

长玻璃纤维增强尼龙 6 的力学性能研究

刘正军 韩克清 周洪梅 杜秉公 余木火

(东华大学材料学院, 上海 200051)

摘要 采用一种新的熔融浸渍工艺制备了长玻纤增强尼龙 6 复合材料, 研究了玻纤含量、玻纤长度分布对复合材料力学性能的影响。结果表明, 在玻纤质量分数为 50% 时复合材料的拉伸强度为 234 MPa, 弯曲强度为 349 MPa, 弯曲弹性模量为 11.4 GPa, 缺口冲击强度为 313 J/m, 综合力学性能明显优于短玻纤增强尼龙 6 复合材料。

关键词 长玻璃纤维 尼龙 6 增强 熔融浸渍 热塑性复合材料

自 20 世纪 70 年代初开发长玻璃纤维(长玻纤)增强尼龙 6(PA6)以来, 它的强度、模量、耐冲击性、耐蠕变性、耐疲劳性及耐磨、耐热性等均得以提高, 从而进一步拓宽了其应用范围。长玻纤增强 PA6 在汽车、机械、电器、军工等领域有巨大的发展潜力, 可用于制造汽车保险杠、发动机隔噪罩、座椅骨架、车头灯、风扇、散热器格栅、仪表盘托架等^[1], 还可用作机械部件等。

长玻纤增强 PA6 主要用以下 3 种工艺制备: ①熔融浸渍法^[2]。玻纤通过十字形挤出机头被熔融树脂包覆, 经冷却、牵引、切粒而成; ②粉末浸渍法。通过静电作用将树脂细粉吸附于纤维束中纤维单丝的表面, 然后加热使粉末熔结在纤维的表面, 最后在成型过程中使纤维得以浸润^[3,4]; ③混编法。混编制备技术是将纺成细丝的热塑性树脂与增强纤维制成混合纱, 再进行进一步加工^[5,6]。在以上 3 种工艺中, 方法 1 是用熔融的 PA6 去浸渍玻纤, 由于熔融状态下的 PA6 粘度很大^[7], 加上浸渍时间很短, 导致熔体难以进入纤维束内部。方法 2 的不足之处是难以制备与玻纤直径大小相匹配的树脂粉末。方法 3 的问题在于要纺制 10 μm 的热塑性树脂纤维有一定的难度, 所以, 一般的长玻纤增强热塑性树脂大多采用熔融浸渍法制备。

东华大学纤维材料国家重点实验室经过多年的研究, 开发了一条用低分子量的 PA6 浸渍玻纤, 制得长玻纤增强 PA6 预浸料, 然后热处理增强 PA6 预浸料, 使 PA6 的分子量达到工程塑料级的全新工艺路线, 目前正在申请专利。该新工艺的优点是 PA6 对长玻纤的浸润性好, PA6 在玻纤表面形成了大量的接枝, 因此长玻纤与 PA6 之间具有良好的界面粘合性。笔者主要对采用这一新工艺制备的长玻纤增强 PA6 复合材料的力学性能及其有关的结构进行研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

己内酰胺: 德国巴斯夫公司;

己二酸: 上海化学试剂有限公司;

E-玻纤: ER13 - 2000 - 988, 巨石集团有限公司。

1.2 主要仪器、设备

反应釜: 温州市工业科学研究院磁传动设备厂;

电子多功能试验机: SANS, 天水三思新技术有限公司;

注塑机: HTB110XB, 宁波海天机械有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU - 5.5, 承德金建检测仪器有限公司;

光学显微镜: BH2 - UMA, 日本 OLYMPUS 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM - 5600LV, 日本电子公司。

1.3 长玻纤增强 PA6 的制备

PA6 的制备 将己内酰胺和质量分数 0.3% 的己二酸投入反应釜, 水解开环后缩聚, 反应温度为 250 ~ 260 $^{\circ}\text{C}$, 6 h 后得到 PA6 聚合物熔体。

长玻纤增强 PA6 的制备 用氮气将 PA6 熔体压出反应釜并进入浸渍槽, 玻纤束在浸渍槽中被 PA6 熔体浸渍后引出, 冷却后切粒, 在氮气保护下热处理, 最终得到玻纤质量分数分别为 30%、50% 和 60% 的长玻纤增强 PA6 切片。制备工艺流程见图 1。

