

耐水解玻璃纤维增强尼龙 66 的制备及性能研究

贾娟花 苑会林

(北京化工大学新型高分子材料的制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要 制备了长玻璃纤维(LGF)和短玻璃纤维(SGF)增强尼龙 66(PA66), 考察了 GF、GF 分散剂、耐水解改性剂(MPP)对增强 PA66 性能的影响。结果表明, 选择 SGF 可获得较好力学性能和表面质量的增强 PA66; 随着 SGF 含量的增加, 材料的拉伸强度、弯曲强度有大幅度的提高, 冲击强度则先升高后降低; GF 分散剂的加入改善了材料的表面质量; MPP 的加入使材料的耐水解性有明显提高。

关键词 尼龙 66 玻璃纤维 力学性能 耐水解性

尼龙 66(PA66)分子主链中含有强极性的酰胺基, 而酰胺基间的氢键使分子间的结合力较强, 易使结构发生结晶化, 所以材料具有良好的力学性能, 如强度高、刚性好、抗冲击等, 另外材料还有耐油及化学药品性、耐磨性、自润滑性和加工流动性好等优点, 尤其是耐热性和耐蠕变性能更佳。加之 PA66 原料易得, 成本低, 因而被广泛应用到工业、服装、装饰、工程塑料等领域。但 PA66 在干态和低温下的冲击性能较差, 弹性模量低, 特别是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。为此, 国内外对 PA66 进行了大量的改性研究, 研制出许多综合性能优越、可满足特殊要求的改性 PA66 材料。笔者采用玻璃纤维(GF)对 PA66 进行增强改性, 并加入一些改性剂, 不仅保持了 PA66 的耐化学药品性、加工性能等固有优点, 而且使其力学性能、耐热性有了大幅度提高, 材料的表面质量、尺寸稳定性和耐水解性也得到明显改善。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66: EPR27H, 神马尼龙工程塑料有限责任公司;

长玻璃纤维(LGF): EC14-1000tex, 兴旺无捻玻璃纤维有限公司;

短玻璃纤维(SGF): 单丝直径 10 μm , 短切长度 3~4.5 mm, 含水率 0.05%, 重庆国际复合材料有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 市售;

耐水解改性剂(MPP): 自制;

硅酮粉: 中蓝晨光化工研究院;

GF 分散剂: BT-100, 浙江上虞市佳华高分子材料有限公司;

其它助剂: 市售。

1.2 主要仪器、设备

双螺杆挤出机: 20 mm, $L/D=40$, 昆山科信橡塑机械有限公司;

注塑机: JPH-120 型, 广东泓利机器有限公司;

高速混合机: FW100 型, 天津市泰斯特仪器有限公司;

简支梁冲击试验机: XJJ-5 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

热变形、维卡软化点温度测定仪: XRW-300 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

电子拉力试验机: Instron 1185 型, 英国 Instron 公司;

数码照相机: C-50 型, 日本 Olympus 公司。

1.3 试样制备

先将 PA66 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 4 h, 将 GF 采用硅烷偶联剂 KH-550 处理^[1], 再将处理的 PA66、GF 与 MPP、硅酮粉及其它助剂分别按不同比例加入高速混合机内, 搅拌均匀, 用双螺杆挤出机挤出造粒, 放入烘箱中于 120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 4 h, 然后用注塑机注射成试样, 将试样退火处理后测试其力学性能、耐水解性能。试样制备工艺条件见表 1。

表 1 试样制备工艺条件

项 目	数 值
挤出温度/ $^{\circ}\text{C}$	250~270
螺杆转速/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	240
注射温度/ $^{\circ}\text{C}$	270~300
注塑压力/ MPa	80
注射速率/ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$	40
模具温度/ $^{\circ}\text{C}$	99~120

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率 10 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341 - 1988 测试,测试速率 10 mm/min;

缺口冲击强度(室温)按 GB/T 1043 - 1993 测试,试样尺寸 120 mm ×15 mm ×10 mm,缺口宽度 2 mm,深度为厚度的 1/3。

耐水解性测试:将试样放入装有纯乙二醇溶剂的试验装置中,升温至 135℃保持 72 h,然后取出试样,放入烘箱中于 120℃干燥 2 h,在 30 min 内进行性能测试^[2]。

2 结果与讨论

2.1 GF 的选择

(1) LGF 和 SGF 对增强 PA66 性能的影响

纤维长度是决定纤维增强复合材料性能的主要因素之一^[3]。表 2 示出质量分数为 34% 的 LGF 和 SGF 增强 PA66 的性能对比。由表 2 可看出,虽然 LGF 比 SGF 具有较好的增强效果,但是 LGF 在 PA66 基体中分散不均匀,且容易外露,致使制品的表面粗糙度高,故笔者采用 SGF。

