

高光泽高玻璃纤维含量增强增韧 PA6 复合材料的开发

王 冲 郝源增 郝建鑫 刘文志 吴建伟
(广东聚赛龙工程塑料有限公司, 佛山 528305)

摘要 研究了不同螺杆组合和增韧剂种类、用量对玻璃纤维(GF)增强尼龙(PA)6复合材料性能的影响。结果表明,当使用复配增韧剂体系、控制材料中GF长度为0.3~0.6 mm和使用塑化、剪切适当的螺杆组合时,可制得GF质量分数为50%、拉伸强度为205 MPa、缺口冲击强度为26 kJ/m²、低温(-30℃)缺口冲击强度为22 kJ/m²、注射成型制品表面无浮纤、光泽度高的PA6复合材料。

关键词 螺杆组合 尼龙 高光泽 增强增韧 玻璃纤维

在塑料工业高速发展的今天,作为工程材料的玻璃纤维(GF)增强尼龙(PA),由于其良好的力学性能和加工性能而得以广泛应用。PA经GF增强改性后,其强度、尺寸稳定性等均有较大的提高。另外,PA品种多,易回收循环利用,而且价格相对便宜。因此,开发高刚性和高韧性相平衡、高GF含量和高制品光泽相平衡的GF增强PA复合材料,对于满足市场需求和提供GF增强工程塑料共性技术具有重要意义。

GF对PA的增强增韧研究表明^[1~9]:①GF可以作为材料的“骨架”,有效地传递应力,提高制品的刚度、强度和硬度;②具有一定的增韧作用;③具有减摩、耐磨作用;④可增加制品的尺寸稳定性。

笔者向PA6中同时加入GF和增韧剂,通过螺杆组合设计,开发出高光泽高GF含量增强增韧的PA6复合材料。该增强增韧耐低温PA材料用于运动器材、自行车部件、汽车受力部件等力学性能、表面光泽要求的领域。

1 产品技术指标的确定

结合客户技术要求确定的技术指标见表1。

表1 高光泽高GF含量增强增韧PA6复合材料的技术指标

项 目	指 标
拉伸屈服强度/MPa	≥200
断裂伸长率/%	≥3
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	≥25
弯曲强度/MPa	≥250
弯曲弹性模量/MPa	≥11 000
密度/g·cm ⁻³	1.538 ±0.020
热变形温度/℃(1.8 MPa)	≥215
制品表面效果	高光泽

2 实验部分

2.1 原材料

PA6: M2800, 广东新会美达锦纶股份有限公司;
短切GF: 市售;

增韧剂A、增韧剂B: 市售;
有机黑色母(红相): 市售;
润滑剂: EBS, 北京星贝达化工材料有限公司;
抗氧剂: 1098, 瑞士汽巴精化公司;
辅助抗氧剂: 168, 瑞士汽巴精化公司。

2.2 设备及仪器

微机控制电子万能试验机: CM6104型, 深圳新三思材料检测有限公司;
冲击试验机: GE-7045-MADL型, 高铁检测仪器有限公司;
生化培养箱: LRH-250A型, 广东省医疗器械厂;
微机控制热变形维卡软化试验机: ZWK 1302-2型, 深圳新三思材料检测有限公司;
同向双螺杆挤出机: ZC-50型, 南京智诚橡塑机械有限公司;
注塑机: TTI-90型, 东华机械有限公司;
分析天平: XS104型, 梅特勒托利多仪器(上海)有限公司;
高低温试验箱: 上海材料实验仪器厂;
偏光显微镜: XP-203型, 上海长方光学仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5900LV型, 日本电子株式会社。

2.3 试样制备

首先将配方(见表2)中除GF外的其它组分加入高速混合机中混合均匀。从双螺杆挤出机的主加料口加入经高速混合机混合的物料, 将短切GF在双螺杆挤出机的第二加料口计量加入, 使配方中的所有物料在双螺杆挤出机中混合均匀, 挤出机温度

表 2 高光泽高 GF 含量增强增韧 PA6 复合材料配方 %

组 分	1 [#]	2 [#]	3 [#]
PA6	40	43	43
短切 GF	50	50	50
增韧剂 A			1.50
增韧剂 B	8	5	3.50
润滑剂	0.80	0.80	0.80
抗氧化剂	0.10	0.10	0.10
辅助抗氧化剂	0.10	0.10	0.10
有机黑色母	1	1	1

控制在 220 ~ 260℃, 然后挤出切粒, 得到高光泽高 GF 含量增强增韧 PA6 复合材料。

2.4 性能测试

拉伸性能按 ISO 527 - 1993 测试, 拉伸速率为 50 mm/min;

弯曲性能按 ISO 178 - 2003 测试, 下压速率为 2 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按 ISO 180 - 2000 测试;

耐热性能按 ASTM D648 - 2007 测试;

密度按 ISO 1183 - 2004 测试;

