

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.02.007

玻纤含量对 PA10T / 1010 复合材料性能的影响

郝现红, 胡国胜, 张静婷, 师文博

(中北大学高分子与生物工程研究所, 太原 030051)

摘要: 在尼龙 (PA)10T / 1010 中加入玻纤制备玻纤增强 PA10T / 1010 复合材料, 通过力学性能测试、X 射线衍射测试、差示扫描量热分析、热变形温度测试、热重分析等手段对 PA10T / 1010 复合材料进行表征, 考察了玻纤含量对 PA10T / 1010 复合材料力学性能、结晶性能、热稳定性等的影响。结果表明, 随着玻纤含量的增加, PA10T / 1010 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度等力学性能得到明显改善, 热稳定性明显提高, 但结晶性能没有改变。玻纤的加入使 PA10T / 1010 的用途更加广泛, 可用于汽车行业、电子行业以及航空航天领域。

关键词: 尼龙 10T / 1010 ; 玻纤 ; 力学性能 ; 结晶性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)02-0031-05

Effects of Glass Fiber Content on Properties of PA10T / 1010 Composites

Hao Xianhong, Hu Guosheng, Zhang Jingting, Shi Wenbo

(Institute of Macromolecules and Bioengineering in North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract : Glass fiber reinforced polyamide (PA) 10T / 1010 composites were prepared by extruding glass fiber with PA10T / 1010. The effects of glass fiber content on mechanical properties, thermal stability and crystallization of PA10T / 1010 composites were investigated by mechanical property test, X-ray diffraction test, differential scanning calorimetry test, thermal deformation temperature test and thermogravimetric analysis test. The results showed that the tensile strength, bending strength, impact strength and thermal stability of PA10T / 1010 composites were significantly improved with the increase of glass fiber content, but the crystallization did not change. The addition of fiber glass can make PA10T / 1010 be widely used in automotive, electronics and aerospace.

Keywords : PA10T / 1010 ; glass fiber ; mechanical property ; crystallization

尼龙 (PA)10T 是一种新型的耐高温聚酰胺材料, 它具有优异的力学性能和热性能。曲振等^[1]采用一步熔融缩聚法合成了耐高温 PA10T, 但由于其熔点与分解温度相近, 且熔体流动性高, 生产加工有局限。为了避免 PA10T 的加工局限性, 师文博等^[2]通过 PA10T 与 PA1010 共聚制备了 PA10T / 1010, PA1010 链段的加入使聚合物分子运动能力增强, 熔点下降, 流动性更好。但 PA10T / 1010 的力学性能和热稳定性仍具有一定的局限性。通常情况下, 在 PA 树脂中加入适量的玻纤可以有效传递应力, 来改善制品的力学性能, 同时可以使制品的尺寸稳定、热变形小^[3-9]。笔者在 PA10T / 1010 中加入不

同含量的玻纤, 考察玻纤含量对 PA10T / 1010 复合材料力学性能和热稳定性的影响, 并通过 X 射线衍射 (XRD)、差示扫描量热 (DSC) 等方法对复合材料的结晶性能进行分析。

1 实验部分

1.1 主要原料

玻纤: ECS10-3.0-T435N, 长度 3.0 mm, 泰山玻璃纤维有限公司;

PA10T / 1010 : 天津海晶聚合有限公司。

1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆挤出机: SHJ-20 型, 南京杰亚挤出装备有限公司;

通讯作者: 胡国胜, 教师, 博士生导师, 主要从事高分子材料的合成、改性与高性能研究 E-mail: chinahugsh@hotmail.com

收稿日期: 2017-11-28

引用格式: 郝现红, 胡国胜, 张静婷, 等. 玻纤含量对 PA10T / 1010 复合材料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(2):31-35.

Hao Xianhong, Hu Guosheng, Zhang Jingting, et al. Effects of glass fiber content on properties of PA10T / 1010 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):31-35.

