

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.026

PA6 / GF 复合材料力学性能改进研究进展

郑骏驰^{1,2}, 吴超^{1,2}, 孟征^{1,2}, 舒帮建^{1,2}, 黄兴宇^{1,2}, 苏昱^{1,2}, 肖军敏^{1,2}, 姜昊^{1,2}

(1. 北京航天试验技术研究所, 北京 100074; 2. 北京航天凯恩化工科技有限公司, 北京 100074)

摘要:总结了国内外对玻璃纤维 (GF) 增强聚酰胺 6 (PA6) 复合材料从结构、组分、加工与成型等方面改进力学性能的研究成果, 归纳出选用高强 GF、增加 GF 含量、强化 GF-树脂界面、保证 GF 在树脂中分散、尽可能保持 GF 长度等几种能够有效提高 GF 增强 PA6 复合材料力学性能的策略, 指出通过对上述策略的选择与组合使用, 可实现高性能 GF 增强 PA6 复合材料的制备, 进而使该材料可被更广泛地应用。

关键词: 聚酰胺 6; 玻璃纤维; 复合材料; 高强度

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)05-0137-07

Research Progress on Mechanical Properties Improvement of Polyamide 6 / Glass Fiber Composites

Zheng Junchi^{1,2}, Wu Chao^{1,2}, Meng Zheng^{1,2}, Shu Bangjian^{1,2}, Huang Xingyu^{1,2}, Su Yu^{1,2}, Xiao Junmin^{1,2}, Jiang Hao^{1,2}

(1. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China;

2. Beijing Aerospace Chemical Engineering Co. Ltd., Beijing 100074, China)

Abstract : The research achievements and former deficiencies for optimizing the mechanical properties of polyamide 6 (PA6) / glass fiber (GF) composites, such as designing the interfacial microstructure, adjusting the components of composites and improving the process parameters were proposed. Many effective strategies, which contained selecting GF with high strength, increasing the content of GF in composite, strengthening the interface between GF and PA6, improving the dispersion of GF in PA6 and keeping the length of GF as long as possible, in improving the mechanical properties of PA6 / GF composites were summed up. It is pointed out that combining the strategies mentioned above, GF reinforced PA6 composites with expected performance can be prepared, resulting in expanding the application scope of this material.

Keywords : polyamide 6; glass fiber; composite; high tensile strength

聚酰胺 6 (PA6) 树脂是一种以 ϵ -己内酰胺为单体制备的缩聚型聚合物^[1-4]。PA6 具有优良的自润滑性、耐磨性、耐油性、低温性能, 力学强度较高, 耐热性、电绝缘性、耐化学药品性好, 而且能自熄, 易加工成型^[5-7]。目前, PA6 是尼龙系列产品中产量最大的品种, 在机械制造、电子电器、汽车零部件、运动器材、建筑材料、日常用品等领域应用非常广泛^[8-9]。

然而, 酰胺基团的存在使 PA6 具有极性较大的特点, 这造成使用过程中 PA6 存在吸水率高、低温冲击韧性差、尺寸稳定性差等缺点, 这对 PA6 的使用带来很多的弊端, 在一定程度上限制了 PA6 的应用^[10-11]。为了进一步扩大 PA6 的应用范围, 改善其性能上的缺点, 通常采用共混或共聚的方法

对其进行改性, 这两种方法在工业生产中都已经取得很好效果^[12-13]。其中, 共混改性更加简便易行, 在降低 PA6 的吸水率、增加阻燃性能、提高力学性能方面, 都可以采用共混改性的方法^[14], 其中将 PA6 与纤维共混进行改性最为普遍^[15-16]。

玻璃纤维 (GF) 抗拉强度高、电绝缘性好^[17], GF 增强 PA6 材料具有极高的强度、优异的耐热性能、出众的抗冲击性能、优良尺寸稳定性及良好的抗翘曲性等^[18-19]。GF 增强 PA6 材料的上述特性使其在汽车、机械、电器、军工等领域有巨大的应用潜力, 仅在汽车配件中, 该材料就可用于保险杠、发动机隔音罩、座椅骨架、车头灯、风扇、散热器格栅、仪表盘托架等配件的制造^[20-21]。

随着科学技术的不断进步, 各种应用领域对 PA6 材料

通讯作者: 郑骏驰, 博士, 主要从事高分子材料研发 E-mail: 937157129@qq.com

收稿日期: 2019-02-26

引用格式: 郑骏驰, 吴超, 孟征, 等. PA6 / GF 复合材料力学性能改进研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(5):137-143.

Zheng Junchi, Wu Chao, Meng Zheng, et al. Research progress on mechanical properties improvement of polyamide 6 / glass fiber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):137-143.

