

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.10.006

共聚 PA6 / 66 在 PA66 / GF 复合材料中的应用

王文志^{1,2}, 陈智军¹, 张志军¹, 姜其斌¹, 邓如生¹, 刘跃军²

(1. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412002; 2. 湖南工业大学, 湖南株洲 412002)

摘要:以共聚尼龙(PA)6 / 66 和 POE-g-MAH 作为增韧剂,采用熔融共混法对 PA66 / 玻璃纤维(GF) 复合材料进行增韧改性,考察两种增韧剂用量对其结晶行为、力学性能、热变形温度(HDT) 和熔体流动速率(MFR) 的影响。结果表明,高用量的 POE-g-MAH 对复合材料中 PA66 的结晶有一定阻碍作用,而共聚 PA6 / 66 对 PA66 的结晶性能影响较小;随着共聚 PA6 / 66 和 POE-g-MAH 用量的提高,PA66 / GF 复合材料的冲击强度明显提高,拉伸强度、弯曲强度和 HDT 则逐渐下降;与 POE-g-MAH 相比,共聚 PA6 / 66 对拉伸及弯曲强度和 HDT 的不利影响较小,且略微提高了复合材料的 MFR,而 POE-g-MAH 大幅降低了复合材料的 MFR。当两种增韧剂的质量分数均为 12% 时,共聚 PA6 / 66 和 POE-g-MAH 增韧的复合材料的无缺口冲击强度和缺口冲击强度基本相当,但前者在拉伸强度、弯曲强度、HDT 和 MFR 方面均有更明显的优势。

关键词: PA66 / GF 复合材料; 共聚尼龙 6 / 66; POE-g-MAH; 增韧剂

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)10-0028-04

Application of Polyamide 6 / 66 Copolymer on Glass Fiber Reinforced Polyamide 66 Composites

Wang Wenzhi^{1,2}, Chen Zhijun¹, Zhang Zhijun¹, Jiang Qibin¹, Deng Rusheng¹, Liu Yuejun²

(1. Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd, Zhuzhou 412002, China; 2. Hunan University of Technology, Zhuzhou 412002, China)

Abstract : Polyamide(PA) 6 / 66 copolymer and POE-g-MAH were used to improve the toughness of glass fiber (GF) reinforced PA66 composites by melt blending. The effects of the two toughening agent content on the crystallization behaviors, mechanical properties, heat deformation temperature (HDT) and melt flow rate (MFR) of the composites were studied. The results show that the crystallization of PA66 in the composites is baffled by POE-g-MAH with high content, while the PA6 / 66 copolymer has slight influence on the crystallization of PA66. With the increase of the two toughening agent content, the impact strength of the composite increases, but the tensile strength, flexural strength and HDT decrease. Compared with POE-g-MAH, the adverse effects of the PA6 / 66 copolymer on the tensile, flexural strength and HDT are lesser and increase MFR of the composite slightly, but POE-g-MAH decreases the MFR greatly. When the mass fraction of the two toughening agent is 12% respectively, the un-notched and notched impact strength of the composite toughened by the PA6 / 66 copolymer are equivalent to those of the composite toughened by POE-g-MAH, but the former composite has more obvious advantages in the aspects of tensile strength, flexural strength, HDT and MFR.

Keywords : glass fiber reinforced polyamide 66 composite ; polyamide 6 / 66 copolymer ; POE-g-MAH ; toughening agent

尼龙(PA)66 / 玻璃纤维(GF) 复合材料产量大、应用广泛,具有高强度、耐溶剂、耐磨和使用温度范围广等优点。但是,PA66 / GF 复合材料在干态、低温条件下具有吸湿性强、冲击强度低等缺点,因此,在该类材料的改性过程中必须考虑增韧问题^[1]。目前,PA66 / GF 复合材料主要使用的增韧剂为乙烯-辛烯无规共聚物接枝马来酸酐(POE-g-MAH)、三元乙丙橡胶接枝马来酸酐(EPDM-g-MAH) 等弹性体接枝物。弹性体接枝物能有效提高 PA66 / GF 复合材料的冲击强度,但同时不可避免地造成刚性和使用温度下降^[2-3]。