1.4 试样制备

将长玻纤增强 PA6 切片在真空干燥箱中于 80 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 5 h 注塑试样, 工艺条件为: 料筒后部、中部和前部温度分别为 210、230、240 $^{\circ}\text{C}$; 喷嘴温度

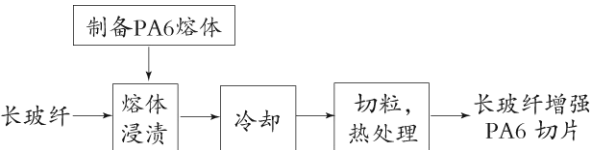


图1 长玻纤增强 PA6 切片制备工艺流程

235℃;模温 80℃;注塑压力 85 MPa;成型周期 10 s。

1.5 性能测试

分别按照 ASTM D - 638、ASTM D - 790 和 ASTM D - 256 对注塑试样进行拉伸性能、弯曲性能、冲击性能的测试。

1.6 纤维长度的测量

试样经烧蚀去除 PA6 树脂后,将纤维分散到 1% 的丙三醇水溶液中,滴数滴悬浮液到载玻片上,干燥后将载玻片放在光学显微镜下观察。根据式 (1)、式(2) 计算得出数均纤维长度 L_n 及重均纤维长度 L_w [8]。

$$L_n = \frac{\sum N_i L_i}{\sum N_i} \tag{1}$$

$$L_w = \frac{\sum N_i L_i^2}{\sum N_i L_i} \tag{2}$$

式中: L_i ——纤维的长度,mm;

N_i ——长度为 L_i 的纤维根数。

1.7 玻纤表面接枝 PA6 的 SEM 观察

用 40℃ 的苯酚溶解切片中的 PA6,并反复多次,剩余的玻纤用甲醇洗涤数次后于 50℃ 真空烘干。用 SEM 观察玻纤表面并拍照。

1.8 长玻纤增强 PA6 形态结构的 SEM 观察

用 SEM 观察注塑试样的冲击断面并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PA6 对长玻纤的浸润性

图2 是注塑前长玻纤增强 PA6 切片横截面的 SEM 照片。从图 2 可以看出,每根纤维均被 PA6 分开,因此可以认为 PA6 对长玻纤的浸润性良好。

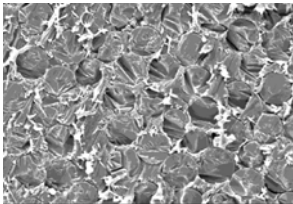


图2 长玻纤增强 PA6 切片横截面的 SEM 照片

PA6 对纤维的浸润性是影响长玻纤增强 PA6 复合材料性能的重要因素,也是长纤维增强热塑性复合材料生产过程中需要解决的技术难点。

2.2 长玻纤增强 PA6 与短玻纤增强 PA6 力学性能对比

采用新工艺制备的长玻纤增强 PA6 与短玻纤增强 PA6 [9] 及 BASF 公司的短玻纤增强 PA6(牌号 B3WG10) [10] 的性能比较见表 1。

表 1 几种玻纤增强 PA6 的力学性能比较

项 目	玻纤质量分数 30%		玻纤质量分数 50%	
	短玻纤增强 PA6	新工艺长玻纤增强 PA6	B3WG10	新工艺长玻纤增强 PA6
拉伸强度 /MPa	180	189	211	234
弯曲强度 /MPa	240	260	304	349
弯曲弹性模量 /GPa	8.3	7.14	12.3	11.4
缺口冲击强度 /J · m ⁻¹	122	197	196	313

由表 1 可以看出,新工艺制备的长玻纤增强 PA6 的力学性能优于短玻纤增强 PA6,同时也比 BASF 公司的 B3WG10 的性能有所提高。

图3 是长玻纤增强 PA6 注塑试样中玻纤堆砌状态的 SEM 照片。从图 3 可以看出,长玻纤是互相交织在一起的无序排列,而不像短玻纤那样沿注塑流动方向排列。与短玻纤复合材料相比,正是长玻纤的这种无序排列状态和玻纤长度的增加使长玻纤复合材料表现出较高的力学性能、优异的耐热性、耐疲劳性和耐磨性,以及较好的填充性、低翘曲性和各向同性等 [11]。

