

短切原丝增强尼龙复合材料的性能研究

张志坚 章建忠 卢伟利

(巨石玻璃纤维研究院, 浙江省玻璃纤维研究重点实验室, 巨石集团有限公司, 桐乡 314500)

摘要 通过对常规增强尼龙(PA) 用短切玻璃纤维(GF) 原丝 560A 浸润剂配方进行优化, 开发新型短切 GF 原丝产品 568H, 将其用于增强 PA, 制得 PA/GF 复合材料, 对其力学性能、耐水解性能和耐高温性能进行了测试。结果发现, 568H 增强 PA 复合材料的力学性能有很大提高, 特别是冲击强度提高幅度更大, 耐水解性以及耐高温性能也有较大幅度的提高。该产品进一步拓宽了 PA/GF 复合材料的应用领域。

关键词 短切原丝 耐水解 聚酰胺 力学性能

聚酰胺(PA) 包括脂肪族 PA, 脂肪 - 芳香族 PA 和芳香族 PA。其中, 脂肪族 PA 品种多, 产量大, 应用广泛, 其命名由合成单体具体的碳原子数而定。PA 中的 PA6 和 PA66 占绝对主导地位。

PA66 因具有优异的物理、化学性能而被广泛应用于航空航天、精密机械、汽车、电器等领域^[1-2], 但纯 PA66 的力学性能、抗氧化性能、耐热性能较低, 限制了 PA66 在各个工业领域的使用范围。为扩大 PA66 的应用, 提高其各项性能已势在必行, 因此对 PA66 改性增强材料的研究是各国科学家研究的热点之一。在许多增强剂中, 玻璃纤维(GF) 与其它增强剂相比有着极大的优越性, 因此对 GF 增强 PA66 (PA66/GF) 的研究相对较多^[3-7]。

PA66 虽然性价比高, 但是由于其热变形温度相对较低, 限制了其在汽车和电子等行业中的应用, DSM 公司研制开发了 PA46, 使其热变形温度升高, 所以 PA46 在汽车和电子应用领域具有无可比拟的性能和价值, 具有高温条件下的优异力学性能、卓越的耐磨性和低摩擦以及优异的流动性, 使加工处理更方便, 特殊设计更灵活的性能超越了 PA、PA6T、PA9T, 同时需要在需要高温的工作条件下通常优于聚苯硫醚(PPS) 和液晶聚合物(LCP) 材料。

笔者对常规增强 PA66 短切 GF 原丝(以下简称短切原丝) 浸润剂配方进行优化, 开发出一种新型的短切原丝产品 568H, 将其用于增强 PA66、PA46, PA66/GF、PA46/GF 复合材料的力学性能提高, 且具有更优异的耐水解性能和耐高温性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66: Zytel 101L, 杜邦新加坡公司;
PA46: TW341 - N, 荷兰 DSM 公司;
短切原丝 560A: 单纤维直径 11 μm, 短切长度

4.5 mm, 巨石集团有限公司;
短切原丝 568H: 单纤维直径 11 μm, 短切长度 4.5 mm, 巨石集团有限公司。
1.2 设备与仪器
双螺杆挤出机: $\varnothing=25$ mm, $L/D=38$, 德国 Berstorff 公司;
注塑机: S - 2000i100A 型, 日本 Fanuc 公司;
强力机: Z050 型, 德国 Zwick 公司;
简支梁冲击试验机: 6956.000 型, 意大利 Ceast 公司;
耐水解反应釜: 自制。

1.3 试样制备

(1) 短切原丝的制备

分别采用两种不同的浸润剂配方配置浸润剂, 经拉丝、短切、烘干得到 560A、568H 两种短切原丝。

(2) PA66/GF 复合材料的制备

将质量分数为 67% 的 PA66、质量分数为 33% 的短切原丝 560A 或 568H, 分别在双螺杆挤出机中挤出造粒, 然后用注塑机注射成试样, 将试样在室温干燥条件下放置 24 h 后测试其性能。

