

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.02.003

玻纤增强 PA46 基复合材料的制备及性能研究^{*}

冉进成¹, 刘典典², 杨兵², 官炳荣¹, 官炳桂¹, 林晓丹², 曾幸荣²

(1. 惠州市华聚塑化科技有限公司, 广东惠州 516127; 2. 华南理工大学材料学院, 广州 510640)

摘要: 采用熔融共混方法, 制备了低吸湿、湿态下高耐无铅锡焊性能的尼龙 (PA) 46 基复合材料。研究了聚苯醚 (PPE)、玻璃纤维 (GF)、马来酸酐接枝苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物 (SEBS-g-MAH) 的用量对复合材料性能的影响。结果表明, 吸水率随 PPE 用量的增加而降低, 当 PPE 的质量分数为 10% 时, PA46/PPE 共混物的力学性能最好, 同时吸水率也较低; 相容剂 SEBS-g-MAH 提高了 PPE/PA46 共混物的力学性能, 降低了吸水率; 当 SEBS-g-MAH 的质量分数为 2%, PPE 质量分数为 10%, GF 质量分数为 30% 时, 复合材料的吸水率为 1.79%, 湿态耐无铅锡焊性能达到 290℃, 10 s, 同时具有良好的力学性能。

关键词: 尼龙 46; 聚苯醚; 玻璃纤维; 吸水率; 无铅锡焊; 湿态

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)02-0016-04

Preparation and Properties of Glass Fiber Reinforced PA46 Composites

Ran Jincheng¹, Liu Diandian², Yang Bing², Guan Bingrong¹, Guan Binggui¹, Lin Xiaodan², Zeng Xingrong²

(1. Huizhou Huaju Plastics Technology Co. Ltd, Huizhou 516127, China;

2. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Polyamide(PA) 46 composites with high resistance to lead-free soldering under hygroscopic state and low water absorption ratio were prepared by melt blending with poly(phenylene ether)(PPE), SEBS-g-MAH and glass fiber. The effects of PPE, SEBS-g-MAH and glass fiber contents on properties of the composite were studied. The results show that water absorption ratio decreases with the increase of PPE content, when mass fraction of PPE is 10%, the blend of PPE/PA46 possesses good mechanical properties and the water absorption ratio is also low. The compatibilizer SEBS-g-MAH can improve the mechanical properties of PA46/PPE blends, and also decrease water absorption. When mass fraction of SEBS-g-MAH is 2%, PPE is 10% and glass fiber is 30%, the composite possesses low water absorption of 1.79%, its resistance to lead-free soldering under hygroscopic state is up to 290℃ for 10 seconds, and has good mechanical properties at the same time.

Keywords: polyamide 46; poly(phenylene ether); glass fiber; water absorption; lead-free soldering; hygroscopic state

随着越来越严格的环境保护要求, 在电子、电器、信息产品的制造上, 已广泛采用新型无铅锡焊。新型焊锡熔点约为 215℃, 比以前的铅-锡焊锡的熔点 (183℃) 提高了 30℃ 以上, 加上为提高焊接速度而增加的温度以及表面贴装等工艺的特殊要求, 以往的尼龙 (PA) 66、聚对苯甲酸丁二酯 (PBT) 等材料的耐热性能不能满足要求, 而逐渐被聚苯硫醚 (PPS), PA46 等取代^[1]。

PA46 具有高熔点和高结晶度, 其化学链的结构高度对称, 从而使其具有极高的结晶度 (约为 70%) 和高达 295℃ 的熔点, 热变形温度 (HDT) 达到 170℃, 而采用玻璃纤维 (GF) 增强的 PA46 的 HDT 可达 290℃, 长期使用温度为 163℃。但是, 由于 PA 分子中的酰胺键使其具有较高的吸水性, 而 PA46 是 PA 家族中酰胺基团最多的一个, 对其湿态下耐

无铅锡焊性能影响极大^[2]。为了解决 PA 的高吸水性问题, 进一步提高其耐高温和力学性能, 利用共混、添加无机增强材料等方法对其进行改性被广泛采用^[3-4]。

