

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.09.014

挤出工艺对 PA6 / PA66 复合材料性能的影响

罗立善^{1,2}, 杨艳蓬², 唐志才², 黄安民², 邓如生²

(1. 湘潭大学高分子材料系, 湖南湘潭 411105; 2. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412007)

摘要: 利用正交试验设计不同实验, 用同向双螺杆挤出机制备尼龙 (PA)6 / PA66 复合材料, 研究了挤出温度、螺杆转速及产量等工艺参数对复合材料力学性能的影响; 对复合材料的冲击断面进行了扫描电子显微镜分析, 用光学显微镜观察了复合材料燃烧残留物中玻纤的长度和分布情况。当挤出温度为 265℃、螺杆转速为 520 r/min、产量为 520 kg/h 时, 制备的复合材料的力学性能最好, 其拉伸强度为 156.8 MPa, 弯曲强度为 221 MPa, 冲击强度为 92.1 kJ/m²。基体树脂对玻纤的浸渍效果较好, 玻纤长度为 0.4~0.6 mm, 且分布较均匀。

关键词: 尼龙 6 / 尼龙 66 复合材料; 挤出工艺; 力学性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)09-0070-05

Influences of Extrusion Process on Properties of PA6 / PA66 Composites

Luo Lishan^{1,2}, Yang Yanpeng², Tang Zhicai², Huang Anmin², Deng Rusheng²

(1. Department of Polymer Materials, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

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

Abstract: Different experiments were designed by using orthogonal method, the two-screw extruder was used to prepare the nylon (PA) 6 / PA66 composites. The influences of extrusion temperature, screw speed and yield on the mechanical properties of the composites were studied. The impact sections of the composites were analyzed by scanning electron microscopy. The lengths and distribution of glass fibers in the composites were observed by optical microscope. The mechanical properties of PA6 / PA66 composites are the best when the extrusion temperature is 265 °C, the screw speed is 520 r/min and the yield is 520 kg/h, the tensile strength is 156.8 MPa, the bending strength is 221 MPa, the impact strength is 92.1 kJ/m². The impregnation effect of the matrix resin on glass fibers is better, the lengths of the glass fibers in the composite are 0.4~0.6 mm and the distribution of the glass fibers is more uniform.

Keywords: nylon 6 / nylon 66 composite; extrusion process; mechanical property

尼龙 (PA) 作为用量最大、应用最广的工程塑料, 已成为汽车、电子电器等领域不可缺少的结构材料。对 PA 进行改性制备的复合材料, 由于其具有高强度、高韧性等性能, 能够满足汽车、轨道交通车辆对强度、耐寒性、耐候性的要求, 具有广阔的应用前景^[1]。

通常情况下, PA66 的强度高于 PA6, 且耐热性、耐油性、吸水性比 PA6 优良, 但 PA6 的断裂伸长率和冲击强度比 PA66 优良, 加工流动性也较好, 是性能和价格优良的树脂, 因此 PA6 / PA66 复合材料的研制成为 PA 改性技术的一大课题。在 PA6 / PA66 复合材料的研究中, 一般通过添加玻纤提高复合材料的拉伸强度、弯曲强度等, 但是韧性会下降, 因此需要再添加增韧剂改善复合材料的韧性。笔者利用正交法设计实验, 通过玻纤增强、马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物 (POE-g-MAH) 增韧的方法制备 PA6

/ PA66 复合材料, 研究了挤出温度、螺杆转速、产量三个工艺参数对 PA6 / PA66 复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6 : L101, 杜邦公司;

PA66 : 3401, 巴斯夫股份公司;

POE-g-MAH : LP-28, 自制;

抗氧剂: 1098, 168, 利安隆 (天津) 化工有限公司;

无碱玻纤: 988A, 经硅烷偶联剂处理, 巨石集团有限公司。

1.2 主要仪器与设备

同向双螺杆挤出机: STS-75 型, 科倍隆 (南京) 机械有限公司;

