

PA6/SANMAH/GF 复合材料的制备及其性能研究

傅荣政

(中国石化上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要 采用双螺杆挤出机通过熔融共混制备了尼龙 6/(苯乙烯/丙烯腈/顺丁烯二酸酐) 共聚物/玻璃纤维 (PA6/SANMAH/GF) 复合材料, 测试了材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、缺口冲击强度、热变形温度、吸水率、熔点和熔融焓, 并与 GF 增强 PA6(PA6/GF) 复合材料和 GF 增强 PA6/(苯乙烯/丙烯腈) 共聚物 (PA6/SAN/GF) 复合材料进行了性能对比。结果表明, 在 PA6 与 SANMAH 的质量比为 100 3 ~30 时, PA6/SANMAH/GF 复合材料的拉伸强度与 PA6/GF 复合材料相当, 但高于 PA6/SAN/GF 复合材料, 弯曲强度和弯曲弹性模量高于 PA6/GF 和 PA6/SAN/GF 复合材料, 缺口冲击强度高于 PA6/GF 复合材料, 但低于 PA6/SAN/GF 复合材料; 在 PA6 与 SANMAH 的质量比为 100 40 时, PA6/SANMAH/GF 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度明显降低; 在整个试验范围内, PA6/SANMAH/GF 复合材料的热变形温度比 PA6/GF 和 PA6/SAN/GF 复合材料低 4 ~7℃; 吸水率随着 SAN-MAH 用量的增加而逐渐减小。

关键词 尼龙 6 (苯乙烯/丙烯腈/顺丁烯二酸酐) 共聚物 复合材料 力学性能 耐热性能 吸水率

近年来玻璃纤维增强尼龙 6(PA6/GF) 因具有优良的综合性能而被广泛用来制造汽车零部件、电子电气开关、电动工具壳体、机械传动齿轮、自行车轮圈等^[1,2]。但它仍有一些缺点如吸水率较高、缺口冲击强度较低、某些应用成本偏高等需要加以解决。针对这些缺点, 人们经常采用在制备 PA6/GF 时加入部分低吸水性树脂如 PP、ABS 等以进一步降低其吸水率, 或加入(乙烯/丙烯/二烯) 共聚物(EPDM)、(乙烯/辛烯) 共聚物(POE) 等弹性体以提高其缺口冲击强度。但由于前者与 PA6 的相容性较差, 因此制得的 PA6/PP(或 ABS) /GF 复合材料的力学性能变差, 而后者加入又会明显降低复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量^[3~6]。

笔者尝试通过将新型的高刚性、低吸水性(苯乙烯/丙烯腈/顺丁烯二酸酐) 共聚物(SANMAH) 与 PA6 熔融共混来制备能克服上述缺点的 PA6/SAN-MAH/GF 复合材料, 研究了 SANMAH 用量对复合材料力学性能、热变形温度、吸水率、熔点等性能的影响, 并与 PA6/GF 和 PA6/SAN[(苯乙烯/丙烯腈) 共聚物] /GF 复合材料的性能进行了对比。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6: 1013B, 日本宇部工业株式会社;

SANMAH: 苯乙烯、丙烯腈、顺丁烯二酸酐的质量组成比为 74 :19 :7, 熔体流动速率(MFR) 为 8.7 g/10 min, 上海石油化工研究院;

SAN: HC 型, 中石化高桥化工厂;

无碱 GF: RP 920, 13 μm , 浙江巨石集团公司;

抗氧化剂: 1010, 上海汽巴高桥化学有限公司。

1.2 主要仪器与设备

同向双螺杆挤出机: Macro 27 型, 德国 Leistritz 公司;

注塑机: SZ -68/40 型, 柳州塑料机械厂上海分厂;

万能材料试验机: LR50K 型, 英国 Lloyd 公司;

冲击试验机: SJU -22 型, 承德试验机厂;

差示扫描量热(DSC) 仪: 1090B 型, 美国 Du Pont 公司。

1.3 试样制备

将 PA6 于 100℃ 真空干燥 6 h; SANMAH 于 85℃ 鼓风干燥 3 h, 然后按表 1 的配方在一容器中混合均匀后, 加入双螺杆挤出机料斗中备用。

将双螺杆挤出机机筒分为 10 段, 温度控制在 220 ~250℃, 无碱 GF 从第 5 段机筒的开口引入, 通过调节进料速度和 GF 股数控制 GF 含量为(28 $\pm$ 2) %, 双螺杆挤出机以 120 r/min 的转速(产率约 12 kg/h) 挤出上述物料, 经水冷切粒得到 PA6/SAN-MAH/GF 复合材料粒料。