笔者参照以往对 PA 的共混改性和增强改性的研究^[5-7], 在 PA46 中加入聚苯醚 (PPE) 进行共混改性, 同时添加相容剂, 并采用 GF 对 PA46 进行增强改性, 不仅保持了 PA46 良好的耐化学药品性能、加工性能, 而且使 PA46 的力学性能、耐热性得到了极大提高, 最重要的是大大降低了 PA46 的吸水率, 使 PA46 具有优异的耐湿态无铅锡焊性能, 将促进 PA46 在电子电气行业更广泛的应用。

^{*} 广东省省部产学研结合项目专项资金资助 (2011B090400391)

联系人: 冉进成, 主要从事聚合物共混改性方面的研究

收稿日期: 2012-11-21

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA46: Stanyl, 荷兰 DSM 工程塑料公司;

PPE: LXR40, 蓝星化工新材料股份有限公司;

马来酸酐接枝苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物 (SEBS-g-MAH): 市售;

GF: 无碱长纤 ECT5301, 重庆国际复合材料有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: TSE-40B 型, 直径为 35 mm, 长径比为 40, 南京瑞亚弗斯特高聚物装备有限公司;

注塑机: JPH-120 型, 广东泓利机器有限公司;

高速混合机: FW100 型, 天津市泰斯特仪器有限公司;

数显冲击试验机: GT-7045-MD 型, 高铁检测仪器有限公司;

电子拉力试验机: AI-7000M 型, 高铁检测仪器有限公司;

热变形温度试验机: GT-HV2000-C6 型, 高铁检测仪器有限公司;

台式方形无铅锡炉: SM-250 型, 东莞市长安德乐电子工具行;

扫描电子显微镜 (SEM): EVO18 型, 德国 Zeiss 公司。

1.3 试样制备

先将 PA46 在 100~110℃ 条件下干燥 8~12 h, 然后按照不同比例要求将干燥后的 PA46, PPE, SEBS-g-MAH 和润滑剂等助剂置于高速混合机中搅拌 3~5 min, 使原料混合均匀; 将混合后的原料加入双螺杆挤出机料斗中, GF 从挤出机中段加入, 挤出造粒, 挤出机温度为 280~310℃, 螺杆转速为 200~300 r/min。所得粒料于 110℃ 干燥 8 h 后注塑成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 ASTM D638-2010 标准进行测试;

弯曲强度和弯曲弹性模量按 ASTM D790-2010 标准进行测试;

缺口冲击强度按 ASTM D256-2010 标准进行测试, 试样类型为 V 型缺口;

热变形温度按 ASTM D648-2007 标准进行测试, 负载为 1.82 MPa;

吸水率按 GB/T 1462-2005 标准进行测试;

湿态下耐无铅锡焊性能测试: 将制备的试样 (100 mm × 100 mm × 1 mm) 于温度为 23℃、相对湿度为 50% 的试验箱中恒定 24 h, 然后浸入高温锡浴中, 分别在 10 s 和 60 s 后观察试样;

SEM 观察: 将冲击断裂试样的断面真空喷金后观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PPE 用量对 PA46 性能的影响

表 1 为 PPE 用量对 PA46 力学性能和热性能的影响。

表 1 PPE 用量对 PA46 力学性能和热性能的影响

项目	PPE 质量分数 / %				
	0	5	10	15	20
拉伸强度 / MPa	98.5	88.1	85.3	82.0	81.7
弯曲强度 / MPa	123.9	123.8	123.7	123.2	119.5
缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	4.6	4.2	3.9	3.4	3.4
热变形温度 / °C	185.7	179.5	172.9	160.0	160.0

由表 1 可以看出, 随着 PPE 用量的逐渐增加, PA46 的力学性能和热变形温度都逐渐下降。这主要是由于 PPE 为非结晶型聚合物, 与结晶度高达 70% 的 PA46 热力学不相容, 从而影响了共混物的性能。

图 1 为 PPE 用量对 PA46 吸水率的影响。由图 1 可以看出, 随着 PPE 用量的逐渐增加, PA46 的吸水率逐渐降低。当 PPE 的质量分数在 10% 以内时, 随着 PPE 用量的增加, PA46 的吸水率下降非常明显。这主要是因为 PPE 是所有工程塑料中吸水率最低的, 只有 0.06%, 将 PPE 与 PA46 共混改性, 降低了 PA46 的吸水率。当继续增加 PPE 用量至 15%, 20% 时, 曲线趋于平缓。