联系人: 罗立善, 硕士, 工程师, 从事塑料改性工作

收稿日期: 2015-07-03

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;

光学显微镜: CCM-600E 型, 上海长方光学仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-500 型, 日本电子公司;

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 PA6 和 PA66 在 100℃ 环境下鼓风干燥 8 h, 增韧剂 POE-g-MAH 在 70℃ 环境下鼓风干燥 4 h, 待用。

表 1 为 PA6 / PA66 复合材料的配方, 表 2 为工艺参数因素水平表, 表 3 为工艺参数正交试验表, 根据表 1 ~ 表 3, 使用双螺杆挤出机挤出造粒, 制备 9 组不同挤出工艺下的 PA6 / PA66 复合材料粒料。粒料在 120℃ 条件下干燥 4 h 后注塑测试试样, 注塑条件: 第 1, 2, 3 区及喷嘴的温度分别为 265, 270, 275, 300℃; 注塑压力为 6.5 MPa, 冷却时间为 5 s。

表 1 PA6 / PA66 复合材料配方

原材料	质量分数 / %
PA66	30
PA6	30
POE-g-MAH	4
无碱玻纤	35
抗氧化剂 (168)	0.5
抗氧化剂 (1098)	0.5

表 2 工艺参数因素水平表

因素	水平		
	1	2	3
挤出温度 / °C	250	265	280
螺杆转速 / (r · min ⁻¹)	520	550	580
产量 / (kg · h ⁻¹)	520	590	660

表 3 工艺参数 $L_9(3^3)$ 正交试验表

序号	挤出温度 / °C	螺杆转速 / (r · min ⁻¹)	产量 / (kg · h ⁻¹)
1	250	520	520
2	250	550	660
3	250	580	590
4	265	520	660
5	265	550	590
6	265	580	520
7	280	520	590
8	280	550	520
9	280	580	660

1.4 性能测试与表征

(1) 玻纤含量的测定。

取约 10 g 的 PA6 / PA66 复合材料粒料, 在真空烘箱中于 120℃ 干燥 4 h, 加入到恒重过的坩埚中, 放入马弗炉中于 700℃ 灼烧 2 h, 然后在真空烘箱中于 90℃ 干燥 1 h, 冷却至恒重, 称取残留物的质量, 计算玻纤的含量, 每份样品测试 3 次, 取平均值。

(2) 力学性能测试。

力学性能测试均在室温和相对湿度为 50% 的环境下进行。

拉伸性能按 GB / T 1040-2006 测试。

冲击性能按 GB / T 1043.1-2008 测试。

弯曲性能按 GB / T 9341-2008 测试。

(3) 试样冲击断面形态和玻纤保留长度及分布分析。

采用 SEM 观察试样的冲击断面形态。

用光学显微镜观察燃烧残留物中玻纤保留长度及分布情况。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果

表 4 为 PA6 / PA66 复合材料性能的正交试验结果, 表 5 为 PA6 / PA66 复合材料性能的正交试验分析结果。

表 4 PA6 / PA66 复合材料性能正交试验结果

序号	玻纤质量分数 / %	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
1	35.8	155.2	219.3	91.0
2	35.7	152.8	200.4	91.9
3	35.2	151.9	204.6	91.1
4	35.8	157.2	217.8	92.2
5	35.9	155.1	215.7	93.4
6	35.7	154.1	203.4	95.0
7	35.1	156.8	220.8	90.1
8	35.8	158.1	228.9	88.1
9	35.7	153.4	209.4	88.2

表 5 PA6 / PA66 复合材料性能正交试验分析结果

项目	因素	$\bar{K}_1$	$\bar{K}_2$	$\bar{K}_3$	R
拉伸强度 / MPa	挤出温度	153.3	155.5	156.1	8.4
	螺杆转速	157.7	155.3	153.1	13.8
	产量	157.1	154.6	154.5	7.8
弯曲强度 / MPa	挤出温度	208.1	212.3	219.7	34.8
	螺杆转速	220.0	215.0	205.8	42.6
	产量	217.9	213.7	209.2	26.1
冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	挤出温度	91.3	93.4	88.8	13.8
	螺杆转速	91.8	91.4	91.3	1.5
	产量	91.9	91.5	91.0	2.7