共聚 PA 为两种或者两种以上 PA 单体的共聚物,以己内酰胺、PA66 盐为原料合成的无规共聚 PA6 / 66 是其中常见的一种。共聚 PA6 / 66 由于无规共聚从而使 PA 分子链段的规整性受到破坏,降低了材料的氢键形成率和结晶度,导致材料的热性能、物理和力学性能发生很大的变化,共聚 PA6 / 66 的熔点和结晶度低,具有优良的韧性和抗冲击性^[4-5]。与 PA66 / GF 复合材料常用增韧剂弹性体接枝物相比,共聚 PA6 / 66 在具备良好韧性的同时,

联系人: 王文志,博士,主要从事聚酰胺的合成及改性工作

收稿日期: 2015-07-03

还具有更好的刚性,而且与 PA66 不存在相容性问题。使用共聚 PA6 / 66 作为 PA66 / GF 复合材料的增韧剂能够在一定程度上避免弹性体接枝物增韧时所造成的材料刚性和使用温度下降的弊端。

目前,关于 PA66 / GF 复合材料增韧的研究主要集中在增韧剂为 POE-g-MAH 或 EPDM-g-MAH 等弹性体接枝物方面^[6],尚未见使用共聚 PA6 / 66 增韧 PA66 / GF 复合材料的相关报道。由于 POE-g-MAH 在价格和生产工艺方面比 EPDM-g-MAH 更具优势,因而 POE-g-MAH 在 PA66 / GF 复合材料中的应用更为普遍。基于此,笔者研究了共聚 PA6 / 66 对 PA66 / GF 复合材料性能的影响,并与 POE-g-MAH 增韧的复合材料进行了对比,以求制备出高强高韧高耐热且加工流动性好的 PA66 / GF 复合材料,为该类型材料的增韧提供一种新的选择。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66 : EPR27,神马实业股份有限公司;

GF : 工业级,泰山玻璃纤维有限公司;

共聚 PA6 / 66 : XC035,株洲时代新材料科技股份有限公司;

POE-g-MAH : CMG9805,日之升高分子新材料科技有限公司;

改性乙撑双脂肪酸酰胺 (TAF) : 工业级,苏州兴泰国光化学助剂有限公司;

抗氧剂: 1098,瑞士汽巴化学有限公司。

1.2 主要设备与仪器

同向双螺杆挤出机: TDS-35C 型,南京诺达挤出设备有限公司;

注塑机: MA1200 / 370 型,海天塑机集团有限公司;

差示扫描量热分析 (DSC) 仪: DSC1 专业型,梅特勒-托利多公司;

拉伸试验机: GP-TS2000S 型,深圳高品检测设备有限公司;

弯曲试验机: UTM2103 型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

冲击试验机: ZBC7750-C,美斯特工业系统(中国)有限公司;

热变形温度 (HDT) 测试仪: RHY-303 型,深圳市瑞格尔仪器有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 测试仪: μ PXRZ-400A 型,吉林大学科教仪器厂。

1.3 试样制备

固定 GF 的质量分数为 30%, TAF 和抗氧剂等其它助剂的总质量分数为 3%, PA66 和增韧剂 (共聚共聚 PA6 / 66 或 POE-g-MAH) 总质量分数固定为 67%,其中共聚共聚 PA6 / 66 或 POE-g-MAH 占整个复合材料的质量分数分别为 0%, 4%, 8%, 12% 和 16%。根据上述配方先将 PA66、共聚 PA6 / 66 和 POE-g-MAH 及其它助剂均匀混合,然后加入双螺杆挤出机料斗中, GF 从纤维加料口加入,在挤出机 1~9 区温度依次为 250, 260, 270, 275, 280, 285, 285, 280, 280 °C, 机头温度为 280 °C, 螺杆转速为 300 r/min 的条件下熔融挤出、冷却、切粒,将粒料干燥后加入到注塑机中注塑成标准试样。

1.4 测试与表征

DSC 测试: 以 N_2 为气氛,先升温到 280 °C,再降温至常温,速率 10 °C / min ;

拉伸强度按 GB / T 1040-2006,测试拉伸速度 50 mm / min ;