的要求越来越高,其本身的优点不能完全满足使用要求。因此,进一步研究 PA6 的 GF 填充改性,从结构与组分、加工与成型等方面优化 GF 增强 PA6 材料的设计与制备,使其具有更加优异的力学性能是近年来研究者广泛关注的热点。

1 结构与组分对 GF 增强 PA6 材料的影响

使用 GF 增强 PA6 所期望达到的首要目标是改善材料的力学强度,从而使该材料能够替代金属材料使用,实现相关制品的轻量化。GF 增强 PA6 是一种典型的纤维增强树脂材料,也有着这一类材料许多共同的特点^[22]。GF 种类、含量、长度及界面状态等显著影响 GF 增强 PA6 复合材料的力学性能^[23-26]。依据纤维增强树脂材料设计的基本理论,通过对 GF 增强 PA6 材料结构与性能间关系的分析,结合前人实验中得出的上述各因素对 GF 增强 PA6 材料力学性能的具体影响,可归纳出相应规律,从而指导高性能 GF 增强 PA6 材料的设计,实现 PA6 复合材料性能的优化。

1.1 GF 含量对 PA6 复合材料性能的影响

研究发现,影响纤维增强树脂基复合材料的几大因素中,纤维含量对 GF 增强 PA6 复合材料力学性能的影响最大^[27-28]。从材料内部结构分析,GF 量增大后,材料单位面积截面上的 GF 数目增多,GF 间的 PA6 基体变薄,这一结构变化决定了冲击韧性、拉伸强度、弯曲强度等力学性能的改变^[29]。

在冲击性能方面,GF 的大量加入会改变 PA6 缺口冲击的过程,随着单位面积截面中的 GF 量增多,PA6 的裂纹扩展越来越明显地受到 GF 阻碍,这使得材料受冲击而被完全破坏的过程变得困难;同时,纤维抽出与纤维断裂的发生率也因 GF 量的增多、PA6 树脂层的变薄而提高,这对复合材料整体吸收冲击能量帮助很大^[28]。但是,GF 的存在也限制了 PA6 基体树脂的变形能力,弱化了复合材料通过基体树脂变形来吸收冲击能量的作用,因此,在 GF 大量存在的情况下,进一步增加 GF 量也会对复合材料的冲击性能造成负面影响^[30]。刘庆辉等^[31-32]的实验结果印证了上述理论。他们使用长 GF (LGF) 填充 PA6 材料,当 LGF 填充量由 0 增加至 35% 时,其缺口冲击强度由 24.8 J/m 提高到 128.5 J/m;而使用短 GF (SGF) 填充 PA6 材料,在填充量超过 20% 后,缺口冲击强度随 SGF 量增加而提高的幅度明显增大,当 SGF 含量为 42% 时,冲击强度达到最高点 17.4 kJ/m²,此后材料的缺口冲击强度会随 SGF 填充量增加而呈现下降趋势。

PA6 复合材料受到拉伸应力时,GF 与 PA6 基体存在形变差异,GF 承载大部分应力,而 PA6 受到 GF 的约束,这导致 GF 的两端出现应力集中区,同时在纤维径向范围内出现一个小于平均应力的椭圆形区域,这减小了 PA6 基体中的平均应力^[33]。GF 用量提高后,GF 之间的 PA6 层变薄,GF 承载了更高的应力,而 PA6 基体的承载应力下降,因此,GF 用

量增大使得 PA6 复合材料的弹性模量、屈服应力均会有较大幅度的提高^[34]。刘庆辉等^[31-32]的实验结果也与这一理论相吻合。对于 LGF 填充 PA6 材料,当 LGF 填充量由 0 提高至 35% 时,拉伸屈服应力由 47.2 MPa 提高到 125.9 MPa,弹性模量由 927.3 MPa 提高到 2901.5 MPa。对于 SGF 填充 PA6 材料,当 SGF 含量低于 10% 时,复合材料的拉伸屈服应力增加较为缓慢,当 SGF 含量为 49% 时,拉伸屈服应力达到 152 MPa,比纯 PA6 增加 126.87%;拉伸弹性模量达到 12043 MPa,比纯 PA6 增加 407.5%。

在弯曲强度方面,随着 PA6 基体中 GF 用量增大,GF 间的树脂层变薄,作用在复合材料上的弯曲应力很容易通过树脂层在 GF 之间传递,树脂的形变也受到 GF 的约束,因而复合材料的弯曲弹性模量也随之增大;同时,GF 填充量的增多使材料中有更多的 GF 来承载施加的弯曲负荷,这些 GF 从树脂中抽出或断裂,均能吸收大量的能量,因而提高了复合材料的弯曲强度^[35]。刘庆辉等^[31-32]的实验结果与这一理论有着高度的一致性,使用 LGF 填充 PA6 材料,当 LGF 填充量由 0 提高至 35% 时,弯曲弹性模量由 1.23 GPa 提高到 4.99 GPa;而使用 SGF 填充 PA6 材料,当 SGF 含量低于 10% 时,复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量增加趋势较为缓慢,当 SGF 含量为 49% 时,弯曲强度达到 210 MPa,是纯 PA6 样品的 3 倍多;当 SGF 含量为 42% 时,弯曲弹性模量达到 10410 MPa,是纯 PA6 样品的 5 倍。

