

PA66/GF 复合材料研制及应用

张志坚 章建忠

(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 研究了不同单纤维直径的玻璃纤维(GF)增强尼龙(PA)66复合材料的力学性能,通过扫描电子显微镜研究了PA66/GF复合材料的微观形貌结构。结果表明,GF直径减小,其与PA66的界面结合程度变好,PA66/GF复合材料的力学性能逐渐提高,但增幅不尽相同,直径为11 μm 的GF制得的PA66/GF复合材料的力学性能与GF直径为10 μm 的力学性能相当、微观结构也相似。采用直径为11 μm 的GF制得的PA66/GF复合材料具有更高的性价比,已广泛应用于汽车行业。

关键词 玻璃纤维 尼龙66 力学性能 增强

玻璃纤维(GF)是一种性能优异的无机非金属材料,其是将高温熔融状态下的玻璃液经拉丝冷却固化而成,一般单丝的直径为5~30 μm ,每束纤维原丝均由数百根甚至上千根单丝组成^[1]。尼龙(PA)在世界范围内需求量稳居工程塑料之首,在全球每年约220万t的PA树脂产量中,约有60%被用于纤维行业。PA具有较高的力学性能和良好的加工性能,PA/GF复合材料的力学性能、尺寸稳定性、耐热性、耐老化性能等较PA均有明显提高,可广泛应用于汽车工业、电子电器、机械、家具、建材、运动和休闲用品、生活用品、玩具等行业^[2]。

GF增强PA复合材料由于应用前景广阔而备受青睐,针对其性能的研究已有不少,段召华等^[3]研究了长GF增强PA66的力学性能,熊玉竹等^[4]研究了短GF增强PA6的无缺口冲击性能,方允伟^[5]研究了GF直径与强度的关系及GF直径对复合材料强度的影响,但GF直径对PA66/GF复合材料力学性能影响的研究还未见报道。笔者研究不同单纤维直径的短切原丝对PA66的增强效果,重点研究了其对PA66/GF复合材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

GF: ECS560A 短切原丝,其化学成分相同,所用浸润剂相同,单纤维直径分别为10、11、13、15 μm ,巨石集团有限公司;

PA66: 牌号为101L,美国杜邦公司。

1.2 主要设备和仪器

双螺杆挤出机: 25型,德国Berstorff公司;

注塑机: S-2000i100A型,日本FANUC公司;

万能材料试验机: Z050型,德国Zwick公司;

冲击试验机: 6595.0000型,意大利Ceast公司;

扫描电子显微镜(SEM): KYKY-EM3200型,北京中科科仪有限公司;

烘箱: 上海森信有限公司。

1.3 试样制备

用双螺杆挤出机将GF和PA66以质量比3:7的比例充分混合并挤出造粒,将制备的复合材料粒料放入90℃烘箱中干燥16 h,然后通过注塑机制备试样。

1.4 测试方法

单纤维直径按ISO 1888-1996测试;

拉伸强度按ISO 527-1993测试;

冲击强度按ISO 179-1993测试;

弯曲强度按ISO 178-1993测试;

SEM分析: 将冲击试样断面经真空喷金后,用SEM观察其微观形态并拍照,加速电压为20 kV。

2 结果与讨论

2.1 GF直径对PA66/GF复合材料力学性能的影响

图1为不同单纤维直径的GF对PA66/GF复合材料力学性能的影响。从图1可以看出,随着GF直径的增加,材料的拉伸强度和冲击强度均有不同程度的下降,但是下降的趋势不同。当GF直径从

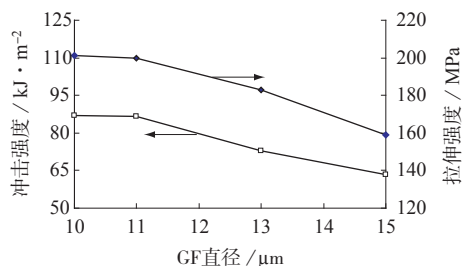


图1 不同单纤维直径的GF对PA66/GF复合材料力学性能的影响

10 μm 增加到 11 μm 时,复合材料的拉伸强度和冲击强度仅略微降低,变化不大;而当 GF 直径从 11 μm 增加 15 μm 时,复合材料的力学性能呈较明显的下降,下降幅度达 10% 以上。

