

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.02.004

高流动性 PA6 在 GF 增强 PA66 体系中的应用

黄自华, 杨克俭, 胡天辉, 王文志, 姜其斌

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412000)

摘要:以尼龙 (PA)66 和高流动性 PA6 为基体树脂, 采用熔融共混方法制备了 PA66 / 高流动性 PA6 / GF 复合材料, 考察了高流动性 PA6 用量对复合材料的结晶熔融行为、热变形温度 (HDT)、熔体流动速率 (MFR)、表面性能和力学性能的影响。结果表明, 在 GF 质量分数为 40% 的情况下, 当高流动性 PA6 用量不高于基体树脂总质量的 20% 时, 复合材料表现出 PA66 的结晶熔融行为特征, HDT 随高流动性 PA6 用量的增加略有下降; 随高流动性 PA6 用量增加, 复合材料的 MFR 显著提升; 当高流动性 PA6 用量达到基体树脂总质量的 20% 时, 复合材料制品表面浮纤问题得到解决, 此时复合材料的拉伸和弯曲强度与未加高流动性 PA6 时相当, 简支梁和悬臂梁缺口冲击强度则分别提高了 17.6% 和 16.4%, MFR 为 18.3 g / 10 min, 较未加高流动性 PA6 时提升 1 倍, 具有最佳的综合性能。

关键词:高流动性 PA6 ; PA66 ; 玻璃纤维增强复合材料

中图分类号:TQ327.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)02-0016-04

Application of High-Flow Nylon 6 on Glass Fiber Reinforced Nylon 66 System

Huang Zihua, Yang Kejian, Hu Tianhui, Wang Wenzhi, Jiang Qibin

(Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412000, China)

Abstract : Taking nylon (PA) 66 and high-flow PA6 as matrix resin, PA66 / high-flow PA6 / glass fiber (GF) composites were prepared by melt blending (the mass fraction of GF in the composite is 40%), and effects of the high-flow PA6 content on the crystallization and melting behaviours, heat deformation temperature (HDT), melt flow rate (MFR), surface performances and mechanical properties of the composites were studied. The results show that when the mass ratio of high-flow PA6 and PA66 $\leq 1 / 4$, the crystallization and melting behaviours of the composites are similar with PA66, and HDT decreases slightly with the increase of the high-flow PA6 content. MFR increases obviously with the increase of the high-flow PA6 content. When the mass ratio of high-flow PA6 and PA66 is $1 / 4$, the problem of floating fiber on the composite part surface is solved, and comparing with the condition of unadding high-flow PA6, the tensile and flexural strength of the composite have no change basically, but the Charpy and Cantilever notched impact strength increase by 17.6% and 16.4% respectively, MFR is 18.3 g / 10 min and increases by 100%, which indicate that the composite at this high-flow PA6 content has best comprehensive properties.

Keywords : high-flow nylon 6 ; nylon 66 ; glass fiber reinforced composite

尼龙 (PA) 作为工程塑料之一, 具有优异的综合性能。近年来, 改性 PA 复合材料在汽车、电子电气、国防军工和机械设备等行业广泛应用, 尤其是具有高强度、高刚性及高耐热稳定性等优点的玻璃纤维 (GF) 增强 PA 复合材料越来越多地应用于结构件。然而, GF 增强 PA 复合材料随着 GF 用量的增加, 其熔体的流动性变差、制品表面浮纤现象严重, 极大地影响了材料的加工性能及制品的外观, 这种现象在 GF 增强 PA66 体系中表现更为突出。目前, 采用普通 PA6 与 PA66 共混的方法对改善高用量 GF 增强 PA66 复合材料制品外观的效果有限, 且复合材料的力学性能下降明显。

