

汽车水室用增强 PA66 复合材料的研制

徐东东 张 强 孟成铭 杨 涛

(上海日之升新技术发展有限公司技术中心,上海 201109)

摘要 通过特殊的螺杆组合工艺,制备了汽车水室用增强尼龙(PA)66 复合材料,分别考察了螺杆组合、耐水解玻纤和耐水解剂对材料性能和表面质量的影响。结果表明,螺杆组合对玻纤的保留长度和分布影响显著。耐水解玻纤的加入大大提高了材料的耐水解性能,自制耐水解剂能有效地防止材料表面出现裂纹。所研制的增强 PA66 复合材料目前已成功用于不同机型的汽车水室。

关键词 PA66 耐乙二醇 螺杆组合 耐水解剂

汽车散热器俗称汽车水室,由进水室、出水室及散热器芯等三部分构成。冷却液在散热器芯内流动,空气在散热器芯外通过。热的冷却液由于向空气散热而降温,冷空气则因为吸收冷却液散出的热量而升温。目前,绝大多数小汽车的水室上下盖塑料件所用材料为 30% 玻纤增强尼龙(PA)材料。由于汽车水室的环境为高低温冷却液环境,因此要求材料必须能够耐乙二醇和其他化学药品的侵蚀,同时要求制件在装配过程中不能发生开裂,对材料的力学性能和尺寸稳定性有较高的要求^[1]。

PA66 以其优异的力学性能、化学性能和热性能等特点,广泛地应用于汽车产业。同时,PA66 因分子链中含有易于水解的酰胺基团而限制了其在特殊环境下的使用。近年来,国内外对 PA66 材料进行了大量的改性研究,研制出许多综合性能优越、可满足特殊要求的改性料^[2-6]。目前汽车公司所用的水室材料多为国外专用的 PA 产品,国内厂家虽然也有相关产品问世,但在性能方面存在差异和不稳定性。笔者所在单位在相继研发出耐老化 PA 材料和高性能增强 PA66 复合材料后,进行了耐水解增强 PA66 复合材料的开发,实现了汽车水室料的国产化,打破了国外公司的技术和产品垄断。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66: 101F,美国杜邦公司;

PA66: 21ZLV,美国首诺公司;

有机黑色母、耐水解剂: 自制;

复配抗氧剂: 市售;

耐水解无碱短玻纤、普通玻纤: 市售。

1.2 仪器、设备

同向双螺杆挤出机: SHJ-36 型,南京诚盟化工

机械有限公司;

注塑机: HTF80X1 型,宁波海天股份有限公司;

万能电子拉力试验机: CMT6104 型,深圳新三思集团公司;

简支梁冲击试验机: XJV5.5 型,承德市金建检测仪器有限公司;

偏光显微镜: 4XBC 型,上海光学仪器厂;

热变形温度测定仪: XRW-300 型,承德市金建检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6360LV 型,日本电子公司。

1.3 试样制备

按配比(见表 1)将除短玻纤以外的各组分放入高混机中混合 2~5 min,出料。然后用同向双螺杆挤出机挤出造粒,其中玻纤从侧喂料口加入,加工温度为 245~270℃。粒料经注塑成型制得标准试样。

表 1 复合材料的质量配比

材料	1 [#]	2 [#]	3 [#]
PA66 101F	55.5	55.5	54
PA66 21ZLV	14.5	14.5	13
普通玻纤	30	0	0
耐水解无碱短玻纤	0	30	30
耐水解剂	0	0	3
复配抗氧剂	0.6	0.6	0.6
有机黑色母	1.3	1.3	1.3

1.4 性能测试

拉伸性能按 ISO 527—1993 测试,拉伸速率 5 mm/min;

弯曲性能按 ISO 178—2001 测试,测试速率 2 mm/min;

冲击强度按 ISO 179—2000 测试;

热变形温度(HDT)按 ISO 75—2004 测试,测

试条件 1.80 MPa;

熔体流动速率按 ISO 1133—2005 测试;

耐水解性能按大众标准 TL 52062—2001 测试,将拉伸、弯曲和冲击试样置于 135℃ 的乙二醇中浸泡 48 h,然后置于 70℃ 烘箱中干燥 3~4 h,最后进行力学性能测试,并用显微镜观察试样的表面。