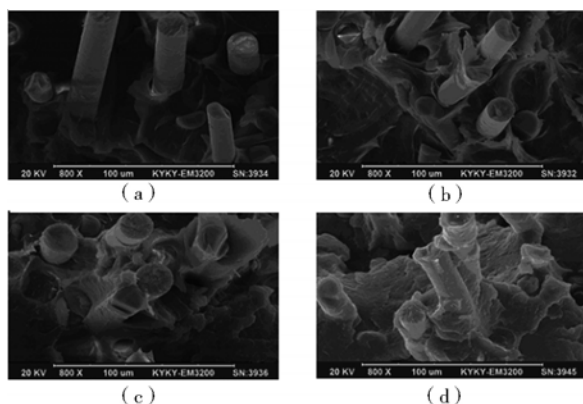
对于 GF 直径为 10、11、13 和 15 μm 的 PA66/GF 复合材料,经理论计算可得,其与基体树脂的接触面积之比为 1.5 : 1.3 : 1.1 : 1; GF 直径越小,GF 与基体树脂接触面积越大,二者复合的效果越好,复合材料的强度越高。因此,GF 直径从 15 μm 降至 11 μm 时,PA66/GF 复合材料的强度逐渐增加。另一方面,GF 存在的有序区、微晶子、化合物、近程有序的集合体等构成了 GF 的不均一性,GF 自身存在着弱键,构成了产生大小不同的微裂纹的有利条件。随着 GF 直径的逐渐减小,GF 的生产稳定性不可避免地受到影响,由拉丝作业引起的 GF 内部和表面裂纹也会逐渐增多^[6-7];当受到外力作用时,最薄弱区裂纹迅速扩展直至纤维断裂,从而影响了 GF 对 PA66 的增强效果。

综合考虑 GF 直径对 PA66/GF 复合材料的影响,结合图 1 可以看到,GF 直径为 10 μm 的 PA66/GF 复合材料的力学性能与直径为 11 μm 的 PA66/GF 复合材料力学性能相当,即相对于 11 μm 的 GF,直径为 10 μm 的 GF 制得的 PA66/GF 复合材料的力学性能优势并不突出,而拉丝生产效率和经济效益却降低。因此,GF 直径为 11 μm 的 PA66/GF 复合材料的性价比最高。

2.2 SEM 分析

图 2 为不同单纤维直径的 GF 制得的 PA66/GF 复合材料的 SEM 照片。从图 2a 可以看到,其 GF 表面比较“光滑”,与树脂的铰链度相对较小。其原因是,GF 直径越大,其比表面积相对越小,GF 与基体树脂接触面积也越小,导致 GF 与基体树脂的界面结合效果较差。当复合材料受到外力作用时,基体树脂首先发生形变,由于 GF 与树脂界面结合程度不高,易使 GF 与树脂受力而剥离,树脂承受的载荷无法很好地传递到 GF,而使复合材料的力学性能相对较低^[8-9]。相对于图 2a,图 2b 中 GF 与树脂的界面结合性略有改善,但效果还不甚理想。而从图 2c、图 2d 可以明显看到,GF 与基体树脂具有很好的铰链效果,GF 基本上被树脂全部包覆,GF 与树脂形成了一个有机的整体。当复合材料承载时,基体树脂能有效地将载荷传递给 GF,从而有效地提高了 PA66/GF 复合材料的力学性能^[10]。此外,从图 2 可

以看到,GF 直径分别为 11、10 μm 时的 SEM 形貌相似,这与前面所述的结论相吻合。



a—GF 直径为 15 μm ; b—GF 直径为 13 μm ;
c—GF 直径为 11 μm ; d—GF 直径为 10 μm

图 2 不同直径的 GF 制得的 PA66/GF 复合材料的 SEM 照片

3 PA66/GF 复合材料在汽车上的应用

随着人们生活水平的不断提高,人们对汽车的需求量也在飞速增加。2010 年全球汽车经济进入了环保低碳时代,这就需要更广泛地采用比强度高、可再生的工程塑料来替代传统的金属制件,而 PA 作为工程塑料广泛地应用于汽车配件领域,这主要与其自身具有优良性能密切相关,尤其是 GF 增强 PA 复合材料的应用更是占据整个增强工程塑料的一半,从而大大拓展了工程塑料的应用范围。

当前,增强 PA 用短切原丝都是单纤维直径为 10 μm 的产品,如 OCV 995、PPG 3540 等。由于 10 μm 产品本身在生产过程中成本较高,使改性 PA 制造商经济负担过重。而巨石集团成功开发的单纤维直径为 11 μm 的短切原丝,与单纤维直径为 10 μm 的短切原丝相比,同样具有优异的增强性能,并具有更高的性价比,目前该产品已经通过客户的广泛认可,产品畅销世界各地。

表 1 列出用直径为 11 μm 的 GF 制得的 PA66/GF (GF 质量分数为 30%) 复合材料与纯 PA66 的力学性能对比。从表 1 可以看出,PA66/GF 复合材料的力学性能大幅度提高,拉伸强度和弯曲强度均提高了近 2 倍。

表 1 PA66/GF 复合材料与普通 PA66 材料的力学性能对比

材 料	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa
纯 PA66	60 ~80	100 ~120
PA66/GF 复合材料	180 ~200	290 ~300

PA66/GF 复合材料可用于引擎盖、散热器格栅、汽车轮饰框、车门拉手、照灯支架、燃油过滤器、

安全气囊和油箱等汽车配件。随着全球汽车经济发展的进一步深入,PA66/GF 复合材料将有更广阔的发展空间。

4 结论

(1) 不同单纤维直径的 GF 制得的 PA66/GF 复合材料的力学性能不同。GF 直径减小,其复合材料的力学性能逐渐提高,但增幅不尽相同,GF 直径为 10 μm 的 PA66/GF 复合材料的力学性能与直径为 11 μm 的力学性能相当,无明显优势。

