

增强增韧 PA6 复合材料共混工艺与结构性能的研究

潘燕子 邓如生 陈如意 黄安民

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 株洲 412001)

摘要 研究共混挤出温度、螺杆转速、螺杆组合三大因素对增强增韧 PA6 复合材料的结构与性能的影响。发现采用合适的挤出温度、螺杆转速及螺杆组合可制备高强度、高韧性 PA6 复合材料,其缺口冲击强度可达 35 kJ/m^2 , 拉伸强度达到 130 MPa。

关键词 增强增韧 PA6 共混改性 螺杆组合

尼龙(PA)作为5大工程塑料中最大的品种,广泛应用于机械、电子、电器、交通、纺织等行业,其需求增长超过15%,特别是近年来国内汽车工业迅速发展,给PA提供了更为广阔的市场。尤其是增强增韧PA,由于其具有高强度、高韧性等性能,能够满足汽车、轨道交通车辆对强度、耐寒、耐候性的要求,具有广阔的应用前景。

人们以前只关注增强增韧PA6复合材料的强度。随着室外应用的扩大,要求材料既有高强度、又具有耐低温性能,因此高强度、高韧性PA6复合材料的研制成为PA6改性技术的一大课题。

在增强增韧PA6复合材料研究中,材料的冲击性能与拉伸强度始终是难以解决的矛盾,单靠配方调整很难找到平衡这一矛盾的办法。笔者通过工艺条件的合理设计,结合体系组成设计,达到了较为理想的结果。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6: 高粘度 YH-800, 低粘度 YH-600, 巴陵石化公司;

增韧剂1: 佛山柏晨高分子新材料有限公司;

增韧剂2: 美国 AKEMA 公司;

偶联剂: KH-550, KH-560, 市售;

润滑剂与分散剂: 市售;

玻璃纤维(GF): 988A, 巨石集团有限公司。

1.2 设备与仪器

双螺杆挤出机: TSE-35A 型, 南京瑞亚高聚物设备公司;

毛细管流变仪: RH7-D 型, 英国 Malvern 公司;

万能材料试验机: CMT-10000N 型, 深圳新三思实验设备公司;

冲击试验机: GJC501 型, 承德试验机有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-4800 型, 日本日立

公司。

1.3 性能测试

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试;

微观结构: 冲击试样的断面经表面喷金后用 SEM 观察并拍照。

1.4 试样制备

将增韧剂、偶联剂、润滑剂、分散剂与PA6充分混合后,加入双螺杆挤出机主加料料斗中,GF从螺杆第5节加入。按设定的不同工艺条件共混挤出造粒,得到所需增强增韧PA6复合材料,将其在110℃下烘干并制成试样。

2 结果与讨论

2.1 PA6 复合材料组分及其流变特性

在增韧PA6复合材料研究中,研究共混组分的流变特性有助于优化设计复合材料组成和挤出工艺,从而得到理想的复合材料。

(1) 不同粘度PA6的流变特性

图1是不同粘度即不同分子量PA6的挤出温度与粘度关系曲线。

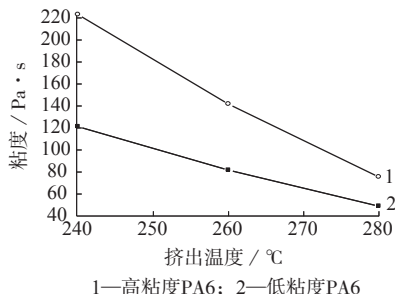
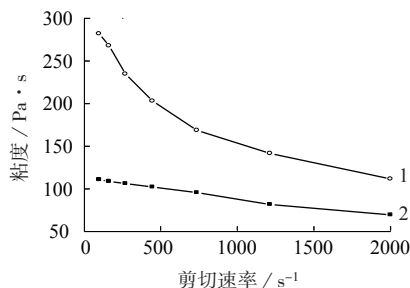