上述粒料经 100℃ 鼓风干燥 6 h 后, 用注塑机在机筒温度 250℃、注塑压力 10 MPa 条件下注塑成标准试样(记为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]、6[#]) 和对比试样(记为 7[#]、8[#])。这些试样从模具中取出后, 立即放入装有硅胶的干燥器中放置 24h 后取出, 在室温下测试各

表 1 PA6/SANMAH/GF 复合材料基体配方组成							质量份	
材料	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
PA6	100	100	100	100	100	100	100	100
SANMAH	5	10	15	20	30	40	0	15 (SAN)
抗氧剂 1010	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

项性能。

1.4 性能测试

GF 含量按 ASTM D 2584 - 94 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试, 拉伸速率为 5 mm/min;

弯曲强度和弯曲弹性模量按 GB/T 9341 - 2000 测试, 弯曲速率为 2 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按 ASTM D 256 - 00 测试, 试样厚度 3.2 mm, 1J 摆锤;

热变形温度按 ASTM D 648 - 00 测试, 试样厚度 6.4 mm, 负荷 1.82 MPa;

吸水率按 GB/T 1034 - 1998 测试, 在 23℃ 水中放置 96 h;

熔点(T_m)和熔融焓(ΔH_m)按 ASTM D 3417 - 99 测试, 升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 GF 含量的测定

经测定, 各试样的 GF 含量如表 2 所示。

表 2 各试样的 GF 含量

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
GF 质量分数 / %	26.4	26.9	27.4	27.7	29.9	28.8	26.4	28.7

从表 2 可看出, 各试样的 GF 含量均已控制在 (28 ± 2) % 的范围内, 这为分析 SANMAH 用量对复合材料力学性能和热变形温度的影响创造了条件。

2.2 SANMAH 用量对材料拉伸强度的影响

表 3 列出不同 SANMAH 用量的 PA6/SANMAH/GF 复合材料与 PA6/GF 等复合材料的力学性能比较。

表 3 PA6/SANMAH/GF 与 PA6/GF 等材料的力学性能比较

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
拉伸强度 / MPa	148.0	148.8	149.9	151.9	157.4	147.2	148.0	145.9
弯曲强度 / MPa	208	209	207	208	213	190	199	190
弯曲弹性模量 / MPa	5622	5735	5702	5846	6320	5929	5547	5683

从表 3 可以看出, 当 SANMAH 用量为 5 ~ 30 份 (1[#] ~ 5[#] 试样) 时, PA6/SANMAH/GF 复合材料的拉伸强度与 PA6/GF 复合材料 (7[#] 试样) 基本相同, 但

高于 PA6/SAN/GF 复合材料 (8[#] 试样), 而 SANMAH 用量为 40 份 (6[#] 试样) 时, PA6/SANMAH/GF 复合材料的拉伸强度有明显的降低, 这说明在低添加量 (5 ~ 30 份) 下 SANMAH 与 PA6 的相容性较好, 两者结合紧密, 制得的 PA6/SANMAH/GF 复合材料的拉伸强度不低于 PA6/GF 复合材料; 而 SAN 与 PA6 的相容性较差, 制得的 PA6/SAN/GF 复合材料的拉伸强度低于 PA6/GF 复合材料; 在高添加量 (大于 30 份) 下 PA6 与 SANMAH 的相容性变差, 制得的 PA6/SANMAH/GF 复合材料的拉伸强度降低。

2.3 SANMAH 用量对材料弯曲性能的影响

从表 3 还可看出, 加入 5 ~ 30 份 SANMAH 时 PA6/SANMAH/GF 复合材料 (1[#] ~ 5[#] 试样) 的弯曲强度比 PA6/GF 复合材料 (7[#] 试样) 高约 5%, 而比 PA6/SAN/GF 复合材料 (8[#] 试样) 高约 10%; 加入 40 份 SANMAH 时, PA6/SANMAH/GF 复合材料 (6[#] 试样) 的弯曲强度比 PA6/GF 复合材料有所降低, 而与 PA6/SAN/GF 复合材料相同, 这同样说明在低添加量 (5 ~ 30 份) 下 SANMAH 与 PA6 的相容性较好, 而 SAN 与 PA6 的相容性较差; PA6/GF 复合材料的弯曲弹性模量在加入 SANMAH 或 SAN 后都有所提高, 这是因为 SANMAH 或 SAN 都是一种高刚性、高模量的聚合物, 弯曲弹性模量比 PA6 的高。