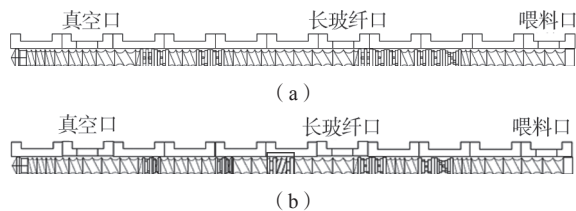
材料微观形态观察:将试样的脆断面喷金后利用 SEM 进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 螺杆组合的选择

玻纤的长度和分散状况是决定玻纤增强 PA66 复合材料力学性能的主要因素之一。玻纤的长度和分散很大程度上受制于螺杆组合的设计。因此螺杆组合的设计原则是既要保持一定的玻纤长度,同时又要提高玻纤的分散效果。与常规的螺纹元件不同,齿形盘元件可在最大程度降低玻纤破坏的同时提高其分散性,因此在螺杆组合中使用了齿形盘元件,结果表明性能有较大的改善。

螺杆组合调整如图 1 所示,侧喂料口位于长玻纤口的下一个机筒侧面。图 1 中 1[#] 常规螺杆组合在侧喂料口的上游剪切作用较强,分别添加了两组啮合块组合,每个组合由两个或三个啮合块组成,按照错列角从小到大的原则排布,这种结构有利于树脂的混合,使下游剪切作用降低,虽然有利于玻纤长度的保持,但不利于玻纤的分散(从图 2 所示微观形态分析可明显看出)。在 1[#] 螺杆组合的基础上,重点改进了侧喂料口下游的螺杆组合,在侧喂料的下一区添加了齿形盘结构,如图 1b 中方框所示。此外在下游还设置了啮合块的分散,将 1[#] 组合中 90° 错列角的啮合块改成了 60° 错列角,进一步减少剪切作用,降低对玻纤的破坏,侧喂料口下游的螺杆组合排布,总体遵循保持玻纤长度与提高分散两者统一的原则,改进后的螺杆组合见图 1 中的 2[#] 组合。



a—1[#] 普通螺杆组合; b—2[#] 改进后的螺杆组合

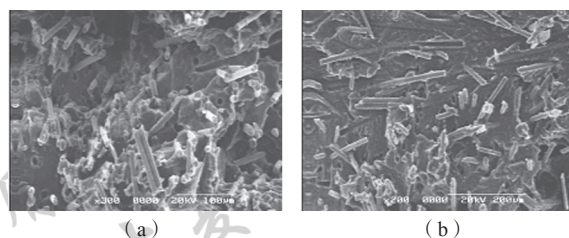
图 1 不同螺杆组合

不同螺杆组合下所得材料的力学性能如表 2 所示。由表 2 可知,螺杆组合调整后的材料性能总体上明显改善。通过观察材料的脆断面微观形态(见

图 2)发现,1[#] 螺杆组合工艺下制备的材料中玻纤分布不均匀,存在部分区域过分集中,而有些区域过于疏松的现象,并且玻纤的长度分布也不均匀。2[#] 螺杆组合工艺下制备的材料中玻纤的分散更加均匀,长度保持较好,因此 2[#] 螺杆组合工艺下的玻纤能够起到更大的增强效果。

表 2 不同螺杆组合下的力学性能

项目	1 [#] 螺杆组合	2 [#] 螺杆组合
拉伸屈服强度/MPa	186.4	197.0
断裂伸长率/%	3.0	3.0
弯曲强度/MPa	247.4	268.4
简支梁冲击强度/kJ·m ⁻²	69.8	85.0
简支梁缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	10.8	17.6
玻纤含量/%	30	30



a—1[#] 螺杆组合; b—2[#] 螺杆组合

图 2 不同螺杆组合下的材料的微观形态

2.2 耐水解剂对复合材料耐水解性能的影响

按照表 1 的配方,通过 2[#] 螺杆组合制备的增强 PA66 复合材料在干态和水解后的性能如表 3、表 4 所示。

表 3 干态下不同配方复合材料的力学性能

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]
拉伸屈服强度/MPa	187.0	191.0	197.0
断裂伸长率/%	3.0	3.0	3.0
弯曲强度/MPa	247.1	265.0	268.4
简支梁冲击强度/kJ·m ⁻²	78.0	84.0	85.0
简支梁缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	11.0	18.0	17.6
玻纤含量/%	30	30	30

