

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.12.008

高光滑高含量玻璃纤维增强 PA66 的制备及性能研究

梁全才^{1,2}, 陈健^{1,2}, 刘小林^{1,2}, 叶淑英^{1,2}, 刘罡^{1,2}

(1. 中煤科工集团重庆研究院, 重庆 400039; 2. 重庆科聚孚工程塑料有限责任公司, 重庆 401332)

摘要: 在双螺杆挤出机中, 采用熔融法制备了高含量玻璃纤维 (GF) 增强尼龙 (PA)66 复合材料, 研究了不同 GF 含量对复合材料力学性能、加工性能和表面光滑程度的影响, 并通过扫描电子显微镜对其微观结构进行了表征。试验结果表明, 当 PA66, GF, 滑石粉, 其它助剂质量分数分别为 37%, 50%, 10%, 3% 时, 复合材料的拉伸强度为 175 MPa, 悬臂梁冲击强度为 41 kJ/m², 弯曲弹性模量为 11.2 GPa; 生产加工顺利, 且表面光滑无“浮纤”; 同时, 微观结构显示 GF 和滑石粉与基体树脂结合良好。

关键词: 尼龙 66; 高玻纤含量; 表面光滑

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)12-0036-04

Study on Preparation and Properties of High Content Glass Fiber Reinforced PA66 with Smooth Surface

Liang Quancai^{1,2}, Chen Jian^{1,2}, Liu Xiaolin^{1,2}, Ye Shuying^{1,2}, Liu Gang^{1,2}

(1. Chongqing Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group Corp., Chongqing 400039, China;

2. Chongqing Copolyforce Engineering Plastics Co., Ltd., Chongqing 401332, China)

Abstract: High content glass fiber (GF) reinforced polyamide (PA) 66 composites was obtained in the twin-screw extruder by melting method, the effects of GF content on the mechanical properties, processing properties and surface smoothness were studied, and the microstructure was characterized. The results show that the tensile strength of the composite is 175 MPa, the izod impact strength is 41 kJ/m², and the flexural modulus is 11.2 GPa when the content of GF is 50%, talcum is 10%, PA66 is 37% and the other additives is 3%. Composite has good manufacturing performance and high smooth surface with no GF exposed. Additionally, the microstructure reveals that there is a good interfacial bonding between bulk resin and GF and minerals.

Keywords: polyamide 66; high glass fiber content; surface smoothness

近年来,随着工业发展水平的提升和产品品质要求的提高,通用工程塑料高性能化逐渐提上日程,并已经成为当今改性塑料的发展前沿和重点研究方向。其中高含量(质量分数大于等于 50%)玻璃纤维 (GF) 改性尼龙 (PA) 塑料具有极高的力学强度,优异的长期耐热性、尺寸稳定性和高刚性,耐油污及化学品,可替代某些金属材料(如普通铝合金材料)用在引擎控制模块支架和其它一些结构件上,极大地降低产品成本,因此备受业界关注。

但是,高含量的 GF 在树脂中不易均匀分散,导致体系流动性较差且流动不均,在制品表面极易引起 GF 外露(即浮纤);同时,不均匀流动使得挤出生产困难,并伴随严重的断条现象发生。如何改善生产加工情况并消除高 GF 含量改性制品的表面浮纤,成为各大塑料改性企业研究的难点和热点之一。

在诸多研究之中,添加矿物质部分取代 GF,是改善制品表面质量行之有效的手段。目前,国外大

企业如巴斯夫、杜邦、旭化成等已有 60% GF 和矿物质混合增强改性 PA 成熟运用在众多产品上,而国内只有少数企业对 PA6 进行了高含量 GF 改性^[1-4],对 PA66 的高含量 GF 改性少有报道。因此,开发出具有更加优异综合性能的高含量 GF 增强 PA66 材料,市场前景广阔。为此,笔者对高含量 GF 和滑石粉混合增强改性 PA66 进行了前期试验研究,探讨了 GF 含量对复合材料综合力学性能、加工性能、微观结构以及表面质量的影响,以期制得高附加值的高光滑高含量 GF 增强 PA66 材料,并顺利实现工业化生产。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66: EPR27, 神马实业股份有限公司;

联系人: 梁全才, 硕士研究生, 主要研究方向为改性工程塑料的配方设计和开发

收稿日期: 2013-09-18

GF: ECT 5301HP-2200, 重庆国际复合材料有限公司;

滑石粉: 粒径 $10\ \mu\text{m}$ (1 250 目), 自制;

润滑剂、抗氧剂、偶联剂等其它助剂: 市售。

1.2 主要仪器和设备

双螺杆挤出机: TE-35 型, 南京科亚公司;

注塑机: 95G 型, 东华机械有限公司;