2.4 SANMAH 用量对材料缺口冲击强度的影响

图 1 示出 PA6/SANMAH/GF 复合材料的悬臂梁缺口冲击强度与 SANMAH 用量的关系。

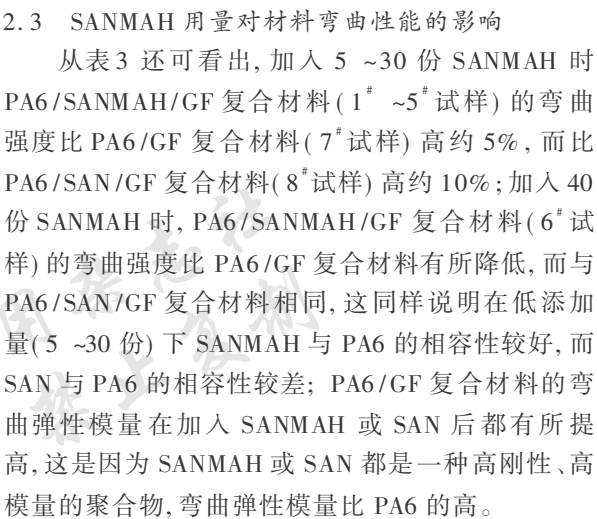


图 1 材料缺口冲击强度与 SANMAH 用量的关系

从图 1 可看出, 当 SANMAH 的用量小于 30 份时, PA6/SANMAH/GF 复合材料的缺口冲击强度比 PA6/GF 复合材料有所提高, 当 SANMAH 用量约为 20 份时, 复合材料的缺口冲击强度达到最大值; 但 SANMAH 用量大于 30 份后缺口冲击强度反而降低, 这也说明此时 PA6 与 SANMAH 的相容性变差。

2.5 SANMAH 用量对材料热变形温度的影响

图 2 示出 SANMAH 用量对 PA6/SANMAH/GF

从表 3 可以看出, 当 SANMAH 用量为 5 ~ 30 份 (1[#] ~ 5[#] 试样) 时, PA6/SANMAH/GF 复合材料的拉伸强度与 PA6/GF 复合材料 (7[#] 试样) 基本相同, 但

复合材料热变形温度(HDT)的影响。由图 2 可以看出,在 PA6/GF 体系中加入少量的 SANMAH 时,复合材料的热变形温度就有明显降低,但在 SANMAH 用量大于 10 份后复合材料的热变形温度有所回升,在 SANMAH 用量为 30 份时,复合材料的热变形温度保持在 201℃左右。这是因为 SANMAH 中含有能与 PA6 的端胺基发生反应的顺丁烯二酸酐基团,它在 SANMAH 与 PA6 反应共混后会破坏作为结晶性树脂的 PA6 的晶格结构,使复合材料的热变形温度降低。但由于端胺基在 PA6 中的含量很少,因此这种反应对结晶度的影响很小。为证明此观点,笔者采用 DSC 对 PA6/SANMAH/GF 复合材料进行了熔点(T_m)和熔融焓(ΔH_m)的分析,结果如表 3 所示。

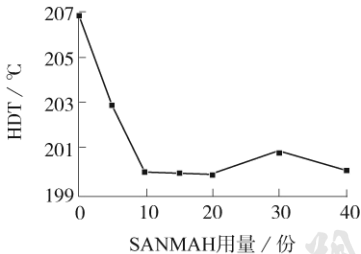


图 2 SANMAH 用量对材料热变形温度的影响

表 3 PA6/SANMAH/GF 复合材料的 DSC 分析结果

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
$T_m / ^\circ\text{C}$	222.46	221.62	221.97	222.14	222.43	222.75	223.54	223.04
$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	48.28	45.92	45.19	41.73	39.20	33.80	49.81	45.36

如果 SANMAH 与 PA6 发生反应,在共混时会破坏 PA6 的结晶性,那么复合材料中 PA6 的熔点等会发生变化。从表 3 可看出,PA6/SANMAH/GF 复合材料的熔点比 PA6/GF 复合材料(7[#]试样)或 PA6/SAN/GF 复合材料(8[#]试样)的熔点都低,这说明 SANMAH 与 PA6 在熔融混合中确实发生了化学反应,破坏了 PA6 的一些结晶性。从表 3 还可看出,PA6/SANMAH/GF 复合材料的熔融焓(ΔH_m)是随着 SANMAH 用量的增加(PA6 含量的降低)而减小的,但经换算成单位质量 PA6 的熔融焓($\Delta H'_m$)后基本在 68 J/g 左右波动,则为无规律结果,这可能与 DSC 法分析取样量很少致使复合材料组成有偏差(特别是 GF 含量)引起,也说明 SANMAH 与 PA6 的反应数量很小。