1.2 GF 与 PA6 的界面作用对材料性能的影响

GF 与 PA6 之间的界面结合作用强弱对该复合材料的整体性能也有重要影响^[36]。根据纤维增强树脂基复合材料的基础理论,GF 填充 PA6 材料中,PA6 树脂基体起到粘接作用,把分散的 GF 绑定成整体,而 GF 主要起到应力承载作用,GF 与 PA6 树脂间的界面起到了传递应力的作用,界面结合作用的强弱直接决定了应力传递的效果^[37]。如果界面结合强度足够大,则应力的传递效率很高,复合材料内部各组分的承载均匀性足够好,因此 PA6 复合材料的力学性能就会更大程度受到 GF 这一增强相的影响,呈现出优异的综合力学性能^[38]。GF 是一种典型的无机材料,而 PA6 则是典型的有机材料,二者极性差异大,相容性不佳,这导致共混过程中未经改性的 GF 难以被 PA6 有效浸润,进而使 GF 与 PA6 界面结合作用较弱,最终导致复合材料性能不佳^[39]。

在共混前或共混过程中对 GF 进行表面接枝改性是改善 GF 与 PA6 界面结合作用的重要方式,所使用的 GF 表面接枝物一般为有机-无机两亲性化合物,这类化合物能够接枝在 GF 表面,也与树脂基体发生物理缠结或化学接枝,进而在 GF 与树脂之间构建一种强界面结合作用^[40-41]。硅烷偶联剂、马来酸酐接枝的聚烯烃等都具有上述机制,因此被

前人广泛用作改善 GF 与 PA6 界面结合作用的助剂^[42-43]。

孙鹏等^[44]尝试在 PA6/GF 复合材料中使用氨丙基三乙氧基硅烷、缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、*N*-(β -氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷等多种硅烷偶联剂,以考察偶联剂种类对 PA6/GF 复合材料性能的影响,进而分析硅烷偶联剂结构对 GF 与 PA6 界面结合的影响。研究表明,经硅烷偶联剂处理的 GF 增强 PA6 材料有着比未经处理的 GF 增强 PA6 材料更高的弹性模量与断裂强度;其中,使用氨丙基三乙氧基硅烷处理的 GF 增强 PA6 材料(GF 用量 15%)有着最高的弹性模量(1772 MPa)与断裂强度(70 MPa),这是因为该硅烷在 GF 上的化学接枝率最高,同时该硅烷含有氨基,可与 PA6 分子上的羧基发生化学反应,从而在 GF 与 PA6 之间形成牢固的化学结合。

王艇等^[45-46]同样研究证实了氨丙基三乙氧基硅烷可以在 GF 与 PA 类聚合物基体间构建化学结合界面,从而改善 GF 填充 PA 类材料的力学性能。

邹翠等^[47]的研究证实聚丙烯接枝马来酸酐的加入能够有效改善 GF 与 PA6 的界面结合,使 GF 表面包覆更多的 PA6 树脂,在 GF 用量为 20% 的情况下,能够使 PA6/GF 复合材料的拉伸强度提高到 77.9 MPa。

邹志明等^[48]研究了马来酸酐接枝线性低密度聚乙烯与氨丙基三乙氧基硅烷共同添加到 30%GF 增强 PA6 材料中的效果。结果表明,马来酸酐接枝线性低密度聚乙烯能够强化 GF 与 PA6 的界面结合,在氨丙基三乙氧基硅烷存在的情况下,还能为 GF 与 PA6 增加柔性结合作用,在性能方面,两种化合物共同使用可以在提高 PA6/GF 复合材料拉伸与弯曲强度的同时,显著增加材料的韧性。

1.3 GF 保留长度对 PA6 复合材料性能的影响

GF 在 PA6 中的保留长度也对材料力学性能有明显影响^[49]。纤维增强树脂基复合材料的基础理论有着临界纤维长度的概念,也就是复合材料中刚能使材料具有原纤维抗张强度时的纤维长度^[50]。理论上,GF 长度小于临界长度时,随着 GF 长度增加,GF 与树脂的界面结合面积增大,复合材料断裂时,GF 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;同时,GF 长度的增加,可能使部分 GF 的长度达到临界长度,当复合材料断裂时伴随着更多 GF 的断裂,同样使承受拉伸载荷的能力提高^[51]。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 GF 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 GF 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^[52]。另外,GF 的端部是裂纹增长的引发点,较长 GF 端头数量相对较少,也使冲击强度提高。

高志秋等^[33]的研究表明,当 GF 含量为 40% 时,GF 的原始长度从 4 mm 增加到 13 mm 后,材料的拉伸强度从 154.8 MPa 提高到 164.4 MPa,提高了 6%;弯曲强度从 195.4 MPa 提高到 242.8 MPa,提高了 24%;缺口冲击强度由 13.7 kJ/m² 提高到 17.5 kJ/m²,提高了 28%。

韩俐伟^[25]的研究同样表明,GF 原始长度的提高能有效提高 GF 填充 PA6 材料的力学性能与耐热性能;尤其在 GF 原始长度小于 7 mm 的情况下,材料性能随 GF 初始长度增加而提高的现象更加明显。此外,姜润喜^[53]的研究证实,相对于 SGF, LGF 增强 PA 材料具有更好的耐外观翘曲性,且在高温、高湿环境下更能保持良好的力学性能。