注: $\bar{K}_i$ 为各因素第 i 个水平下的平均值, R 为极差。

从表 4 可以看出, 玻纤质量分数在 35.1% ~

35.9%之间,波动很小,可进行其它性能的对比。

根据表5中的极差 R 大小可知,各因素对PA6/PA66复合材料拉伸强度的影响大小为:螺杆转速>挤出温度>产量;对弯曲强度的影响大小为:螺杆转速>挤出温度>产量;对冲击强度的影响大小为:挤出温度>产量>螺杆转速。

2.2 挤出工艺对PA6/PA66复合材料力学性能的影响

(1) 挤出温度对PA6/PA66复合材料力学性能的影响。

挤出温度对PA6/PA66复合材料力学性能的影响如图1~图3所示。

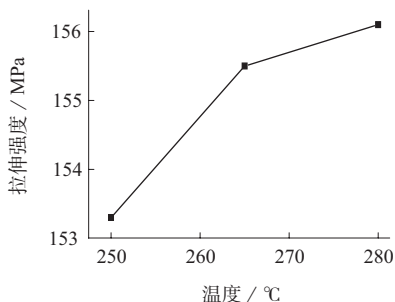


图1 挤出温度对PA6/PA66复合材料拉伸强度的影响

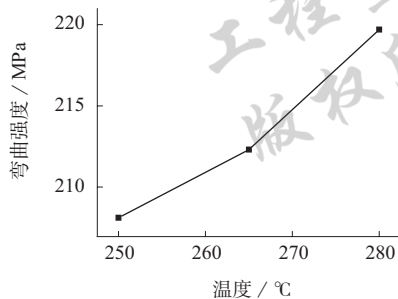


图2 挤出温度对PA6/PA66复合材料弯曲强度的影响

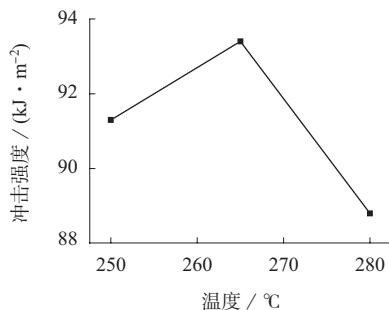


图3 挤出温度对PA6/PA66复合材料冲击强度的影响

从图1、图2可以看出,随着挤出温度的升高,PA6/PA66复合材料的拉伸强度和弯曲强度均大幅提高。在共混过程中,玻纤在双螺杆挤出机高剪切作用下,被剪切成一定长度的纤维,并被PA6/PA66树脂基体浸渍,均匀分散,当试样受到外力作用时,

外力通过基体传递到具有一定取向的纤维上形成力的分散效应,达到提高力学性能的效果。一定范围内温度的升高,有利于各组分间的熔融、共混,且PA6/PA66基体对玻纤的浸渍程度更高。温度越高,剪切作用力越小,玻纤的平均长度越长,破碎程度降低,沿轴向取向的玻纤数目越多,单位面积上对力起分散作用的玻纤数量越多,因此拉伸和弯曲强度提高。结合PA6和PA66的熔点及实际生产过程,在避免材料降解的条件下,该复合材料熔融段挤出温度为280℃时,复合材料的拉伸和弯曲强度最高。