试样具体制备工艺条件见表 1。

(3) PA46/GF 复合材料的制备

将质量分数为 70% 的 PA46、质量分数为 30%

表 1 PA66 试样制备工艺条件

项 目	数 值
挤出温度 / $^{\circ}\text{C}$	240 ~280
螺杆转速 / $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	200 ~250
注射温度 / $^{\circ}\text{C}$	270 ~290
注塑压力 / MPa	80 ~100
注射速率 / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	90
模具温度 / $^{\circ}\text{C}$	100

的短切原丝 560A 或 568H, 分别通过双螺杆挤出机进行挤出造粒, 然后用注塑机注射成试样, 将试样在室温干燥条件下放置 24 h 后测试其性能。

试样具体制备工艺条件见表 2。

表 2 PA46 试样制备工艺条件

项 目	数 值
挤出温度/℃	260 ~305
螺杆转速/r·min ⁻¹	250 ~300
注射温度/℃	295 ~315
注塑压力/MPa	80 ~100
注射速率/mm·s ⁻¹	90
模具温度/℃	80

1.4 性能测试

拉伸强度按 ISO 527-2-1997 测试;
弯曲强度按 ISO 178-2003 测试;
简支梁冲击强度按 ISO 179-2-2000 测试;
耐水解性能: 将短切原丝增强 PA66 的试样放入装有乙二醇的反应釜中, 所有试样需在液面以下, 升温至 135℃, 并保持 200 h。然后取出试样, 在室温干燥条件下放置 24 h 后测试其性能。

2 结果与讨论

2.1 短切原丝增强 PA66 复合材料的力学性能

经表面处理的 GF 可显著提高 PA66 复合材料的性能, 且 GF 的质量分数为 30%~40% 时, 复合材料的综合性能最好^[3]。

分别采用 560A、568H 原丝增强 PA66, 制得 PA66/GF(560A) 及 PA66/GF(568H) 复合材料, 测试其力学性能结果如表 3 所示。

表 3 PA66/GF(560A)、PA66/GF(568H) 复合材料的力学性能

项 目	PA66/GF(560A)	PA66/GF(568H)
拉伸强度/MPa	200.4	202.7
拉伸弹性模量/GPa	10.99	11.05
断裂伸长率/%	3.87	4.10
弯曲强度/MPa	310.8	311.4
弯曲弹性模量/GPa	10.54	9.93
冲击强度/kJ·m ⁻²	84.6	95.3
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	12.36	13.96

从表 3 可见, PA66/GF(568H) 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度都较 PA66/GF(560A) 复合材料高, 特别是复合材料的缺口和无缺口冲击强度均提高 10% 以上。

2.2 短切原丝增强 PA66 复合材料的耐水解性能

表 4 为 135℃ 下乙二醇煮 200 h 后复合材料的力学性能及其保留率。从表 4 可以看出, 浸润剂调整优化后的 568H 增强 PA66 复合材料的耐水解性能明显提高。

表 4 135℃ 下乙二醇煮 200 h 后复合材料的力学性能及其保留率

项 目	PA66/GF(560A)		PA66/GF(568H)	
	数值	保留率/%	数值	保留率/%
拉伸强度/MPa	95.8	47.8	109.0	53.8
拉伸弹性模量/GPa	4.68	42.6	4.60	41.6
断裂伸长率/%	6.94	179.3	7.40	180.5
弯曲强度/MPa	140.2	45.1	158.6	50.9
弯曲弹性模量/GPa	4.62	43.8	4.52	45.5
冲击强度/kJ·m ⁻²	70.2	83.0	83.1	87.2
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	16.61	134.4	20.11	144.1

2.3 短切原丝增强 PA66 复合材料的耐温性能

将两种短切原丝在 300℃ 条件下灼烧 10 min, 验证其浸润剂的耐温性。表 5 为 560A、568H 两种短切原丝在 300℃ 条件下 10 min 的烧失率。