注塑机: SZ-200-100型, 宁波东方塑料机械有限公司;

电子拉力试验机: 3365型, 美国 Instron 公司;

摆锤式冲击试验机: JBS-B型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

马弗炉: SGM·M15/13型, 西格马(上海)高温电炉有限公司;

电子天平: FA2104B型, 上海精密仪器仪表公司;

DSC仪: 822e型, 瑞士 Mettler-Toledo 公司;

XRD仪: D/max-RB型, 日本力学电机株式会社;

热变形温度测定仪: XRW-300M型, 承德市金建检测仪器有限公司;

热重(TG)分析仪: TGA-7000型, 美国 Perkin-Almer 公司。

1.3 试样制备

将玻纤在 100℃ 的真空干燥箱中干燥 5 h, PA10T/1010 颗粒在 80℃ 的真空干燥箱中干燥 5 h。然后将烘干的 PA10T/1010 颗粒加入到双螺杆挤出机的主料斗, 在挤出机的侧喂料口加入玻纤, 根据主机转速和喂料速度调节玻纤添加量。挤出机各段温度依次设定为 305, 315, 325, 320, 315℃, 主螺杆转速 300 r/min。挤出物经冷却、拉丝、切粒后得到复合材料颗粒。将复合材料颗粒在 100℃ 的真空烘箱中干燥 5 h 后注塑成样条。注塑机各段温度依次为 318, 330, 328, 325℃, 注塑压力依次为 85, 70, 85, 80 MPa, 射嘴温度为 310℃。

将玻纤含量为 0.5%, 10%, 15%, 25%, 35% 的 PA10T/1010 复合材料样品分别编码为 S0, S1, S2, S3, S4, S5。

1.4 性能测试与表征

(1) 力学性能测试。

拉伸性能按 ASTM D638 在电子拉力试验机上测试, 哑铃型样条; 缺口冲击强度和无缺口冲击强度按 ASTM D256 在摆锤式冲击试验机上测试; 弯曲性能按 ASTM D790 在电子拉力试验机上测试。每组试验至少测试 5 个样条取平均值。

(2) XRD 测试。

扫描速度为 5°/min, 扫描范围为 5°~50°, Cu 靶, K_{α} 辐射(波长为 0.15408 nm), 管电压 40 kV, 管电流 100 mA。

(3) 结晶性能测试。

按照 GB/T 19466.3-2004 进行 DSC 分析, 称量 2~3 g 的样品, 用空坩埚做参比, 高纯氮气进行保护, 高纯氮气流量为 50 mL/min。将样品以 50℃/min 的速率升温至 330℃, 恒温 10 min 消除热历史, 然后以 10℃/min 的速率降至 30℃, 恒温 10 min 消除热历史, 接着以 10℃/min 的速率升温至 330℃, 记录结晶放热曲线和二次熔融曲线。

(4) 热变形温度测试。

按照 GB/T 1634-2004 进行测试, 负载为 1.8 MPa, 升温速率为 120℃/h, 观察并记录样条的变化情况^[2]。

(5) TG 分析。

按照 ISO11358-1997 进行试验, 取 (5 ± 0.2) mg 样品置于坩埚中, 在氮气保护下以 10℃/min 的速率升温至 680℃, 记录测试曲线^[2]。

2 结果与讨论

2.1 玻纤含量对复合材料力学性能的影响

图 1 示出不同玻纤含量 PA10T/1010 复合材料的拉伸性能。由图 1 可以看出, 随着玻纤含量的增加, PA10T/1010 复合材料的拉伸强度大幅度提高, 尤其是玻纤质量分数大于 15% 时, PA10T/1010 复合材料的拉伸强度提高幅度更加明显, 最大提高了 425%。这是因为玻纤和 PA10T/1010 基体不发生提前剥离, 两者结合较好, 复合材料样条在受到拉力时, 拉力传到玻纤上, 样条在受力方向上更多的是由玻纤来承载外力, 故复合材料的拉伸强度明显提升。玻纤的加入使 PA10T/1010 的变形能力变强, 韧性增强, 因此随着玻纤含量的增加, 复合材料的断裂伸长率也明显提高。

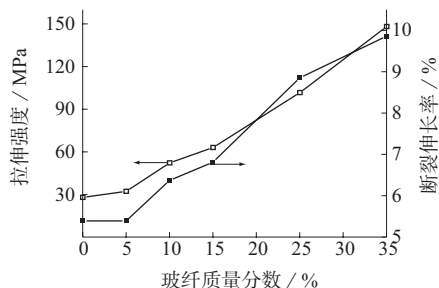


图 1 不同玻纤含量 PA10T/1010 复合材料的拉伸性能

图 2 示出不同玻纤含量 PA10T/1010 复合材料的弯曲性能。由图 2 可看出, 随着玻纤含量的增加, 复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量明显提高, 这是因为玻纤在复合材料中具有良好的分散性和界面粘结性, 复合材料受到外界拉伸力时, 受力通过界