冲击性能按 GB / T 1043-1993 测试;

弯曲性能按 GB / T 9341-2000 测试;

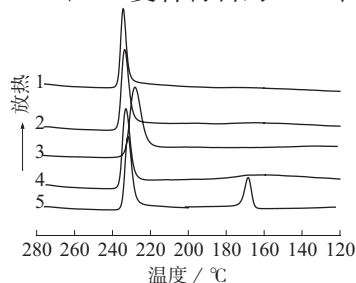
MFR 按 GB / T 3682-2000 测试,测试条件为 275 °C, 0.325 kg ;

HDT 按 GB / T 1634-2004 测试,试验压力 1.82 MPa。

2 结果与讨论

2.1 结晶性能

图 1 是不同用量的 POE-g-MAH 和共聚 PA6 / 66 增韧的 PA66 / GF 复合材料的 DSC 曲线。



1—未增韧; 2—POE-g-MAH 质量分数为 4%;
3—POE-g-MAH 质量分数为 16%; 4—共聚 PA6 / 66 质量分数为 4%;
5—共聚 PA6 / 66 质量分数为 16%

图 1 不同用量的 POE-g-MAH 和共聚 PA6 / 66 增韧的 PA66 / GF 复合材料的 DSC 曲线

从图 1 可以看出,随着 POE-g-MAH 用量的增加, PA66 的结晶峰向低温偏移,且结晶峰变宽、变弱,说明高含量的 POE-g-MAH 对复合材料中 PA66 的结晶有着一定的阻碍作用。随着共聚 PA6 / 66

用量的增加, PA66 的结晶峰向低温偏移程度较小, 说明共聚 PA6 / 66 对复合材料中 PA66 的结晶性能影响较小, 但当共聚 PA6 / 66 质量分数为 16% 时, 在 171℃ 附近出现共聚 PA6 / 66 的结晶峰, 说明当共聚 PA6 / 66 用量较大时, PA66 和共聚 PA6 / 66 的结晶相是分离的。

2.2 力学性能

(1) 冲击强度。

共聚 PA6 / 66 和 POE-g-MAH 的用量对复合材料冲击强度的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出, 随着共聚 PA6 / 66 和 POE-g-MAH 用量的增加, 复合材料的缺口和无缺口冲击强度均有明显的增加。当共聚 PA6 / 66 的质量分数为 16% 时, 复合材料的缺口和无缺口冲击分别提高 78% 和 42%; 当 POE-g-MAH 的质量分数为 16% 时, 复合材料的缺口和无缺口冲击分别提高 73% 和 54%, 说明共聚 PA6 / 66 和 POE-g-MAH 对 GF 增强 PA66 均有明显的增韧效果。

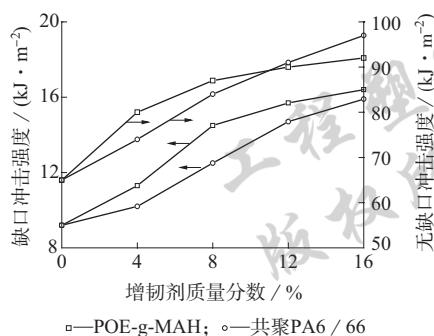


图2 增韧剂用量对复合材料冲击强度的影响

当共聚 PA6 / 66 和 POE-g-MAH 用量较低时, 在两者用量相同的情况下, 经 POE-g-MAH 增韧改性的复合材料缺口和无缺口冲击强度均高于共聚 PA6 / 66 改性的复合材料, 但随着两种增韧剂用量的增加, 这种差异逐渐缩小, 当增韧剂质量分数达到 12% 以上时, 共聚 PA6 / 66 改性的复合材料无缺口冲击强度已高于 POE-g-MAH 改性的复合材料。这表明, 在较高的用量下, 共聚 PA6 / 66 对 PA66 / GF 复合材料的增韧效果与 POE-g-MAH 相差不大。