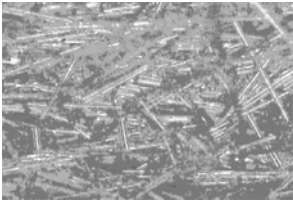
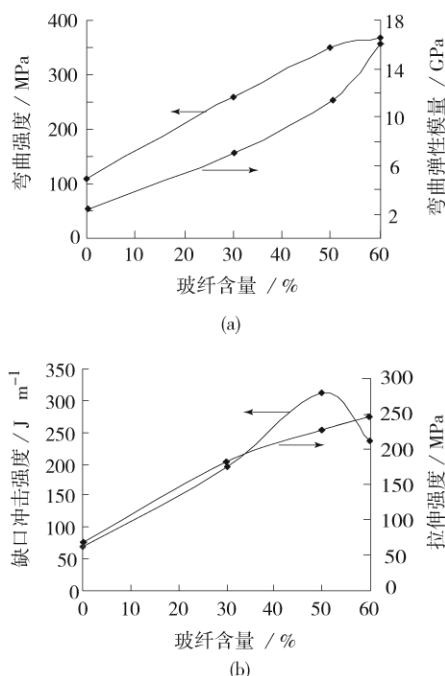


图3 长玻纤增强 PA6 中玻纤堆砌状态的 SEM 照片

2.3 长玻纤含量对增强 PA6 力学性能的影响

不同长玻纤含量对增强 PA6 性能的影响见图 4。由图 4 可以看出,随着长玻纤含量的增加,长玻纤增强 PA6 的弯曲强度、弯曲弹性模量和拉伸强度均有较大幅度的提高。这是因为随着玻纤含量的增加,长玻纤增强 PA6 的任一截面上有更多数量的玻纤承载,这些玻纤的抽出或断裂,需要施加更大的载荷,因而提高了长玻纤增强 PA6 的弯曲性能和拉伸强度。同时,由于玻纤含量的增加,即玻纤与玻纤间的树脂层变薄,作用于长玻纤增强 PA6 的应力很容易通过树脂层而在玻纤中传递,树脂的形变也受到玻纤的约束,因而弯曲弹性模量也随玻纤含量的增加而提高。



a—弯曲性能; b—拉伸强度和缺口冲击强度

图4 玻纤含量对长玻纤增强 PA6 力学性能的影响

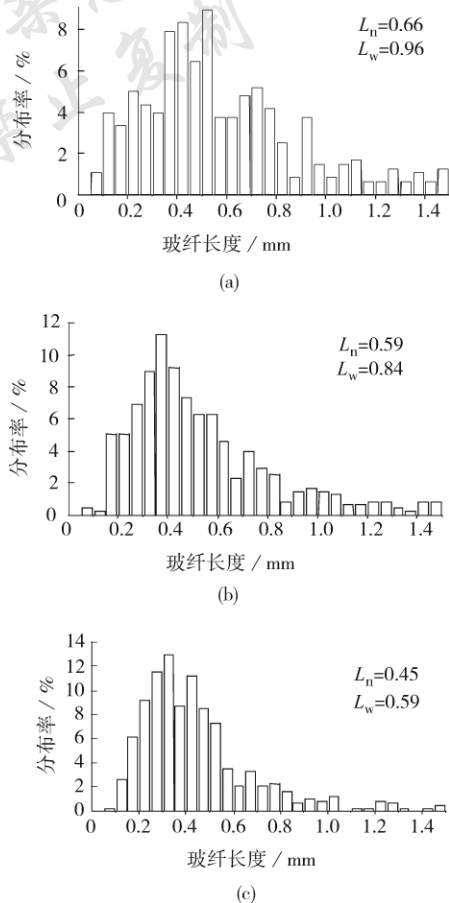
由图4还可看出,长玻纤增强 PA6 的缺口冲击强度随玻纤含量的增加有较大幅度的提高,但当玻纤质量分数高于 50% 时却出现降低趋势。复合材料吸收冲击能的方式有树脂变形和裂纹扩展至断裂、纤维抽出、纤维断裂 3 种。由于韧性树脂与刚性纤维在冲击载荷作用下变形能力的差异,树脂基体较大的变形导致沿纤维弯曲方向产生间隙^[12],因此一方面将使纤维抽出时吸收的能量较小,另一方面则降低了纤维断裂的可能性,即相当于增加了纤维的临界断裂长度。当长玻纤质量分数低于 50% 时,可以认为树脂变形在复合材料缺口冲击强度中的贡献占主导地位;而当长玻纤质量分数高于 50% 时,树脂含量的减少,且由于螺杆的剪切及其与纤维的相互摩擦使纤维的长度明显变短,导致纤维从树脂中抽出更加容易。

