

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.12.007

玻纤增强高流动性尼龙6的研究

杨克俭,甘典松,宋克东,胡天辉,邓如生,姜其斌

(株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南株洲 412007)

摘要:以不同含量玻璃纤维(GF)增强改性高流动性及线型尼龙(PA)6,研究了其性能。结果表明,GF增强高流动性PA6材料的熔体流动性明显高于GF增强线型PA6材料,尤其当GF质量分数为50%~60%时,GF增强高流动性PA6材料仍然具有良好的表面性能,综合力学性能明显优于GF增强线型PA6材料。

关键词:尼龙6;玻璃纤维;增强

中图分类号: TB324

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)12-0028-04

Glass Fiber Reinforced High Flow Nylon 6

Yang Kejian, Gan Diansong, Song Kedong, Hu Tianhui, Deng Rusheng, Jiang Qibin

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

Abstract: High flow nylon 6 and linear nylon 6 were reinforced by glass fiber(GF) with different content, and their properties were researched. The results showed that the melt flow index of high flow nylon 6 was higher than that of linear nylon 6. Especially, when the mass fraction of GF was 50%~60% GF reinforced high flow nylon 6 still had a good surface appearance and performance, and its mechanical properties significantly was better than that of GF reinforced linear nylon 6.

Keywords: nylon 6; glass fiber; reinforce

高流动性尼龙(PA)树脂是一种具有高熔体流动速率(MFR),易于成型且耗时短、能耗及成本低、适宜用玻璃纤维(GF)增强等特点的PA树脂。目前,高流动性PA主要通过外加助剂共混和采用支化单元引发单体聚合2种方法制备。由于外加助剂共混容易造成力学性能明显下降等问题,很少被人们采用,而支化单元引发单体聚合制备高流动性PA逐渐成为研究热点^[1-4]。

由于高流动性PA具有可快速成型、加工成本低、设计自由度大等优点,符合汽车和电子零部件行业的节能环保、小型轻量化发展趋势,拥有广阔的市场应用前景。近年来,Dupont, DSM, Rhodia, BASF等公司在高流动性PA的研究方面取得了显著的成绩,已经实现了工业化生产。我国对于高流动性PA的研究多限于理论合成制备^[5-7],对加工改性应用研究甚少,因此,开展高流动性PA的加工改性研究对实现我国高流动性PA的工业化应用具有巨大的实际意义。

笔者采用树枝状引发剂聚合制备高流动性PA6,并将不同含量的GF对高流动性PA6和线型PA6树脂进行增强改性,研究其性能,以探求高流动性PA6增强材料的新特征和潜在应用领域。

1 实验部分

1.1 原材料

树枝状引发剂:自制;

己内酰胺:工业级,巴陵石化公司;

磷酸酯、乙酸:分析纯,江苏常余化工有限公司;

E-GF:ER13-2000-988,巨石集团有限公司;

抗氧化剂:B215, BASF公司。

1.2 主要仪器及设备

气相凝胶色谱(GPC)仪:1515型,美国Water公司;

核磁共振光谱仪:ARX 400MHz型,美国Bruker公司;

不锈钢高压反应釜:GSH-5L型,山东威海化工机械有限公司;

双螺杆挤出机:TDS-30型,南京诺达挤出装备有限公司;

注塑机:SA1200型,宁波海天塑机集团有限公司;

联系人:杨克俭,硕士,主要从事聚酰胺材料的合成制备与改性应用研究

收稿日期:2012-09-13

电子万能试验机:UTM4000型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

冲击试验机:XCJ型,吉林大学试验机厂;

熔体流动速率(MFR)仪:RL-Z1B1型,上海思尔达科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1)高流动性PA6的制备

将树枝状引发剂、己内酰胺、水、磷酸酯等按一定比例投入聚合反应釜中,氮气保护下升温至240~260℃,2~4 h后压力缓慢降至常压,经减压聚合后出料并切粒,得高流动性PA6切片。切片经100℃水煮12 h后,真空干燥备用。经GPC测试该高流动性PA6的数均分子量为14 000,MFR(235℃,0.325 kg)为42 g/10 min。