(2) 拉伸与弯曲强度。

共聚 PA6 / 66 和 POE-g-MAH 的用量对复合材料拉伸强度和弯曲强度的影响如图 3 所示。从图 3 可以看出, 随着共聚 PA6 / 66 和 POE-g-MAH 用量的增加, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度均有一定程度下降。这主要是因为加入共聚 PA6 / 66 和 POE-g-MAH 后导致 PA66 的结晶度下降, 从而使复

合材料拉伸强度和弯曲强度降低。与共聚 PA6 / 66 相比, 添加 POE-g-MAH 后复合材料的拉伸强度和弯曲强度下降更为明显, 且随 POE-g-MAH 用量增加, 其下降幅度逐渐变大。这是因为, POE-g-MAH 作为聚烯烃弹性体, 其强度非常低, 以致 POE-g-MAH 用量过多会使复合材料的强度明显下降; 与 POE-g-MAH 相比, 共聚 PA6 / 66 具有相对较好的刚性, 且其对复合材料中 PA66 结晶性能的影响相对较小, 故对复合材料拉伸与弯曲强度的不利影响较小。

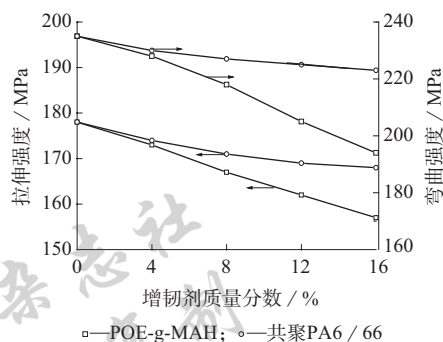


图3 增韧剂用量对复合材料拉伸与弯曲强度的影响

2.3 流动性能

共聚 PA6 / 66 和 POE-g-MAH 的用量对复合材料 MFR 的影响如图 4 所示。

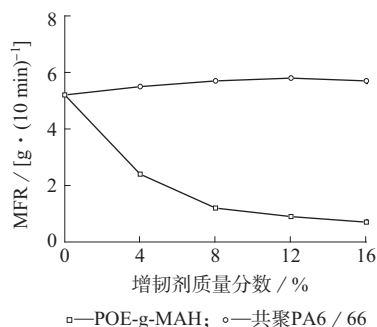


图4 增韧剂用量对复合材料 MFR 的影响

从图 4 可以看出, 随 POE-g-MAH 用量的增加, 复合材料的 MFR 迅速下降; 而共聚 PA6 / 66 对复合材料的 MFR 影响不大, 随其用量增加, MFR 还略有提高。PA66 为直链线性大分子, 加入接枝 POE-g-MAH 后, MAH 分子中的羧基可与 PA66 酰胺基团发生酯交换反应, 限制 PA66 主链的运动, 增大了大分子间的缠结, 并且 POE-g-MAH 的 MFR 也远低于 PA66, 所以加入 POE-g-MAH 后, 复合材料的 MFR 明显降低。而共聚 PA6 / 66 的熔点约为 195℃, 远低于 PA66 的熔点, 其剪切黏度对温度也较为敏感, 当温度升高后, 剪切黏度下降较快, 因而在复合材料中能起到一定类似增塑剂的作用, 保持

了复合材料的加工流动性。

2.4 耐热性能

共聚 PA6 / 66 和 POE-g-MAH 的用量对复合材料 HDT 的影响如图 5 所示。从图 5 可以看出,随共聚 PA6 / 66 用量的增加,复合材料的 HDT 仅略有下降,这表明共聚 PA6 / 66 对复合材料的耐热性能基本没有影响。而随着 POE-g-MAH 用量的增加,复合材料的 HDT 逐渐降低,尤其当 POE-g-MAH 质量分数达到 8% 以上,复合材料的 HDT 迅速下降。

