fiber fabric / PA6 film composite[C]. The 19th International Conference on Composite Materials, 2017.
- [14] 陈同海, 贾明印, 杨彦峰, 等. 连续纤维增强热塑性复合材料制备与熔融浸渍机理研究[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(7):52-56.
- Chen Tonghai, Jia Mingyin, Yang Yanfeng, et al. Study on preparation of continuous fiber reinforced thermoplastic composites and melt impregnation mechanism[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(7):52-56.
- [15] Bates P J, Charrier J M. Pulling tension monitoring during the melt impregnation of glass roving[J]. Polymer Composites, 2000, 21(1):104-113.