将乙酸、己内酰胺、水、磷酸酯等按照上述高流动性PA6的相同配方和水解聚合工艺可制得线型PA6切片。PA6切片经100℃水煮12 h后,真空干燥备用。经GPC测试该线型PA6的数均分子量为15 000,MFR(235℃,0.325 kg)为4.1 g/10 min。

(2)GF增强PA6试样的制备

将制得的高流动性PA6树脂和线型PA6树脂分别与GF、抗氧化剂按一定比例在双螺杆挤出机(长径比为40:1)中挤出造粒,制得GF质量分数分别为20%,30%,40%,50%,60%的GF增强PA6改性粒料。挤出工艺为:主机转速为350 r/min,1至9区的温度段分别为230,240,245,245,235,220,220,230,245℃。

粒料经105℃干燥6 h后,用注塑机注塑成标准试样。

1.4 性能测试与表征

核磁共振谱图用光谱仪室温下测得,CF₃COOD为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标。

材料的MFR、拉伸性能、缺口冲击性能、弯曲性能等分别按GB/T 3682-2000,GB/T 1040-2006,GB/T 1043.1-2008,GB/T 9341-2008测试。

以含有圆盘(厚度为3 mm,直径为10 mm)和自带模温机的模具为标准模具,在同一工艺下进行不同GF含量的PA6增强材料注塑制样,从第5个圆盘开始取样,取5个圆盘为一组。采用目视法,对圆盘表面外观进行打分,测试标准如下:

“5”表示圆盘表面无浮纤现象,光泽度好;

“4”表示圆盘表面基本无浮纤现象,光泽度较好;

“3”表示圆盘表面有少量浮纤现象,光泽度较好;

“2”表示圆盘表面有明显浮纤现象,光泽度一般;

“1”表示圆盘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的结构表征

图1、图2分别为所制备的线型PA6和含树枝状单元的高流动性PA6试样核磁共振谱图。由图1可知,位于3.54,2.72,1.81,1.75和1.48处的共振峰分别归属于线型PA6结构单元中f, d, c, b, a处亚甲基氢原子的化学位移。而高流动性PA6在图2中箭头处(3.91和1.32)出现了新的共振吸收峰,表明高流动性PA6分子中存在树枝状结构单元。

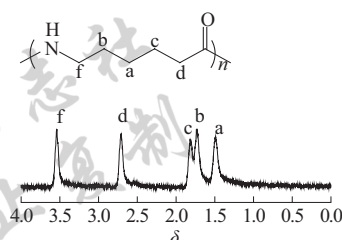


图1 线型PA6的核磁共振谱图

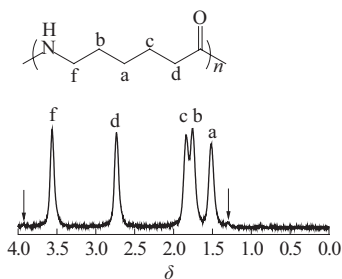


图2 高流动性PA6的核磁共振谱图

2.2 不同含量GF增强改性PA6的MFR研究

图3为GF含量对GF增强高流动性和线型PA6的MFR影响。由图3可知,随着GF含量的增加,GF增强高流动性和线型PA6材料的MFR都逐渐降低。同时,在相同GF含量的条件下,增强高流动性PA6材料的MFR都明显高于增强线型PA6,且当GF质量分数为50%~60%时,增强高流动性PA6材料的MFR与GF质量分数为30%增强线型PA6材料相当,这说明GF增强高流动性PA6材料有着更加优异的加工性能,特别是在高GF增强改性应用研究时具备显著的加工优势性。

2.3 不同含量GF增强改性PA6的力学性能研究

图4~图7分别是GF含量对2种GF增强PA6拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度的影响。从这4个图可知,随着GF含量的增

