

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.11.014

增强增韧尼龙6挤出工艺及纤维分散研究

杨艳蓬, 朱志勇, 宋克东, 杨春浩, 王雄刚, 黄安民

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412001)

摘要: 使用双螺杆挤出机制备了增强增韧尼龙6, 研究了不同挤出温度、螺杆转速对连续玻纤和短切玻纤增强材料力学性能的影响, 使用统计法分析了材料中玻纤分散情况。结果表明, 短切玻纤增强的力学材料性能高于连续玻纤增强材料。当螺杆转速为 350 r/min, 挤出温度为 240~260℃时材料的性能较佳。

关键词: 尼龙6; 连续玻纤; 短切玻纤; 挤出工艺; 正态分布; 保留长度; 标准偏差

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)11-0062-05

Study on Extrusion Process and Fiber Dispersion of Reinforced and Toughened Nylon 6

Yang Yanpeng, Zhu Zhiyong, Song Kedong, Yang Chunhao, Wang Xionggang, Hang Anmin

(Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412001, China)

Abstract: Reinforced and toughened nylon 6 composite was prepared by using twin-screw extruder. The effects of different extrusion temperature and screw speed on the mechanical properties of continuous glass fiber and chopped glass fiber composite were studied, and the dispersion of glass fiber was analyzed using the method of statistical analysis. The results show that the short glass fiber reinforced materials demonstrate high mechanical properties compared with continuous glass fiber reinforced materials. When the screw rotation speed is 350 r/min, the extrusion temperature is 240~260℃, the performance of the material is good.

Keywords: nylon 6; continuous glass fiber; chopped glass fiber; extrusion process; normal distribution; retention length; standard deviation

玻璃纤维是一种性能优异的无机非金属材料, 其力学强度高, 具有好的绝缘、耐热、耐腐蚀特性, 通常情况下可作为增强材料添加至其他复合材料中^[1-5]。近年来, 玻纤增强塑料已广泛应用于汽车、家电、建材、电子电器等领域。在生产玻纤增强塑料的过程中, 玻纤的分散效果、玻纤的尺寸、玻纤与基体的界面作用、螺杆转速、挤出温度、螺杆组合等因素都会对产品的最终性能产生影响^[6-11]。笔者选取尼龙6作为基体树脂, 分别采用连续玻纤和短切玻纤在不同挤出工艺下制备了30%玻纤增强尼龙6复合材料, 分析了挤出工艺对材料性能和纤维分散的影响, 并观测、统计了玻纤保留长度及其标准偏差。

1 实验部分

1.1 主要原材料

尼龙6: YH-800, 巴陵石化有限责任公司;

连续玻纤: EC14-2000, 北京兴旺玻璃纤维有限公司;

短切玻纤: ECS10-3.0-T435C, 泰山玻璃纤维有限公司;

增韧剂: LP-28, 自制;

抗氧剂: 1098, 168, 利安隆(天津)化工有限公司。

1.2 设备与仪器

同向双螺杆挤出机: SHT35型, 南京富亚橡塑机械有限公司;

注塑机: SA1200型, 宁波海天塑机集团有限公司;

电子万能试验机: CMT-10000N型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: ZBC7750-C型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

影像测量机: SVM系列MSV-03-3C型, 思瑞测量技术(深圳)有限公司;

马弗炉: SXZ-8-10型, 济南精密科学仪器仪表有限公司。

1.3 试样制备

将尼龙6在100℃环境下鼓风干燥8h, 增韧剂在70℃环境下鼓风干燥4h, 然后按照表1配比使

联系人: 杨艳蓬, 工程师, 主要研究方向为塑料改性

收稿日期: 2016-08-17

用双螺杆挤出机挤出造粒^[12]。改变挤出加工工艺,挤出温度(剪切段)分别为180,200,220,240℃(熔融段温度低于剪切段20℃),螺杆转速分别为300,325,350,375,400 r/min。将挤出料料烘干后用注塑机制成标准试样,注塑温度为260℃,注塑压力和保压压力均为6.5 MPa,注射时间8 s,保压时间10 s,冷却时间6 s。