微机控制万能试验机: GMT4204 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

塑料摆锤冲击试验机: ZBC1400-B 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6700F 型, 日本 JEOL 公司;

光学显微镜: MA2001 型, 重庆光电仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) 共混挤出造粒。

先将 PA66 在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥 8 h, 滑石粉在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥 1 h; 然后将 PA66、抗氧剂、润滑剂和偶联剂按比例混合均匀, 再加入滑石粉混合均匀, 共混物在同向双螺杆挤出机中挤出造粒, 当粒料开始从机头口模处流出时, 从第三区 GF 加料口加入连续 GF。挤出机 7 个区温度分别设定为 $260, 270, 280, 280, 280, 270, 260\text{ }^{\circ}\text{C}$, 主机转速频率为 30 Hz, 喂料频率为 8~11 Hz。

(2) 试样制备。

挤出造粒后的粒料在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥 4~6 h, 在注塑机中注塑出标准的拉伸、冲击、弯曲试样和标准色板。注塑机各段温度依次设定为 $250, 275, 285, 275\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。各试样中增强材料 GF 和滑石粉的总质量分数为 60% 不变。

1.4 性能测试

(1) 力学性能测试: 注射成型后的试样在室温、相对湿度 50% 下放置 24 h, 拉伸性能按 GB/T 1040.1-2006 测试; 悬臂梁冲击性能按 GB/T 1843-2008 测试, 无缺口试样; 弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试。

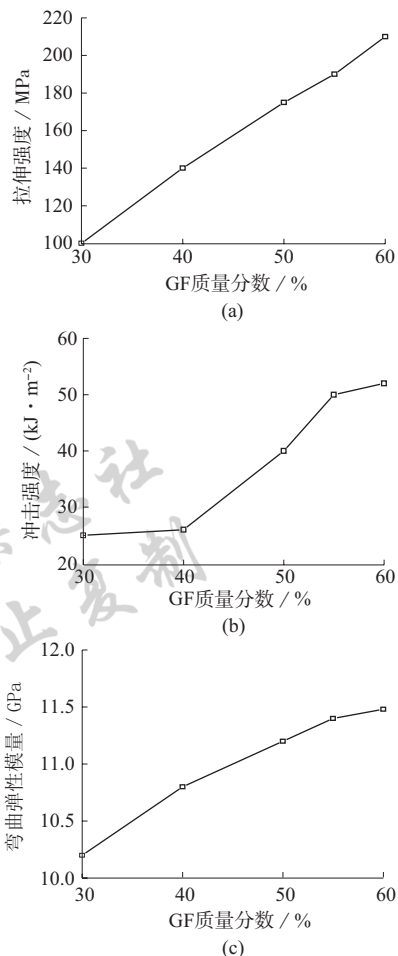
(2) 加工性能和外观光滑程度表征: 现场观察生产牵条有无断条, 真空是否冒料; 并借助光学显微镜观察标准色板表面浮纤情况。

(3) 微观结构表征: 将复合材料缺口冲击断面在镀膜机内抽真空后喷金处理, 利用 SEM 观察断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 不同 GF 含量对复合材料力学性能的影响

图 1 示出不同 GF 含量对复合材料力学性能的影响。



a—拉伸强度; b—冲击强度; c—弯曲弹性模量

图 1 不同 GF 含量对 PA66 / GF 复合材料力学性能的影响

由图 1 可以看出, 随着 GF 含量增加, PA66 / GF 复合材料的拉伸强度几乎呈线性递增, 而冲击强度则表现出 s 型增大的趋势, 弯曲弹性模量逐渐递增但增速减缓且总体变化不大。原因可能是, GF 比滑石粉具有更大的长径比, 在 PA66 中的骨架增强作用更明显, 随着其含量的增加, 其对复合材料拉伸强度的提高就越多, 因而几乎呈线性递增关系。同时, 同等质量分数的滑石粉较 GF 堆积体积大, 滑石粉的加入使得熔体黏度增大^[5], 进而使得 GF 和滑石粉难以分散均匀, 容易造成局部团聚形成薄弱点, 在外部冲击作用下不能够很好地传递作用力到基体树脂中, 所以, 随着 GF 含量的增加, 这种薄弱点的数量逐渐减少, 即冲击强度得到提高。当 GF 质量分数介于 40%~55% 之间时, 可能这种作用相

对明显,所以冲击强度提升很多;而 GF 质量分数超过 55% 或低于 40% 时,滑石粉造成的薄弱点已趋于最小或最大,因而对冲击强度影响较小。此外,由于 GF 较滑石粉的长径比大,且二者用量很多,使得体系增强骨架趋于饱和,因而弯曲弹性模量数值大,但是随 GF 含量的增加其增幅相对较小,在 15% 以内。