表 5 560A、568H 短切原丝在 300℃ 条件下 10 min 的烧失率

项 目	短切原丝 560A	短切原丝 568H
浸润剂烧失率/%	30.2	9.21

从表 5 可以看出, 浸润剂调整优化后, 其耐温性有很大提高。568H 短切原丝比 560A 短切原丝更能适应较高温度环境, 更适用于较高温度材料。为此将两种短切原丝在高温 PA46 中验证其性能。表 6 为 560A、568H 两种短切原丝增强 PA46 的力学性能测试结果。

表 6 PA46/GF(560A)、PA46/GF(568H) 复合材料的力学性能

项 目	PA46/GF(560A)	PA46/GF(568H)
拉伸强度/MPa	193.6	214.5
拉伸弹性模量/GPa	9.43	9.78
断裂伸长率/%	4.08	4.39
弯曲强度/MPa	294.1	318.2
弯曲弹性模量/GPa	9.27	9.43
冲击强度/kJ·m ⁻²	68.5	86.2
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	11.50	12.52

从表 6 可以看出, PA46/GF(568H) 复合材料的力学性能都远远高于 PA46/GF(560A), 浸润剂的调整优化, 提高了浸润剂的耐温性, 更能有效适用于较高温度的材料。568H 短切原丝可以用于增强 PA46 等高温材料。

3 结论

(1) PA66/GF(568H) 复合材料较 PA66/GF(560A) 具有更高的力学性能, 特别是冲击性能提高幅度更大。

(2) PA66/GF(568H) 较 PA66/GF(560A) 复合材料有更好的耐水解性能。

(3) 568H 短切原丝的浸润剂较 560A 具有更好的耐温性。

(4) PA46/GF(568H) 复合材料的各方面性能较

PA66/GF(560A) 更好。

参考文献

- [1] 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J. 复合材料的结构与性能[M]. 吴人洁, 等译. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 机械工程手册电机工程手册编辑委员会. 工程材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 1996.
- [3] 刘相东, 彭晓东, 刘江, 等. 偶联剂对短玻纤增强 PA66 微观结构及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(7): 1-4.

- [4] 葛铁军, 于文强, 李越. 润滑剂对玻纤增强 PA66 的机械性能影响[J]. 沈阳化工学院报, 2008(4): 320-323.
- [5] 刘广建, 靳艳英. 偶联剂对池窑法玻纤增强 PA66 性能影响[J]. 塑料工业, 2005(9): 30-32.
- [6] 王旭, 胡燕, 唐伟, 等. 玻纤增强 PA66 复合材料的耐乙二醇性能研究[J]. 塑料工业, 2006(4): 29-32.
- [7] 张伟, 别群梅, 黄德段, 等. 耐水解(醇解)玻璃纤维增强 PA66 的研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(9): 12-14.

STUDY ON PROPERTIES OF CHOPPED STRANDS REINFORCED PA COMPOSITES

Zhang Zhijian, Zhang Jianzhong, Lu Weili

(Jushi Fiberglass Research Institute, Zhejiang Key Laboratory for Fiberglass Research, Jushi Group Co. Ltd., Tongxiang 314500, China)

ABSTRACT By optimizing the formula of sizing agent for chopped glass fiber(GF) strands 560A used as normally reinforcing polyamide(PA), the new type chopped GF strands product 568H was developed. The strands were used to reinforce PA and PA/GF composites were prepared, the mechanical properties, the performance hydrolysis resistance and heat resistance were tested. The results showed that PA/GF composite reinforce by the improved product 568H had better mechanical properties, especially the increased range of the charpy impact was larger, and the performance of hydrolysis resistance and heat resistance of the composite were increased largely. The applications of PA/GF composites were extended.