复合材料中 GF 长度测试: 用偏光显微镜观察复合材料灼烧后的灰分, 并拍摄照片, 利用自带软件对照片进行 GF 长度统计;

用液氮脆断复合材料试样, 利用 SEM 进行观察并拍照。

3 结果与讨论

3.1 螺杆组合对材料性能的影响

按 1[#] 配方, 采用两个螺杆组合(见表 3、表 4) 分别制得复合材料, 其性能见表 5。由表 5 可知, 采用螺杆组合 1 所得复合材料的各项性能均低于螺杆组合 2。对比表 3、表 4 可知, 螺杆组合 1 的塑化段较

表 3 螺杆组合 1

序号	规格	数量 / 件	长度 / mm	序号	规格	数量 / 件	长度 / mm
1	T48 / 48	1	48	2	64 / 64	3	192
3	64 / 32	1	32	4	48 / 48	2	96
5	32 / 32	2	64	6	30° / 7 / 64	1	64
7	45° / 5 / 48	1	48	8	60° / 4 / 32	1	32
9	64 / 64	1	64	10	48 / 48	2	96
11	45° / 5 / 48	3	144	12	90° / 5 / 48	1	48
13	32 / 16(L)	1	16	14	64 / 64	2	128
15	48 / 48	2	96	16	45° / 5 / 48	3	144
17	48 / 48	1	48	18	45° / 5 / 48	1	48
19	60° / 4 / 32	1	32	20	90° / 5 / 48	1	48
21	32 / 16(L)	1	16	22	64 / 64	2	128
23	48 / 48	2	96	24	32 / 32	5	160

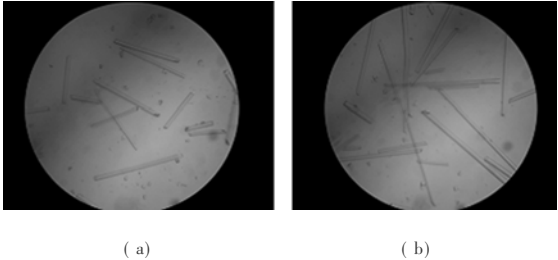
表 4 螺杆组合 2

序号	规格	数量 / 件	长度 / mm	序号	规格	数量 / 件	长度 / mm
1	T48 / 48	1	48	2	64 / 64	3	192
3	48 / 48	4	192	4	32 / 32	5	160
5	30° / 7 / 64	1	64	6	45° / 5 / 48	2	96
7	32 / 32	1	32	8	45° / 5 / 48	2	96
9	90° / 5 / 48	1	48	10	32 / 16(L)	1	16
11	64 / 64	3	192	12	48 / 48	1	48
13	30° / 7 / 64	1	64	14	45° / 5 / 48	2	96
15	48 / 48	1	48	16	30° / 7 / 64	1	64
17	90° / 5 / 48	1	48	18	32 / 16(L)	1	16
19	64 / 64	1	64	20	64 / 64	1	64
21	48 / 48	1	48	22	32 / 32	6	192

表 5 采用两个螺杆组合制得的复合材料的性能

项 目	螺杆组合 1	螺杆组合 2
拉伸强度 / MPa	157	189
断裂伸长率 / %	2	3
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	18	22
弯曲强度 / MPa	216	236
弯曲弹性模量 / MPa	9 400	10 028
热变形温度 / ℃	198	208

螺杆组合 2 强, 试验过程中, 从螺杆组合 2 的第一加纤口取样, 发现树脂熔融良好, 即螺杆组合 2 已经达到了良好的塑化效果, 螺杆组合 1 的塑化能力过强或将导致树脂的部分降解; 从第一加纤口至真空口, 螺杆组合 1 的剪切力较螺杆组合 2 强, 致使最终复合材料中的 GF 长度较短, 降低了 GF 的长径比, 从而降低了复合材料的强度和韧性, 最终复合材料中 GF 的长度比较见图 1。经过统计分析, 采用螺杆组合 1 得到的 GF 长度为 0.2 ~ 0.4 mm(图 1a), 而采用螺杆组合 2 得到的 GF 长度为 0.3 ~ 0.6 mm(图 1b)。可见当 GF 长度为 0.3 ~ 0.6 mm 时, 材料的力学性能较好。采用两个螺杆组合所得到的注射成型制品表面均无浮纤, 光泽很好。



(a) (b)
a—螺杆组合 1; b—螺杆组合 2

图 1 采用不同螺杆组合得到的 GF 的显微照片(×200)

3.2 增韧剂用量对材料性能的影响

按照表 2 配方, 采用螺杆组合 2 所得复合材料的性能见表 6。

表 6 不同配方制得的复合材料的性能

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]
拉伸强度 /MPa	189	196	205
断裂伸长率 /%	3	2.8	3
缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	22	22	26
弯曲强度 /MPa	236	242	256
弯曲弹性模量 /MPa	10 028	10 672	11 165
热变形温度 /℃	208	212	217