2.2 不同 GF 含量对复合材料加工性能的影响

不同 GF 含量对复合材料加工性能(主要指挤出造粒过程中的牵引断条,真空冒料和切粒形貌)的影响如表 1 所示。

表 1 不同 GF 含量对复合材料加工性能的影响

项目	GF 质量分数 / %				
	30	40	50	55	60
断条	极少	极少	少	少	较多
真空冒料	极少	极少	少	较多	较多
切粒形貌	切粒密实、断面规则	切粒密实、断面规则	切粒密实、断面较规则	切粒较密实、断面锯齿状	切粒较密实、断面锯齿状

由表 1 可以看出,随着 GF 含量的增加,复合材料的挤出生产逐渐变得困难,断条增多,真空冒料增多,且切粒开始变得不够密实,断面由规整平面变成锯齿状。原因可能是纯 GF 增强体系熔体流动性相对较好,但是熔体强度低,受真空作用易产生流动造成向上冒料,同时在牵引力作用下更容易破坏。当加入至少 10% 的滑石粉时,挤出过程得到明显改善。原因可能是滑石粉在一定程度上增加了熔体黏度和强度,使得共混挤出过程更为稳定,因而挤出加工过程更为顺畅。此外,随着 GF 含量的增多,复合材料的刚性增大,切粒时料条不容易折断,进而使得断面越来越不规整。

2.3 不同 GF 含量对复合材料表面质量的影响

不同 GF 含量对复合材料成型标准色板表面质量的影响如表 2 和图 2 所示。

表 2 不同 GF 含量对复合材料表面质量的影响

项目	GF 质量分数 / %				
	30	40	50	55	60
色板表面质量	光滑、无浮纤	光滑、无浮纤	光滑、无浮纤	光滑、少浮纤	较光滑、少浮纤

从表 2 可看出,随着 GF 含量的增加,色板表面变得不光滑,且浮纤增多。究其原因,GF 含量增多,加强了塑料熔体在注入型腔时的“喷泉”效应^[6],使其在色板最表层的相对含量增多,局部分布不均和团聚的几率增大,进而表现为浮纤更多。图 2 也可以进一步证实表 2 的结论,加入部分滑石粉后,色板

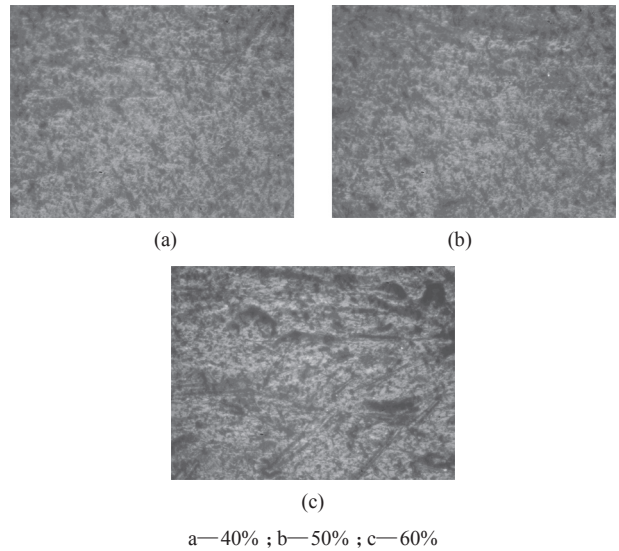
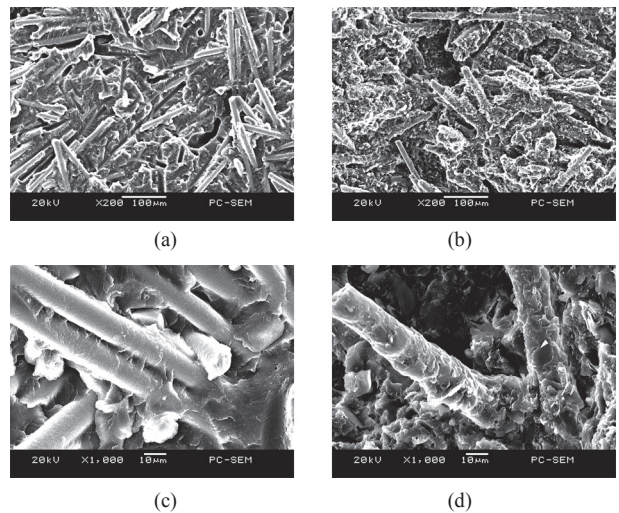


图 2 不同 GF 含量对复合材料表面质量的影响

表面开始变得平滑,而不是纯 GF 体系所呈现出的明显沟壑,由此说明了滑石粉的加入有助于提高 GF 增强制品的表面质量,这也和当前主流的 GF 制品表面改善技术相一致^[7]。