图1 不同粘度PA6的挤出温度-粘度关系曲线

从图1可以看出,高粘度PA6对剪切速率的敏感性较低粘度PA6高^[1];粘度随挤出温度的增加而

明显下降; 在相同挤出温度下, 高粘度 PA6 的粘度比低粘度 PA6 高。

图 2 为不同粘度 PA6 的剪切速率 - 粘度 (260 °C) 关系曲线。从图 2 可以看出, 在低剪切区, 高粘度 PA6 的粘度随剪切速率增加而明显下降, 而低粘度 PA6 的粘度变化较小; 在高剪切区, 两种 PA6 的粘度与剪切速率变化规律基本一致; 在同一剪切速率下, 高粘度 PA6 的粘度比低粘度 PA6 高。

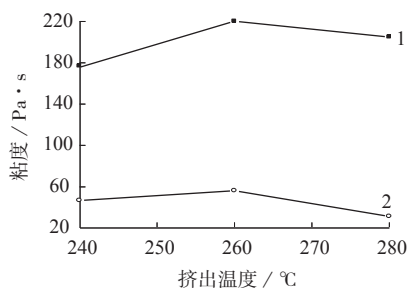


1—高粘度PA6; 2—低粘度PA6

图 2 不同粘度 PA6 的剪切速率 - 粘度 (260 °C) 关系曲线

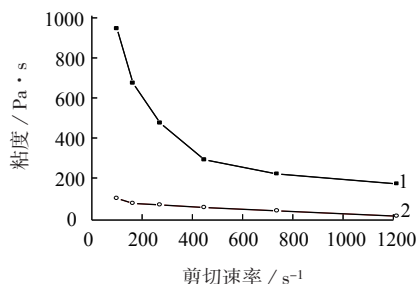
(2) 不同增韧剂的流变特性

图 3、图 4 是 2 种不同的热塑性弹性体增韧剂的流变特性。由图 3 看出, 两种增韧剂的熔体粘度随挤出温度的变化规律基本一致, 增韧剂 1 的熔体粘度比增韧剂 2 的高; 由图 4 看出, 在低剪切区, 增韧剂 1 的熔体粘度随剪切速率增加而急剧下降, 当剪切速率增至一定程度时, 其熔体粘度变化不大^[2]。



1—增韧剂 1; 2—增韧剂 2

图 3 不同增韧剂的挤出温度 - 粘度关系曲线



1—增韧剂 1; 2—增韧剂 2

图 4 不同增韧剂的粘度 (260 °C) 随剪切速率的变化曲线

(3) 增韧 PA6 复合材料的流变特性

低粘度 PA6/弹性体复合材料^[3]的流变特性如图 5、图 6 所示。从图 5、图 6 看出, 复合材料的熔体粘度随挤出温度变化规律与高粘度 PA6 相似, 粘度随剪切速率变化规律则与增韧剂 1 很类似。说明弹性体使低粘度 PA6 的熔体粘度明显增加。