从图3可以看出,随着温度的升高,PA6/PA66复合材料的冲击强度先升高后降低,在265℃时达到最大值。通常情况下,增韧剂是影响材料冲击性能的重要因素。在挤出过程中,部分增韧剂POE-g-MAH会发生降解,而PA66的熔点在255℃左右^[2],因此在250℃挤出时,增韧剂POE-g-MAH降解虽然较少,但是物料的熔融塑化、混炼效果较差,物料与螺杆、料筒、玻纤间的剪切作用强,导致玻纤破碎长度不均匀,浸渍效果不理想,因此复合材料的冲击强度较小。当温度达到265℃,即略高于PA66熔点时,增韧剂的降解和物料的熔融、混炼效果达到平衡,PA6/PA66复合材料的冲击强度达到最大值。当挤出温度继续升高时,物料的降解对复合材料冲击强度的影响开始占主导作用,致使复合材料的冲击强度降低。

综合挤出温度对PA6/PA66复合材料拉伸、弯曲强度和冲击强度的影响,复合材料的最佳挤出温度为265℃。

(2) 螺杆转速对PA6/PA66复合材料力学性能的影响。

螺杆转速对PA6/PA66复合材料力学性能的影响如图4~图6所示。

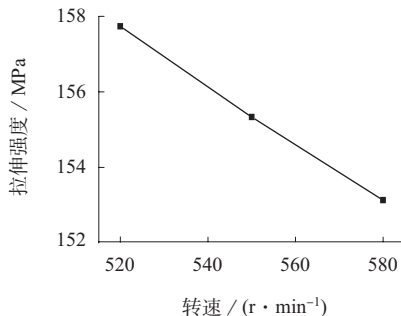


图4 螺杆转速对PA6/PA66复合材料拉伸强度的影响

从图4~图6可以看出,随着螺杆转速的提高,PA6/PA66复合材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击

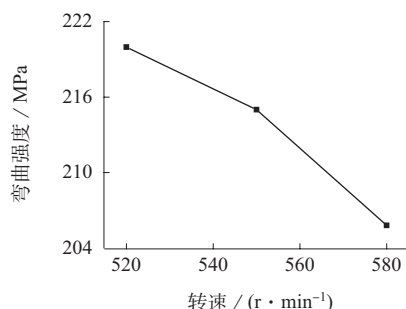


图5 螺杆转速对 PA6/PA66 复合材料弯曲强度的影响

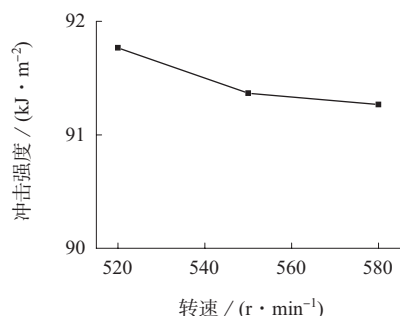


图6 螺杆转速对 PA6/PA66 复合材料冲击强度的影响

强度均逐渐下降。在一定范围内提高螺杆转速,有利于增强物料的混炼、分散效果,但会使玻纤更为破碎,玻纤长度缩短,增强效果下降。另外,物料与螺杆、物料与料筒间产生的剪切热容易造成物料的局部降解而影响材料的性能,所以实际生产过程中不宜采用过高的转速。但若螺杆转速过低,则会影响挤出机的产能。根据实验效果,较理想的螺杆转速为 520 r/min,此时 PA6/PA66 复合材料的拉伸性能、弯曲强度、冲击强度最高。

(3) 产量对 PA6/PA66 复合材料力学性能的影响如图 7~图 9 所示。

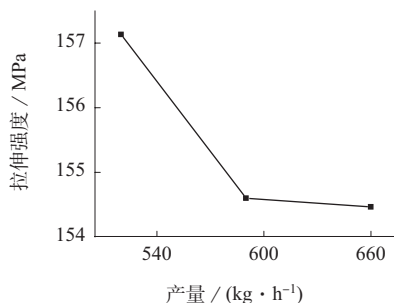


图7 产量对 PA6/PA66 复合材料拉伸强度的影响

从图 7~图 9 可看出,随着产量的增加,PA6/PA66 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度均逐渐下降。随着产量的提高,螺杆充满物料的程度增加,会导致物料的混炼效果变差,物料与玻纤之间的挤压越来越强,玻纤长度会随之变短,因此 PA6/