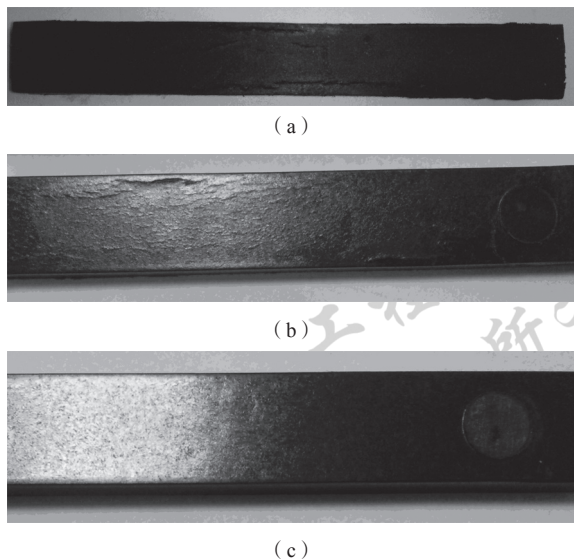
表 4 水解后不同配方复合材料的力学性能

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]
拉伸屈服强度/MPa	67.7	106.3	111.1
弯曲强度/MPa	72.3	146.3	144.9
简支梁冲击强度/kJ·m ⁻²	34.4	102.5	141.5
简支梁缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	8.0	30.6	47.9

从表 3 可以看出,复合材料在未经过水解处理前,使用普通玻纤的 1[#]、耐水解无碱短玻纤的 2[#] 和添加了耐水解剂的 3[#] 在力学性能方面相差不大。在材料经过水解处理后,其力学性能呈现出明显的差异(见表 4):使用普通玻纤的 1[#] 综合性能大幅降低,远远无法达到行业要求的标准。而使用耐水解无碱短玻纤的 2[#] 在经过了乙二醇腐蚀后,仍能保持很高的力学性能,尤其在冲击强度方面,不但没有降低,反而有了较大的提高;添加耐水解剂的 3[#] 与 2[#]

在耐水解性能方面差别不大,这说明复合材料的耐水解性能主要受制于玻纤与树脂的结合。耐水解无碱短玻纤是经过特殊表面处理的,其表面处理剂的含量超过 0.5%,而普通玻纤在 0.3% 以下,因此耐水解无碱短玻纤与树脂的粘结强度较高,能够形成树脂与玻纤的牢固结合界面,从而防止乙二醇(冷却液)的破坏。

对经过水解处理后的试样表面状况进行观察,见图 3。从图 3 可以看出,使用普通玻纤的 1[#],在经过 48 h 的浸泡后,表面出现了明显的开裂,并且表面粗糙,漏纤严重。而使用了耐水解短玻纤的 2[#],其表面质量大大改善,只有在部分区域出现了微小的裂纹。添加耐水解剂的 3[#] 表面光滑,无任何裂纹。



a—1[#] 试样; b—2[#] 试样; c—3[#] 试样

图 3 水解后不同配方复合材料的表面状况

观察水解后材料的表面状况发现,试样的开裂方向与玻纤分布的方向大致相同。当试样浸泡于乙二醇中时,位于玻纤之间的 PA66 树脂最先受到乙二醇的腐蚀而分解,对于普通玻纤而言,因为玻纤与 PA66 的结合较弱,因此首先在玻纤之间形成应力集中点,这种应力集中点在高温条件下,随着时间的增长逐渐发展成为明显的裂纹,最终造成表面的开裂。使用耐水解无碱短玻纤的 2[#],因为玻纤与 PA66 的结合紧密,只会在玻纤之间形成微小的裂纹,而不会开裂。添加了耐水解剂的 3[#],因表面的乙二醇分子被耐水解剂捕获,从而防止了表面 PA66 的水解,因此能保持试样表面长期稳定而不受腐蚀。