KEYWORDS chopped strands, hydrolysis resistance, nylon, mechanical properties

朗盛新型阻燃聚酰胺 66 受行业青睐

近日, 朗盛推出的聚酰胺(PA) 66 Durethan DPA-KV30FN00 作为消费类电子产品阻燃部件材料在亚洲市场取得了巨大成功。新型 PA66 拥有较宽的注塑加工窗口。这种材料可以轻松处理 1 mm 以下的膜壁厚度——如应用于插塞接头中。在许多应用中, 它被用于代替阻燃聚对苯二甲酸丁二酯、PA46 及聚邻苯二甲酰胺。

目前许多消费类电子产品制造商已经停止使用卤素阻燃塑料, 以提高环保绩效。越来越多的企业开始选择不含红磷的无卤阻燃塑料, 是因为其固有的暗色能够防止相应的部件颜色发亮。红磷在温暖或潮湿环境下与金属接触时还会造成腐蚀。PA 的添加剂不仅具有阻燃性而且不含红磷, 因而在近期特别受欢迎。

根据美国产品安全测试和认证机构保险商实验室(UL)的 UL 94 标准进行的测试表明, Durethan DPAKV30FN00 具有高阻燃性。厚度为 0.4~3 mm 的试件通过了测试并被评价为 V-0 类。热塑性塑料很难点燃, 火焰时间很短。在对厚度为 0.8~3 mm 的试件根据 IEC60695-2-12 进行的灼热丝测试中, 该材料在 960℃时达到了最佳的塑料灼热丝可燃性指数(GWFI)值。在电阻丝点火(HWI)和高安培电弧点火(HAI)测试中, 该材料被列入最佳性能水平类别(PLC0), 这使其成为符合 UL508 标准的极佳绝缘材料。

PA66 的电性能也非常高, 其相比漏电起痕指数为 600 V, 这意味着它具有很高的耐电痕性, 因此被列入 UL 黄卡上的最佳类别。这一性能可大大降低应用中因漏电产生的短路和设备故障风险。

朗盛推出的 PA66 Durethan DPAKV30FN00 非常适合用

于插塞接头、线圈架和小 USB 插头等薄壁部件。(慧聪网)

高刚耐热聚丙烯注塑专用料成功生产

由中国石油化工研究院大庆化工研究中心和锦西石化公司联合研发的、高刚耐热聚丙烯(PP)制备技术在锦西石化年产 15 万 t Novolen PP 工艺装置上进行工业化应用, 成功生产出 300 t 高刚耐热 PP 注塑专用料。该产品各项性能均达到设计指标要求, 整体性能与进口产品性能相当, 可完全替代进口产品。

高刚耐热 PP 专用料是一种高结晶性能聚合物, 具有负载条件下耐热温度高、光泽度好、弯曲弹性模量和硬度高等特点, 广泛用于热水器、咖啡壶和风扇等小家电外壳生产领域。

目前, 耐热 PP 在国外已形成系列产品, 国内还没有形成规模。国内市场对该专用料的需求约为 16 万 t/a。

为满足市场需求, 进一步提高技术服务能力, 石化院围绕中国石油合成树脂主营业务快速发展的需要, 大力加强合成树脂新产品开发和市场服务工作, 主动配合企业开发市场急需的高附加值产品。经过论证, 结合锦西石化 Novolen PP 装置工艺特点, 2010 年 7 月, 该院成立了耐热 PP 注塑专用料攻关小组, 并与锦西石化公司密切合作, 经过近一年攻关, 攻克了多项技术难题, 成功开发出高刚耐热 PP 制备技术。2011 年 4 月 26 日, 300 t 高刚耐热 PP 注塑专用料成功下线, 专用料的弯曲弹性模量、热变形温度等各项性能均达到小家电专用料指标要求。

该技术的成功开发, 不仅满足了下游用户对该专用料的需求, 而且可为企业创造可观的经济效益, 具有广阔的应用前景。(慧聪网)