

LGF 增强增韧 PA66 汽车专用料的制备及力学性能研究*

方 鲲^{1,2} 吴丝竹^{1,2} 张国荣^{1,2} 杨 威^{1,2} 李 玫³

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029;

3. 北京纳盛通新材料科技有限公司, 北京 100035)

摘要 采用熔融拉挤工艺技术制备了长玻璃纤维增强增韧尼龙(PA)66 粒料。实验结果表明,长玻璃纤维增强增韧 PA66 具有拉伸强度大、弯曲强度大、冲击强度高、成型收缩率小等优异性能,其力学性能超过短玻璃纤维增强增韧 PA66 的性能,达到了汽车专用料标准要求。

关键词 长玻璃纤维 增强增韧 PA66 力学性能 汽车专用料

长纤维增强热塑性塑料(LFT)具有高强度、高刚度、尺寸稳定、低翘曲度、抗疲劳、耐蠕变等优点,可以弥补常规短纤维增强热塑性塑料(SFT)性能的不足。长纤维增强技术是实现通用塑料、工程塑料高性能化目标的关键核心工程技术之一,近年来受到国内外科研部门和工业界的普遍重视^[1-2]。

LFT 是一个广义的专用术语,即指长度超过 10 mm 的增强纤维(如玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维等)和热塑性聚合物进行熔融复合形成的塑料粒料或制品。LFT 的力学性能不但与热塑性聚合物的性能、增强纤维的性能、含量(通常质量分数为 20%~40%,最高可达到 60%)有关,还与增强纤维、热塑性聚合物之间形成的界面结构密切相关。此外,LFT 的力学性能还与增强纤维保留长度有着密切的对应关系^[3]。与 SFT 注塑制品中所保留的最小纤维长度相比,LFT 注塑制品中所保留的最小纤维长度大,因此 LFT 的刚性、强度、抗冲击性能及能量吸收率都得到很大提高。因此,LFT 在要求更为严格的汽车内外饰结构件和半结构件上应用更具竞争力,成为深受当今汽车配件制造工业青睐的热塑性增强复合材料^[4]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

尼龙(PA)66: EPR27H, 相对粘度 2.6~2.7, 熔体流动速率(MFR) 7~8 g/10 min, 平顶山神马工程塑料有限责任公司;

PA6: M2800, 相对粘度 2.4~2.5, MFR 为 14~16 g/10 min, 广东新会美达锦纶股份有限责任公司;
无碱连续长玻璃纤维: 4588, 直径 17 μm , 美国 PPG 工业公司;

硅烷偶联剂: Z-6011, 美国道康宁公司;

马来酸酐接枝(乙烯/辛烯)共聚物(POE-g-MAH): 493D, 美国杜邦公司;

马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH): 3000D, 美国杜邦公司;

抗氧剂: 1010, 瑞士汽巴公司;

分散剂 A、B: 自制;

润滑剂 C、稀释剂 D、乙醇、乙酸: 市售。

1.2 仪器、设备

单螺杆挤出机: SJ-30 型, 南京杰恩特机电设备有限公司;

LFT 中试生产线: NST-LFT-G-FK2008 型, 自制;

注塑机: HTF110X/1J 型, 宁波海天机械有限公司;

电子拉力试验机: Instron 4466 型, 英国 Instron 公司;

摆锤冲击试验机: API 型, 美国 Dynisco 公司;

热变形测试仪: 148-HDPC-S 型, 日本安田公司;

高速混合机: SHR-200 型, 张家港市亿利塑料机械有限公司;

干燥箱: HT-25 型, 张家港市发强塑料机械有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-4700 型, 日本日立电子公司。

1.3 试样制备

(1) 玻璃纤维的表面处理

将硅烷偶联剂在稀释剂 D、乙醇、乙酸、去离子

* 国家自然科学基金项目(10672061)

收稿日期: 2009-03-18

水中配成质量浓度为 0.1% ~0.3% 的溶液, 放置于玻璃纤维通过的浸渍槽中, 浸渍后的玻璃纤维置于 80 ~90℃ 红外干燥箱中干燥 8 ~10 h。

(2) 长玻璃纤维增强增韧 PA66 (LFT-PA66) 粒料的制备

将干燥后的 PA66、PA6 与 PP-g-MAH 等分别按配比(见表 1) 加入高速混合机中进行搅拌, 然后分别加入单螺杆挤出机的进料口, 熔融共混形成 PA66 改性共混物。