面层传递到玻纤上,玻纤承载了大部分的外力,并且玻纤的加入可以限制 PA10T/1010 的早期形变^[10]。

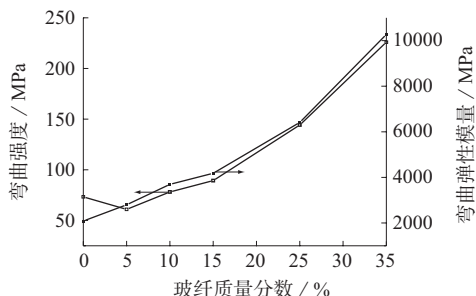


图2 不同玻纤含量 PA10T/1010 复合材料的弯曲性能

图3示出不同玻纤含量 PA10T/1010 复合材料的缺口冲击强度和无缺口冲击强度。由图3可看出,复合材料的缺口冲击强度和无缺口冲击强度随着玻纤含量的增加均有明显改善,并且无缺口冲击强度的改善程度更明显。这是因为随着玻纤含量的增加,PA10T/1010 基体和玻纤的界面接触面积相应增大,当受到外界冲击力时,纤维拔出需要消耗更多的能量,从而使复合材料的冲击强度提高^[11]。

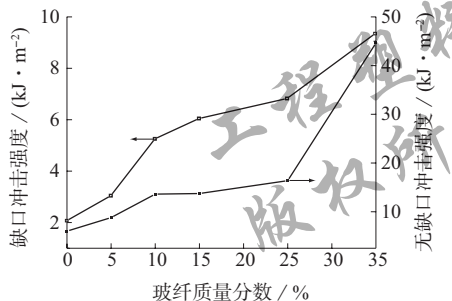


图3 不同玻纤含量 PA10T/1010 复合材料的冲击强度

2.2 玻纤含量对复合材料结晶性能的影响

图4为不同玻纤含量 PA10T/1010 复合材料的XRD曲线,相关分析结果见表1。由图4和表1可看出,S0,S3,S5的主要衍射峰只有一个,分别位于 20.68° , 20.68° , 20.67° ,说明玻纤的加入不会改变 PA10T/1010 聚合物的晶型。晶面间距、晶粒尺寸、绝对结晶度均无明显变化,说明玻纤含量不影响 PA10T/1010 的结晶过程和结晶行为。

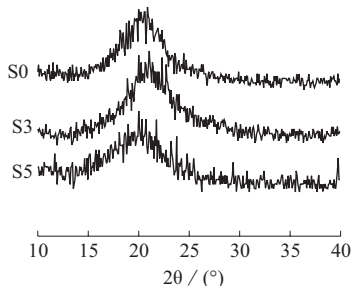
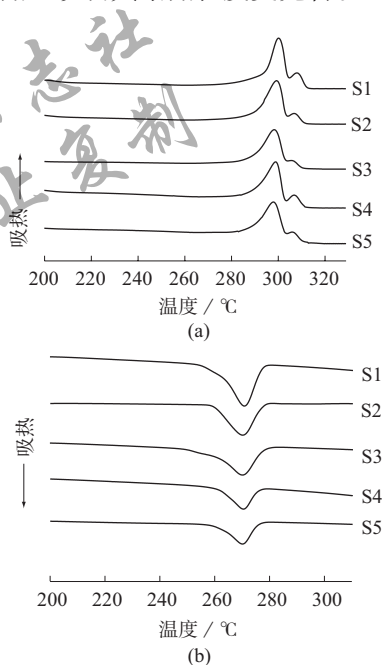


图4 不同玻纤含量 PA10T/1010 复合材料的XRD曲线

表1 不同玻纤含量 PA10T/1010 复合材料的XRD分析结果

样品	峰位置/(°)	晶面间距/nm	晶粒尺寸/nm	绝对结晶度/%
S0	20.68	0.426 73	9.7	16.58
S3	20.68	0.426 74	9.9	16.64
S5	20.67	0.426 72	9.8	16.62