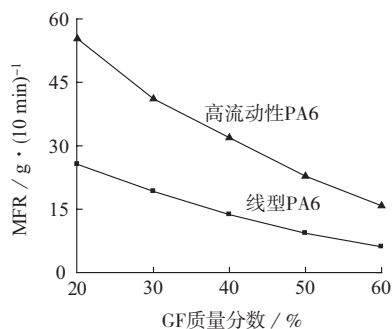


图3 GF含量对GF增强高流动性PA6和线型PA6的MFR的影响。加, GF增强高流动性PA6和线型PA6的力学性能(拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度)都不断提高。当GF质量分数小于30%时, GF增强高流动性PA6和线型PA6的力学性能基本相当;当GF质量分数大于30%时, GF增强高流动性PA6材料比GF增强线型PA6材料的力学性能至少提高了10%,特别是弯曲强度和弯曲弹性模量的提高最为明显,达到近20%。因为高流动性PA6树脂中树枝状结构单元的存在,一方面提高了GF增强PA6材料的熔体流动性,使GF与基体树脂PA6的浸润性提高;另一方面使PA6树脂活性端基含量增加,增强了GF与基体树脂PA6的分子间作用力,从而使高流动性PA6改性材料的力学性能较高。

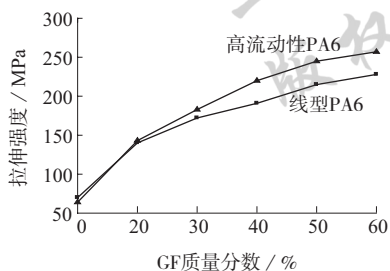


图4 GF含量对2种GF增强PA6的拉伸强度影响

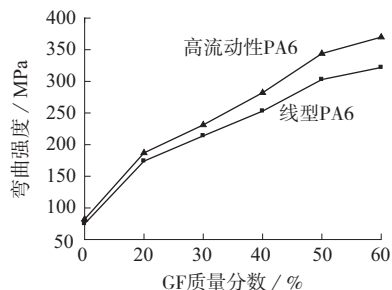


图5 GF含量对2种GF增强PA6的弯曲强度影响

2.4 不同含量GF增强改性PA6的表面性能研究

不同含量GF增强改性PA6圆盘表面性能测试评分结果如表1所示。从表1可知,当GF质量分数大于30%时, GF增强线型PA6材料的表面性能变差,浮纤现象明显加重,通过模温机加热的方式可

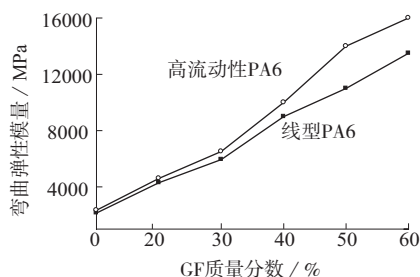


图6 GF含量对2种GF增强PA6的弯曲弹性模量影响

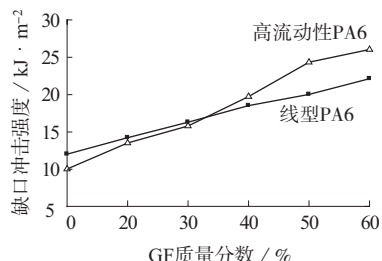


图7 GF含量对2种GF增强PA6的缺口冲击强度影响

以在一定程度上缓解浮纤现象,但是并不能完全解决浮纤问题;当GF质量分数在20%~60%时, GF增强高流动性PA6材料不存在浮纤问题,而当GF质量分数为50%~60%时,其表面性能仍然能够保持与30% GF增强线型PA6材料相当的水平,如图8~10所示。这可能是由于高流动性PA6材料优异的熔体流动性使其增强材料充模时间更快,流程更长,在注塑过程中有足够的时间保证熔体的冷却均一性,从而解决了高GF增强普通线型PA6材料的浮纤问题。高流动性PA6的这一特性使其在高GF增强改性应用过程中,既保持了高强度高韧性的力学性能,还具备了良好的表面外观,从而在汽车发动机进气歧管、发动机罩盖、汽车后视镜等汽车零部件领域有着广阔的市场应用前景。