2.3 同类产品的对比

将研制的汽车水室用 PA66 复合材料与国外同

类产品进行了详细的性能对比,结果见表 5、表 6。由表 5、表 6 可知,在干态条件下,复合材料在拉伸性能和弯曲性能方面与国外同类产品几乎相当,但冲击强度略高于国外同类产品,其熔体流动速率也明显优于国外同类产品。在经过水解处理后,复合材料的性能仍与国外同类产品相当,而且表面更加有光泽度。从表 5、表 6 可以看出,笔者研制的汽车水室用 PA66 不仅完全可以到达汽车行业的要求,并且性能优于目前的国外同类产品。

表 5 干态下所研制的复合材料与国外同类产品的力学性能比较

项目	PA66 复合材料	国外同类产品	行业要求
拉伸屈服强度/MPa	197.0	197.2	≥ 170
断裂伸长率/%	3.0	3.0	
弯曲强度/MPa	268.4	271.7	≥ 220
简支梁冲击强度/kJ·m ⁻²	85.0	84.0	≥ 35
简支梁缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	17.6	14.2	≥ 7
玻纤含量/%	30	31	30 ± 1
熔体流动速率/g·(10 min) ⁻¹	19.2	8.4	
HDT/℃ (1.80 MPa)	255	255	≥ 250

表 6 水解后所研制的复合材料与国外同类产品的力学性能比较

项目	PA66 复合材料	国外同类产品	行业要求
拉伸屈服强度/MPa	111.1	121.5	≥ 92
弯曲强度/MPa	144.9	144.1	≥ 100
简支梁冲击强度/kJ·m ⁻²	47.9	44.2	
简支梁缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	141.5	139.0	

3 应用情况

笔者研制的汽车水室用增强 PA66 材料已经被一些国内散热器生产厂商纳入原料国产化计划并使用,成功用于各种汽车机型的散热器当中。该材料具有优于国外同类产品的流动性,容易加工成比较复杂的制件,表面光泽。并且该材料力学性能优异,能够经受长期高温和冷却液腐蚀的考验。

4 结论

(1) 通过在螺杆组合中添加齿形盘元件,在保持了玻纤长度的同时,提高了玻纤的分散程度,从而显著改善了材料的综合性能。

(2) 耐水解玻纤的加入明显提高了复合材料的耐水解性能,耐水解剂能够有效地改善复合材料水解后的表面状况。

参考文献

- [1] 王冲,郝源增,郝建鑫.耐水(醇)解 PA66 复合材料的开发[C]//中国汽车工程学会汽车非金属材料分会第四届年会论文集.平顶山:2010.
- [2] 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.

- [3] 张伟,别群梅,黄德骏,等.耐水解(醇解)玻璃纤维增强尼龙 PA66 的研究[J].工程塑料应用,2006,34(9):12-14.
- [4] 吕桂英,朱华,冯雪松,等.玻璃纤维增强聚酰胺老化机理的研究[J].塑料工业,2006,34(5):53-59.
- [5] 王旭,胡燕,唐伟,等.玻璃纤维增强 PA66 复合材料的耐乙二醇性能研究[J].塑料工业,2006,34(4):29-32.
- [6] La Mantia F P, Scaffaro R. Melt stabilization of wet polyamide 6 [J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 75: 473-477.

DEVELOPMENT OF REINFORCED PA66 COMPOSITE MATERIALS FOR AUTOMOBILE ADIATOR

Xu Dongdong, Zhang Qiang, Meng Chengming, Yang Tao

(Shanghai Sunny New Technology Development Co. Ltd., Shanghai 201109, China)

ABSTRACT By the special screw combination, the reinforced PA66 composite materials for automobile radiator was prepared in the twin-screw extruder. The effects of screw combination, hydrolysis resistant glass fiber and hydrolysis resistant agent on the property and surface were studied. The results showed that the screw combination had significant effects on glass fiber length and distribution, hydrolysis resistant glass fiber greatly improved the performance of the hydrolysis resistance of materials, homemade hydrolysis resistant agent could effectively prevent the material surface crack. The reinforced PA66 composite materials had been successfully used in different automobile radiator.