1.4 GF 种类对 PA6 复合材料性能的影响

作为材料的主要受力相,GF 本身的种类与强度必然会对材料的整体强度带来显著影响。GF 的化学组分会有所不同,加工方法亦会有差异,导致 GF 的长径比与表面结构都会有一定差异,以此衍生出了包括无碱 GF、高强度 GF、抗碱 GF 等 GF 品种^[54]。显而易见的是,单丝强度较高的 GF 承载能力更强,因此,具有单丝强度高的高强度 GF 在增强 PA6 时,效果更加明显。高志秋等^[33]在这方面也进行过相关实验,其结果表明,高强 GF 增强的 PA6 比普通无碱纤维增强的 PA6 具有更高的力学性能。

综合上述分析可知,选择高强 GF、保持 GF 长度、增加 GF 填充量、在 GF 与树脂间构建刚性的化学界面有助于提高 GF 增强 PA6 复合材料的拉伸强度与弯曲强度。同时,GF 填充量的增多还有助于 PA6 复合材料韧性的提高,除此之外,使用具有物理缠结作用的界面助剂,对复合材料韧性的提高也有重要帮助。在 GF 增强 PA6 材料的力学性能方面,人们的期望一直是更高的强度及更高的韧性,为此可结合运用上述方法,设计出性能更加优异的 GF 增强 PA6 材料。

2 加工与成型对 GF 增强 PA6 材料的影响

从各种助剂原料到最终的制品之间,总是要经过加工成型的过程。该过程中,GF 完成了与 PA6 基体的混合,进而均匀分散于 PA6 基体中;同时,在助剂的作用下,GF 与 PA6 间的界面作用也构建完成^[55-56]。因此,加工过程显著影响了 GF 增强 PA6 材料的内部结构,进而影响到材料的整体性能^[57]。前人对 GF 增强 PA6 材料加工性的研究与探索主要关注点就在加工过程对材料内部结构,尤其是 GF 状态及分布的影响;从纤维增强树脂材料的基本理论上分析,GF 增强 PA6 复合材料体系中的残余 GF 长度、GF 在基体中的分散、取向等必然直接影响着增强改性的效果^[15]。以上因素不仅取决于原料的选择上,还取决于所选用的混合设备及混合工艺,合理选择设备与工艺是进行 GF 增强改性的关键环节^[58]。因此,通过总结前人在工艺方面的研究,可以归纳出

GF 增强 PA6 材料的加工优化方案,从而指导高性能 GF 增强 PA6 材料的制备,实现材料性能与制备效率的双重优化。

2.1 PA6/GF 复合材料的制备工艺

目前,GF 增强的热塑性塑料通常采用两步法加工成型,即:先使 GF 与树脂基体相互结合并造粒,然后再以造出的粒料为原料进行成型加工^[55,59]。相对于过程更简单的一步法(GF 与树脂基体预混合后直接进入注塑设备成型),两步法可以更好地确保 GF 在树脂中均匀分散,保证材料的表面效果及性能稳定性^[60]。

两步法中粒料的制备方面也有两种方案可供选择,即:包覆法和混合法^[60]。包覆法是将熔融混合后的聚合物熔体送入到包覆机头当中,在机头中对 GF 进行包覆,最后牵引、冷却、切粒,该方法可以使树脂中 GF 的长度、取向最大程度上得以控制,但是该方法只能使用连续 GF,且需要牵引,通常 GF 与树脂基体的结合也比较差^[61]。混合法则通过连续混合设备将 GF 和树脂基体进行混合造粒,该方法中可使用 SGF 和连续 LGF,混合中的连续剪切作用促使 GF 与树脂基体充分结合,两者间的界面作用也得以充分构建,但是强烈的剪切作用同时导致 GF 结构的破坏,取向也基本无法被控制^[62]。相比而言,目前混合法的应用更加广泛,对于混合法制备 GF 增强 PA6 材料的研究也更充分^[60]。

本质上,加工参数直接影响的是 GF 在 PA6 树脂中的填充与分散状态,进而影响 GF 增强 PA6 材料的力学性能^[26]。因此,采用混合法制备 GF 增强 PA6 粒料时,加料方法、GF 加入位置、排气情况、造粒速度、主机螺杆转速、挤出温度等工艺参数都会影响材料的最终性能^[63-66]。而使 GF 增强 PA6 材料性能优异的主要设计思路,保证 GF 在 PA6 中均匀分散且与 PA6 充分结合,同时减少 GF 在加工过程中出现的表面与整体结构破坏。

2.2 GF 加入工艺对 PA6/GF 复合材料性能的影响

K.Shon 等^[67-68]研究了 GF 与树脂共混中 GF 加料位置对材料性能的影响。结果表明,GF 加入较早,则 GF 受剪切作用明显,GF 被严重破坏,残余 GF 长度较小,对材料整体性能不利;GF 加入较晚,则 GF 不易与树脂均匀共混,与树脂结合也较弱,从而影响材料整体性能,因此 GF 合理的加入位置对提高 GF 增强树脂的效果有明显帮助。