高流动性 PA6 因其优异的流变性能^[1-5], 对 GF

有着良好的浸渍性和包覆性, 对改善 GF 增强 PA6 复合材料的加工流变性能、制品性能及其表面外观有着显著的效果。因此, 笔者把高流动性 PA6 作为第 3 组分引入到 GF 增强 PA66 复合材料中, 采用熔融共混法制备了 PA66 / 高流动性 PA6 / GF 复合材料, 研究了高流动性 PA6 的加入对复合材料结晶熔融行为、热性能、加工性能和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

高流动性 PA6 : XC030, 株洲时代新材料科技

联系人: 黄自华, 教授级高级工程师, 主要研究方向为高分子材料改性

收稿日期: 2013-12-09

股份有限公司;

PA66: EPR27, 河南平顶山神马集团;

无碱 GF: EC14-2000, 北京兴旺 GF 有限公司;

硅酮树脂: GM100, 中蓝晨光研究院工程塑料公司;

抗氧剂: B225, 利安隆(天津)化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

密度天平: GF-300D 型, 日本 AND 公司;

双螺杆挤出机: Haake, 德国 ThermoScientific 公司;

注塑机: MA1200 型, 宁波海天塑机集团公司;

万能力学实验机: ZwickZ010 型, 德国 Zwick/Roell 公司;

简支梁缺口冲击试验机: XJJ-50 型, 承德市试验机厂;

差示扫描量热(DSC)分析仪: DSC821 型, 瑞士梅特勒公司;

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

溶体流动速率(MFR)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 40%, 硅酮树脂的质量分数为 1.5%, 抗氧剂 B225 的质量分数为 0.5%, 高流动性 PA6 与 PA66 作为基体树脂, 其总质量分数固定为 58%, 其中将高流动性 PA6 占基体树脂总质量的百分数用高流动性 PA6 用量表示, 设为 0%, 10%, 20%, 30% 和 50%。将高流动性 PA6 和 PA66 在 110℃ 下热风干燥 4 h, 按上述比例将高流动性 PA6, PA66, 硅酮树脂和抗氧剂 B225 混合均匀, 然后在双螺杆挤出机上与 GF 共混造粒。挤出机温度依次设为 220, 260, 275, 280, 260, 240, 220, 240, 250℃。将制得的粒料在 110℃ 下热风干燥 4 h, 然后注塑成标准试样。注塑温度依次设为 240, 275, 285, 290℃。

1.4 性能测试

(1) MFR, HDT 及力学性能测试。

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试;

HDT 按 GB/T 1634-2004 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;

冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试。

(2) DSC 测试。

将试样置于氮气保护下, 以 10℃/min 的升温速率从 20℃ 升至 300℃, 恒温 3 min 后以 10℃/min 的降温速率从 280℃ 降至 20℃, 记录降温曲线, 再以同样的升温速率从 20℃ 升温至 300℃, 记录升温曲线, 氮气流量为 20 mL/min。

(3) 表面性能测试。

按照文献[4]的方法对不同高流动性 PA6 用量的复合材料圆盘试样进行表面性能测试, 测试标准如表 1 所示。

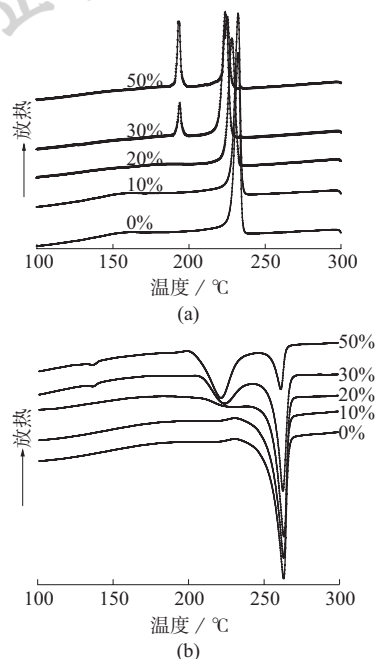
表 1 复合材料圆盘试样表面性能测试标准

表面性能指标代号	圆盘试样表面外观
5	表面无浮纤现象, 光泽度好
4	表面基本无浮纤现象, 光泽度好
3	表面有少量浮纤现象, 光泽度较好
2	表面有明显浮纤现象, 光泽度一般
1	表面有大量浮纤现象, 光泽度差