表1 不同含量GF增强PA6圆盘表面性能测试评分

GF质量 分数 / %	线型PA6			高流动性PA6		
	模具无 加热	80℃ 模温	120℃ 模温	模具无 加热	80℃ 模温	120℃ 模温
20	5	5	5	5	5	5
30	4	5	5	5	5	5
40	3	4	5	5	5	5
50	2	3	3	5	5	5
60	1	2	2	4	5	5

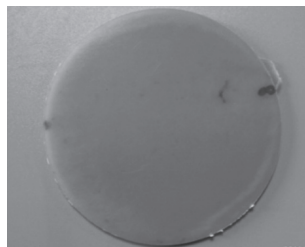


图8 30% GF增强线型PA6



图9 50% GF 增强高流动性 PA6



图10 50% GF 增强线型 PA6

3 结论

(1) 当 GF 质量分数为 20%~60% 时, GF 增强高流动性 PA6 材料的熔体流动性明显高于线型 PA6 增强材料,当 GF 质量分数为 50%~60% 时, GF 增强高流动性 PA6 材料的熔体流动性与 GF 质量分数为 30% 时的 GF 增强普通线型 PA6 材料的熔体流动性相当。

(2) 随着 GF 含量的增加, GF 增强高流动性 PA6 和线型 PA6 材料的力学性能都显著提高;当

GF 质量分数大于 30% 时,高流动性 PA6 的增强材料力学性能比线型 PA6 增强材料提高 10% 以上,弯曲性能提高近 20%。

(3) 当 GF 质量分数为 50%~60% 时 GF 增强高流动性 PA6 在不需要模温机加热的情况下,仍然具有良好的表面外观,有效地解决了普通线型 PA6 在高 GF 增强改性过程中产生的表面浮纤问题。

参考文献

- [1] Farina H, Yuan Cuiming, Ortenzi M, et al. Synthesis and characterization of star-branched nylon 12 [J]. Macromol Symp, 2004, 218 (1): 51-60.
- [2] Coltelli 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): 2153-2161.
- [3] Zhang F, Zhou L, Liu Y, et al. High-flow nylon 6 by in situ polymerization: synthesis and characterization [J]. J Appl Polym Sci, 2008, 108: 2365-2372.
- [4] Fu Peng, Wang Maoli, Liu Mingyong, et al. Preparation and characterization of star-shaped nylon 6 with high flowability [J]. J Polym Res, 2011, 18 (4): 651-657.
- [5] 戴礼兴, 黄南薰, 唐志廉. 以三元酸为调节剂的尼龙 6 熔融行为研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19 (1): 195-198.
- [6] 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.
- [7] 郑世昭, 徐伟箭. 树枝状尼龙 6 的合成与研究 [J]. 功能高分子学报, 2003 (3): 139-142.

巴斯夫展示节能窗户隔热用 PUR 解决方案

Elasturan® 是一种以聚氨酯 (PUR) 为基材的窗户隔热层, 可通过对窗户的有效隔热帮助提升能源效率。

于 11 月 23 日~25 日在北京举办的第十届中国国际门窗幕墙博览会上, 全球领先的化工公司巴斯夫将带来生态高效的最新成果, 展示其针对窗户隔热的创新解决方案。

Elasturan® 是一种以 PUR 为基材的窗户隔热层, 它可通

过隔断铝制窗框中的热桥来降低热损耗, 有效阻止室外气候条件对建筑内部的影响, 从而帮助保持室内温度, 减少采暖或制冷所需的能耗。

通过消除热传递, Elasturan® 可控制水蒸气和湿气在建筑物内外的流动, 进一步降低冷凝风险。此外, 该产品能防止建材提前老化, 因而还有助于延长建筑寿命。

(PUWORLD)

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大,可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号 邮编: 250031

联系电话: 0531-85878057