陈桂兰等^[69]在进行 GF 增强树脂的实验中通过比较得出,使用侧加料加入 GF 更容易稳定喂料及控制 GF 含量,同时还能减少纤维的折断,实现材料性能的提高。在其实验中还发现,在挤出造粒过程中适当提高挤出温度,降低挤出压力可以一定程度上提高 GF 长度,改善材料性能。

2.3 挤出工艺对 PA6/GF 复合材料性能的影响

邓如生等^[63]的研究表明,较低的挤出温度不利于 GF

的包覆浸润,容易发生断裂,而过高的挤出温度则会降低聚合物本身的性能;当加入 GF 含量较高时,挤出温度应略高于聚合物熔点。

谭志勇等^[32]研究发现,在使用螺杆挤出机制备 GF 增强粒料时,随着主机转速从 70 r/min 增加到 230 r/min,材料的拉伸弹性模量、拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量等指标均逐渐增加,当主机转速再增加到 270 r/min 时,材料的各项性能变化不大,或略有降低。他们的研究还发现,喂料速度会影响物料的更新速度,从而影响物料在螺杆中的停留时间,在主机转速不变的情况下,随喂料速度从 8 r/min 上升到 26 r/min,复合材料的拉伸弹性模量、拉伸强度、弯曲弹性模量、弯曲强度,甚至冲击强度都逐渐降低,所以实际制备过程当中,需要在材料性能和产量之间进行适当选择,才可以得到产量较大,同时性能又相对较好的产品。

刘志刚等^[70]同样研究了混合法中的混合状态对 GF 增强树脂体系的影响因素,结果表明纤维最终的长度和分布由螺杆构型及组合决定。K.Shon 等^[71-72]研究了 Buss Kneader、同向及异向啮合双螺杆挤出机在不同螺杆构型下制备 GF 增强 PA6 材料时的 GF 破坏情况,结果表明对于不使用附加混炼元件的螺杆组合来说,Buss Kneader 加工的增强粒料中的纤维长度要略大于同向双螺杆,且远好于异向双螺杆。结合以上研究可知,同向啮合双螺杆和 Buss Kneader 等较为温和的螺杆构型可减少 GF 增强体系中的纤维折断,但是混合能力稍弱;而异向啮合双螺杆挤出机对 GF 的剪切破坏最为严重,但混合混炼能力较强。除此之外,D.Djuric 等^[73]研究了螺杆元件对双螺杆挤出机造粒的影响,认为螺杆构型可直接影响粒料的孔隙度和脆性。B.K.Gogoi 等^[74]研究发现,反向螺纹元件和捏合块的间隔和位置会直接影响挤出机的能量输入及机械能。郭奕崇等^[75]实验发现,在有较多混炼元件时,可将其分散布置,中间插以螺纹元件,以提高输送能力。吴旻等在研究 GF 增强 PA 体系时指出不能为了保证纤维的长度而一味地减小剪切,这样会导致体系中各组分的混合效果变差,从而降低制品的性能^[76]。陶巍等^[77]同样研究了不同螺杆组合对 GF 增强树脂材料性能的影响,其研究总结出 GF 加入共混设备后的理想加工方式,即在 GF 加入共混设备后,先进行恰当的分散混合,切断打散 GF,然后再进行高剪切分布混合,使 GF 在树脂中尽可能均匀分散;这其中,保证 GF 的均匀混合对 GF 增强树脂材料性能的提升帮助最为明显。

2.4 注射成型工艺对 PA6/GF 复合材料性能的影响

两步法制备 GF 增强 PA6 材料中的第二步成型工艺通常会采用注射成型,该成型过程的工艺参数也一定程度上影响着最终制品性能的好坏^[78-79]。钟世云等^[80]研究发现,注

射成型过程中的料筒模具温度、螺杆转速、注射压力、保压压力、背压、注射速度等因素都会影响到成型产品中的 GF 长度,进而影响产品的性能。A.Gullu 等^[81]研究发现,GF 增强 PA6 材料的拉伸强度与进料口温度成正比,与注射速度和螺杆转速成反比。张宇等^[82]研究发现,注射速度增加会使 GF 断裂更为严重,而制品的冲击强度对注射速度较为敏感;张宇等还证实,背压的提高也会导致 GF 长度下降,而保压压力对最终制品中的残余 GF 长度影响较小。A.Bernasconi 等^[83]发现,使用注射成型工艺可以制备 GF 呈取向结构的制品,且能够实现试样皮层和核层在模内熔体流动方向上具有不同的纤维取向;他们还尝试通过改变试样切割方向与熔体流动方向的角度,制备得到了纤维取向与测试应力方向呈不同角度的试样,对这些试样进行测试表明:当纤维取向与应力方向相同时,材料的拉伸弹性模量最大,而断裂伸长率最小;当纤维取向与应力方向垂直时,材料的拉伸弹性模量最小,而断裂伸长率最大。