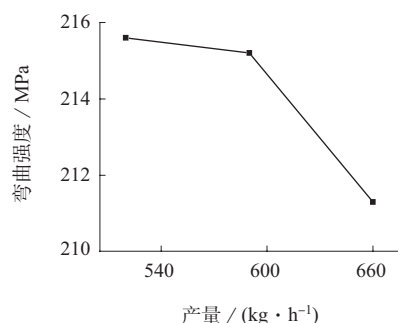


图8 产量对 PA6/PA66 复合材料弯曲强度的影响

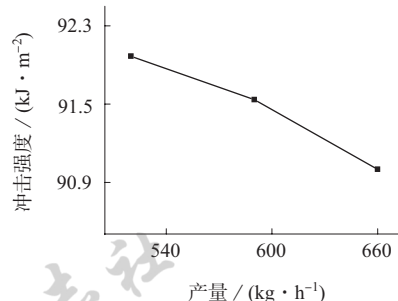


图9 产量对 PA6/PA66 复合材料冲击强度的影响

PA66 复合材料的拉伸强度、弯曲强度呈下降趋势。随着产量的提高,树脂对玻纤的浸渍效果变差,复合材料受到冲击时吸收能量变小,导致冲击强度下降。

通常情况下,为保证玻纤含量的稳定,通过调整玻纤根数、喂料速度及螺杆转速控制产量。在实际生产过程中,不会为了追求单一性能而忽视其它性能,因此,最佳工艺的确定,必须是各项关键性能的综合体现。当产量为 520 kg/h 时,PA6/PA66 复合材料拉伸强度、弯曲强度和冲击强度最佳。

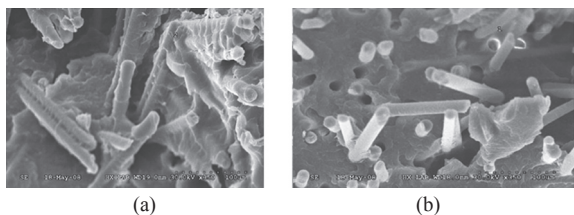
综上所述,在一定范围内,当温度适中,螺杆转速和产量越低,PA6/PA66 复合材料的综合力学性能越好。最佳工艺参数为:挤出温度 265℃、螺杆转速 520 r/min、产量 520 kg/h。

按最佳工艺参数设计实验,测试 PA6/PA66 复合材料的力学性能,其拉伸强度为 156.8 MPa,弯曲强度为 221 MPa,冲击强度为 92.1 kJ/m²。

2.3 PA6/PA66 复合材料的冲击断面形态分析

图 10 是在最佳工艺条件下制备的 PA6/PA66 复合材料试样和 9 号试样的冲击断面形态的 SEM 照片。

由图 10 可以看出,在最佳工艺条件下制备的 PA6/PA66 复合材料试样断面上的玻纤比较粗糙,而 9 号试样断面上的玻纤比较光滑。说明在最佳工艺条件下制备的 PA6/PA66 复合材料试样由于挤出温度合适,转速低,产量低,树脂基体对玻纤的浸



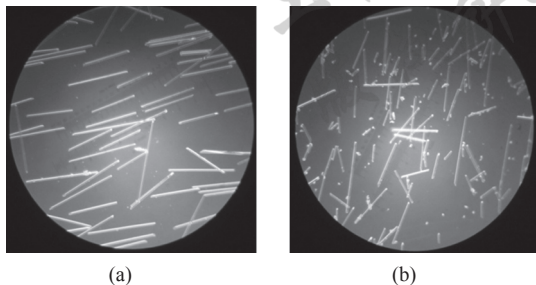
a—最佳工艺条件下制备的 PA6 / PA66 复合材料试样; b—9 号试样

图 10 最佳工艺条件下制备的 PA6 / PA66 复合材料试样和 9 号试样的冲击断面形态的 SEM 照片

渍效果好,树脂与玻纤表面的硅烷偶联剂进行了充分的反应,形成了良好的相容界面,当受到冲击破坏时,由于界面粘结力大,外力无法直接破坏界面,必须先破坏 PA6 / PA66 树脂的分子链,因此其冲击强度高,而 9 号试样在受到外力破坏时,由于树脂对玻纤的浸渍效果不理想,外力只需要破坏树脂与玻纤之间的范德华力,而范德华力比共价键低一个数量级^[3],导致在高应变下树脂基体中的玻纤被迅速拔出,吸收能量较低,因此其冲击强度较低。