图5为不同玻纤含量 PA10T/1010 复合材料的熔融曲线和结晶曲线,相关数据见表2。由图5可知,随着玻纤含量的增加,复合材料的熔融主峰温度有小幅提高,结晶峰温度基本不变。表明玻纤的加入降低了复合材料分子链运动能力,使复合材料的熔融主峰温度有所提升,但不改变复合材料的结晶行为和结晶能力,这与XRD分析结果一致。另外,由图5可以看出复合材料具有两个熔融峰,说明了其结晶时有两种不同的晶区^[12],其中熔融温度比较高的晶区说明其结晶程度更完善。



a—熔融曲线;b—结晶曲线

图5 不同玻纤含量 PA10T/1010 复合材料的DSC曲线

表2 不同玻纤含量 PA10T/1010 复合材料的熔融及结晶峰温度/°C

样品	熔融主峰温度	结晶峰温度
S1	290.3	260.2
S2	290.9	260.1
S3	291.2	260.1
S4	293.1	260.2
S5	293.7	260.2

2.3 玻纤含量对复合材料热性能的影响

图6为不同玻纤含量 PA10T/1010 复合材料的热变形温度。由图6可以看出,玻纤的加入使 PA10T/1010 的热变形温度有了明显提高,且随着玻纤含量的增加,复合材料的耐高温能力逐渐提高。

说明玻纤的加入阻碍了 PA10T/1010 分子链段的运动,玻纤含量越大,热变形温度越高^[13]。

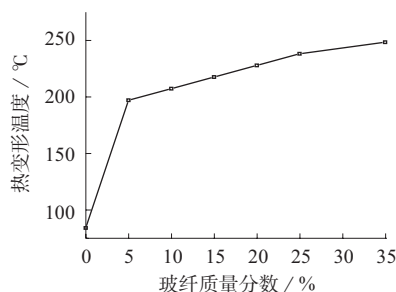


图6 不同玻纤含量 PA10T/1010 复合材料的热变形温度

图7为不同玻纤含量 PA10T/1010 复合材料的 TG 和微分热重 (DTG) 曲线,图中 A 点为复合材料的初始分解温度, B 点为热分解的外推起始温度, D 点为热分解的终止温度, C 点为外推终止温度, E 点为失重率为 50% 时的温度。表3为 TG 分析结果。不同玻纤含量 PA10T/1010 复合材料的 TG 曲线都是一个阶梯,且 DTG 曲线都呈现出单峰的形式,说

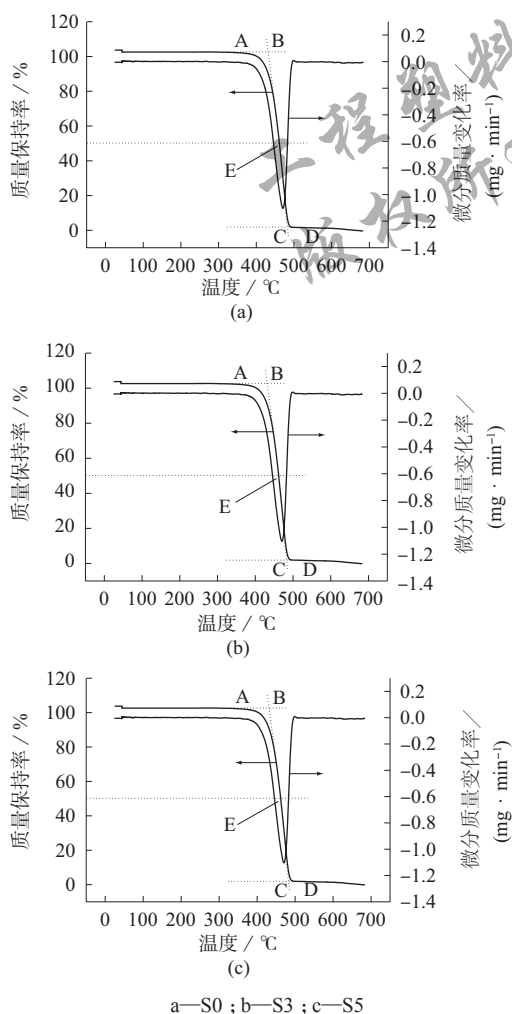


图7 不同玻纤含量 PA10T/1010 复合材料的 TG 和 DTG 曲线

表3 不同玻纤含量复合材料的 TG 和 DTG 分析结果 °C

样品	初始温度	外推起始温度	终止温度	外推终止温度	失重 5% 时的温度	失重 50% 时的温度
S0	352	432	543	482	421	464
S3	353	432	540	481	422	462
S5	355	429	539	482	420	463