表 2 LGF 和 SGF 增强 PA66 的性能对比

项 目	LGF 增强 PA66	SGF 增强 PA66
拉伸强度 /MPa	196.0	172.4
弯曲强度 /MPa	230.0	206.8
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	17.8	15.2
热变形温度 /℃	260	240
制品表面质量	LGF 外露,粗糙度高	SGF 无明显外露,粗糙度低

(2) SGF 含量对增强 PA66 力学性能的影响

表 3 示出 SGF 含量对增强 PA66 力学性能的影响。

表 3 SGF 含量对增强 PA66 力学性能的影响

项 目	SGF 质量分数 /%			
	0	34	48	60
拉伸强度 /MPa	74.3	172.4	188.0	216.2
弯曲强度 /MPa	104.6	206.8	216.0	238.6
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	13.2	15.2	15.9	15.7

由表 3 可看出,随着 SGF 含量的增加,增强 PA66 的拉伸强度、弯曲强度都有大幅度的提高,当 SGF 质量分数为 60% 时,拉伸强度是纯 PA66 的近 3 倍,弯曲强度是纯 PA66 的 2 倍多。SGF 含量对增强 PA66 的冲击强度的影响则较复杂,缺口冲击强度随 SGF 的增加先提高后降低,且提高幅度较小。当 SGF 含量达到一定值时,增强 PA66 的缺口冲击强度出现一最大值。由此可见,要使 SGF 增强 PA66 复合材料具有良好的力学性能,必须控制 SGF 含量在一个合适的水平。

2.2 GF 分散剂对试样外观的影响

SGF 增强 PA66 虽然大幅度提高了材料的力学性能,但试样表面有 SGF 外露,外观粗糙,特别是 SGF 含量较高时尤其严重,所以需要加入一定量的 GF 分散剂。

图 1 示出 GF 分散剂对 SGF 增强 PA66 外观的影响。由图 1 可看出,加入一定量的 GF 分散剂后,试样表面的 SGF 外露现象得到明显改善,且表面粗糙度有很大降低。这是因为加入 GF 分散剂后可以改进 PA66、SGF 及偶联剂间的相容性,使相界面消失,且使 SGF 随 PA66 的流动被很好地包覆,防止了 SGF 外露,提高了挤出料的熔体流动性,并可降低试样表面粗糙度,同时也减少了对设备的磨损。

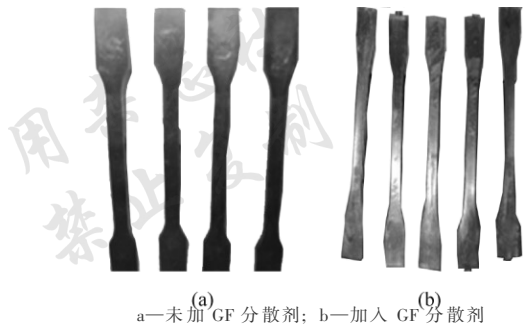


图 1 GF 分散剂对 SGF 增强 PA66 外观的影响

2.3 SGF 对增强 PA66 耐水解性的影响

图 2 示出 PA66 与 SGF 增强 PA66 试样水解后的照片。

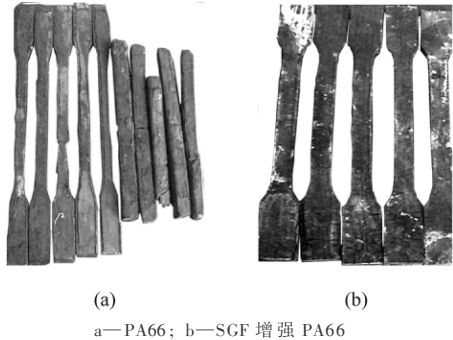


图 2 PA66 与 SGF 增强 PA66 试样水解后的照片

由图 2 可看出,SGF 的加入对 PA66 的耐水解性有很大的影响^[4]。加入 SGF 后,试样的裂纹明显变少、变细;而未加 SGF 的 PA66 试样,裂纹则较大、较多,表面开裂现象明显。这是因为 SGF 的线胀系数约为 PA66 的 1/20,吸水率接近零,且具有耐热性和耐化学药品性好等特点所致。