2.4 PA6 / PA66 复合材料中玻纤的长度及分布分析

挤出工艺对复合材料力学性能的影响很大程度上取决于复合材料中玻纤的分布情况,图 11 为在最佳工艺条件下制备的 PA6 / PA66 复合材料试样和 9 号试样中玻纤的长度及其分布情况。



a—最佳工艺条件下制备的 PA6 / PA66 复合材料试样; b—9 号试样

图 11 最佳工艺条件下制备的 PA6 / PA66 复合材料试样和 9 号试样中玻纤的长度及分布情况

由图 11a 可以看出,在最佳工艺条件下制备的 PA6 / PA66 复合材料试样中,玻纤长度较长,在 0.4 ~ 0.6 mm 之间,且分布均匀;由图 11b 可以看出,9 号试样中玻纤的长度较短,破碎程度高,分布不均匀。

一般来说,改性增强材料中的玻纤长度具有临界值,当玻纤长度达到临界值时各项关键性能才能得到较好的平衡,玻纤能够充分发挥其增强作用^[4]。

对于不同的产品,玻纤长度的控制也不尽相同,如果玻纤长度远远低于临界值,且分布不均匀,会导致材料性能偏低;如果玻纤长度超过临界值太多,则会引起制品翘曲、表面浮纤严重等问题。因此,实际生产过程中,需要调整工艺、螺杆组合,将玻纤长度控制在临界值附近,且要控制其分布情况。

3 结论

(1) 随着挤出温度的升高, PA6 / PA66 复合材料的拉伸强度和弯曲强度增大;而冲击强度呈现先增大后减小的趋势,在 265 ℃ 达到最大值。随着螺杆转速和产量的提高,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度逐渐减小。

(2) PA6 / PA66 复合材料的最佳挤出工艺条件为:挤出温度 265 ℃,螺杆转速 520 r/min,产量 520 kg/h,此时复合材料的拉伸强度为 156.8 MPa,弯曲强度为 221 MPa,冲击强度为 92.1 kJ/m²。

(3) 在最佳工艺条件下,树脂基体对玻纤的浸渍效果好,树脂与玻纤表面的硅烷偶联剂进行了充分的反应,形成了良好的相容界面,提高了复合材料的冲击强度。

(4) 在最佳工艺条件下, PA6 / PA66 复合材料中的玻纤长度为 0.4 ~ 0.6 mm,且分布较均匀。

参考文献

- [1] 潘燕子,邓如生,陈如意,等. 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): 23-24.
Pan Yanzi, Deng Rusheng, Chen Ruyi, et al. Study on blending technology and structural property of reinforcing and toughening nylon 6 [J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(10): 23-24.
- [2] 邓如生,魏运方,陈步宁. 聚酰胺树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
Deng Rusheng, Wei Yunfang, Chen Buning. Polyamide resin and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [3] 冯亚青,王利军,陈立功,等. 助剂化学及工艺学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Feng Yaqing, Wang Lijun, Chen Ligong, et al. Additives chemistry and technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [4] 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 modification of engineering plastics [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.

2022 年全球含氟聚合物市值将超百亿美元

国际著名咨询机构大观研究 (Grand View Research) 发布的最新报告显示,含氟聚合物由于其耐化学性、电气绝缘、

耐高温力学强度等特点,在电子、汽车和建筑行业的应用越来越广泛。到 2022 年,全球含氟聚合物的市场价值预计将超百亿美元。
(慧聪塑料网)