明复合材料分解为一步分解,玻纤的加入没有改变 PA10T/1010 的热分解机理^[14-15]。但玻纤的加入使复合材料的起始分解温度有小幅升高,说明玻纤的加入提高了 PA10T/1010 的热稳定性。而玻纤含量的变化对其他各项温度并无明显影响。

3 结论

(1) 玻纤增强 PA10T/1010 的力学性能相比基体 PA10T/1010 得到了明显改善,并且随着玻纤含量的增加,其拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、弯曲弹性模量、缺口冲击强度和无缺口冲击强度都有明显提高。

(2) 玻纤含量不同不会改变 PA10T/1010 的晶型、结晶过程和结晶行为。玻纤含量的增加,降低了聚合物的链运动能力,使复合材料的熔点随之升高。但不改变复合材料的结晶能力。

(3) 随着 PA10T/1010 复合材料中玻纤含量的增加,复合材料的热变形温度显著提高,增强了复合材料的耐高温能力。复合材料 PA10T/1010 热分解时属于一步分解,玻纤的加入没有改变复合材料的分解机理,但随着玻纤含量的增多,能够提高复合材料的热稳定性。

(4) 玻纤的加入使 PA10T/1010 的用途更加广泛,可用于汽车行业、电子行业以及航空航天领域。

参考文献

- [1] 曲振. PA10T 及其共聚物 PA10T/11 的合成与表征 [D]. 太原: 中北大学, 2014.
Qu Zhen. Synthesis and characterization of its copolymer PA10T/11 [D]. Taiyuan: North University of China, 2014.
- [2] 师文博. 耐高温共聚酰胺 10T/1010 的制备与性能研究 [D]. 太原: 中北大学, 2016.
Shi Wenbo. Study on properties and synthesis of high temperature resistant copolyamide 10T/1010 [D]. Taiyuan: North University of China, 2016.
- [3] Friedrich K. Application of fractures of composite materials [M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989: 189-247.
- [4] Friedrich K. Microstructure efficiency and fracture toughness of short fiber / thermoplastic matrix composites [J]. Compos Sci Technol, 1985, 22(1): 43-74.
- [5] Friedrich K. Application of fracture mechanics of composite materials [M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989: 425-

- 487.
- [6] Karger J. Instrumented impact fracture and related failure behavior in short and long glass fiber reinforced polypropylene[J]. Compos Sci Technol, 1993, 48(1-4):273-283.
- [7] Kalthoff J F. Characterization of the dynamic failure behavior of a glass-fiber / vinyl-ester at different temperatures by means of instrumented charpy impact testing[J]. Composites Part B, 2004, 35(6-8):657-663.
- [8] Thomason J L. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fiber reinforced polypropylene[J]. Composite Part A, 2002, 33:1 642-1 652.
- [9] Hine P J, Duckett R A, Ward I M. Instrumented impact testing of polyethersulphone[J]. J Mater Sci, 1986, 21(6):2 049-2 058.
- [10] 谭志勇,刘庆辉,李丹,等.玻纤增强尼龙 6 的挤出工艺及力学性能[J].塑料工业,2012,40(5):68-73.
- Tan Zhiyong, Liu Qinghui, Li Dan, et al. Extrusion process and mechanical properties of glass fiber reinforced PA6[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(5):68-73.
- [11] 孙红玲,牟景新,刘文涛,等.长玻纤增强尼龙 66 复合材料性能的研究[J].塑料工业,2012,40(5):81-84,99.
- Sun Hongling, Mu Jingxin, Liu Wentao, et al. Study on properties of long glass fiber reinforced PA66 composites[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(5):81-84, 99.
- [12] 牟丹,袁伟忠,盛曼,等.玻纤增强尼龙 66 的结晶和力学性能[J].中国塑料,2012(10):54-57.
- Mu Dan, Yuan Weizhong, Sheng Man, et al. Crystallization behavior and mechanical properties of nylon 66 / GF composite[J]. China Plastics, 2012(10):54-57.
- [13] 别明智.高含量玻纤增强尼龙 66 的制备及性能研究[J].塑料工业,2014,42(12):111-114.
- Bie Mingzhi. Research on the preparation and property of high content glass fiber reinforced nylon 66[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(12):111-114.
- [14] 王文志.高分子量 PA12T/PA13T 的合成与表征[D].郑州:郑州大学,2006.
- Wang Wenzhi. Synthesis and characterization of high molecular weight PA12T / PA13T[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University, 2006.
- [15] Lahary P Y, Roy S. Preparation of amorphous semicrystalline semiaromatic (co)polyamides:US, 5336754[P]. 1994-08-09.