2.4 不同 GF 含量复合材料缺口冲击断面的微观结构

为进一步了解纯 GF 增强体系(简称为 PA66-60G)与 GF 和滑石粉混杂增强体系(GF 质量分数为 50%,简称为 PA66-60GM)微观结构的差异,利用 SEM 对其断面微观结构进行观察,如图 3 所示。



a—PA66-60G,放大 100 倍;b—PA66-60GM,放大 100 倍;
c—PA66-60G,放大 1 000 倍;d—PA66-60GM,放大 1 000 倍

图 3 PA66-60G 和 PA66-60GM 缺口冲击断面 SEM 照片

由图 3a,3b 可看出,相比 PA66-60G 体系而言,PA66-60GM 体系冲击断面粗糙,树脂剥落较多,视野下因外力拔出后剩余 GF 的数量相对较少,原因

可能是滑石粉的加入在一定程度上减弱其与基体树脂的界面作用,因而比较容易被拔出,这也印证了前面所述滑石粉使得力学性能降低的事实;图 3c,3d 从更细微的角度进一步阐述了上述问题,纯 GF 增强体系中树脂完全包覆 GF,而 GF 和滑石粉增强体系中滑石粉分散于 PA66 基体树脂中再包覆 GF^[8],同时基体树脂中可以见到较多滑石粉脱落而形成的细小空洞,正是这样一种非光滑裸露的 GF 外表面形态,有效地减少了因树脂收缩而形成的 GF 裸露及其表现出的制品表面“浮纤”现象。

3 结论

(1) 用滑石粉部分替换 GF,能够有效提高高含量 GF 改性 PA66 体系的熔体黏度和强度,改善其加工性能,使制品表面光滑无浮纤;

(2) GF、滑石粉质量分数分别为 50% 和 10% 时,复合材料综合性能最佳,拉伸强度为 175 MPa,冲击强度为 41 kJ/m²,弯曲弹性模量为 11.2 GPa,挤出生产顺利,制品表面光滑。

参考文献

- [1] 王闫侠,别群梅,袁锦瑶.高含量玻纤增强 PA6 材料的试制[C].2008 中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集,2008:49-50.
Wang Yanxia, Bie Qunmei, Yuan Jinyao. The preparation of reinforced PA6 with high GF content[C]. The 2008 China Engineering Plastics Processing Application Technology Symposium, 2008:49-50.
- [2] 王冲,郝源增,郝建鑫,等.高光泽高玻璃纤维含量增韧增强 PA6 复合材料的开发[J].工程塑料应用,2010,38(9):42-44.
Wang Chong, Hao Yuanzeng, Hao Jianxin, et al. The development of a high glass fiber content strengthening and toughing PA6 composite[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(9):42-44.
- [3] 于金文.和氏璧化工推出高玻纤增强尼龙 6[J].化工新型材料,2012,40(9):153.
Yu Jinwen. Introduction of NCM high glass fiber reinforced PA6[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(9):153.
- [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.
Yang Kejian, Gan Diansong, Song Kedong, et al. Glass fiber reinforced high flow nylon 6[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(12):28-31.
- [5] 李馥梅,刘新海.硅灰石/玻纤增强尼龙 6 复合材料的研制[J].现代塑料加工应用,2003,15(5):1-4.
Li Fumei, Liu Xinhai. The development of wollastonite / glass fiber reinforced nylon-6 composite[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2003, 15(5):1-4.
- [6] 杨军,张汝英.汽车把手面盖表面浮纤解决方案[J].工程塑料应用,2009,37(5):38-41.
Yang Jun, Zhang Ruying. Solution to surface glass fiber revealed phenomena of car handle cover[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(5):38-41.
- [7] 石璞,李福枝,刘跃军,等.阻燃增强尼龙 66 表面质量改善的研究[J].塑料工业,2011,39(7):35-38.
Shi Pu, Li Fuzhi, Liu Yuejun, et al. Research on surface quality of reinforced and flame retardant nylon 66[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(7):35-38.
- [8] Yoo Y, Spencer M W, Paul D R. Morphology and mechanical properties of glass fiber reinforced nylon 6 nanocomposites[J]. Polymer, 2011, 52(1):180-190.

优惠销售 2000 ~ 2013 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000 ~ 2013 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会共编辑、出版了 14 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2000~2013 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价为 380 元/套。

2. 2000~2013 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价为 260 元/盘。本光盘除收录上述 14 本《论文集》的全部内容外,还包括约 2 700 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮编汇款

收款单位:山东济南市田庄东路 3 号杂志社 邮编:250031

电话:(0531) 85878223 85878057

85878278

传真:(0531) 85947355

银行汇款

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐号:1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>