

偶联剂对短玻纤增强 PA66 微观结构及性能影响研究^{*}

刘相果 彭晓东 刘 江 谢卫东

(重庆大学机械工程学院,重庆 400044)

摘要 利用双螺杆挤出机制备短玻纤增强尼龙 66(GF/PA66)复合材料,研究多种偶联剂对 GF/PA66 的微观结构及性能的影响。结果表明,偶联剂的加入,不仅使 GF 在 PA66 基体中基本呈均匀分布,而且使材料的结构及性能有较大的改善;复合偶联剂 A1100 + A + B 的改性效果优于单独使用 A1100;复合偶联剂中 A1100 的最佳含量为 1.5%;随着 GF 含量的增加,材料的综合性能提高,但当 GF 含量大于 35% 时,材料的综合性能开始有所降低;A1100 + A + B 改性的 GF/PA66 的失效机理为界面的脱粘、脱粘后的摩擦和纤维的拔出。

关键词 短玻纤增强 PA66 偶联剂 力学性能 微观结构

PA66 因具有优异的物理、化学性能而被广泛应用于航空航天、精密机械、汽车、电器等领域^[1,2]。但纯 PA66 的力学性能、抗氧化性能、耐热性能较低,从而限制了 PA66 在各工业领域的使用范围。为扩大 PA66 的应用,提高其各项性能已势在必行,因此对 PA66 改性增强材料的研究是各国科学家研究的热点之一。在许多增强剂中,玻璃纤维(GF)与其它增强剂相比有着极大的优越性,因此对 GF 增强 PA66(GF/PA66)的研究相对较多。笔者主要研究不同偶联剂对 GF/PA66 复合材料微观结构及性能的影响。同时用扫描电子显微镜(SEM)观察其微观结构,分析复合界面的结构形态和失效机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66: 上海赛璐珞厂;

GF: E 型,桐乡玻璃纤维总厂;

硅烷基偶联剂 A1100,偶联剂添加剂 A、B: LHA Chempharma (USA) Co., Ltd.。

1.2 设备与仪器

SEM: KYKY100B 型,中科院科学仪器厂;

双螺杆挤出造粒机组: TE-4 型,南京橡塑机械研究所;

电子拉力试验机: 长春材料试验机厂;

冲击试验机: X CJ-400 型,吴忠材料试验机厂;

柱塞式注塑机: 试验型,自制。

1.3 试样制备

使用 A1100、A、B 三种处理剂处理的 GF 与 PA66 粒料按一定比例连续加入到双螺杆挤出机中混合挤出,切粒制成 GF/PA66 粒料。再将粒料加入到注塑机中注射成型标准试样。双螺杆挤出机温度范围: 1 段 240 ~ 245℃; 2 段 245 ~ 255℃; 3 段 255 ~

265℃; 4 段 265 ~ 275℃。注塑机温度: 1 段 250 ~ 260℃; 2 段 260 ~ 270℃; 3 段 270 ~ 280℃^[3,4]。制备工艺流程见图 1。

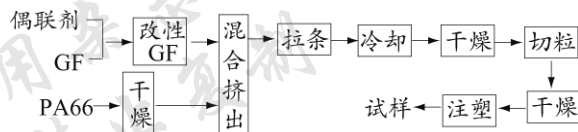


图 1 GF/PA66 复合材料制备工艺流程图

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

简支梁冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

热变形温度按 GB/T 1634-1979 测试, 负荷 1.82 MPa。

SEM 观察: 取冲击试样新鲜断面, 先用丙酮清洗干净, 再在断口表面喷镀金膜, 然后观察其断口形貌, 并拍照。

2 结果与讨论

2.1 GF 含量对 GF/PA66 复合材料性能的影响

图 2 ~ 图 5 分别为 GF 含量、偶联剂对 GF/PA66 复合材料拉伸强度、冲击强度、断裂伸长率、热变形温度的影响。从图 2 ~ 图 5 可以看出, GF 含量对 GF/PA66 的性能有较大的影响。随着 GF 含量的增加, 材料的拉伸强度不断提高; 而冲击强度随着 GF 含量的增加, 先是快速降低至最低点, 然后随着含量增加缓慢提高到一个极点, 随后在含量继续增大时, 冲击强度降低; 断裂伸长率随着 GF 含量的增加, 先快速降低, 到达一定程度后开始缓慢降低; 热变形温度随着 GF 含量(小于 15%) 的增加大幅度升高, 当 GF 含量达到一定值后, 热变形温度达到最高点并基

^{*} 教育部高等学校骨干教师资助计划项目(2000143)