2.4 MPP 对 SGF 增强 PA66 耐水解性的影响

图 2b 中的试样表面仍有一些裂纹,且试样变

软, 有的已溶解, 故笔者在 SGF 增强 PA66 中加入 MPP 以期改善其耐水解性, 试样水解后的照片如图 3 所示。



图 3 加入 MPP 的 SGF 增强 PA66 试样水解后的照片

由图 3 可以看出, 加入 MPP 后, 试样基本上没什么裂纹, 表面粗糙度很低。这是因为 MPP 具有一定的极性, 自身吸水性很小, 且将 MPP 加入 PA66 后有 3 种作用发生^[5]: ①极性屏蔽作用。即 MPP 的极性基团与 PA66 的极性基团存在相互加强作用, 从而削弱了 PA66 极性基团与水的作用。在熔融挤出过程中, MPP 与 PA66 发生接枝共聚反应, 而这种接枝共聚反应不可能在全分子间发生, 但接枝共聚物分子很可能起到两种成分的相容剂作用, 降低了相界面张力, 提高了相界面的粘结力^[6]。②结晶屏蔽作用。即在 MPP 与 PA66 的共混物中, 由于两者均为结晶性聚合物, 导致共结晶或晶粒包裹、交叉、覆盖等作用, 从而削弱了水与 PA66 的作用。③结构屏蔽作用。即在共混物中, PA66 为连续相, MPP 为分散相, 其相界面结合较强, 而 MPP 的非极性长链起到了对水的阻止作用, 从而阻滞了水的渗透。上述 3 种作用的加合, 导致共混物吸水性的降低, 最

终提高了 PA66 的耐水解性。

同时, 由于 MPP 中的官能团与 PA66 中的胺基发生化学反应, 加强了 MPP 与基体 PA66 相界面间的结合强度, 大大改善了 PA66 与 MPP 间的相容性, 使共混物的冲击强度得到提高^[7]。

3 结论

(1) SGF 使 PA66 的力学性能有显著的提高, 尤其是拉伸强度和弯曲强度。

(2) GF 分散剂可有效地防止 SGF 的外露, 降低表面粗糙度。

(3) SGF 的加入使 PA66 的耐水解性有明显的提高。

(4) MPP 可大大提高 SGF 增强 PA66 的耐水解性。

参考文献

- 董晨空, 段予忠. 塑料新型加工助剂应用技术. 北京: 中国石化出版社, 1999. 90
- 刘亚庆, 董娟. 高抗冲玻纤增强尼龙 66 的研制. 塑料科技, 2002 (3): 16
- Thomason J L. The influence of fiber properties and performance of glass-fiber-reinforced polyamide 66. Composites Science and Technology, 1999, 59: 2 315
- 冯中东. 玻璃纤维对增强聚酰胺制品力学性能的影响. 塑料, 1992, 21 (5): 15
- 杨明山. PA6 与改性 PP 的共混研究. 高分子材料科学与工程, 1996, 12 (3): 86
- 盛昌泗, 陆林仙. 抗防冻液玻璃纤维增强尼龙 66 的研究. 现代塑料加工应用, 1995, 7 (6): 16
- 顾书英, 马广华, 罗源. 马来酸酐改性聚丙烯与尼龙 66 共混物的性能. 塑料科技, 2000 (4): 2

PREPARATION AND PROPERTIES REASEARCH OF GLASS FIBER REINFORCED NYLON 66 WITH HYDROLYZING RESISTANCE

Jia Juanhua, Yuan Huilin

(The Key Laboratory of Beijing City on Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT Long glass fiber (LGF) reinforced nylon 66 (PA66) and short glass fiber (SGF) reinforced PA66 were prepared. The effects of GF, GF dispersant, hydrolyzing modifier on the properties of reinforced PA66 were studied. The results showed that SGF reinforced PA66 had good mechanical properties and surface quality. The tensile strength and flexural strength of reinforced PA66 were remarkably improved with the increase of SGF content, but the impact strength increased at first and then decreased. The surface quality was improved with the addition of GF dispersant, and the hydrolyzing resistance was improved markedly with the addition of MPP modifier.

KEYWORDS nylon 66, glass fiber, mechanical property, hydrolyzing resistance

拜耳委托 GEBA 生产新型 PUR-T

据悉, 拜耳材料科学公司目前已委托德国 GEBA 塑料混配公司生产其所需的混配料 Desmopan. Desmopan 是一种明亮色热塑性聚氨酯 (PUR-T) 混配料, 用于汽车内饰件。

这种新型 PUR-T 混配料具有良好的耐磨和耐刮痕性能, 不含增塑剂和卤素, 表层十分柔软, 且有良好的低温柔性。Desmopan 将主要用于吹塑和粉料搪塑汽车仪表板与门内饰件的表皮层及支架面层。

(李伟)