(2) PA66/GF 复合材料的 SEM 分析表明,GF 直径减小,GF 与树脂的界面结合程度变好;但 GF 直径分别为 11、10 μm 制得的 PA66/GF 复合材料的 SEM 形貌基本接近,即界面结合程度相当。

(3) ECS560A-11(单纤维直径为 11 μm),与单纤维直径为 10 μm 的短切原丝相比,同样具有优异的增强尼龙力学性能,并且具有更高的性价比,因此可以广泛采用 ECS560A-11 替代单纤维直径 10 μm 的短切原丝来增强 PA66,并应用于汽车行业。

参考文献

- [1] 张耀明,李巨白,姜肇中.玻璃纤维与矿物棉全书[M].北京:化学工业出版社,2000:147-233.

- [2] 邓如生,魏运方,陈步宁.聚酰胺树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2002:534-650.
- [3] 段召华,周乐,陈弦,等.长玻璃纤维增强尼龙 66 力学性能的研究[J].塑料工业,2009(4):32-34.
- [4] 熊玉竹,王超先,刘澄,等.短玻璃纤维增强尼龙 6 的无缺口冲击性能[J].兵器材料科学与工程,2008(3):22-26.
- [5] 方允伟.玻璃纤维直径对纤维强度及复合材料强度影响的研究[J].玻璃纤维,2006(6):1-4.
- [6] Wu Shanhan, Wang Fenyih, Chang Chenchi, et al. Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites [J]. Materials Letters, 2001, 49: 327-333.
- [7] Thomason J L. The influence of fibre length, diameter and concentration on the strength and strain to failure of glass fibre-reinforced polyamid6, 6 [J]. Composites: Part A, 2008, 39: 1618-1624.
- [8] 张志坚,章建忠,叶凤林,等.玻璃纤维增强聚甲醛复合材料性能与结构的研究[J].工程塑料应用,2009,37(4):6-9.
- [9] Akay M, Regan D F O', Bailey R S. Fracture toughness and impact behaviour of glass-fibre-reinforced polyamide 6, 6 injection mouldings [J]. Composites Science and Technology, 1995, 55(2): 109-118.
- [10] Mouhmid B, Imad A, Benseddig N, et al. A study of the mechanical behaviour of a glass fibre reinforced polyamide 6, 6: Experiment investigation [J]. Polymer Testing, 2006, 25(4): 544-552.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF PA66/GF COMPOSITES

Zhang Zhijian, Zhang Jianzhong

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

ABSTRACT The mechanical properties of different diameter fiberglass (GF) reinforced polyamide (PA) 66 composites were investigated, and the microstructure of the composites was observed by SEM. The results showed that with GF diameter the combine degree between GF and PA66 improved, and the mechanical properties of composites increased. The mechanical properties and microstructure of PA66 reinforced by GF of diameter 10 μm and 11 μm were equal. The PA66/GF composite of GF diameter 11 μm had higher property and lower lost, and it was widely used in auto industry.

KEYWORDS fiberglass, polyamide 66, mechanical property, reinforcing

赢创为世博提供创新塑料产品与解决方案

赢创工业集团为 2010 上海世博会德国馆的建设提供了一系列以宝克力®为商标的亚克力板材。

赢创的产品被用于德国馆的数个主题区。高度达两米的高透明感陈列柜和外形酷似水晶的不规则陈列柜均由赢创的宝克力浇注产品 (PLEXIGLAS® GS) 制作而成,为游客们呈现了缤纷的视觉体验。另外由 PLEXIGLASSATINICE 磨砂系列产品制成的分为三部分的装饰性平面箱作为背景墙,集独特性与时尚感于一身,吸引了众多游客的目光。海港区内悬挂的众多套环不断闪现如彩虹般的七色微光,非常引人注目;这些套环也是由赢创的产品 PLEXIGLAS® RA-DIANT 制成的。而赢创的创新耐候性矿物材料 PLEXICOR® Xkin 一般用于建筑物外墙,此次用来制作户外标识板,也充

分展现了其多功能性。

宝克力®产品广泛用于飞机机身制造、机舱窗玻璃、显示器屏幕,以及用于隔音屏或广告牌等的结构玻璃。此外宝克力®产品还可生产出许许多多具有不同功能和表面特性的产品,其具有高透光,光分散,视觉隔断,热反射,隔热,声反射等特性。耐候性和透明性使宝克力®产品在多种应用中都能保持较长的使用寿命,因此它是户外工程的理想材料。此外,宝克力®产品典雅、鲜艳、色感一致,深受创意设计师的青睐。

PLEXICOR® Xkin 是赢创罗姆责任有限公司的创新专利,具有特殊表面和独特的反射效果,是高标准立面板材的理想之选。在中国,宝克力®产品主要用于建筑领域、标志牌、商店布置和工业应用。

(慧)