表 1 粒料各组分质量配比 %

材 料	编 号		
	SFT-PA66-SFG30	LFT-PA66-LFG30	LFT-PA66-LFG40
玻璃纤维	33.84	33.61	40.76
PA66	39	39	39
PA6	12.16	12.39	5.24
PP-g-MAH	3	3	3
POE-g-MAH	10	10	10
抗氧剂	1	1	1
分散剂 A、B、 润滑剂 C	1	1	1

挤出机采用自动控制温度仪表对料筒、输料法兰接口、熔融浸渍槽(室)、挤出定型口模进行温度调节与控制。采用熔融拉挤工艺将经表面处理后的干燥连续长玻璃纤维与 PA66 改性共混物经中试生产线制备得 LFT-PA66 粒料。料筒温度分别设为 255、243 和 258℃; 输料法兰接口温度定为 265 ~277℃; 熔融浸渍槽(室)温度为 270 ~280℃; 而挤出定型口模温度为 250 ~260℃。牵引速度 15 ~26 m/min, 螺杆转速 120 ~250 r/min。通过控制牵引速度、螺杆转速、熔体压力、熔融浸渍温度等因素可以调节与控制长玻璃纤维在 PA66 中的含量与熔融浸渍效果, 使得玻璃纤维充分取向、分散、熔融浸渍与包覆, 切粒后无拔出玻璃纤维毛刺, 并将上述粒料注塑成标准试样。生产工艺流程如图 1 所示。

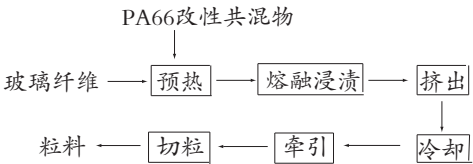


图 1 熔融拉挤生产工艺流程

1.4 性能测试

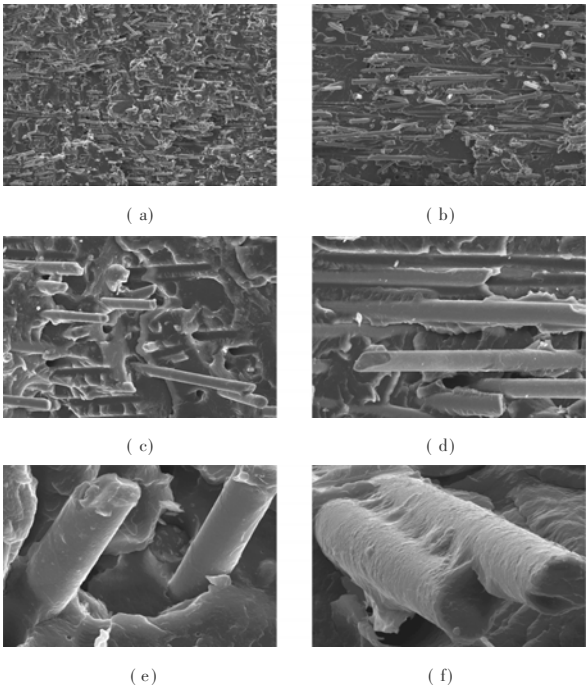
密度按 ASTM/D 792 -2000 测试;
玻璃纤维含量按 GB/T 9345 -1988 测试;
拉伸强度按 GB/T 1040 -1992 测试;
弯曲强度按 ASTM/D 790 -1997 测试;
悬臂梁缺口冲击强度按 ASTM/D 256 -2006 测