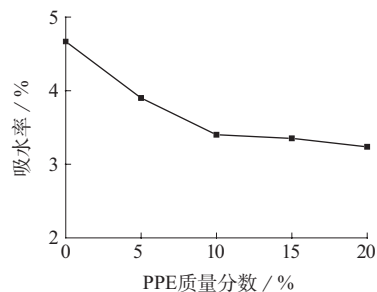


图 1 PPE 用量对 PA46 吸水率的影响

综合 PPE 对 PA46 吸水率、力学性能和热性能的影响, 以 PPE 的质量分数为 10% 时效果最好。

2.2 相容剂用量对 PA46 / PPE 共混物性能影响

由于非结晶性 PPE 与结晶性 PA 的热力学不相容, 为了使共混物的性能达到最佳, 必须对不相容的共混物进行增容。研究表明, 相容剂 SEBS-g-MAH 的适量加入能够很好地提高 PA / PPE 合金的相容

性^[8]。

表 2 为相容剂 SEBS-g-MAH 用量对 PA46 / PPE 共混物力学性能的影响。

表 2 相容剂 SEBS-g-MAH 用量对 PA46 / PPE 力学性能的影响

项目	SEBS-g-MAH 质量分数 / %				
	0	1	2	3	4
拉伸强度 / MPa	85.3	85.4	85.8	75.4	74.2
弯曲强度 / MPa	123.7	124.4	125.4	112.3	110.9
缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	3.9	4.1	4.8	4.8	4.9

由表 2 可以看出,随着 SEBS-g-MAH 用量的增加,PA46 / PPE 共混物的缺口冲击强度逐渐提高,当 SEBS-g-MAH 的质量分数为 2% 时,缺口冲击强度提高到 4.8 kJ/m²,拉伸强度和弯曲强度分别为 85.8 MPa 和 125.4 MPa,此时 PA46 / PPE 共混物的力学性能达到最优。其主要原因是:相容剂 SEBS-g-MAH 的适量添加,使 SEBS-g-MAH 中的酸酐基团与 PA46 的胺基相互作用,形成共价键,提高了 PPE 和 PA46 的相容性。

图 2 为 SEBS-g-MAH 用量对 PA46 / PPE 共混物吸水率的影响。由图 2 可以看出,随着相容剂 SEBS-g-MAH 用量的增加,PA46 / PPE 共混物的吸水率明显下降。当相容剂 SEBS-g-MAH 的质量分数达到 2% 之后,吸水率的下降趋势趋于平缓,保持在 2.32% 左右。其主要原因是:相容剂 SEBS-g-MAH 的适量添加,使 SEBS-g-MAH 中的酸酐基团与 PA46 中的胺基相互作用,削弱了水与 PA46 的作用。同时,SEBS-g-MAH 也改善了 PPE 与 PA46 的界面粘结,提高了相界面的粘结力,形成了一个粘结力较强的界面层,起到排斥水的作用。

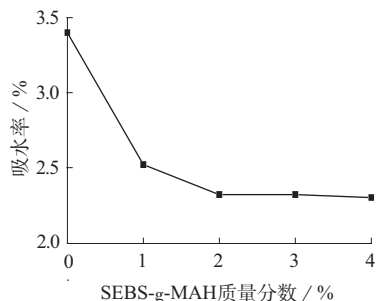
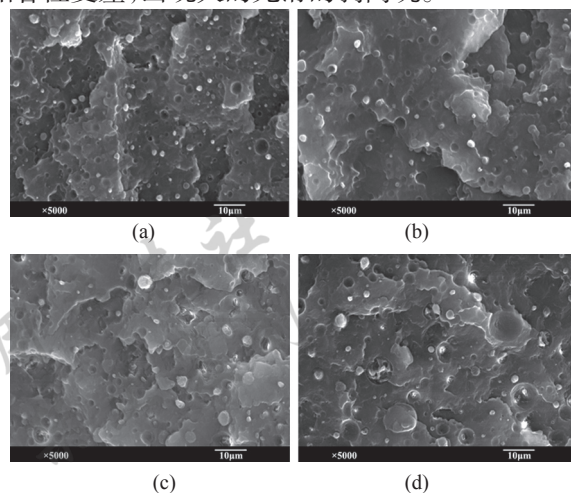