目前,先将 GF 与 PA6 树脂进行混合造粒,再结合注塑工艺加工成相应制品的两步法加工工艺是主流的 GF 增强 PA6 材料加工方法。促使 GF 在 PA6 树脂中均匀分散是保证 GF 增强 PA6 材料性能优异的第一要素;在此基础上,尽可能保持 GF 的长度与结构完整是进一步改善 GF 增强 PA6 材料性能的重要因素。GF 与 PA6 树脂的混合过程中,设备选择与各工艺参数的确定需要综合考虑产率-GF 分散状态-GF 结构保持等三方面因素,根据具体要求选择相应参数;而 GF 增强 PA6 材料加工成型过程中,则需要在保证成型完整的情况下,尽可能减少对 GF 结构的破坏。此外,在加工成型过程中实现 GF 取向就能够制备单一方向上性能极为突出的各项异性制品,若不加以控制 GF 取向,则制备得到各向同性制品。

3 结语

以 GF 作为增强组分与 PA6 树脂复合的主要目的是得到一种低密度、高力学性能的树脂基复合材料,以使其可替代部分金属材料,实现一些制品的轻量化。因此,GF 增强 PA6 材料最值得关注的性能特点就是其出众的力学性能。研究者们对于如何进一步改善 GF 增强 PA6 材料的力学性能做出了十分深入的研究,并提出了许多具有指导性的观点与思路。首先,普遍的研究表明,GF 用量是决定 GF 增强 PA6 材料力学性能的首要因素,在 0~35% 的用量范围内,增加 GF 用量可以极为显著地改善 PA6 复合材料的力学性能。其次,GF 的种类及其与 PA6 树脂间的界面结合也对复合材料的性能有一定影响,选用高强度 GF,且对其进行表面处理以使其可与 PA6 基体间形成化学结合界面是改善 GF 增强 PA6 材料力学性能的重要方法。同时,材料中最终的 GF 保

留长度对 GF 增强 PA6 材料的力学性能影响也十分明显,选择的 GF 初始长度及加工过程中对 GF 的破坏程度共同决定了 GF 增强 PA6 材料中的 GF 保留长度,选用长 GF,且在加工与成型过程中通过调节螺杆转速、控制 GF 加入位置等方法尽可能减少对 GF 的破坏是提高 GF 增强 PA6 材料力学性能的要点。最后,GF 在 PA6 树脂基体中的分散对 GF 增强 PA6 材料的力学性能也有显著影响,在 GF 与 PA6 树脂混合过程中,第一要素就是保证 GF 能够均匀分散在树脂基体中,通过调节参数加强混炼过程的剪切作用、延长 GF 参与混炼的时间可以有效提高 GF 在 PA6 树脂中分散的均匀性;GF 混炼均匀性的提高往往会伴随着 GF 长度与结构的破坏,这时尽可能保证 PA6 基体中 GF 均匀分散对改善 GF 增强 PA6 材料的力学性能更有帮助。结合前人提出的理论,同时参考 GF 增强 PA6 材料的相关研究成果,可使 GF 增强 PA6 材料具有更加优异的力学性能,以适应更多的应用需求。

参考文献

- [1] Dasgupta S, et al. Journal of the American Chemical Society, 1996, 118:12 291-12 301.
- [2] 邓如生,等. 聚酰胺树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2002.
- [3] Deng Rusheng, et al. The application of polyamide resin[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2002.
- [4] 靳艳英. 池窑法玻纤增强 PA66 工艺原理及技术的研[D]. 北京:北京化工大学, 2006.
- [5] Jin Yanying. Research on modification theory and technics of direct-melting glass fiber reinforced PA66[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2002.
- [6] Schemme M. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2008(1):32-39.
- [7] Rijswijk K, et al. Polymer Testing, 2006, 25:873-887.
- [8] Nirmala R, et al. Polymer International, 2011, 60:1 475-1 480.
- [9] 施祖培. 聚酰胺树脂手册[M]. 北京:中国石化出版社, 1994.
- [10] Shi Zupei. Polyamide resin manual[M]. Beijing:China Petrochemical Press, 1994.
- [11] Akbari A, et al. Chemical Engineering and Processing, 2002, 41:601-609.
- [12] Rijswijk K V, et al. Composites Part A—Applied Science and Manufacturing, 2009, 40:1-10.
- [13] 李康. 原位聚合制备尼龙 6 无机纳米粉体复合材料工艺及其性能研究[D]. 广州:华南理工大学, 2016.
- [14] Li Kang. Study on in-situ preparation and properties of nylon 6 / inorganic nanocomposites[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2016.
- [15] Horst J, et al. Polymer Engineering and Science, 1996, 36:2 718-2 726.
- [16] Li D X, et al. Wear, 2010, 269:262-268.