表1 原料配比 %

原料	质量分数
尼龙6	66
增韧剂	4
玻纤	30
抗氧剂168	0.15
抗氧剂1098	0.15

1.4 性能测试及表征

力学性能测试:拉伸性能、冲击性能、弯曲性能分别按GB/T 1040-2006, GB/T 1043.1-2008, GB/T 9341-2008 测试。

纤维分散情况统计:分别取5 g左右的样品在马弗炉中于600~700℃灼烧2 h,冷却后倒入无水乙醇,摇晃坩埚使结块的玻纤散开并均匀分散于乙醇溶液中,分散好的样品放置于载玻片上自然干燥,即得到要观测的样片^[13]。使用影像测量机观测样片并记录数据,为了使结果更具统计意义,每组样品制片5次,取测量平均值。为了表征纤维分散的均匀性,分别计算了各组样品玻纤保留长度(X_i)相对其平均值($\bar{X}$)的离散程度,即标准偏差(α),其计算公式见式(1)^[14]。

$$\alpha = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 挤出温度对复合材料力学性能的影响

图1、图2、图3示出了不同挤出温度时复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度。随着挤出温度的升高,复合材料的拉伸强度、弯曲强度随之提高,且短切玻纤增强材料的强度高于连续玻纤增强材料。这是由于树脂基体对短切玻纤的浸润、包覆效果更好,材料的强度更高^[15-16]。

连续玻纤增强材料和短切玻纤增强材料的冲击强度变化规律不同。连续玻纤增强材料随挤出温度升高,其冲击强度略有提高,当挤出温度达到220℃后开始下降;短切玻纤增强材料的冲击强度则随挤出温度升高而一直提高。

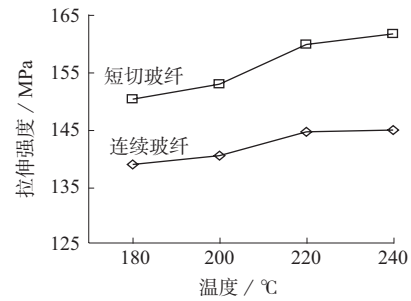


图1 不同挤出温度时复合材料的拉伸强度

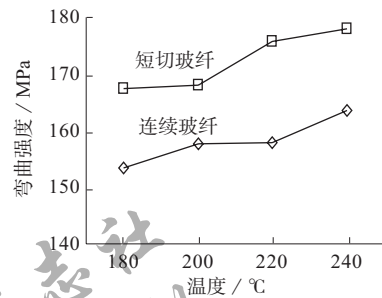


图2 不同挤出温度时复合材料的弯曲强度

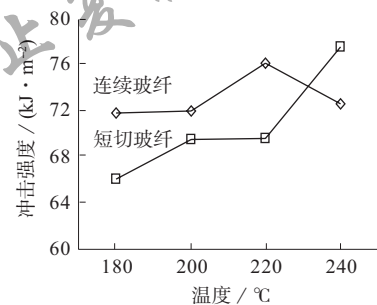


图3 不同挤出温度时复合材料的冲击强度

2.2 螺杆转速对复合材料力学性能的影响

图4、图5、图6示出了不同螺杆转速时复合材料的拉伸强度、弯曲强度及冲击强度。随螺杆转速的提高,复合材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度均呈现先提高后降低的趋势。当螺杆转速为350 r/min时,复合材料的力学性能最佳。