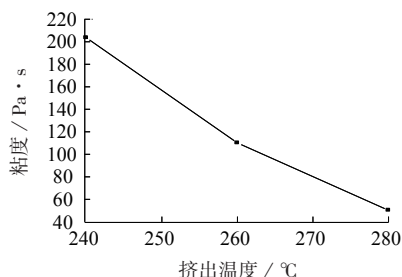


图 5 低粘度 PA6/弹性体复合材料的挤出温度 - 粘度关系曲线

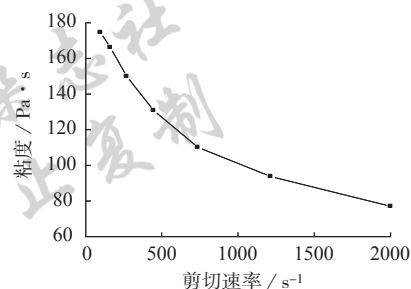


图 6 低粘度 PA6/弹性体复合材料的剪切速率 - 粘度关系曲线

2.2 挤出温度对增强增韧 PA6 复合材料力学性能的影响

共混挤出温度对增强增韧 PA6 复合材料力学性能的影响很大, 挤出温度影响 PA6/弹性体的熔融速度、弹性体在 PA6 连续相中的扩散速度及分散程度。图 7 为挤出温度对增强增韧 PA6 复合材料缺口冲击强度的影响。从图 7 看出, 在 235 °C 以下, 随着挤出温度的增加, 复合材料的缺口冲击强度随之提高, 在 235 ~ 250 °C 之间, 均可获得较高的缺口冲击强度。在这个温度范围内, 增韧剂和 PA6 的熔融与分散较好。

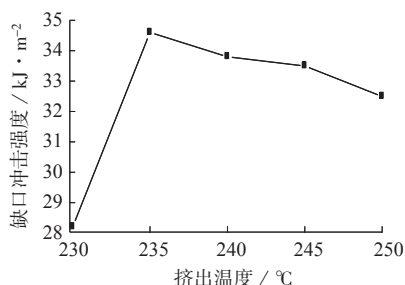


图 7 挤出温度对增强增韧 PA6 复合材料缺口冲击强度的影响

图 8 示出挤出温度对增强增韧 PA6 复合材料拉伸、弯曲强度的影响。弹性体分散越好, 复合材料

的冲击强度就越高;同时,弹性体的分散程度也影响复合材料中熔体对 GF 的浸润与包覆的程度,熔体对 GF 的浸润、包覆效果越好,复合材料的拉伸、弯曲强度就越高。从图 8 看出,增强增韧 PA6 复合材料的拉伸强度可达 130 MPa,弯曲强度可达 177.5 MPa。

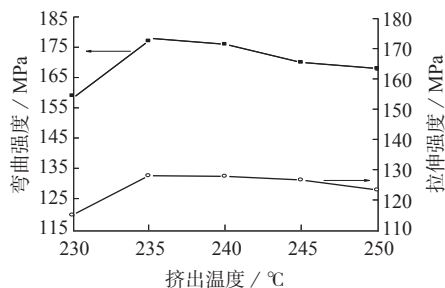


图 8 挤出温度对增强增韧 PA6 复合材料拉伸、弯曲强度的影响

2.3 螺杆转速对增强增韧 PA6 复合材料力学性能的影响

螺杆转速的变化对共混过程产生很大的影响。一方面,提高螺杆转速,其剪切混炼的效果相应增强,有利于共混组分的混合与分散,在一定程度上改善复合材料的力学性能;另一方面,提高螺杆转速,在一定程度上提高挤出量,同时,减少物料的停留时间,对于易塑化体系是有利的,但对于热敏性聚合物的挤出,由于高转速、高剪切力作用,螺杆内摩擦发热,对物料的热老化性产生不利的影响。

增强增韧 PA6 复合材料的共混挤出中,螺杆转速采用中高速(即 300 ~340 r/min)较为合适,如图 9 所示。

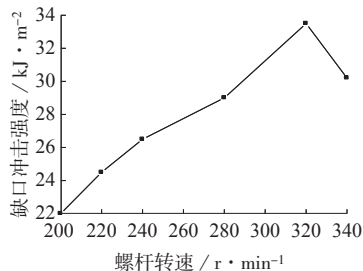


图 9 螺杆转速对增强增韧 PA6 复合材料缺口冲击强度的影响

2.4 真空度对增强增韧 PA6 复合材料性能的影响

在增强增韧 PA6 复合材料生产中,控制一定的真空度对该材料力学性能及表观性能有一定影响。真空度太低,其冲击强度下降,表面光泽度变差,特别是对于浅色、彩色制品,真空度低将影响制品的鲜艳度,真空度一般控制在 0.06 ~0.08 MPa 为佳。