2 结果与讨论

2.1 高流动性 PA6 用量对复合材料结晶熔融行为的影响

图 1 为不同高流动性 PA6 用量的复合材料的 DSC 曲线。



a—第一次降温 DSC 曲线; b—第二次升温 DSC 曲线

图 1 不同高流动性 PA6 用量的复合材料 DSC 曲线

由图 1 可以看出, 随着高流动性 PA6 用量的增加, 复合材料的结晶峰略向低温偏移, 熔融峰位置则变化不大; 并且当高流动性 PA6 用量不高于 20% 时, 复合材料的 DSC 曲线中只有一个熔融峰(260℃左右)和一个结晶峰(230℃左右); 而当高流动性 PA6 用量达到 30% 时, 复合材料的升温 DSC 曲线

中开始出现两个熔融峰和两个结晶峰。这说明当高流动性 PA6 的用量不高于 20% 时,高流动性 PA6 基本对复合材料的结晶熔融行为无影响,复合材料表现出 PA66 的结晶熔融行为特征;当高流动性 PA6 的用量达到并超过 30% 时,高流动性 PA6 与 PA66 分离为两相,其对复合材料的结晶熔融行为影响变得不可忽视。

2.2 高流动性 PA6 用量对复合材料热性能的影响

图 2 为高流动性 PA6 用量对复合材料 HDT 的影响。由图 2 可以看出,随着高流动性 PA6 用量的增加,复合材料的 HDT 呈下降趋势,当高流动性 PA6 用量不大于 20% 时,复合材料的 HDT 下降幅度较小,但当高流动性 PA6 用量超过 20% 时,复合材料的 HDT 迅速下降。

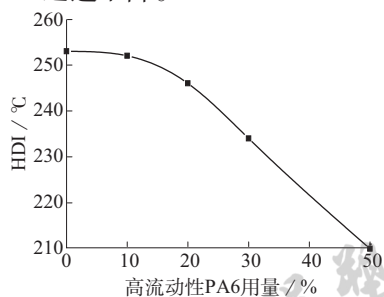


图2 高流动性 PA6 用量对复合材料 HDT 的影响

2.3 高流动性 PA6 用量对复合材料加工性能的影响

图 3 为高流动性 PA6 用量对复合材料 MFR 的影响。由图 3 可知,复合材料的 MFR 随高流动性 PA6 用量增加而明显提高。当高流动性 PA6 用量从 0% 升至 20% 时, MFR 由 9.1 g/10 min 增加至 18.3 g/10 min,提升了 1 倍;继续增加高流动性 PA6 用量至 30% 时,复合材料的 MFR 高达 28.6 g/10 min,增长率超过 200%,且后续随高流动性 PA6 用量的增加复合材料的 MFR 仍保持这一增长趋势。这表明高流动性 PA6 的加入能有效地改善 GF 增强 PA66 复合材料熔体的加工流动性。

