

耐水解(醇解)玻璃纤维增强尼龙 66 的研究

张 伟 别群梅 黄德骏 袁锦瑶

(南京立汉化学有限公司, 南京 211100)

摘要 用自制的复合耐水解改性剂制备了耐水解(醇解)玻璃纤维增强尼龙 66(PA66)材料。结果表明,复合耐水解改性剂的加入抑制了 PA66 的水解(醇解)作用,并在一定程度上改善了 PA66 基体与玻纤相界面的粘结程度。经耐水解性试验后,材料的弯曲强度保持在 100 MPa 以上。所研制的玻纤增强 PA66 材料的性能基本接近或达到法国罗地亚公司 A218 V30 材料的水平。

关键词 尼龙 66 玻璃纤维 耐水解性 弯曲强度

尼龙 66(PA66)因其分子链上含有较强极性的酰胺基,其基团之间形成的氢键使得 PA66 的结构易于结晶化,从而使材料具有较好的力学性能,如强度高、刚性好、耐冲击等。用玻璃纤维增强后其力学性能、热性能显著提高,特别是拉伸强度和弯曲强度会有成倍增长,因而在国民经济各部门得到广泛的应用,如制作各种泵的叶轮、输送机的链条、自动打印机的凸轮、各种高负荷的机械部件等。但 PA66 也有不足之处,即其冲击韧性、尺寸稳定性和吸水性等受温度、湿度的影响颇大,不能满足耐环境应力及高加工精度的要求。为了拓宽 PA66 的应用领域,必须对其进行改性。笔者采用玻璃纤维(质量分数为 30%)对 PA66 进行增强改性,并配以适量的复合耐水解改性剂,在提高材料力学性能的基础上,使得材料的表面质量、尺寸稳定性及耐水解(醇解)性均得到了明显改善。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66: A₃K, 德国 BASF 公司;
玻璃纤维: 南京嘉诚玻璃纤维有限公司;
耐水解改性剂(MPP): 自制;
复合耐水解改性剂 1: 自制;
复合耐水解改性剂 2: 自制;
其它助剂: 市售。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: 南京诚盟化工机械有限公司;
注塑机: J140 型, 南京第二机床厂;
万能电子拉力试验机: CMT6104 型, 深圳新三思集团公司;
悬臂梁冲击试验仪: XJV5.5 型, 承德市金建检测仪器有限公司;
超级恒温油浴: CS501 型, 重庆试验设备厂。

1.3 性能测试

拉伸性能按 ASTM D 638 - 91 测试, 拉伸速率为 30 mm/min;

弯曲性能按 ASTM D 790 - 92 测试, 弯曲速率为 5 mm/min;

缺口冲击试验按 ASTM D 256 - 92 测试;

耐水解性按 VW - TL 52062 测试, 即将弯曲试样放入装有纯乙二醇溶剂的恒温油浴锅中, 升温至 135℃保持 48 h, 取出试样放入冷的乙二醇溶剂中使其自然冷却, 观察其表面形态并测试试样腐蚀后的弯曲强度。

2 结果与讨论

2.1 不同耐水解改性剂对材料力学性能的影响

由于 PA66 分子链上含有较多强极性的酰胺基,从而使 PA66 特别易吸水而影响制品的尺寸稳定性,不能满足耐环境应力及高加工精度的要求。而且在高温条件下 PA66 易与醇类发生醇解反应。贾娟花等^[1]发现耐水解改性剂 MPP 的加入可在一定程度上改善玻纤增强 PA66 的耐水解性。因此,笔者制备了两种复合耐水解改性剂,并考察了不同耐水解改性剂对玻纤增强 PA66 材料力学性能的影响,如表 1 所示。

表 1 不同耐水解改性剂对 PA66 材料力学性能的影响

项 目	无改性剂	MPP	复合耐水解改性剂	
			1	2
拉伸强度 / MPa	165	153	178	176
弯曲强度 / MPa	212	198	275	272
弯曲弹性模量 / MPa	7 770	7 480	10 050	10 040
悬臂梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	12	14	11	11