收稿日期: 2003-03-28

本保持不变,这是由高分子材料自身的特性决定的。

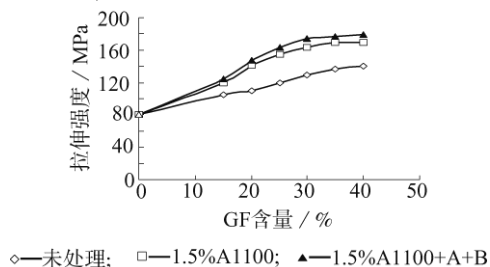


图2 GF含量、偶联剂对GF/PA66拉伸强度的影响

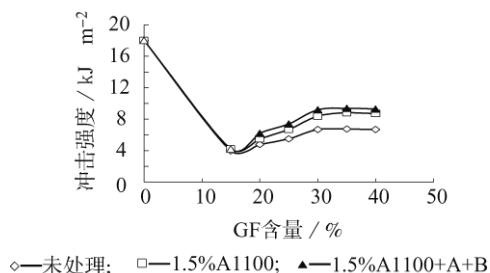


图3 GF含量、偶联剂对GF/PA66冲击强度的影响

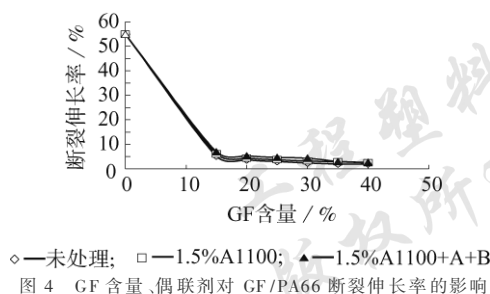


图4 GF含量、偶联剂对GF/PA66断裂伸长率的影响

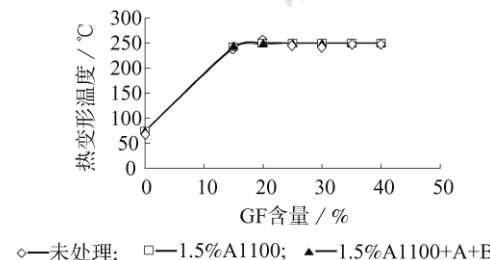


图5 GF含量、偶联剂对GF/PA66热变形温度的影响

GF含量导致GF/PA66的性能出现上述变化的原因如下: GF在PA66中是增强相,会起到增强和

增加应力集中(内部缺口效应)两种效果;当GF含量小于15%左右时,GF的增强效果较弱,而纤维的内部缺口效应增加过快,因而表现为冲击强度的降低;当GF含量在15%~40%时,增强效果显著,断裂应力及其临界能量阈值增大,这是因为吸收能量的方式中增加了由于避开纤维而造成的断裂途径的延长、纤维-基体界面的脱粘和纤维拔出等吸收方式^[5,6],而纤维的内部缺口效应增加缓慢,从而导致冲击强度的提高;当GF含量大于35%时,增强效果变化不明显,而纤维的内部缺口效应随着GF含量的增加逐渐增大,从而又使冲击强度降低(笔者未作GF含量大于40%的试验)。而偶联剂的加入使纤维-基体脱粘和纤维拔出的能量增大,因而能提高GF/PA66的冲击强度。同时GF的存在阻止基体中由剪切带和冷拉造成的流变,同时GF在基体中引起应力集中,使微裂纹更易萌发,而流变被阻止后,意味着裂纹将以更脆性的方式发展而表现为断裂伸长率的降低。

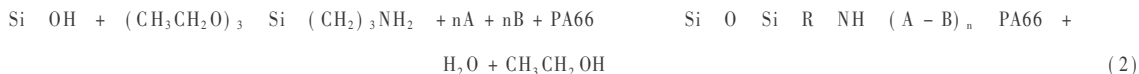
2.2 偶联剂对GF/PA66复合材料性能影响及机理分析

从图2~图5还可以看出,在相同GF含量的情况下,偶联剂的加入会改善GF/PA66的拉伸强度、冲击强度、断裂伸长率,但偶联剂对材料的热变形温度基本上没有影响;同时也可看到偶联剂类型的不同也会导致性能不同,即复合偶联剂A1100+A+B的处理效果优于单独使用A1100。

对复合材料来讲,界面层结构对材料性能至关重要,界面层的结合牢固与否直接影响复合材料的力学性能^[7]。经笔者对复合材料试样的测试,对偶联剂的作用机理分析如下。

用偶联剂A1100时,会发生反应(1)。

而用复合偶联剂A1100+A+B时,会发生反应(2)。



偶联剂A1100的加入,使GF的表面先形成了一层连续分布的致密的有机基团,使GF表面的Si-O键相互连接成一个整体,并参与反应形成GF与PA66基体的界面层。而复合偶联剂A1100+A+B的加入,首先在GF的表面形成了一层连续分