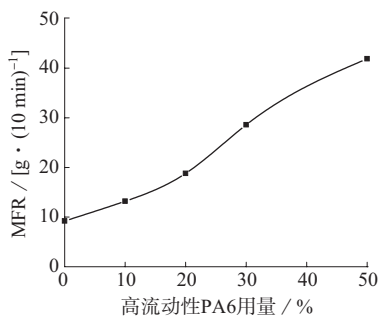


图3 高流动性 PA6 用量对复合材料 MFR 的影响

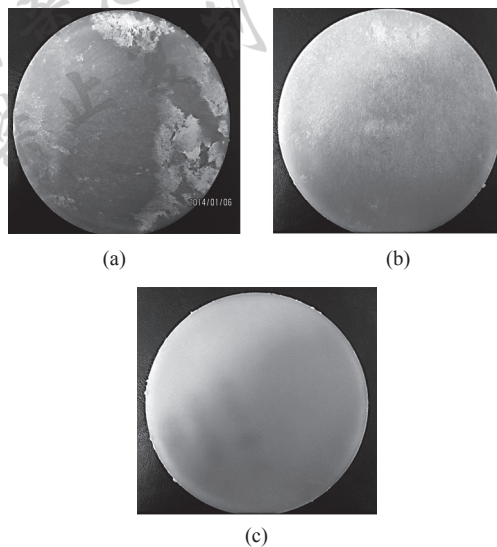
表 2 为不同高流动性 PA6 用量的复合材料圆盘表面性能测试结果,图 4 为不同高流动性 PA6 用

量的复合材料圆盘外观。由表 1 和图 4 可以看出,当没有加入高流动性 PA6 时,复合材料的表面浮纤现象严重,通过加热模具自带的模温机的方式都不能解决浮纤问题;当高流动性 PA6 用量达到 10% 时,表面浮纤现象得到极大的改善,通过加热模温机的方式能基本解决浮纤问题;当高流动性 PA6 用量达到 20% 时,浮纤现象基本不存在。这表明通过加入适量的高流动性 PA6,能够解决在 GF 增强 PA66 复合材料制品中存在的外观质量问题,赋予制品良好的表观质量。

表2 不同高流动性 PA6 用量的复合材料圆盘表面性能测试结果

高流动性 PA6 用量 / %	复合材料圆盘试样的表面性能		
	模具无加热	模具温度 80℃	模具温度 120℃
0	1	2	3
10	3	4	5
20	5	5	5
30	5	5	5
50	5	5	5

注:表中的 1,2,3,4,5 分别为表 1 中的表面性能指标代号。



高流动性 PA6 用量: a—0%; b—10%; c—20%

图4 不同高流动性 PA6 用量的复合材料圆盘外观 (模具无加热)

2.4 高流动性 PA6 用量对复合材料力学性能的影响

图 5 为高流动性 PA6 用量对复合材料拉伸和弯曲强度的影响。由图 5 可以看出,复合材料的拉伸和弯曲强度随高流动性 PA6 用量的增加呈先下降再上升的变化趋势,这可能的原因是当复合材料中高流动性 PA6 的用量较低时,其在促进 GF 分散及加强 GF 包覆方面的贡献不足以弥补材料中 PA66 氢键浓度降低所导致的强度损失,但下降幅度较小,均不超过 5%。只有当高流动性 PA6 的用量达到一定比例时才能发挥其高流动性的优势,所以在高流动性 PA6 用量超过 10% 后,复合材料的拉伸

及弯曲强度均随着高流动性 PA6 用量的增加而上升。当高流动性 PA6 用量为 20% 时,复合材料的拉伸和弯曲强度与未加高流动性 PA6 时相当。

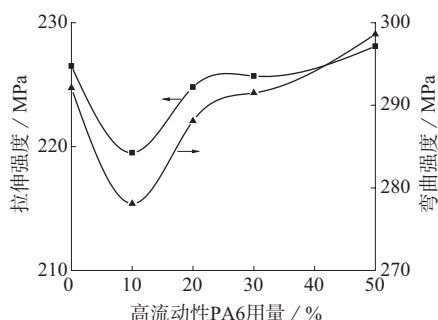


图5 高流动性 PA6 用量对复合材料拉伸及弯曲强度的影响

图6为高流动性 PA6 的用量对复合材料简支梁和悬臂梁缺口冲击强度的影响。由图6可以看出,复合材料的简支梁及悬臂梁缺口冲击强度均随高流动性 PA6 用量的增加表现出先增加后平稳的变化趋势,其中,当高流动性 PA6 用量从 0% 增加到 20% 时,复合材料的简支梁和悬臂梁缺口冲击强度分别提高了 17.6% 和 16.4%;当高流动性 PA6 用量超过 30% 后,复合材料的简支梁和悬臂梁缺口冲击强度的变化幅度很小。