由表 6 可知, 当增韧剂质量分数为 8% (1[#] 配方) 时, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和热变形温度均低于增韧剂质量分数为 5% 时的复合材料(2[#] 配方), 但两者的冲击强度相同。其原因是该配方体系存在增韧剂饱和现象, 即该配方体系增韧剂的饱和用量为 5%。当增韧剂过量时, 会在树脂和 GF 界面间形成过厚的柔性层, 使复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度降低^[3]。当使用粘度为 0.87、接枝率中等的增韧剂 A 复配增韧剂 B 时(3[#] 配方), 复合材料的各项性能较 1[#] 和 2[#] 配方均有较大幅度的提高。

图 2 示出 1[#] 和 3[#] 配方所得复合材料的 SEM 照片。由图 2 可知, 复配少量的增韧剂 A 可以增加树脂与 GF 的粘结强度(图 2b); 单独使用增韧剂 B 时, 树脂与 GF 的粘结效果不理想(图 2a)。实验发现, 23℃ 时, 3[#] 配方所得复合材料的缺口冲击强度为 26 kJ/m², -30℃ 时的缺口冲击强度为 22 kJ/m²。

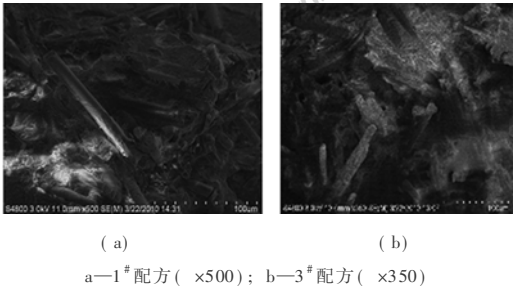


图 2 1[#] 和 3[#] 配方制得的复合材料的 SEM 照片

4 结论

(1) 通过螺杆组合将最终复合材料中的 GF 长

度控制在 0.3 ~ 0.6 mm, 可以得到力学性能和表面光泽较好的 PA6 复合材料。

(2) 增韧剂用量在 GF 增强 PA6 中存在饱和现象, 当增韧剂质量分数为 5% 时, 复合材料可获得最佳的强度和韧性。

(3) 树脂与 GF 的粘结效果对复合材料的性能影响较大, 可以通过增韧剂的复配达到粘结效果和成本的平衡。

(4) 制得 GF 质量分数为 50%、拉伸强度为 205 MPa、缺口冲击强度为 26 kJ/m²、低温(-30℃) 缺口冲击强度为 22 kJ/m²、注射成型制品表面无浮纤、光泽度高的 PA6 复合材料。

参考文献

[1] 郝源增, 王冲. 长期耐热氧化尼龙汽车专用料的开发[C]. // 中国汽车工程学会汽车非金属材料分会第三届年会论文集, 温州: 2008.

[2] 王冲, 梁文聪, 刘文志, 等. 玻璃微珠增强改性聚酰胺 66 的力学性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2009, 38(1): 9-12.

[3] Friedrich K. Application of fracture mechanics of composite materials[M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989: 189-247.

[4] Friedrich K. Microstructure efficiency and france toughness of short fibre/thermoplastic matrix composite[J]. Composite Science and Technology, 1985, 22(1): 43-74.

[5] Friedrich K. Application of france mechanics materials[M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989: 425-487.

[6] Karger Kocsis J. Instrumented impact fracture and related failure behavior in short and long glass fibre reinforced polypropylene[J]. Composites Science & Technology, 1993, 48(1-4): 273-283.

[7] Thmason J L. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene[J]. Composites: Part A, 2002, 33: 1 641-1 652.

[8] Kalthoff J F. Characterization of the dynamic failure behavior of a glass fiber/vinyl ester at different temperatures by means of instrumented charpy impact testing[J]. Composites: Part B, 2004, 35(6-8): 657-663.

[9] Hine P J, Duckett R A, Ward I M. Intrumented impact testing of polyethersulphone[J]. Journal of Materials Science, 1986, 21(6): 2 049-2 058.

THE DEVELOPMENT OF A HIGH GLOSS HIGH GLASS FIBER CONTENT STRENGTHENING AND TOUGHENING PA COMPOSITE

Wang Chong, Hao Yuanzeng, Hao Jianxin, Liu Wenzhi, Wu Jianwei
(Guang Dong Super-Dragon Engineering Plastic Co. Ltd., Foshan 528305, China)

ABSTRACT The effect of different combination of screw and toughening agent dosage, multiple pairs on the mechanical properties of glass fiber(GF) reinforced PA6 were studied. The results showed that when using the compound toughening system, controlling the length of glass fiber between 0.3 mm to 0.6 mm and using appropriate plastication and shear screw combination, a GF content of 50%, the tensile strength of 205 MPa, impact strength 26 kJ/m², low temperature (-30℃) impact strength 22 kJ/m², injection molding product surface without floating-fiber, high gloss of the PA composite material could be developed successfully.

KEYWORDS screw combination, nylon, high gloss, strengthening and toughening, glass fiber