图 2 SEBS-g-MAH 用量对 PA46 / PPE 共混物吸水率的影响

图 3 为 PA46 / PPE / SEBS-g-MAH 共混物的 SEM 照片。由图 3a 可知,未添加 SEBS-g-MAH 时,PPE 作为分散相分布在连续相 PA46 中,且大多只是分散在 PA46 的表面,表面明显凸出,且并未被包裹,说明界面的相容性较差,界面粘结力较弱。因此不能有效地阻止水的渗入,达不到降低吸水率的最佳效果,同时共混物的综合性能不佳。由图 3b 和图

3c 可知,加入质量分数 1% 和 2% 的 SEBS-g-MAH 时,相对于图 3a,图 3b 和图 3c 中分散相 PPE 和连续相 PA46 的界面相容性明显较好,尤其是图 3c 中,出现了被拉伸的颗粒状结构,说明形成了较强的界面粘结力,能够有效地防止水的渗入,降低吸水率,同时提高了共混物的综合性能。由图 3d 可知,加入质量分数 3% 的 SEBS-g-MAH 时,PA46 和 PPE 形成了相互包裹的海岛结构,这种结构增加了 PPE 的体积,出现大颗粒结构,这种大颗粒与基体 PA46 的相容性变差,出现大的光滑的剥离坑。



相容剂 SEBS-g-MAH 质量分数: a—0; b—1%; c—2%; d—3%

图 3 PA46 / PPE / SEBS-g-MAH 共混物的 SEM 照片 (放大 5 000 倍)

2.3 GF 用量对 PA46 / PPE / SEBS-g-MAH 共混物性能的影响

将 GF 加入到 PA46 / PPE / SEBS-g-MAH 共混物中制得 PA46 基复合材料。表 3 为 GF 用量对 PA46 基复合材料性能的影响。

表 3 GF 用量对 PA46 基复合材料性能的影响

项目	GF 质量分数 / %				
	0	10	20	30	40
拉伸强度 / MPa	85.8	125.8	147.6	177.2	179.8
弯曲强度 / MPa	125.4	181.1	215.8	241.9	259.5
缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	4.8	8.7	12.2	14.3	15.6
吸水率 / %	2.32	2.30	2.22	1.79	1.42

由表 3 可以看出,随着 GF 用量的逐渐增加,复合材料的力学性能大幅度提高,同时吸水率下降也非常明显,尤其是 GF 的质量分数为 30% 和 40% 时,吸水率分别下降到 1.79% 和 1.42%。由于 GF 自身不吸水 (仅仅为表面吸附水),而且加入量大,从而在宏观上表现为明显降低了复合材料的整体吸水率。

表 4 为纯 PA46, PA46 / PPE 及 PA46 基复合材料在湿态下的耐无铅锡焊性能。

表 4 纯 PA46, PA46/PPE 及 PA46 基复合材料
在湿态下的耐无铅锡焊性能

材料	250℃		260℃		270℃		280℃		290℃	
	10 s	60 s	10 s	60 s	10 s	60 s	10 s	60 s	10 s	60 s
纯 PA46	×	×								
PA46/PPE	○	△	△	×	×					
1 [#]	○	○	○	△	△	×	×			
2 [#]	○	○	○	○	○	○	△	△	×	
3 [#]	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
4 [#]	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

注: 1)1[#], 2[#], 3[#], 4[#] 分别表示 GF 质量分数为 10%, 20%, 30%, 40% 的 PA46 基复合材料; 2) ○ 表示不变形, △ 表示轻微变形, × 表示变形。

由表 4 可以看出, 经过共混增强改性, 复合材料在湿态下的耐无铅锡焊性能得到明显提高, 尤其是当 GF 的质量分数超过 30% 时, 复合材料在湿态下的耐无铅锡焊温度达到 290℃。而在湿态下纯 PA46 的耐无铅锡焊性能在 250℃ 以下^[9]。加入质量分数为 40% 的 GF 时, 复合材料的吸水率和力学性能较好, 考虑到 GF 用量过大时给加工带来的困难和对设备的磨损以及复合材料的外观问题, 选择 GF 的质量分数为 30%。