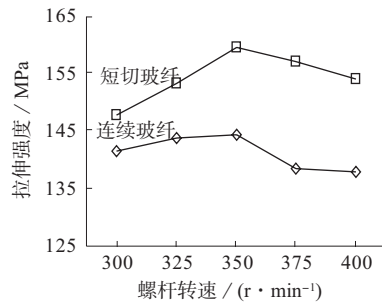


图4 不同螺杆转速时复合材料的拉伸强度

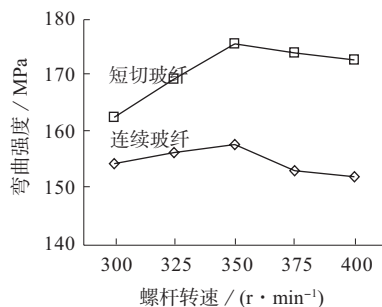


图5 不同螺杆转速时复合材料的弯曲强度

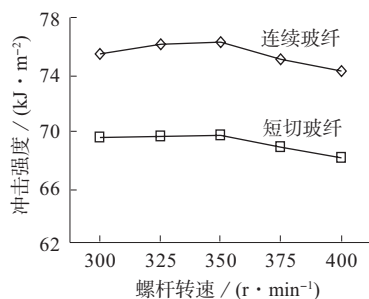


图6 不同螺杆转速时复合材料的冲击强度

2.3 挤出温度对玻纤分散情况的影响

表2给出了不同工艺条件下玻纤的保留长度和分布标准差。

表2 玻纤平均保留长度及分布标准差

序号	挤出温度 / ℃	螺杆转速 / (r · min⁻¹)	玻纤种类	玻纤保留 长度 / mm	玻纤分布 标准偏差
1 [#]	180	350	连续玻纤	0.263	0.111
2 [#]	200	350	连续玻纤	0.293	0.139
3 [#]	220	350	连续玻纤	0.342	0.149
4 [#]	240	350	连续玻纤	0.361	0.121
5 [#]	180	350	短切玻纤	0.271	0.099
6 [#]	200	350	短切玻纤	0.232	0.098
7 [#]	220	350	短切玻纤	0.276	0.098
8 [#]	240	350	短切玻纤	0.272	0.090
9 [#]	240	300	连续玻纤	0.401	0.141
10 [#]	240	325	连续玻纤	0.365	0.145
11 [#]	240	375	连续玻纤	0.338	0.110
12 [#]	240	400	连续玻纤	0.301	0.108
13 [#]	240	300	短切玻纤	0.27	0.106
14 [#]	240	325	短切玻纤	0.271	0.103
15 [#]	240	375	短切玻纤	0.309	0.100
16 [#]	240	400	短切玻纤	0.317	0.101

图7、图8示出了螺杆转速为350 r/min时,不同挤出温度下连续玻纤样品和短切玻纤样品的玻纤保留长度正态分布情况,图9示出样品的玻纤保留长度标准偏差。

随着挤出温度提高,连续玻纤样品的玻纤保留长度随之增加,且变化数值较大,其对挤出温度的变化较敏感;短切玻纤样品保留长度一直保持在0.260 mm左右,没有明显变化规律,对挤出温度的

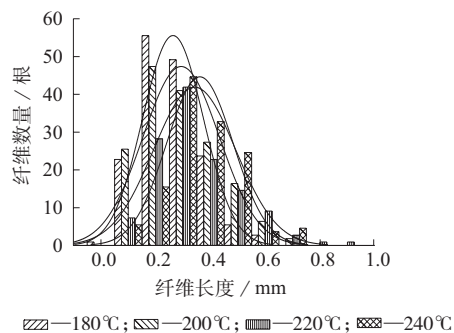


图7 不同挤出温度时连续玻纤样品的玻纤保留长度正态分布图

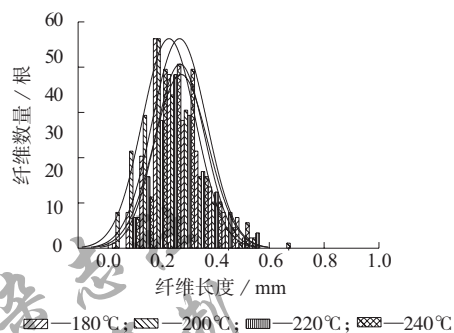


图8 不同挤出温度时短切玻纤样品的玻纤保留长度正态分布图

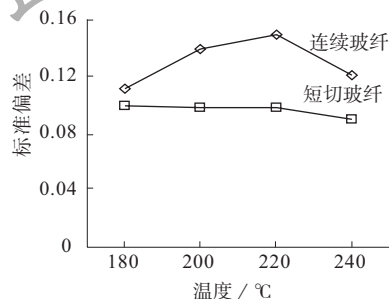


图9 不同挤出温度下样品玻纤保留长度的标准偏差

变化不敏感。

螺杆转速为350 r/min时,不同挤出温度下连续玻纤保留长度平均值为0.31 mm,高于短切玻纤的保留长度0.26 mm,且连续玻纤分布标准偏差大于短切玻纤分布标准偏差,即连续玻纤保留长度分布宽度明显大于短切玻纤保留长度分布宽度。