KEYWORDS PA66, ethylene glycol resistance, screw combination, hydrolysis resistant agent

汽车轻量化为塑料产业添机遇

美国增长咨询公司弗若斯特沙利文 10 月上旬发表研究报告称,目前全球汽车生产商越来越注重提高燃料效率,减少 CO₂ 的排放,在设计汽车时更加偏向于轻量级结构,包括使用材质更加轻便的塑料替代部分钢结构,这些举措必将提高车用塑料的用量,给全球塑料产业带来新一轮的发展机遇。报告同时提醒,由于塑料本身性能的局限性以及尚未被消费者广泛接受,车用塑料生产商还需进一步加大研发和宣传力度。

弗若斯特沙利文指出,一些国家或地区汽车能源使用效率标准的实施,推动了轻型汽车的发展,汽车厂商正在着手加大研发力度,拓展塑料材料在汽车上的应用。宝马汽车公司减轻汽车质量的举措中包括使用低质量的热塑性塑料取代钢材来加固和连接其宝马 5 系车的部件,这样每辆车可以减重 10 千克。奔驰和大众汽车也在积极推动用塑料替换金属,以获取更轻便的车型和更优良的性能。

另外,汽车结构设计越来越灵巧,汽车组装也趋于整体性,这也促使汽车生产商更多使用塑料。使用塑料代替金属部件有利于更好地集成与组装,并增加了汽车设计的灵活性。塑料的性价比虽然并不比金属高太多,但由于不需要紧固二次加工和装配,整体成本降低。此外,由于便于注塑成型,使复杂工艺设计和车型美化成为可能,因此也推动了塑料对金属的替代。

与此同时,金砖四国对汽车需求的增长将给车用塑料供应商提供新的商机。尽管美国和欧洲汽车市场在次贷危机以后需求萎靡不振,但巴西、俄罗斯、印度和中国的需求依然强劲,因此,汽车生产商以及上游原材料供应商将关注这些地区,为未来车用塑料使用量的提升做准备。

目前塑料约占中等大小乘用车质量的 12% 左右,主要应用在汽车外观、内饰以及引擎盖下的部件,主要车用塑料有 PP、PU、PA、ABS 等。目前应用于汽车外观和内饰的塑料趋于成熟,而引擎罩下的塑料应用还处于初级阶段。

弗若斯特沙利文在报告中指出,PP 是应用在汽车外观和内饰中的主要塑料,约占汽车塑料使用量的 45.5%,预计 2009~2016 年用量年均复合增长率为 8.5%,2016 年用量将达到 488 万 t;PU 是主要应用于车座,约占总使用量的 17.5%,同时由于其良好的结构性能,还将在汽车 NVH(噪声、振动和声振粗糙度)系统中扩展应用,预计 2009~2016 年用量年均复合增长率为 6.8%,2016 年用量将达 168 万 t;PA 主要应用于汽车引擎盖下的部件,包括散热器风扇罩、进气管、发动机罩、散热器末端水箱和电池托盘等位置,在替换金属管、温控器外壳、充电风管、水泵叶轮和出水阀门等部件方面还有很大的发展潜力,预计 2009~2016 年用量年均复合增长率可达 10.6%,到 2016 年用量将达 122.2 万 t;ABS 工程塑料主要应用于汽车内饰的仪表板、格栅、装饰、顶棚和汽车音响等部件,预计 2009~2016 年用量年均复合增长率可达 4.4%,到 2016 年用量将达 65 万 t。虽然在环保政策及塑料所具备优良特性的不断推动下,车用塑料市场迅速发展,但许多负面因素也影响着未来的产品推广。

一是部分地区汽车废部件回收规定的限制。欧盟要求到 2015 年,85% 的汽车整车重量的零部件必须能够回收和再利用,而由于一些塑料本身不可回收,替代钢部件则受到限制,有研究结果显示,用钢材替代汽车上使用的 25 种塑料,可将回收率提高 5%。二是塑料在某些方面的性能局限将削弱其与传统钢材料的竞争力,例如不耐高温,而在引擎罩上应用时必须承受较高的温度。扩大塑料的应用范围要求对塑料的性能进行更高的研发和技术投资,而这会加大塑料使用的成本。三是对塑料性能的负面看法以及人们的需求偏好可能会抑制塑料在汽车的应用。例如在北美,消费者更喜欢质量重的汽车。

弗若斯特沙利文建议,车用塑料生产商应加大研发投入,提高塑料耐热方面的性能,同时加大宣传和推广力度,消除人们对车用塑料性能的误解。这样,汽车塑料才能得到更多的应用和拓展。

(中国化工报)