2.4 玻纤长度分布对长玻纤增强 PA6 力学性能的影响

玻纤长度对复合材料拉伸强度的贡献可以从两个方面来理解:一方面是在玻纤长度小于临界长度的情况下,随着玻纤长度的增加,玻纤与树脂的界面面积增大,复合材料断裂时,玻纤从树脂中抽出的阻力加大,从而提高了承受拉伸载荷的能力。另一方面,玻纤长度的增加可能使部分玻纤的长度达到临界长度,当复合材料断裂时伴随着更多玻纤的断裂,同样使承受拉伸载荷的能力提高。在承受弯曲载荷

的情况下,复合材料承载面受压、背面受拉。弯曲性能对玻纤长度的依赖关系与拉伸性能的情形基本一致。在冲击载荷作用下,较长玻纤的抽出或断裂可吸收大量冲击能,从而使复合材料的冲击强度明显提高。另外,玻纤的端部是裂纹增长的引发点,在玻纤含量相同的情况下,长玻纤端头数量相对较少,也使冲击强度提高^[13]。

对于 L_n 和 L_w 而言,在讨论纤维增强复合材料的力学性能时, L_w 比 L_n 更具有意义,因为纤维长度一定时,纤维增强复合材料的力学性能主要受到纤维质量分数的影响,而不是纤维的数目。如图 5 所示,随着玻纤含量的增加, L_w 逐步减小,出现这种现象有两方面的原因:一是复合材料中 PA6 与长玻纤结合紧密;二是使用的注塑条件是短纤维增强热塑性复合材料的注塑条件,这增大了纤维之间在注塑过程中的摩擦,使玻纤变得很短。



a—玻纤质量分数 30%; b—玻纤质量分数 50%; c—玻纤质量分数 60%

图5 不同玻纤含量时注塑试样的玻纤长度分布

由图5a可以看出,长玻纤质量分数为 30% 的复合材料中玻纤长度大于 1 mm 的比例要比质量分

数50%、60%的多,这是由于玻纤质量分数为30%的复合材料中PA6的体积分数高达85%,在注塑时玻纤被进一步磨损的几率比玻纤质量分数为50%、60%的复合材料小很多。由图5b可以看出,玻纤含量为50%时,注塑试样中玻纤长度约为0.4 mm的几率分布相对集中,这说明试样中的玻纤相对比较整齐,纤维的端头数量较少,所以冲击强度最高。由图5c可以看出,玻纤质量分数为60%时注塑试样的 L_n 和 L_w 都是最小的,这是由于此时PA6的体积分数只占60%,玻纤在螺杆中磨损严重,纤维端头较多,导致冲击强度有较大幅度降低。

2.5 长玻纤增强 PA6 切片玻纤表面及试样界面

在长玻纤增强热塑性复合材料中,树脂与增强纤维的界面性能是影响复合材料性能的重要方面。在增强纤维表面接枝基体树脂分子是一种改进界面粘合性的有效途径,而且玻纤表面接枝树脂的多少直接影响着复合材料的性能。一般的玻纤增强树脂通常采用偶联剂或低聚物来增加树脂与纤维的界面粘合性^[14]。笔者采用的新工艺能使PA6分子在玻纤表面发生大量的接枝。图6为不同热处理时间的长玻纤增强PA6切片被溶剂除去PA6后纤维表面的SEM照片。从图6可直观地观察到,玻纤表面接枝上的PA6随着热处理时间的延长而增加。

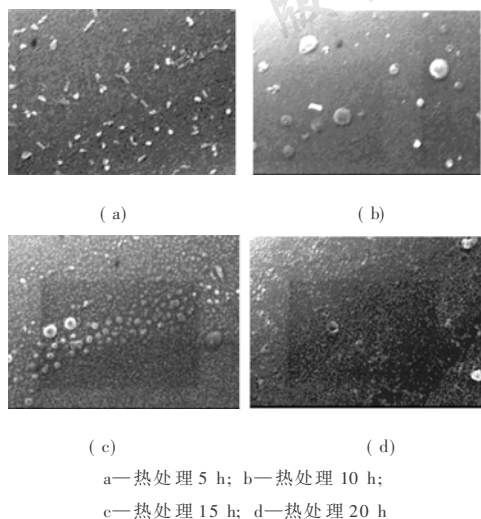


图6 不同热处理时间的长玻纤增强PA6切片玻纤表面SEM照片

图7为不同玻纤含量的长玻纤增强PA6试样冲击断面的SEM照片。由图7可以看出,在被拔出的玻纤表面上有一层致密的树脂层;同时还可看到有较多纤维是在受冲击时被拉断的,如图7b所示。因此可以认为PA6与玻纤之间具有良好的界面粘合性。