布的致密的A1100有机基团,使GF表面的Si-O键相互连接成一个整体,然后经过与A、B多次反应,又在A1100有机基团的基础上形成一层低聚合度的PA基团,最后参与反应形成GF与PA66基体的界面层。在上述界面中同时存在化学结合(化学

键)和物理结合(氢键、范德华分子力),但由于复合偶联剂 A1100 + A + B 的有机基团大,且基团的外层结构与 PA66 分子结构基本相同,其物理结合力相对较强,因而复合偶联剂 A1100 + A + B 的效果要优于单独使用 A1100。

2.3 偶联剂含量对 GF/PA66 复合材料性能的影响

图 6 a、图 6 b 分别是 A1100 + A + B 含量对 30% GF/PA66 的拉伸强度和断裂伸长率、冲击强度的影响。从图 6 可看出,偶联剂有一个最佳含量值,多于或少于此值都会使材料性能降低。在 30% GF/PA66(A1100 + A + B 处理)中, A1100 的最佳含量值约为 1.5%。这是因为在 GF 的处理过程中,要求偶联剂 A1100 + A + B 尽量能够全部润湿 GF,发生偶联作用。如果 A1100 + A + B 的含量过少,则 GF 只有部分被润湿偶联,存在裸露的 GF,随着 A1100 + A + B 用量的增加,GF 被润湿的程度增大,当 A1100 + A + B 用量达到 1.5% 时,GF 完全被润湿偶联(形成连续分布单分子薄膜层),因而性能达到最高点。当 A1100 + A + B 含量再继续增大,在 GF 表面形成多层 A1100 + A + B 分子膜,GF 表面层与 PA66 物理结合力增强,化学结合力减弱,因而 GF/PA66 复合材料性能降低。

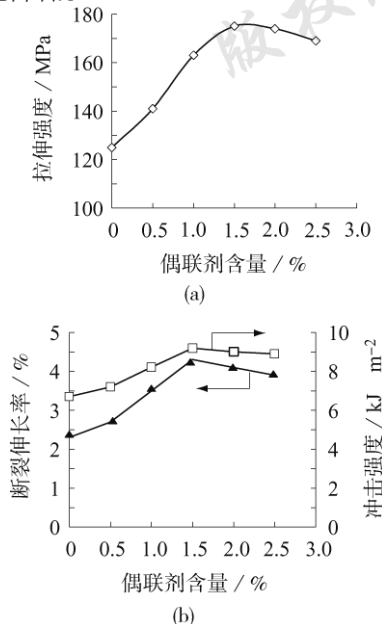
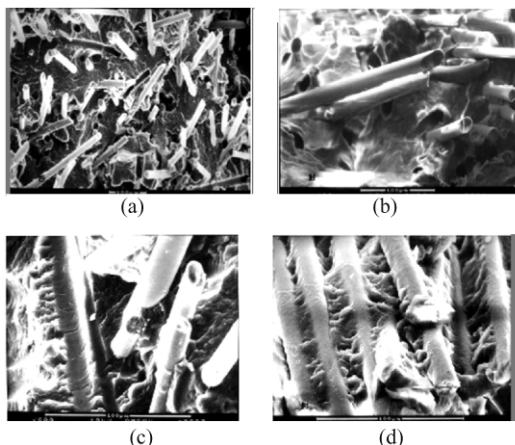


图 6 A1100 + A + B 含量对 30% GF/PA66 性能的影响

3 材料的微观结构和失效机理分析

图 7 是 30% GF/PA66 的 SEM 照片。其中图 7 a 是加入 A1100 + A + B、放大 200 倍的 SEM 照片,从图 7 a 可看出,GF 在 PA66 基体中分布均匀,说明增强材料在制备过程中混和均匀,因而材料的性能

较好。



a—加 A1100 + A + B, 放大 200 倍; b—未处理, 放大 400 倍;
c—加 A1100, 放大 800 倍; d—加 A1100 + A + B, 放大 800 倍

图 7 30% GF/PA66 的 SEM 照片

图 7 b 是未处理的放大 400 倍的 SEM 照片,从图 7 b 可以看出,GF 从 PA66 基体中拔出,GF 与 PA66 的结合界面非常清晰,GF 的表面光滑,说明两者的界面结合状态较差,界面强度偏低,材料的失效机理是纤维的拔出。

图 7 c、图 7 d 分别是加 A1100 与加 A1100 + A + B 的放大 800 倍的 SEM 照片,从图 7 c、图 7 d 可以看出,GF 与 PA66 基体的结合界面模糊,拔出的 GF 表面有少量 PA66 基体,说明 GF 与 PA66 基体的界面结合强度高,其失效机理为界面的脱粘、脱粘后的摩擦和纤维的拔出。另外,从 GF 与 PA66 之间界面的清晰程度可看出,复合偶联剂 A1100 + A + B 改性效果优于单独使用 A1100。