试;
热变形温度按 GB/T 1634 -2007 测试。

2 结果与讨论

2.1 玻璃纤维增强共混物的相容性和形态特征

图 2 为短玻璃纤维增强增韧 PA66 (SFT-PA66)、LFT-PA66 冲击试样断口的 SEM 照片。由图 2 可以明显看出, LFT-PA66 的最小保留纤维尺寸(4 ~5mm) 大, 每根玻璃纤维表面上均附着增容剂和改性 PA66(图 2b), 改性 PA66 共混物基体与玻璃纤维具有良好的相容性(图 2d)。同时 PA6 与相容剂具有良好的协同界面改性作用, 增容剂分子链上接枝马来酸酐(MAH) 极性分子中的羧基与 PA66 共混物中的氨基之间的反应, 不但增加了相容性, 而且使 POE-g-MAH 能够更好地增韧 PA66, 其增韧机理为银纹 - 剪切带机理^[5]。PA66 共混物基体与玻璃纤维之间形成粘结强度高的有效传递载荷与应力的界面相结构(图 2f)。树脂基体的主要功能是在纤维之间通过剪切的方式传递载荷, 且长短不均的长纤维可以形成三维网络结构使得所受的应力重新分布, 从而使 LFT-PA66 呈现韧性断裂特征, 力学性能得到显著提高^[6]。SFT-PA66 中最小保留纤维尺寸(0.3 ~0.5 mm) 小, 纤维之间不能形成三维网络结构(图 2a、2c 和 2e)。

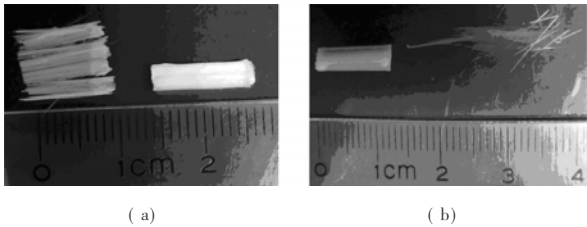


a、c、e—SFT-PA66, 放大倍数分别为 100、500、1000 倍;
b、d、f—LFT-PA66, 放大倍数分别为 100、500、2000 倍

图 2 SFT-PA66 和 LFT-PA66 冲击试样断口的 SEM 照片

2.2 纤维长度对材料性能的影响

将冲击试样经烧蚀去除改性 PA66 共混物, 将残留下来的玻璃纤维分散于 1% 的丙三醇溶液中, 然后将含有玻璃纤维的悬浮液滴加到载玻片上, 干燥后将载玻片放在光学显微镜下观察, 结果见图 3。



a—注塑成标准试样前; b—注塑成标准试样后
图 3 LFT-PA66-LFG30 粒料的纤维尺寸对比照片

由图 3 可以看出, 注塑成标准试样前的纤维尺寸与粒料长度相同, 为 11.37 ~12.08 mm, 注塑成标准试样后的保留纤维尺寸存在正态函数分布, 最小保留纤维尺寸为 4 ~5 mm, 占 6.73%, 最大保留纤维尺寸为 10 ~11 mm, 占 5.24%, 一般纤维尺寸为 6.4 ~8.7 mm, 占 41.29%。

经过拉挤加工工艺制备的 LFT 粒料中的长纤维受力后在 PA66 基体中呈连续、平行排列, 并且纤维长度与粒子长度相同, 从图 2 可看出 LGF 能够很好地被 PA66 树脂浸渍与包覆, 从而可使界面粘结强度增大, 纤维拔出与折断需要吸收更多能量。注塑制品中的最小保留纤维长度一般大于临界纤维尺寸 L (1.027 mm)。而此种粒料在注塑和模压过程中能够很好地保留纤维长度, 其性能更优。

表 2 列出 SFT-PA66-SFG30 粒料与 LFT-PA66-LFG30 粒料的性能对比。

表 2 SF-PA66-SFG30 与 LFT-PA66-LFG30 的性能对比

项 目	SFT-PA66-SFG30	LFT-PA66-LFG30
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.36	1.37
断裂伸长率 / %	5.00	2.66
拉伸强度 / MPa	93.5	187.0
拉伸弹性模量 / GPa	5.26	10.23
弯曲强度 / MPa	115.00	257.19
弯曲弹性模量 / GPa	5.53	8.15
缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	18.10	22.63
热变形温度 / $^{\circ}\text{C}$	251	259

LFT-PA66 中长玻璃纤维的长径比大, 且纤维之间能形成三维网络结构, 并与 PA66 之间的界面粘结强度大。由表 2 可知, LFT-PA66-LFG30 的力学性能和热变形性能均较 SFT-PA66-SFG30 有显著提高, 拉伸强度提高 100%, 弯曲强度提高 124%, 缺口冲击强度提高 25%, 热变形温度提高 8 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 材料力学性能与应用