3 结论

采用 PPE 与 PA46 共混改性能够很好地降低 PA46 的吸水率, 当 PPE 的质量分数为 10% 时, 吸水率、力学性能和热性能效果最好。相容剂 SEBS-g-MAH 的适量加入能够很好地提高 PPE/PA46 共混物的相容性, 当 SEBS-g-MAH 的质量分数为 2% 时, PA46/PPE/SEBS-g-MAH 共混物的力学性能最优, 吸水率降低到 2.32%。因加入 GF 替代了部分有一定吸水率的树脂基体, 宏观上使复合材料的吸水率大大降低, 加上其在复合材料中的增强作用及 PPE, SEBS-g-MAH 对复合材料吸水率降低的协同作用, 使复合材料的耐湿态无铅锡焊温度大大提高。加入质量分数 30% 的 GF 时, 复合材料在湿态下的耐无铅锡焊性能达到 290℃, 10 s, 同时具有良好的力学性能。

参考文献

- [1] 吴全德, 郝源增. 新型尼龙 46 工程塑料的性能及应用[J]. 工程塑料应用, 2000, 28(11):31-33.
Wu Quande, Hao Yuanzeng. Property and application of new

engineering plastics nylon 46[J]. Engineering Plastics Application, 2000, 28(11):31-33.

- [2] 李小伟, 种国双. 耐高温尼龙的研究进展[J]. 化工新型材料, 2009, 37(8):38-40.
Li Xiaowei, Chong Guoshuang. Advance in research of heat resistant nylon[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(8):38-40.
- [3] 李晖, 魏莉萍, 王湘明, 等. 吸水率对尼龙 66 力学性能的影响研究[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(8):64-67.
Li Hui, Wei Liping, Wang Xiangming, et al. Investigation on the influences of water absorption to the mechanical properties of nylon 66 materials[J]. Engineering plastics application, 2008, 36(8):64-67.
- [4] 傅荣政. PA6/SANMAH/GF 复合材料的制备及其性能研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(11):10-13.
Fu Rongzheng. Preparation and properties of PA6/SANMAH/GF composite[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(11):10-13.
- [5] 贾娟花, 苑会林. 耐水解玻璃纤维增强尼龙 66 的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(8):10-12.
Jia Juanhua, Yuan Huilin. Preparation and properties research of glass fiber reinforced nylon 66 with hydrolyzing resistance[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(8):10-12.
- [6] 谢全一. 玻纤增强 PA66 的研究及其应用实例[J]. 科技创新导报, 2012(6):12.
Xie Quanyi. Glass fiber reinforced PA66 research and its application[J]. Science and Technology Consulting Herald, 2012(6):12.
- [7] 刘珊, 王国全, 曾晓飞, 等. 无机纳米粒子/PA66/POE-g-MAH 复合材料研究[J]. 塑料工业, 2010, 38(1):29-31, 35.
Liu Shan, Wang Guoquan, Zeng Xiaofei, et al. Study on inorganic nano-particles/PA66/POE-g-MAH composites[J]. China plastics industry, 2010, 38(1):29-31, 35.
- [8] 江海亮, 应丽艳, 雷大喜, 等. 马来酸酐(MAH)接枝 SEBS 及其对 PPE/PA6 合金性能的影响[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(6):979-983.
Jiang Hailiang, Ying Liyan, Lei Daxi, et al. SEBS melt grafted by maleic anhydride and its effect on the properties of polyphenylene oxide (PPE)/nylon-6 alloy[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2009, 23(6):979-983.
- [9] 冯美平, 吴雷. 耐热性聚酰胺新品种 PA9T[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(2):58-60.
Hong Meiping, Wu lei. A new heat-resisting polyamide PA9T[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(2):58-60.

住友化学拟停产日本国内乙烯

住友化学拟停止在日本国内生产石油化工原料乙烯。由于国内需求减少导致收益情况恶化, 公司正在就 2015 年秋季停止千叶乙烯厂的生产线展开协调。

住友化学运营的乙烯厂年产能约为 38 万 t。停产后将

从部分出资的乙烯生产公司处采购乙烯, 继续生产用于高性能膜的树脂等利润较高的化工产品。

住友化学已在沙特阿拉伯等地与海外企业合资运营大规模乙烯工厂。今后国内将专注于高附加值产品的研发及生产, 以提高竞争力。
(中聚网)