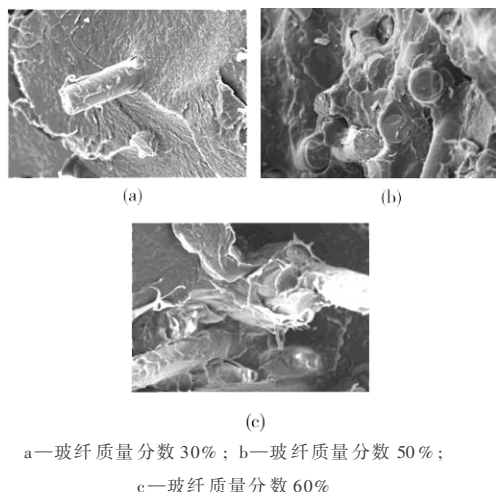


图7 不同玻纤含量的长玻纤增强PA6试样冲击断面的SEM照片

3 结论

(1) 随着长玻纤含量的增加,长玻纤增强PA6复合材料的力学性能有所提高。

(2) 在玻纤质量分数为50%时长玻纤增强PA6的拉伸强度为234 MPa,弯曲强度为349 MPa,弯曲弹性模量为11.4 GPa,缺口冲击强度为313 J/m,综合力学性能明显优于短玻纤增强PA6复合材料。

(3) 采用新工艺制备的长玻纤增强PA6具有良好的界面粘合性。

参考文献

- 高志秋,陶伟,金文兰,等.长玻纤增强尼龙6复合材料研究.工程塑料应用,2001,29(7):2
- Turton N. Thermoplastic Composites. USP 3785916. 1974-01-15
- Muzzy, John D, Varughese, et al. Flexible Multiply Towpreg and Method of Production Therefor. USP 5094883. 1992-03-10
- Sala G. Heated chamber winding of thermoplastic powder-impregnated composites. Composites, 1996, 27: 387
- Ramasamy A, Wang Youjiang, Muzzy J. Braided thermoplastic composites from powder-coated towpregs: characterization of towpregs. Polym Comp, 1996, 17(3): 497
- 娄葵阳,陈祥宝.纤维混杂——热塑性复合材料制备的先进工艺.材料导报,1997,11(2):69
- 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理.上海:复旦大学出版社,1988.183
- Yilmazer U, Cansever M. Effects of processing conditions on the fiber length distribution and mechanical properties of glass fiber reinforced nylon 6. Polym Comp, 2002, 23: 61
- Kohan M I. Nylon Plastics Handbook. Munich: Hanser Publishers, 1995. 398
- 彭治汉,施祖培.塑料工业手册——聚酰胺.北京:化学工业出版社,2001.491
- 赵若飞,周晓东,戴干策.玻璃纤维增强热塑性复合材料的增强方式及纤维长度控制.纤维复合材料,2000(1):19

- 12 张淑芳, 翼克俭, 张银生. 几种复合材料的微观断裂行为研究. 工程塑料应用, 1996, 24(2): 38
- 13 Thomason J L. The influence of fibre properties on the properties of

- glass-fibre-reinforced polyamide 66. J Compos Mater, 1999, 34: 158
- 14 乌云其格. 偶联剂对玻璃纤维增强塑料的界面作用. 玻璃钢/复合材料, 2004(4): 12

STUDIES ON MECHANICAL PROPERTIES OF LONG GLASS FIBER REINFORCED PA6

Liu Zhengjun, Han Keqing, Zhou Hongmei, Du Binggong, Yu Muhuo

(College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China)

ABSTRACT The long glass fiber reinforced PA6 was prepared by using a new melt impregnation process. Influences of the glass fiber content and distribution to the composite were studied. The results showed that when the glass fiber content was 50%, the tensile strength of the composite was 234 MPa, flexural strength was 349 MPa, flexural modules was 11.4 GPa, notched impact strength was 313 J/m. Its mechanical performance was obviously superior to that of commercial glass fiber reinforced PA6 composites.