2.5 螺杆组合对增强增韧 PA6 复合材料性能的影响

(1) 混炼区捏合块组数对 GF 长度的影响

在长玻璃纤维(LGF)增强 PA6 共混挤出过程中,GF 的长短对制品力学性能,特别是制品外观质量影响很大。控制 GF 长度和分散程度是制造高质量制品的重要因素。GF 过长,复合材料的弯曲强度较高,但制品易产生翘曲,表面粗糙,产生严重的 GF 外露现象;GF 太短则复合材料的力学性能下降。GF 长度随捏合块组数的增加而减小。图 10 示出 GF 长度与捏合块组数的关系。

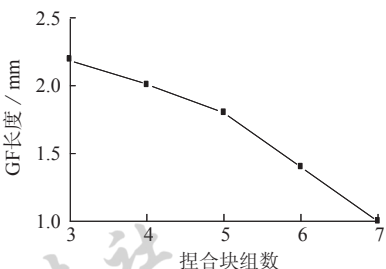


图 10 GF 长度与混炼区捏合块组数的关系曲线

(2) 捏合块组数对力学性能的影响

捏合块是螺杆组合中极为重要的混炼元件,不同的捏合块组合及数量对弹性体的细化与分散及对 GF 长度的控制产生重要的作用,影响复合材料的力学性能。合理的捏合块组合,对提高增强增韧 PA6 体系的冲击强度尤为重要。图 11 示出增强增韧 PA6 复合材料的缺口冲击强度与捏合块组数的关系,可见捏合块组数以 6 组为宜,其缺口冲击强度可达 35 kJ/m²。

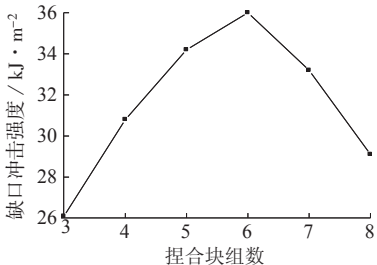


图 11 增强增韧 PA6 复合材料缺口冲击强度与捏合块组数的关系

(3) 捏合块组数对缺口冲击强度数据均一性的影响

笔者对捏合块组数不同时,收集了每种组合下复合材料的缺口冲击强度,以考察捏合块组数对复合材料冲击性能稳定性的影响,如表 1 所示。由表 1 可看出,当捏合块组数为 6 组时,LGF、PA6 和增韧剂三者可以达到很好的共混分散效果,因而冲击强度的测试数据较均一,其方差亦最小。

表 1 增强增韧 PA6 复合材料冲击强度方差与捏合块组数的关系

捏合块组数	4	5	6	7	8
缺口冲击强度的方差	1.27	1.12	0.228	0.98	1.06

2.6 挤出温度对增韧 PA6 复合材料微观结构的影响

笔者以不同共混挤出温度挤出增韧 PA6 复合材料, 通过 SEM 分析发现, 不同挤出温度下, 弹性体在 PA6 基体中的分散状况是不一样的^[4]。图 12 示出不同挤出温度下增韧 PA6 复合材料的 SEM 照片。从图 12 看出, 增韧剂在 260℃ 时开始热降解, 部分降解的增韧剂不能均匀地分散在熔融态的 PA6 基体里; 而挤出温度为 240℃ 时, 增韧剂可与 PA6 基体达到较好的分散。

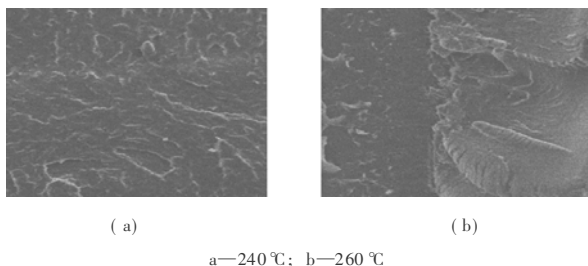


图 12 不同挤出温度下增韧 PA6 复合材料的 SEM 照片

2.7 捏合块组数对增韧及增强增韧 PA6 复合材料微观结构的影响

图 13 示出捏合块组数不同时增韧 PA6 复合材料的 SEM 照片。捏合块的组数对复合材料的力学性能有很大影响, 捏合块组数增加, 弹性体颗粒细化而分散均匀^[5], 增韧 PA6 复合材料的冲击强度也随之提高。