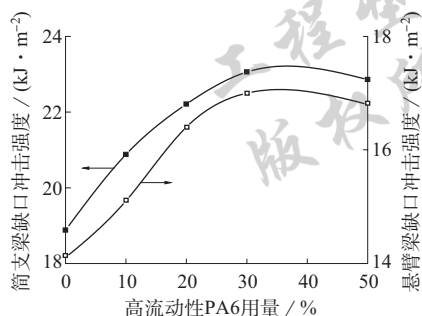


图6 高流动性 PA6 用量对复合材料冲击性能的影响

综上所述,当高流动性 PA6 用量为 20%, GF 质量分数为 40% 时, PA66 / 高流动性 PA6 / GF 复合材料的耐热性能和拉伸、弯曲强度基本与未加高流动性 PA6 时相当,而加工性能得到显著提升,表面外观问题得以解决,复合材料的韧性也有一定的提高,此时的复合材料具有最佳的综合性能。这一特性使得 PA66 / 高流动性 PA6 / GF 复合材料在汽车

发动机周边结构件、电子电器零部件等高耐热、高强度、高韧性应用领域有着广泛的市场前景。

3 结论

(1) 当高流动性 PA6 用量不大于 20% 时, PA66 / 高流动性 PA6 / GF 复合材料表现出 PA66 的结晶熔融行为特征,其 HDT 随高流动性 PA6 用量的增加只有少许下降。

(2) 随高流动性 PA6 用量增加,复合材料的 MFR 显著提升,当高流动性 PA6 用量为 20% 时,其值为 18.3 g / 10 min,较未加高流动性 PA6 时提升了 1 倍。

(3) 当高流动性 PA6 用量为 20% 时,复合材料制品表面浮纤问题得到解决,其拉伸和弯曲强度与未加高流动性 PA6 时相当,简支梁和悬臂梁缺口冲击强度则分别提高了 17.6% 和 16.4%,具有最佳的综合性能。

参考文献

- [1] Colicelli M B, Angiuli M, Passaglia E, et al. Formation of Short and long chain branches during the free radical functionalization of polyamide 6 in the melt[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(6):2 153–2 161.
- [2] Zhang Fan, Zhou Li, Liu Yaochi, et al. High-flow nylon 6 by in situ polymerization: Synthesis and characterization [J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108(4):2 365–2 372.
- [3] 郑兴铭, 胡天辉, 杨克俭, 等. 高流动性尼龙 6 的制备与表征 [J]. *塑料工业*, 2012, 40(5):45–47.
- [4] 杨克俭, 甘典松, 宋克东, 等. 玻纤增强高流动性尼龙 6 的研究 [J]. *工程塑料应用*, 2012, 40(12):28–31.
- [5] 张帆, 周立, 刘耀驰, 等. 一种含树枝单元的高流动性尼龙 6 的原位聚合及性能测试 [J]. *高分子学报*, 2008(3):288–291.

保护膜市场的增长。

卓德嘉薄膜公司的表面保护业务部副总裁 Bapi Das Gupta 在一份声明中说,此次投资将建立在中国现有生产能力基础之上,为高性能显示屏和这些显示屏中使用的高级材料日益增长的需求提供支持。

预计新的挤出生产线将在 2015 年全面投产。

(卓创资讯)

卓德嘉扩大中国工厂表面保护膜产能

美国卓德嘉公司投资 1 800 万美元在广州工厂新增一条挤出生产线,以扩大其表面保护膜的生产。

这家总部位于美国弗吉尼亚州里士满的公司说,通过旗下的卓德嘉薄膜公司进行的此次投资将包括新增一个高性能洁净室和新添质检能力。

对平板电脑、智能手机和大显示屏的需求正在推动表面