国内聚丙烯市场阵痛后将迎来需求增长

近年来环保的严峻形势是空前的,这种严峻的形势会逐渐的流程化,对未来整个化工原料、塑料原料等行业都有着更加严格更加环保的要求,不管是京津冀及周边传输通道“2+26”城市开展为期一年的大气污染防治强化督查,还是针对供暖期所发布的大气污染防治条例,都对工业生产产生巨大影响。那么被称为史上最严环保条例对聚丙烯生产带来多大的影响呢?现从供需两方面来分析一下。

从生产厂家来看,目前的影响似乎是微乎其微。2017年的环保检查以华北、西北、东北等区域为主,其他地区受波及相对较小。据了解,目前中国聚丙烯总产能为2 143万t,其中西北、东北、华北三区域总产能达到1 190万t,占比在51%左右,规模庞大。

但据调研了解,相关区域内的聚丙烯生产企业尚未接到因环保停车或降负荷的通知,仍维持正常生产。而从当年的检修计划上看,除去区域内长期停车的装置以外,有大唐多伦、山东联泓、济南炼厂、辽通化工等厂家进行过较长时间的计划内检修,涉及总产能仅仅为121万t,区域总产能占比20%;并且,上述厂家停车时间均在60d左右,对应损失产量仅在20万t左右。其余厂家停车均为临时或突发,多在7d内重启,而近期及以后,各厂暂无确定检修计划,以正常生产为主。由此来看,环保政策的出台,对聚丙烯生产企业的影响相对较小,供应层面的影响几乎可忽略。

需求方面来看,影响力度也会有限。2017年7月初至今,

国内部分塑料加工类企业收到了停车通知,等待监测、整改等整个流程的完成。此外,从数据看,2017年聚丙烯主要下游行业开工情况较2016年也确实出现下滑。其中,塑编企业开工率约在63%,下滑3%;BOPP行业开工变化不大,均在63%附近;注塑行业2017年全年开工率在50%附近,较2016年下滑较多,约9%。

据了解,聚丙烯相关下游的相对较大企业,受到环保政策的影响较小。试想,作为行业的龙头企业,多数环保工作一直在持续跟进,且生产工艺在全国是领先的,政策的突然收紧对生产开工受影响较小。但不可否认的是,塑料下游企业也存在规模小而散的特点,对于这种小散企业,环保政策对于产业链下游的影响还是存在的。比如说部分企业需要整顿或根据要求配套相关环保装置,有些不合规定装置需要退出市场,这样一来会导致一段时间内下游需求量的萎缩。

综上所述,环保因素对于塑料化工行业的影响主要是从两个方面去分析。首先从短期来看,整个行业的阵痛是没有办法避免的,同时也会对原材料的供应造成较大的影响,特别是在2017年的供暖季,下游制品的中小企业由于面临环保政策的整顿,也导致了需求出现了一定程度的下降,对于聚丙烯塑料原料企业的出货都造成了较大程度的影响,也在短期内导致了塑料的消耗速度大大降低。从另一个角度来看,经过此次筛选后,整个行业的终端需求或将稳定增加,下游行业也会逐渐淘汰落后的产能,对于塑料化工行业的整体快速发展都有着良好的促进作用。

(中塑在线)