随着挤出温度的升高,连续玻纤样品标准偏差先升高,当温度达到220℃时开始下降,这说明当挤出温度为220℃时,连续玻纤保留长度的均匀性最差。短切玻纤样品的标准偏差随着挤出温度的升高略有降低,说明适当提高挤出温度,可以提高短切玻纤保留长度的均匀性。但是与连续玻纤相比,短切玻纤标准差对温度的敏感性较低。

2.4 螺杆转速对玻纤分散情况的影响

图10、图11示出了挤出温度240℃时,不同螺

杆转速下短切玻纤样品和连续玻纤样品的玻纤保留长度正态分布情况,图12示出样品的玻纤保留长度标准偏差。随螺杆转速的提高,短切玻纤样品的玻纤保留长度随之提高,但玻纤分布标准偏差先降低再升高,当转速为350 r/min时,玻纤分布标准偏差最低,说明此时玻纤保留长度均匀性最佳;连续玻纤样品的玻纤保留长度则持续下降,标准偏差先提高后降低。

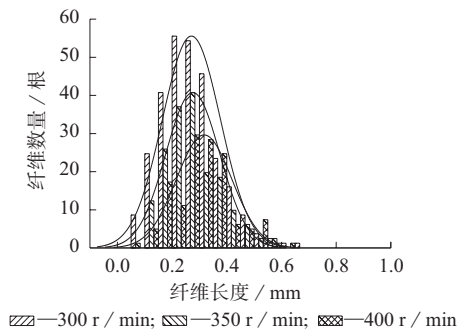


图10 不同螺杆转速下短切玻纤样品的玻纤保留长度正态分布图

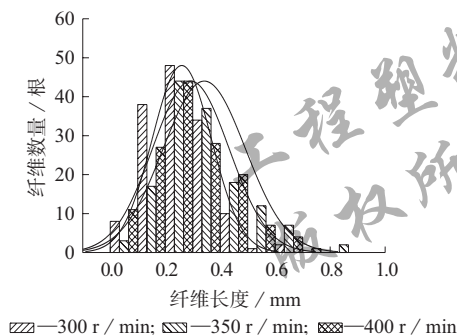


图11 不同螺杆转速下连续玻纤样品的玻纤保留长度正态分布图

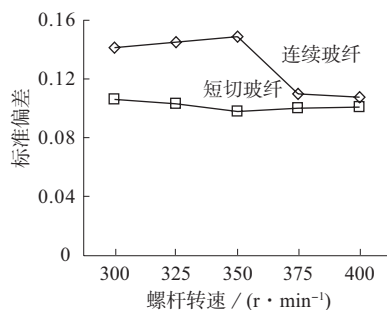


图12 不同螺杆转速下样品玻纤保留长度的标准偏差

2.5 玻纤分散情况对复合材料性能的影响

以连续玻纤增强复合材料为例,图13示出不同玻纤保留长度时复合材料的力学性能。可以发现,复合材料的拉伸强度、弯曲强度随玻纤保留长度的增加而提高。短切玻纤增强复合材料由于其玻纤保