从表 1 可以看出, MPP 的加入在一定程度上改善了玻纤增强 PA66 材料的缺口冲击强度,但由于

MPP 自身刚性较差,导致材料拉伸强度比不加耐水解改性剂时有所降低。而分别加入复合耐水解改性剂 1 和 2 后,在基本不降低材料冲击性能的基础上其刚性有较大幅度提高,拉伸强度接近 180 MPa,弯曲弹性模量则已超过 10 000 MPa。这是由于复合耐水解改性剂的加入在一定程度上降低了 PA66 与玻纤之间的界面张力,增强了 PA66 基体与玻纤之间的结合力。

2.2 不同耐水解改性剂对材料耐腐蚀性的影响

由于在常温下较短时间内很难观察到玻纤增强 PA66 材料的耐水解性能,因此笔者先通过对材料进行耐水解性试验而后再检测其性能来分析其耐水解效果。图 1 为加入不同耐水解改性剂的玻纤增强 PA66 材料耐水解试验后的照片。

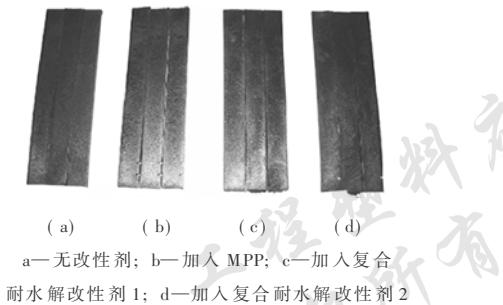


图1 加入不同耐水解改性剂的玻纤增强 PA66 耐水解试验后的照片

从图 1 可以看出,4 组试样表面均非常均匀光滑,很难观察到材料表面的裂纹。表 2 列出耐水解试验后各试样的力学性能和尺寸变化。

表 2 各试样的耐腐蚀效果

项 目	无改性剂	MPP	复合耐水解改性剂	
			1	2
弯曲强度 /MPa	70.6	75.5	108.0	104.0
弯曲弹性模量 /MPa	3 000	3 200	4 880	4 520
腐蚀后试样尺寸 ¹⁾ /mm ×mm	12.85 × 3.61	12.82 × 3.58	12.78 × 3.50	12.80 × 3.52

注:1) 试验前试样尺寸均为 12.40 mm ×3.40 mm。

由表 2 可定量地区别不同耐水解改性剂的耐水解效果。从表 2 可以看出,MPP 的加入在一定程度上改善了玻璃纤维增强 PA66 材料的耐水解性能,且材料的弯曲强度由原来的 70.6 MPa 提高到 75.5 MPa,腐蚀后试样尺寸的变化也有所减小。这是由于 MPP 中的酸酐官能团与 PA66 中的胺基发生了化学反应,改善了 PA66 与 MPP 的相容性,提高了 PA66 与玻纤之间的结合力,同时屏蔽了 PA66 的酰胺基团,降低了 PA66 的亲水性。然而 MPP 的加入对材料耐水解性的提高并没有复合耐水解改性剂 1

和 2 那么明显。加入复合耐水解改性剂 1 和 2 的玻纤增强 PA66 材料腐蚀后的弯曲强度分别达到了 108.0 MPa 和 104.0 MPa,提高了近 0.5 倍,腐蚀后试样的尺寸变化也明显减小。这是由于复合耐水解改性剂强的抗氧化、润滑作用及对酰胺基团水解(或醇解)的抑制作用,改善了 PA66 基体与玻纤的粘结程度,降低了相界面张力,提高了相界面的粘结力,使其在苛刻的水解(醇解)环境中仍保持 PA66 的结构不被破坏,使水或乙二醇不能进入 PA66 与玻纤之间隙中,达到耐水解(或醇解)的效果。