- [13] Qin S H, et al. Journal of Macromolecular Science Part B——Physics, 2011, 50:2 243–2 254.
- [14] Chiriac M, et al. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 1999, 44:73–93.
- [15] 王善元, 等. 纤维增强复合材料 [M]. 上海: 中国纺织大学出版社, 1998.
- Wang Shanyuan, et al. Fiber reinforced composites[M]. Shanghai: China Textile University Press, 1998.
- [16] Santos P A, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38:2 404–2 411.
- [17] Li H, et al. International Journal of Applied Glass Science, 2014, 5:65–81.
- [18] Xie X L, et al. Journal of Polymer Science Part B——Polymer Physics, 2007, 45:1 448–1 458.
- [19] He W T, et al. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2015, 24:27–36.
- [20] 曹亮. 用于汽车发动机罩盖的增强尼龙 6 材料的制备 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- Cao Liang. Fabrication of reinforced nylon 6 composites for automobile engine cover[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [21] 张爽爽. 长纤维增强尼龙 6 复合材料技术的研究与开发 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- Zhang Shuangshuang. Research and development of long fiber reinforced polyamide 6 composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [22] Klata E, et al. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2004, 12, 64–69.
- [23] Unal H, et al. International Journal of Polymeric Materials, 2012, 61:834–846.
- [24] Hashemi S A, et al. Journal of Polymer Engineering, 2006, 26:1–19.
- [25] 韩俐伟. 化学工程师, 2004, 18:5–7.
- Han Liwei. Chemical Engineer, 2004, 18:5–7.
- [26] 王大中. 玻纤增强尼龙体系体积拉伸流变共混制备及其结构性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- Wang Dazhong. Study on the blending process of GF-reinforced PA and its morphology and properties under volume elongational flowing deformation[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [27] Thomason J L. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008, 39:1 732–1 738.
- [28] Thomason J L. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40:114–124.
- [29] Tao Z Z, et al. Polymer Composites, 2015, 36:1 826–1 839.
- [30] 张士华, 等. 复合材料学报, 2006, 23:31–36.
- Zhang Shihua, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23:31–36.
- [31] 刘庆辉. 玻璃纤维增强尼龙 6 复合材料性能研究 [D]. 长春: 长春工业大学, 2012.
- Liu Qinghui. Study on properties of glass fiber reinforced polyamide 6 composites[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2012.
- [32] 谭志勇, 等. 塑料工业, 2012, 40(5):68–72.
- Tan Zhiyong, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(5):68–72.
- [33] 高志秋, 等. 工程塑料应用, 2001, 29(7):2–5.
- Gao Zhiqiu, et al. Engineering Plastics Application, 2001, 29(7):2–5.
- [34] Ibanez-Gutierrez F T, et al. Composites Part B—Engineering, 2016, 94:299–311.
- [35] 张义乐. 玻璃纤维增强聚丙烯复合材料性能及应用研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- Zhang Yile. The studies on properties and application of glass fiber reinforced polypropylene composite[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [36] Zuo X L, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131, doi:10.1002 / APP.39594.
- [37] 马之庚, 等. 工程塑料手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.
- Ma Zhigeng, et al. Engineering plastics manual[M]. Beijing: China Machine Press, 2004.
- [38] Prabhakaran R T D, et al. Polymer Composites, 2015, 36:834–853.
- [39] Liu M H, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 126:1281–1288.
- [40] 张志坚, 等. 玻璃纤维, 2013(3):11–22.
- Zhang Zhijian, et al. Fiber Glass, 2013(3):11–22.
- [41] 王艺, 等. 玻璃纤维, 2018(5):14–16.
- Wang Yi, et al. Fiber Glass, 2018(5):14–16.
- [42] 陆豪. 石墨烯包覆玻璃纤维复合材料的制备 [D]. 济南: 济南大学, 2017.
- Lu Hao. Preparation of graphene oxide coated glass fiber reinforced composites [D]. Jinan: University of Jinan, 2017.
- [43] 张娜娜. 短切玻纤增强尼龙 12T 复合材料的制备及性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
- Zhang Nana. Preparation and properties of short glass fiber reinforced PA12T composites[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018.
- [44] 孙鹏. 玻璃纤维增强尼龙 6 研究 [D]. 长春: 长春工业大学, 2015.
- Sun Peng. Research of glass fiber reinforced nylon 6[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2012.
- [45] 王艇. 化工技术与开发, 2010, 39(2):18–20.
- Wang Ting. Technology & Development of Chemical Industry, 2010, 39(2):18–20.
- [46] 王丽, 等. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(1):97–102.
- Wang Li, et al. Polymeric Materials Science and Engineering,