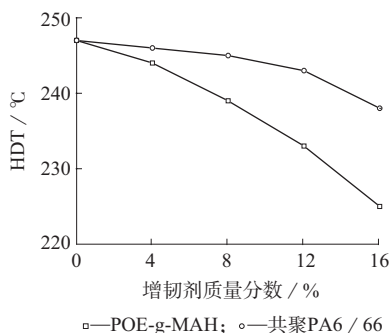


图 5 增韧剂用量对复合材料 HDT 的影响

2.5 性能对比情况与应用前景

为了直观对比两种增韧剂对复合材料性能的影响,选取共聚 PA6 / 66 和 POE-g-MAH 质量分数均为 12% 时的复合材料性能进行对比,如表 1 所示。

表 1 两种增韧剂质量分数为 12% 时复合材料的性能对比情况

项 目	增韧剂类型	
	共聚 PA6 / 66	POE-g-MAH
无缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	91	90
缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	15	16
拉伸强度 / MPa	169	162
弯曲强度 / MPa	225	205
HDT / °C	243	232
MFR / [g · (10 min) ⁻¹]	5.8	0.9

从表 1 可以看出,当共聚 PA6 / 66 和 POE-g-MAH 的质量分数均为 12% 时,复合材料的无缺口和缺口冲击强度基本相当,但共聚 PA6 / 66 增韧的复合材料在拉伸强度、弯曲强度、HDT 和 MFR 方面都比 POE-g-MAH 增韧的有明显的优势。说明使用共聚 PA6 / 66 作为 PA66 / GF 复合材料的增韧剂能够在较大程度上避免弹性体接枝物增韧所造成的复合材料刚性、使用温度和加工流动性大幅下降的弊端。另外,共聚 PA6 / 66 与 PA66 的市场价格相差不大,不会过多增加复合材料的成本。明显的性能优势使共聚 PA6 / 66 增韧 PA66 / GF 复合材料在对高韧性、高强度、高耐热材料有极大需求的汽车零部件、电子电器和工程机械等领域有着广泛的应用前景。

3 结论

(1) 高含量的 POE-g-MAH 对 PA66 的结晶有着一定的阻碍作用;共聚 PA6 / 66 对 PA66 的结晶性能影响较小,当共聚 PA6 / 66 用量较大时,PA66 和共聚 PA6 / 66 的结晶相是分离的。

(2) 随着共聚 PA6 / 66 和 POE-g-MAH 用量的增加,复合材料的冲击强度逐渐增大,拉伸强度、弯曲和 HDT 则逐渐减小。但共聚 PA6 / 66 对拉伸与弯曲强度和 HDT 的不利影响较小,且略微提高了复合材料的 MFR,而 POE-g-MAH 大幅降低了复合材料的 MFR。

(3) 当共聚 PA6 / 66 和 POE-g-MAH 的用量均为 12% 时,复合材料的缺口和无缺口冲击强度基本相当,但与 POE-g-MAH 相比,共聚 PA6 / 66 增韧的复合材料在拉伸强度、弯曲强度、HDT 和 MFR 方面均有更明显的优势。

参考文献

- [1] 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 application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [2] 张志坚,章建忠. PA66 / GF 复合材料研制及应用 [J]. 工程塑料应用,2010,38(8):42-44.
Zhang Zhijian, Zhang Jianzhong. Development and application of PA66 / GF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(8):42-44.
- [3] 张宇,刘恩,段召华,等. 相容剂对长玻纤增强尼龙 66 树脂力学性能和流变行为的影响 [J]. 塑料工业,2011,39(1):93-96.
Zhang Yu, Liu En, Duan Zhaohua, et al. The influence of compatilizer on mechanical properties and rheological behavior of long glass fiber reinforced nylon 66[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(1):93-96.
- [4] 金旭东,杨云峰,胡国胜,等. PA6 / PA66 / PA11 共聚物的等温结晶行为 [J]. 高分子材料科学与工程,2009,25(12):112-114.
Jin Xudong, Yang Yunfeng, Hu Guosheng, et al. The isothermal crystallization behavior of PA6 / PA66 / PA11 co-polymer[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(12):112-114.
- [5] Li Kaifeng, Fu Peng, Liu Chuanlin, et al. Synthesis, characterization and isothermal crystallization kinetics of poly(dodecamethylene terephthalamide)[J]. Advance Material Research, 2011, 284:1 894-1 900.
- [6] 孙红玲. 玻璃纤维增强尼龙 66 复合材料的制备与性能研究 [D]. 郑州:郑州大学,2012.
Sun Hongling. Preparation and properties of glass fiber reinforced nylon 66 composites[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2012.