2.3 与国外同类产品的比较

将两种配方制得的耐水解玻纤增强 PA66 的性能与法国罗地亚公司水室料 A218 V30 作了耐水解性能比较,见图 2、表 3。

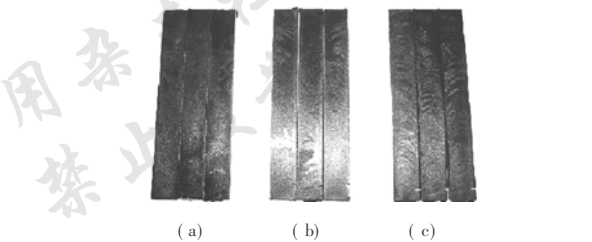


图2 耐水解玻纤增强 PA66 材料与法国 A218 V30 耐水解试验后的照片

由图 2 可见,加入复合耐水解改性剂的两组试样表面均匀光滑,无裂纹,而法国 A218 V30 的 1 组试样存在玻纤外露现象。3 种试样耐水解性试验前后的测试数据见表 3。

表 3 耐水解玻纤增强 PA66 材料与法国 A218 V30 的性能比较

项 目		法国 A218 V30	复合耐水解改性剂	
			1	2
腐蚀前	拉伸强度 /MPa	182	178	176
	弯曲强度 /MPa	235	275	272
	弯曲弹性模量 /MPa	8 810	10 050	10 040
	悬臂梁缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	12	11	11
腐蚀后	弯曲强度 /MPa	106	108	104
	弯曲弹性模量 /MPa	4 440	4 880	4 520
	尺寸 /mm ×mm	12.70 × 3.40	12.78 × 3.50	12.80 × 3.52
	洛氏硬度	101.7	101.3	101.1

从表 3 可以看出,腐蚀前耐水解玻纤增强 PA66 材料与法国 A218 V30 材料的性能相当,弯曲强度和弯曲弹性模量还略高于 A218 V30,腐蚀试验后弯曲强度也达到了 A218 V30 材料的水平,只是尺寸变化稍大。因此,从以上数据可以看出,耐水解玻纤

增强 PA66 材料已经接近或达到了法国罗地亚公司 A218 V30 材料的水平,已完全可以作为汽车水室专用料用作汽车水箱等产品。

3 结论

(1) 用自制的复合耐水解改性剂制备了耐水解(醇解)玻纤增强尼龙 66 材料,经过耐水解性腐蚀试验后其弯曲强度达到 108 MPa。

(2) 所研制的耐水解(醇解)玻纤增强尼龙 66 材料已基本接近或达到法国同类型(A218 V30)材料的水平,完全可以作为汽车水室专用料用作汽车水箱等产品。

参考文献

- 1 贾娟花,苑会林.耐水解玻璃纤维增强尼龙 66 的制备及性能研究.工程塑料应用,2005,33(8):10

STUDY ON GLASS FIBER REINFORCED NYLON 66 WITH HYDROLYZING RESISTANCE (ALCOHOLYSIS RESISTANCE)

Zhang Wei, Bie Qunmei, Huang Dejun, Yuan Jinyao

(Nanjing Lihan Chemical Co. Ltd, Nanjing 211100, China)

ABSTRACT The glass fiber reinforced nylon 66 materials which have good hydrolyzing resistance are prepared by using self-made compound hydrolyzing modifier. It is shown that the hydrolysis or alcoholysis of nylon 66 is restrained and the compatibility on interface between nylon 66 and glass fiber is improved on certain extent by the addition of compound hydrolyzing modifier. The flexural strength of materials reaches 100 MPa after the hydrolyzing resistance test. The properties of prepared glass fiber reinforced nylon 66 materials approach or reach the level of similar product A218 V30 made by Rhodia Company in France.