留长度对挤出温度不敏感,因此材料的性能与玻纤保留长度之间没有明显规律。

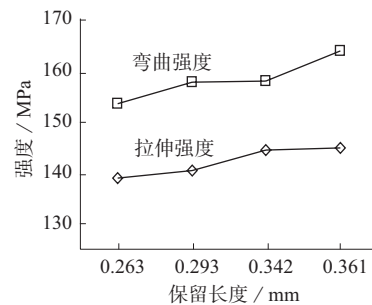


图13 连续玻纤不同保留长度时复合材料的力学性能

3 结论

(1) 随着挤出温度的升高,玻纤增强增韧尼龙6复合材料的拉伸强度、弯曲强度也增加,且短切玻纤增强材料高于连续玻纤增强材料。

(2) 随着螺杆转速的提高,复合材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度先提高后降低,当螺杆转速为350 r/min时,材料的力学性能最佳。

(3) 随着挤出温度的升高,连续玻纤样品的玻纤保留长度增加,长度均匀性先降低再升高;短切玻纤样品的保留长度变化不明显,长度均匀性随温度升高而提升。

(4) 随螺杆转速的提高,短切玻纤样品的玻纤保留长度均匀性先升高再降低,当螺杆转速为350 r/min时均匀性最好;连续玻纤样品的玻纤保留长度均匀性则先降低后升高。

(5) 玻纤的保留长度和均匀性与材料力学性能正相关,其拉伸强度、弯曲强度对玻纤分布均匀性更敏感,而冲击强度对玻纤保留长度更敏感。

参考文献

- [1] 余金文, 浅谈 PA6 改性的技术特点 [J]. 化工新型材料, 2014, 42(1):179-180.
Yu Jinwen. On the characteristics of PA6 modified technology[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(1):179-180.
- [2] 刘强, 廖松明, 刘艳斌, 等. 玻纤长度及分布对玻纤增强尼龙 66 隔热条性能的影响 [J]. 材料研究与应用, 2010, 4(4):740-742.
Liu Qiang, Liao Songming, Liu Yanbin, et al. Influences of length and distribution of glass-fiber on properties of reinforced PA66 composites for thermal barrier strip[J]. Materials Research and Application, 2010, 4(4):740-742.
- [3] Huang Y H, Yang X H, Zhao S L. Studies on the blends of carbon dioxide copolymer[J]. J Appl Polym Sci, 1996, 61(9):1479-1486.
- [4] 黄艳梅, 张立平, 齐立强, 等. 高增强 PA66 的研究和应用开发 [J].