2.6 SANMAH 用量对材料吸水率的影响

图 3 示出 SANMAH 用量对 PA6/SANMAH/GF 复合材料吸水率的影响(水中放置 96 h)。从图 3 可看出,PA6/SANMAH/GF 复合材料的吸水率随着 SANMAH 用量的增加而逐步降低,说明 SANMAH 的加入有利于降低 PA6/SANMAH/GF 复合材料的吸水率,而 PA6/GF 复合材料的吸水率主要取决于 PA6 的含量。

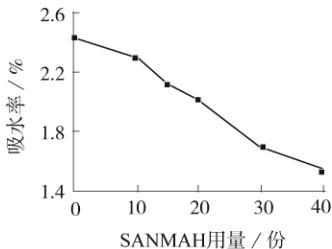


图 3 SANMAH 用量对材料吸水率的影响

3 结论

(1) 在 SANMAH 用量小于 30 份时,PA6/SANMAH/GF 复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度高于 PA6/GF 复合材料,拉伸强度与 PA6/GF 复合材料相当;当 SANMAH 用量大于 30 份后,由于 PA6 与 SANMAH 的相容性变差,使 PA6/SANMAH/GF 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度比 PA6/GF 复合材料有所降低。

(2) PA6/SANMAH/GF 复合材料的热变形温度比 PA6/GF 复合材料低 4 ~7℃,这主要是由于 SANMAH 与 PA6 熔融混合时发生了化学反应引起的。

(3) PA6/SANMAH/GF 复合材料的吸水率随着 SANMAH 用量增加而逐步降低。

参考文献

- 1 金国珍.工程塑料.北京:化学工业出版社,2001.131
- 2 刘浩,杨锋,肖朝晖,等.PA6 工程塑料的生产及市场概况与展望.中国塑料,2003,17(1):10
- 3 邱有德,熊政治.增强 PA6/PP 合金的研究.现代塑料加工应用,1997,9(4):1
- 4 东燃石油化学公司.自行车轮用树脂组合物.特开平 4-14692.1992-05-20
- 5 东丽公司.自行车轮用聚酰胺树脂组合物及其成型的自行车轮.特开平 7-70432.1995-03-14
- 6 岸本产业公司.耐热性优异的玻璃纤维增强聚酰胺组组物的制造法.特开平 3-167257.1991-07-19

ABSTRACT Nylon 6/(styrene/acrylontrile/maleic anhydride) copolymer/glass-fiber(PA6/SANMAH/GF) composite was prepared by mixing and melting extrusion of co-rotating twin-screw extruder. The tensile strength, flexural strength, flexural modulus, Izod notched impact strength, deflection temperature under load, water absorption, melting point and fusion enthalpy of the composite were tested and compared with those of PA6/GF composite and PA6/SAN/GF composite. The results showed that tensile strength of PA6/ SANMAH/GF composite was nearly equat to that of PA6/GF composite, but higher than that of PA6/SAN/GF composite, flexural strength and flexural modulus were higher than those of PA6/GF composite and PA6/SAN/GF composite, Izod notched impact strength was higher than that of PA6/GF composite but lower than that of PA6/SAN/GF composite at PA6/SANMAH weight ratio 100 30; ten- sile strength, flexural strength and Izod notched impact strength of PA6/SANMAH/GF composite decoreased markedly at PA6/SAN- MAH weight ratio 100 40. Deflection temperature under load of PA6/SANMAH/GF composite was lower 4 - 7℃ than that of PA6/GF composite and PA6/SAN/GF composite, water absorption decreased with increasing SANMAH contents in whole trial.

KEYWORDS nylon 6, styrene/acrylontrile/maleic ahnydride copolymer, composite, mechanical property, heat resistance, wa- ter absorption

欢迎订阅 《工程塑料应用》及合订本光盘
《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24 - 42, 24 - 138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》及合订本光盘、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 21 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA) 千种表。2006 年定价 8.0 元/期, 全年 96 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2004 年底共 32 卷 181 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。该套合订本光盘共 4 张, 可分盘检索也可跨盘检索, 全套光盘优惠价 500 元。

《化学分析计量》 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 3 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2006 年定价 8.0 元/期, 全年 48 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2004 年底共 13 卷 41 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。利用该合订本光盘, 既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。该合订本光盘优惠价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0. 825	13. 2	19
1990 ~1992	12	1. 4	16. 8	23
1993、1994	10	2. 4	24	30
1995	6	2. 8	16. 8	23
1996	6	4	24	30
1997	6	5	30	36
1998	12	3. 5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5. 5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6. 5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7. 5	90	102(两本)
2006	12	8	96	108(两本)
合计	164		760. 8	800(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	4	36	42
1999	4	3. 5	14	64
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7. 5	45	
2006	6	8	48	
合计	53		295	260(优惠)

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐 号: 1602001209014424079