KEYWORDS long glass fiber, nylon 6, reinforcing, melt impregnation, thermoplastic composite

关于召开“2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会”并征集论文的通知

各有关单位:

根据中国工程塑料工业协会的工作计划, 中国工程塑料工业协会加工应用专委会将于 2005 年 10 月 12 日 ~16 日在山东泰安市召开“2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会”。会议期间将进行技术、学术和市场信息交流, 并将组织代表到泰山玻璃纤维股份有限公司等处参观。会议将出版《论文集》, 并向论文作者支付稿酬。特向国内外从事工程塑料、复合材料研究、生产、加工、应用、设备制造等工作的教授、专家、企业家、工程技术人员征集论文, 征集科研成果, 并诚邀大家踊跃参加会议。现将有关事项通知如下:

一、技术(学术)交流内容及征集论文

1. 技术(学术)交流主题: 工程塑料、复合材料的加工与应用。
2. 技术(学术)交流及讲座内容: (1) 玻璃纤维增强新材料研制; (2) 复合材料性能及评价; (3) 塑料改性新技术; (4) 塑料成型加工新技术; (5) 塑料模具设计制造新技术; (6) 工程塑料、复合材料在汽车上的应用等。
3. 征文范围: 有关工程塑料、复合材料的合成、改性、增强、增韧、着色、配混、加工、应用、测试、模具、加工设备、文献综述、供需市场及预测等方面的技术(学术)论文。
4. 征集论文截至 2005 年 8 月 31 日为止。论文打印排版格式请参照《工程塑料应用》杂志, 《论文集》中的优秀论文将在协会会刊《工程塑料应用》上发表。应征论文请尽快寄至或发 E-mail 至《工程塑料应用》杂志社。

二、征集科研成果

大会将在“研讨会”会场周边展示科研成果、技术转让项目, 特别是汽车复合材料配件项目等内容, 并组织发布、洽谈和交易。请各单位将最新的科研成果项目名称和简介速发传真或发 E-mail 至《工程塑料应用》杂志社。

三、征集《论文集》广告

大会将以优惠价格为各单位在《论文集》上刊登广告。广告价目为: 封二、前插 1、目次前页 1000 元/版, 封三 900 元/版, 彩色插页 800 元/版, 黑白插页 300 元/版。请各单位

尽快与杂志社联系广告刊出事宜。

四、会议日程

1. 10 月 12 日全天代表报到(晚上召开专委会会议)。
2. 10 月 13 日全天开幕式, 特邀报告, 大会技术(学术)和市场信息交流。
3. 10 月 14 日上午参观泰山玻璃纤维股份有限公司。下午复合材料在汽车上的应用等多项专题研讨。
4. 10 月 15 日全天①部分专家与代表就行业发展项目深入交流。②部分代表游览泰山等。③部分代表游览曲阜孔庙、孔府、孔林。
5. 10 月 16 日代表返程。

五、会议报到

1. 会议地点: 东岳山庄(四星级)(地址: 山东泰安市环山东路 2 号)。
2. 报到时间: 2005 年 10 月 12 日全天。
3. 接站: 10 月 12 日 8 时 ~20 时泰山火车站有接站。
4. 乘车路线: ①泰山火车站: 乘 2 路公共汽车到东岳山庄下车。②济南飞机场: 乘民航大巴到市区, 再乘火车或汽车到泰安市(济南长途汽车总站和火车站广场汽车站到泰安有公交化班车)。③特殊情况请联系以下人员: 宾馆总台: 0538-6319888 泰山玻纤: 聂华健 0-13805389466 专委会: 孙安垣 0-13506407890
5. 会务费(含住宿费 etc 全部费用): 会员单位每位代表 1260 元, 非会员单位每位代表 1460 元。

请您及时与我们联系:

联系人: 李桂珍

电话: 0531-85878057 85878278

传真: 0531-85947355 85878224

E-mail: master@engplastics.net 5947355@sohu.com

通讯地址: 山东省济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

网 址: www.engplastics.net

中国工程塑料工业协会加工应用专委会

泰山玻璃纤维股份有限公司