- 中国塑料,2001,15(5):19-22.
- Huang Yanmei, Zhang Liping, Qi Liqiang, et al. Research and application of highly reinforced polyamide 66 composite[J]. China Plastics,2001,15(5):19-22.
- [5] 赵若飞,周晓东,戴干策. 玻璃纤维增强热塑性复合材料的增强方式及纤维长度控制[J]. 纤维复合材料,2000(1):19-22.
- Zhao Ruofei, Zhou Xiaodong, Dai Gance. The strengthen ways of glass fiber reinforced thermoplastic composites and the controlling of fiber length[J]. Fiber Composites,2000(1):19-22.
- [6] 罗筑,于杰,陈兴江,等. 工艺条件对玻纤增强 ABS 材料力学性能的影响[J]. 中国塑料,2002,16(6):51-52.
- Luo Zhu, Yu Jie, Chen Xingjiang, et al. Effects of compatibilizers and technological conditions on mechanical properties of glass fiber reinforced ABS[J]. China Plastics,2002,16(6):51-52.
- [7] 钟世云,梁昊. 影响长纤维增强热塑性塑料注塑制品中纤维长度的主要因素[J]. 合成材料老化与应用,2004,33(1):28-32.
- Zhong Shiyun, Liang Hao. Main factors influencing the fiber length of injection molded long fiber thermoplastic products[J]. Synthetic Materials Aging and Application,2004,33(1):28-32.
- [8] 熊玉竹. 短切玻纤增强尼龙6的缺口拉伸性能[J]. 工程塑料应用,2009,37(5):60-62.
- Xiong Yuzhu. Notched tensile property of short glass fiber reinforced PA6[J]. Engineering Plastics Application,2009,37(5):60-62.
- [9] 郑一泉,孙雅杰,丁超,等. 玻纤增强尼龙材料的 Weibull 统计分析[J]. 工程塑料应用,2012,40(7):64-67.
- Zheng Yiquan, Sun Yajie, Ding Chao, et al. Weibull distribution for strength of glass fiber reinforced polyamide composites[J]. Engineering Plastics Application,2012,40(7):64-67.
- [10] 石建江,陈宪宏,肖鹏. 阻燃玻纤增强尼龙 66 的研制及其应用[J]. 工程塑料应用,2006,34(1):35-37.
- Shi Jianjiang, Chen Xianhong, Xiao Peng. Development and application of flame-retardant glass-fiber reinforced PA66[J]. Engineering Plastics Application,2006,34(1):35-37.
- [11] 陈桂兰,罗伟东,李荣勋,等. 工艺条件对玻纤增强 ABS 的影响[J]. 工程塑料应用,2002,30(5):16-18.
- Chen Guilan, Luo Weidong, Li Rongxun, et al. The effect of the processing conditions on the property of glass fiber reinforced ABS composite[J]. Engineering Plastics Application,2002,30(5):16-18.
- [12] 罗立善. 挤出工艺对 PA6 / PA66 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用,2015,43(9):70-74.
- Luo Lishan. Influences of extrusion process on properties of PA6 / PA66 composites[J]. Engineering Plastics Application,2015,43(9):70-74.
- [13] 苟玉慧,刘志力. 增强尼龙中玻纤长度及其分布对性能的影响[J]. 塑料助剂,2005(5):38-39.
- Gou Yuhui, Liu Zhili. The study on effect on the length and its distribution of glass fiber on reinforced nylon 6[J]. Plastic Additives,2005(5):38-39.
- [14] 李志宏. 怎样正确理解和应用标准偏差 σ [J]. 机械开发,2000(2):11-12.
- Li Zhihong. Understanding and applying the standard deviation σ [J]. Machine Development,2000(2):11-12.
- [15] 潘燕子. 增强增韧 PA6 复合材料共混工艺与结构性能的研究[J]. 工程塑料应用,2009,37(10):23-25.
- Pan Yanzi. Study on blending technology and structural property of reinforcing and toughening nylon6[J]. Engineering Plastics Application,2009,37(10):23-25.
- [16] 邓如生. 共混改性工程塑料[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- Deng Rusheng. Blending medication of engineering plastics[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2003.

(上接第 43 页)

- [7] Montgomery R. Development of biobased products[J]. Bioresource Technology,2004,91(1):1-29.
- [8] Peter S. Blown film starch / poly (vinyl alcohol) and starch / ethylene-vinyl alcohol blends[J]. Polym Perpr,1992,33(2):223-245.
- [9] Rudrapatnam N T. Starch-value addition by modification[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition,2005,45(5):371-384.
- [10] Avella M, De Vlieger J J, Errico M E, et al. Biodegradable starch / clay nanocomposite films for food packaging applications[J]. Food Chemistry,2005,93(3):467-474.
- [11] Fringant C, Rinaudo M, Grenoble N. A biodegradable starch based coating to waterproof hydrophilic materials[J]. Starch,1998,50(7):292-296.
- [12] Fernando E O, Helena L, Eliasson A. Gel formation in mixtures of hydrophobically modified potato and high amylopectin potato starch[J]. Carbohydrate Polymers,2005,59(3):313-327.
- [13] Kosan B, Meister F, Liebert T, et al. Hydrophobic modification of starch via grafting with an oxazoline-derivative[J]. Cellulose,2006,13(1):105-113.
- [14] Lepifre S, Froment M, Cazaux F. Lignin incorporation combined with electron-beam irradiation improves the surface water resistance of starch films[J]. Biomacromolecules,2004,5(5):1678-1686.
- [15] Li Wanjin, Youn Youngnam, Yun Yeonhum. Physical properties of chemically modified starch(RS4)/PVA blend films, part 1[J]. J Polym Environ,2007,15(1):35-42.
- [16] Yun Yeonhum, Wee Youngjung. Biodegradability of chemically modified starch (RS4) / PVA blend films, part 2[J]. J Polym Environ,2008,16(1):12-18.