4 结论

(1) 当 GF 含量较低时,随着 GF 含量的增加,材料的综合性能提高,但 GF 含量超过 35% 后,材料的综合性能开始降低。

(2) 偶联剂可以改善复合材料的微观结构及综合性能,且复合偶联剂(A1100 + A + B) 的改性效果优于单独使用 A1100,其中 A1100 的最佳含量约为 1.5%。

(3) 复合材料界面中,既有化学键结合又有物理作用结合;不含偶联剂时,GF/PA66 复合材料失效机理为纤维的拔出;而含有偶联剂时,其失效机理为纤维 - 基体界面的脱粘、脱粘后的摩擦和纤维的拔出。

参考文献

1 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J. 复合材料的结构与性能. 吴人洁,

等译. 北京: 科学出版社, 1999.

2 机械工程手册电机工程手册编辑委员会编. 工程材料. 北京: 机械工业出版社, 1996.

3 Hamdid, Salehi-Mobarakeh, Brisson J, et al. Ionic inter-phase of glass fiber/polyamide 66 composites. *Polymer Compos*, 1998, 19(3): 264

4 Thomason J L. The influence of fiber properties on the properties of glass-fiber-reinforced polyamide 66. *J Compos Mater*, 2000, 34(2): 158

5 Chol N S, Yamaguchi, Takahashi. Fracture behavior of unidirectional commingled-yarn-based carbon fiber/polyamide 6 composite under three-point bending. *J Compos Mater*, 2000, 34(6): 760

6 Jia N Y, Val A, Kagan. Effects of time and temperature on the tension-tension fatigue behavior of short fiber reinforced polyamides. *Polymer Compos*, 1998, 19(4): 408

7 Eriksson P A, Albertsson A C. Influence of impurities on mechanical properties of recycled glass fiber reinforced polyamide 66. *Polymer Eng Sci*, 1998, 8(5): 749

STUDY ON THE INFLUENCE OF THE COUPLING AGENT ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF SHORT GLASS FIBER REINFORCED PA66

Liu Xiangguo, Peng Xiaodong, Liu Jiang, Xie Weidong

(School of Mechanical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

ABSTRACT The influences of the coupling agents on the mechanical properties and microstructure of short glass fiber reinforced PA66 composites were investigated by using twin-screw extruder and injection machine. The results showed when the coupling agents (A1100 or A1100 + A + B) were added, short glass fiber was distributed in the PA66 matrices more homogeneously, at the same time, the microstructure and properties of GF/PA66 were greatly improved. The modified efficiency of the multiple coupling agents (A1100 + A + B) were better than that of A1100 and the desired content of A1100 was about 1.5%. When the glass fiber content was less than the critical value (35%), the mechanical properties of PA composites increased with the increasing of the fiber content, but it began to decrease with the increasing of the fiber content when the content surpassed that value. At last, failure mechanism of GF/PA66 (treated by A1100 or A1100 + A + B) was obtained: abhesion of interface between glass fiber and PA66 matrices, friction after the abhesion and glass fiber pullout.

KEYWORDS short glass fiber reinforced PA66, coupling agent, mechanical property, microstructure



中美合资

南京立汉化学有限公司

以热塑性工程塑料的改性、复合、填充等为主业, 提供塑料合金和玻纤增强、阻燃、增韧等系列产品。公司已获 ISO9002 质量认证, 证书注册号 2600B0069。

生产种类

尼龙-66、尼龙-6、PBT、ABS、PP 等专用料和 PA/ABS、PC/ABS 等塑料合金以及粉末尼龙。另有注射成型车间, 接受加工订制。

提供各种等级

通用型、玻纤增强型、超韧型、耐高温型、阻燃型(已获美国 UL 黄卡认证)、润滑型、抗菌型等。

提供电脑配色服务

承接尼龙、ABS、PP 等品种的电脑配色服务, 也可提供专用色母粒或其它专用母粒。

地址: 南京市江宁经济技术开发区中新北路 15 号

邮编: 211100

电话: 025-2102416 2109136 2107036

传真: 025-2105049

E-mail: sales@njlhcc.com

http://www.njlhcc.com

上海办事处: 上海市闸北区长安路 1050 号安源大楼 1 号楼 1606 室

邮编: 200070

电话: 021-63178284 (传真)

温州办事处: 温州市杨府山小区 10 幢 202 室 邮编: 325003

电话: 0577-88130056 传真: 0577-88131994

公司业务联系人: 韩冰 (013805168228)