KEYWORDS nylon 66, glass fiber, hydrolyzing resistance, flexural strength

汽车用聚氨酯材料性能亟待提高

2005 年世界聚氨酯消费量为 1 375 万 t,预计到 2010 年将达到 1 691 万 t。汽车领域是聚氨酯工业消费增长迅速、备受关注的下游领域,2005 年我国汽车工业对聚氨酯材料的消费量约 6 万 t,其中泡沫塑料占 95%,单组分聚氨酯挡风玻璃胶粘剂占 4%。

(1) 泡沫塑料仍占应用主体 聚氨酯材料在汽车中可应用的部位较多,其中泡沫塑料在汽车的主要应用品种有高回弹模压泡沫塑料、片状软质泡沫塑料、半硬质泡沫塑料、硬质泡沫塑料和自结皮泡沫塑料等。我国单台汽车对聚氨酯泡沫塑料的消费量平均为 13 kg;单组分聚氨酯胶粘剂应用在轿车、客车、部分卡车单台消费量约 1 kg;利用注射、RIM、RRIM 及浇铸等方法成型的聚氨酯弹性体在 JEET 轿车上主要应用于防尘罩、塔型减振缓冲块(4 个共 0.3 kg),以及门、锁等部位的一些小型垫、套类部件,单台用量约 0.5 kg。其中塔型减振缓冲块原料使用 Bayer 公司的 Desmopen385,其余一些关键部件也依赖进口。我国其它 JEET 以上档次的汽车应用的聚氨酯弹性体相对较多,但在卡车等车型上的应用不够理想。

预计 2006 年聚氨酯材料在我国汽车领域的消费量将达到 8.14 万 t,2010 年将达到 11.0 万 t。

(2) 拓宽弹性体应用,需克服多道难关 利用聚氨酯弹性体材料可开发的汽车部件包括各种轴套、悬架连接枢轴与绞链、液压气动隔膜、缓冲器弹簧限位块、增强齿型皮带、安全气囊的皮层、保险杠、联轴节、车身壁板、发动机罩、行李箱盖、散热器格栅、挡泥板、扰流板等多种部件。采用 RRIM 方法把 20% 的玻璃纤维加入到树脂中再按 RIM 法成型的聚氨

酯弹性体主要应用于红旗轿车侧防撞条、解放牌卡车反作用杆接头等。

(3) 面临的课题 聚氨酯弹性体材料在汽车工业中加快应用所面临的主要问题是产品性能有待提高,尤其是提高耐水解性能、压缩永久变形性能和抗疲劳性能。针对这些问题,聚氨酯弹性体材料专家与汽车厂家的技术人员应及时沟通,并提供该方面的技术支持,才能更好地推动这一材料的应用。(清国)

北美硬质透明塑料需求年增 4.7%

据美国 BCCResearch 市场研究公司最近发布的“硬质透明塑料”报告称,2006 年北美市场的硬质透明塑料需求量将超过 120 万 t,预计到 2011 年将达 160 万 t,年均增长 4.7%。

聚碳酸酯(PC)、丙烯酸树脂(AA)和聚苯乙烯树脂(PS)约占今年北美市场硬质透明塑料总需求量的 80%,预计这一比例将保持到 2010 年底。其中,PC 需求量将从 2006 年的 37.3 万 t 增至 2011 年的 49.8 万 t,年均增长 5.9%;AA 将从 34 万 t 增至 44 万 t,年均增长 4.1%;PS 将从 30.7 万 t 增至 38.5 万 t,年均增长 4.6%。建筑、电子领域的需求量将占硬质透明塑料总消费量的 50%。(中塑在线)

国风纳米塑料建材通过安徽省级鉴定

最近由安徽国风集团有限公司和合肥工业大学联合研制的纳米塑料建材顺利通过了安徽省科技厅组织的项目验收和成果鉴定。这种纳米建材是采用纳米材料在微米粉体材料中的分散技术,选择与微米粉料具有协同作用的纳米材料对 PVC 型材、PVC 管材、PE 管材进行高性能化改性,从而使产品的使用性能和内在质量大为提高,满足了市场的需求,极大地延长了塑料建材的使用寿命。(塑料加工)