本实验所制备 LFT-PA66 粒料的长度为 11.37 ~12.08 mm、直径为 1.85 ~2.47 mm, 纤维被基体树脂充分浸渍与分散, 且平行取向排列。粒料呈表面光滑的本色圆柱状, 外观达到一级品要求。

表 3 列出 LFT-PA66-LFG40 粒料与玻璃纤维增强 PA66 汽车专用料^[7]的力学性能对比。由表 3 可知, 前者的力学性能大大超过后者。

表 3 LFT-PA66-LFG40 粒料和玻璃纤维增强 PA66 汽车专用料的性能对比

项 目	LFT-PA66-LFG40	汽车专用料 ($\geq$)
拉伸强度 / MPa	204	120
拉伸弹性模量 / MPa	13 914	5 500
断裂伸长率 / %	5.2	5.0
弯曲强度 / MPa	310	150
弯曲弹性模量 / MPa	9 940	4 500
缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	25.4	20.0
成型收缩率 / %	0.03	0.30
热变形温度 / $^{\circ}\text{C}$	257	255

由于长玻璃纤维在 PA66 改性共混物基体中的最小保留尺寸较大、界面粘结强, 且能够形成三维网络结构, 呈现各向异性的无序排列与分布, 与短玻璃纤维在熔体中的沿单一取向流动与分布完全不同。随着长玻璃纤维含量的增加, 玻璃纤维传递吸收载荷能力增大, 应力传递也更快, 从而使 LFT-PA66-LFG40 材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、弯曲弹性模量相对 LFT-PA66-LFG30 分别提高 118%、165%、170%、80%。

由表 3 可知, LFT-PA66 粒料的性能达到了汽车专用料的要求, 并已在汽车自动拉杆、发动机罩、歧气管, 电器绝缘件、照明器具等制品上获得应用。

3 结论

(1) 在玻璃纤维含量相同条件下, LFT-PA66 比 SFT-PA66 的力学性能和热性能均有较大提高。

(2) PA66 改性共混物对长玻璃纤维的浸润性好, 两者的界面粘结强度高。

(3) 所制备 LFT-PA66 粒料的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、弯曲弹性模量均有提高, 成型收缩率降低, 同时冲击强度较大, 其力学性能和耐热性不但超过 SFT-PA66(玻纤质量分数 33.84%), 而且远高于 PA66 汽车专用料要求的技术指标, 目前已在许多制品上获得应用。

参 考 文 献

[1] 方颀. 高性能的长纤维增强热塑性复合材料 (LFT) 在汽车零部件中的设计与应用 [C]. 2008 年首届复合材料在汽车工业中

应用研讨会论文集,上海,2008:9-12.

- [2] 方赬.高性能的长纤维增强热塑性塑料研究与应用进展[C]. 2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集,昆明, 2007:7-9.
- [3] 杨淑丽.长纤维增强热塑性塑料加工和应用的新进展[J].工程塑料应用,2006,34(2):12-14.
- [4] 张晓明,刘雄亚.纤维增强热塑性复合材料及其应用[M].北京:

化学工业出版社,2007.

- [5] 吴靖.长纤维增强热塑性复合材料的研究进展[J].化工进展, 2005(2):1-3.
- [6] 庞晓华.高流动性和高用量玻纤增强尼龙成为替代金属的重要汽车材料[J].工程塑料应用,2005,33(12):68.
- [7] 崔欣,王静江.短玻纤增强增韧尼龙 66 汽车专用料的性能研究[J].塑料工业,2007(4):62-65.

STUDY ON MECHANICAL PROPERTIES OF LONG GLASS FIBER REINFORCED POLYAMIDE 66 SPECIAL COMPOUND FOR AUTO

Fang Kun^{1,2}, Wu Sizhu^{1,2}, Zhang Guorong^{1,2}, Yang Wei^{1,2}, Li Mei³

(1. College of Materials Science & Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. The Key Laboratory of Beijing on Novel Polymer Materials, Beijing 100029, China;

3. Beijing Nashengtong Advanced Materials & Technology Co. Ltd., Beijing 100035, China)

ABSTRACT Long glass fiber reinforced polyamide 6,6 (LFT-PA66) pellets applied as automobile composites were prepared by the melt pultrusion manufacturing processing. The results showed that the reinforced and toughed LFT-PA66 (33.61wt%, 40.76wt%) composites have good tensile strength, flexural strength, high impact strength and low shrinkage ratio. The mechanical properties of LFT-PA66 were remarkably superior to that of the SFT-PA66, and it reached the standard of the special compound for auto.