- 2017,33(1):97-102.
- [47] 邹翠,等. 塑料科技,2018,46(11):59-62.
Zou Cui, et al. *Plastics Science and Technology*,2018,46(11):59-62.
- [48] 邹志明,等. 现代塑料加工应用,2005,17(5):28-31.
Zou Zhiming, et al. *Modern Plastics Processing and Application*, 2005,17(5):28-31.
- [49] Teixeira D, et al. *Materials & Design*,2013,47:287-294.
- [50] 谭亚辉. 长玻璃纤维增强聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料技术的研究[D]. 北京:北京化工大学,2015.
Tan Yahui. The research on long-glass-fiber reinforced thermoplastic composites based on polycarbonate/poly (butylene terephthalate) alloys[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology,2015.
- [51] Gupta V B, et al. *Polymer Composites*,1989,10:16-27.
- [52] 黄惠龙. 长玻纤增强尼龙 66 复合材料的研究[D]. 广州:华南理工大学,2012.
Huang Huilong. Study on long glass fiber reinforced PA66 composite[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2017.
- [53] 姜润喜. 合成技术及应用,2007,22(1):24-28.
Jiang Runxi. *Synthetic Technology & Application*,2007, 22(1):24-28.
- [54] 陈梦露. 纤维树脂复合材料的正向设计及其性能研究[D]. 长春:吉林大学,2016.
Chen Menglu. Research on the forward design and properties of fiber resin composites[D]. Changchun:Jilin University,2016.
- [55] 黎敏荣. 连续玻纤增强热塑性聚酰胺 6 传递成型研究[D]. 北京:北京化工大学,2017.
Li Minrong. Study on transfer molding of continuous glass fiber reinforced thermoplastic polyamide-6[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology,2017.
- [56] Dencheva N, et al. *Journal of Applied Polymer Science*,2014, doi:10.1002 / APP.40083.
- [57] 朱涵睿,等. 玻璃钢/复合材料,2018(11):50-57.
Zhu Hanrui, et al. *Fiber Reinforced Plastics & Composites*, 2018(11):50-57.
- [58] 张留成,等. 高分子材料基础[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
Zhang Liucheng, et al. *Foundation of polymer materials* [M]. Beijing:Chemical Industry Press,2002.
- [59] Fu S Y, et al. Science and engineering of short fibre reinforced polymer composites[M]. UK:Woodhead Publishing Limited, 2009:1-4.
- [60] 蒋兆寅. 玻纤增强改性工艺及螺杆组合的研究[D]. 北京:北京化工大学,2012.
Jiang Zhaoyan. Research of the screw assemble and the processing technics for glass-fiber reinforced modification[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology,2012.
- [61] 耿孝正. 塑料混合及连续混合设备[M]. 北京:中国轻工业出版社,2008.
Geng Xiaozheng. *Plastic mixing and continuous mixing equipment* [M]. Beijing:China Light Industry Press,2008.
- [62] 钱柏章. 国外塑料,2007,25(3):42-44.
Qian Bozhang. *World Plastics*,2007,25(3):42-44.
- [63] 邓如生,等. 工程塑料应用,2009,37(10):23-26.
Deng Rusheng, et al. *Engineering Plastics Application*,2009, 37(10):23-26.
- [64] 刘正英,等. 工程塑料改性技术[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
Liu Zhengying, et al. *Modification technology of engineering plastics*[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2008.
- [65] 李华,等. 工程塑料应用,2009,37(2):17-19.
Li Hua, et al. *Engineering Plastics Application*,2009,37(2):17-19.
- [66] David W. *Polymer Composites*,1989,10:98-102.
- [67] Shon K, et al. *Polymer Engineering and Science*,2010, 39:1757-1768.
- [68] Shon K, et al. *Polymer Engineering and Science*,2010, 48(4):756-766.
- [69] 陈桂兰,等. 工程塑料应用,2002,30(5):16-18.
Chen Guilan, et al. *Engineering Plastics Application*,2002, 30(5):16-18.
- [70] 刘志刚,等. 工程塑料应用,2001,29(5):40-42.
Liu Zhigang, et al. *Engineering Plastics Application*,2001, 29(5):40-42.
- [71] Shon K, et al. *Polymer Engineering and Science*,2008,10:756-766.
- [72] Shon K, et al. *Polymer Engineering and Science*,1999, 39:1757-1768.
- [73] Djuric D, et al. *Pharmaceutical Technology*,2008,97:4934-4942.
- [74] Gogoi B K. *Food Research International*,1996,29:505-512.
- [75] 郭奕崇,等. 化工进展,2001(12):4-7.
Guo Yichong, et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2001(12):4-7.
- [76] 吴灵,等. 塑胶工业,2006(2):21-24.
Wu Jiong, et al. *Plastics Industry*,2006(2):21-24.
- [77] 陶巍,等. 塑料工业,2009,37(4):49-52.
Tao Wei, et al. *China Plastics Industry*,2009,37(4):49-52.
- [78] Amano I, et al. US:5773042.1998-06-30.
- [79] Kuram E. *Composites Part B—Engineering*,2016,88:85-100.
- [80] 钟世云,等. 合成材料老化与应用,2004,33(1):28-32.
Zhong Shiyun, et al. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2004,33(1):28-32.
- [81] Gullu A, et al. *Materials and Design*,2006,27:316-323.
- [82] 张宇,等. 塑料科技,2011,39(2):65-69.
Zhang Yu, et al. *Plastics Science and Technology*,2011,39(2):65-69.
- [83] Bernasconi A, et al. *International Journal of Fatigue*,2007, 29:199-208.