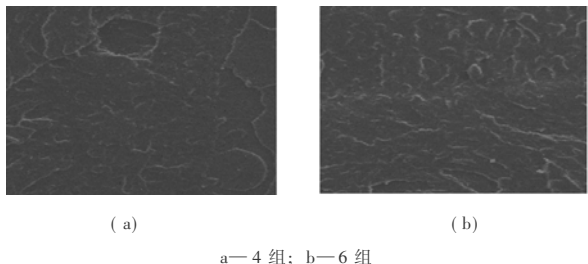


图 13 捏合块组数不同时增韧 PA6 复合材料的 SEM 照片

由图 13 可以看出, 共混过程中使用不同的捏合块组数, 弹性体的颗粒大小及在 PA6 基体中的分散

性是不一样的。图 13b 与图 13a 比较, 捏合块多, 弹性体细化与分散程度明显好于图 13a, 这与力学性能分析结果是吻合的。

图 14 是强剪切即捏合块为 6 组条件下的增强增韧 PA6 复合材料的 SEM 照片。从图 14 可以看出, GF 长度较短, 且分散均匀, 在 PA6 基体中的分散程度非常好。

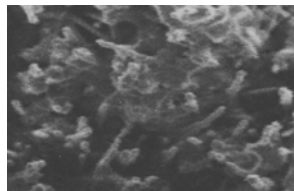


图 14 增强增韧 PA6 复合材料的 SEM 照片

4 结论

(1) 适当降低共混挤出温度, 有利于增强增韧 PA6 复合材料的拉伸强度与弯曲强度的提高。

(2) 合理的螺杆组合有利于弹性体、GF 在 PA6 基体中的分散, 从而有利于制备高性能的增强增韧 PA6 复合材料。

(3) 增强增韧 PA6 复合材料共混的最佳工艺为: 挤出温度 235 ~ 250℃, 螺杆转速 300 ~ 340 r/min, 捏合块为 6 组, 在此工艺条件下可制备出高性能 PA6 复合材料, 其缺口冲击强度可达 35 kJ/m², 拉伸强度为 130 MPa, 弯曲强度为 177.5 MPa。

参考文献

- [1] 于中振, 欧玉春, 冯宇鹏. 超韧尼龙 6 体系的流变与力学行为 [J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(6): 102 - 104.
- [2] 郑现国, 李馥梅, 余卫勋. 高韧性尼龙 6 的研究与应用 [J]. 中国塑料, 2002, 16(9): 17 - 19.
- [3] 于中振, 欧玉春. 尼龙 6/(乙烯 - 辛烯) 共聚物弹性体的流变及结晶行为 [J]. 高分子学报, 1999(3): 377 - 380.
- [4] 宋宏, 孟跃中. PE-MAH-g-PA6 对 PA6/EPDM 的共混增容以及形态结构与性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 1993, 9(5): 106 - 111.
- [5] 于中振, 欧玉春. 界面相互作用对尼龙 6/聚乙烯共混物形态结构和流变行为的影响 [J]. 高分子学报, 1995(5): 566 - 570.

STUDY ON BLENDING TECHNOLOGY AND STRUCTURAL PROPERTY OF REINFORCING AND TOUGHENING NYLON 6

Pan Yanzi, Deng Rusheng, Chen Ruyi, Huang Anmin

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

ABSTRACT The influences of extruding temperature, screw rotate speed and screw combination on the structure and property of the composite were studied. The research indicated that excellent performance nylon 6 composite could be prepared with optimized extruding temperature, screw rotate speed and screw combination. Its charpy notched impact strength on room temperature was 35 kJ/m², meanwhile, the tensile strength reached 130 MPa.

KEYWORDS reinforcing and toughening nylon6, blend modification, screw combination