KEYWORDS long glass fiber, reinforcing and toughening PA66, mechanical properties, special compound for auto

锦湖日丽推出 PVC 共挤型材专用 ASA 改性料

随着社会经济的发展,人们生活水平的不断提高,居住环境的优化和城市建筑的美化已成为现代城市的一道亮丽的风景线。人们对彩色门窗的需求越来越大。针对这一需求,上海锦湖日丽塑料有限公司推出 PVC 异型材专用(丙烯酸/苯乙烯/丙烯酸酯)共聚物(ASA)改性料。ASA 是针对 ABS 耐候性差的缺点而开发的工程塑料。ASA 分子结构中不含双键,耐候性能优良,即使长时间暴露在室外紫外线、潮湿、雨淋、光照及臭氧条件下,不经涂装也可保持物性稳定。特别适合不涂装在户外直接使用。广泛用于汽车、电子电气、日用品、户外装饰材料等领域。

根据测试结果,ASA 的抗老化性能是 ABS 的 10 倍以上。ASA 溶解度参数为 9.6~9.8,与 PVC 的溶解度参数 9.5~9.7 非常接近,二者相容性好,所以 ASA/PVC 共挤型材容易加工,不易剥离。

锦湖日丽依托韩国锦湖 ASA 聚合和改性的技术优势,采用进口树脂结合专用耐候颜料,开发了耐候性能优良的共挤专用 ASA 改性料:ASAXC190 和 ASAXC191。锦湖日丽生产的 PVC 型材专用 ASA 改性料的熔体流动速率为 8~15 g/10 min,缺口冲击强度为 100~250 J/m,可根据客户的需求生产高光泽和哑光产品。该共挤专用 ASA 改性料的特点是耐候性优良、流动性好、易于成型、薄壁挤出性优异、防尘性好,适用于生产塑钢门窗型材、塑钢瓦、落水管等。

(工程塑料网)

广州合成材料研究院与北京天罡公司携手合作

5 月 18 日,国内唯一一家从事合成材料老化研究的广州合成材料研究院有限公司与北京天罡助剂有限责任公司携手共建广州自然老化暴露试验基地。

广州合成材料研究院有限公司前身是化学工业部合成材料老化研究所,自 1961 年建院以来,一直致力于合成材料的老化与防老化研究,是全国唯一一家从事合成材料老化研究的研究机构。已承担并完成了国家自然科学基金、科技部专项资金、省、市科研计划等科项项目 360 余项,取得研究成果 350 余项,其中 41 项获部、省级奖励。国家和广东省设在该院的机构有:化学工业合成材料老化质量监督检验中心、全国塑料标准化技术委员会老化方法分会、广东省涂料产品质量监督检验站、广东省化学试剂产品质量监督检验站。

北京天罡助剂有限责任公司是一家专注于高性能聚合物助剂的研发与生产的民营科技企业,是中国较早的规模化受阻胺类光稳定剂专业开发与生产企业之一。多年来,公司坚持不懈地对检测手段、产品研发和应用研究的投入,已连续填补多项国内“受阻胺类光稳定剂”(HALS)工业化生产的空白,并不断刷新国内生产新一代高效能光稳定剂的技术纪录,其系列受阻胺产品的各项技术指标均已达到国际领先水平。

在 60 多名分别来自中国塑料加工工业协会及其分会的领导、中国工程塑料工业协会的领导、高等院校和科研院所的专家、伙伴客户、媒体记者观礼的试验基地揭牌仪式上,广州院表示自然暴露试验是广州院特有的基础研究,目前除了美国设有两个暴露试验场外,我院是国内唯一一家开展合成材料自然暴露试验的老化与防老化研究机构。自然暴露试验的数据对我们进行老化与防老化基础研究有着重大意义。天罡公司广州自然老化暴露试验基地不仅能够为“天罡”产品服务市场提供技术支持,同时为广州院在合成材料的老化与防老化研究积累更丰富的科研数据,也必将进一步提升广州院在行业中的地位和声誉。

(刘晓丽)