

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.023

玻璃纤维增强尼龙复合材料新型增韧剂研究

周旭初, 汤鑫焱, 宋克东, 胡天辉, 王文志, 黄自华

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412000)

摘要: 以马来酸酐接枝反式-1,4-聚异戊二烯(TPI-g-MAH)、马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH)、马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(EPDM-g-MAH)和马来酸酐接枝氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SEBS-g-MAH)为增韧剂,以质量分数为15%的玻璃纤维(GF)为增强剂,通过双螺杆挤出机制备了一系列增韧型GF增强尼龙(PA)6复合材料,研究了增韧剂种类及含量对复合材料力学性能和熔体流动速率(MFR)的影响。结果表明,随着增韧剂含量的增加,复合材料的缺口冲击强度逐渐上升,拉伸强度、弯曲强度和MFR逐渐下降;其中,EPDM-g-MAH对复合材料的增韧效果最好,TPI-g-MAH和POE-g-MAH次之,SEBS-g-MAH的增韧效果最差;当增韧剂质量分数均为10%时,TPI-g-MAH增韧的复合材料的缺口冲击强度与EPDM-g-MAH增韧的已相差不大,且相对于其它增韧剂,TPI-g-MAH增韧的复合材料的拉伸强度、弯曲强度和MFR下降幅度最小。综合可知,TPI-g-MAH对GF增强PA6复合材料增韧效果明显且对其强度和MFR影响最小,是一种新型高效的增韧改性剂。

关键词: 玻璃纤维增强尼龙; 增韧剂; 缺口冲击强度

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)12-0102-04

Study on Novel Toughening Agent for Glass Fiber Reinforced Nylon 6

Zhou Xuchu, Tang Xinyan, Song Kedong, Hu Tianhui, Wang Wenzhi, Huang Zihua

(Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412000, China)

Abstract : Using maleic anhydride (MAH) grafted trans-1,4-polyisoprene (TPI-g-MAH), MAH grafted ethylene-octene copolymer(POE-g-MAH), MAH grafted ethylene-propylene-diene block copolymer (EPDM-g-MAH) and MAH grafted styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer (SEBS-g-MAH) as toughening agent, glass fiber (GF) with mass fraction of 15% as enhancer, a series of toughened GF reinforced nylon(PA)6 composites were prepared by twin screw extruder. The effects of the toughening agents on the mechanical properties and melt flow rate (MFR) of the toughened composites were investigated. The results show that as the content of the toughening agents increases, the tensile strength, flexural strength as well as MFR decrease but the notched impact strength increases significantly, the toughening effect of EPDM-g-MAH is the best, the effects of TPI-g-MAH and POE-g-MAH follow, and the SEBS-g-MAH is the worst of all. When the mass fraction of toughening agent is 10%, the notched impact strength of TPI-g-MAH toughened composite is the same with that of EPDM-g-MAH toughened composite, meanwhile, comparing with other toughening agent, TPI-g-MAH can minimize the decrease degrees of the tensile strength, flexural strength and MFR of the toughened composite. In summary, TPI-g-MAH has obvious toughening effect on the GF reinforced PA6 composite and gets little impact on strength and MFR, it is a new and efficient toughening agent for the GF reinforced PA6 composite.

Keywords : glass fiber reinforced nylon ; toughening agent ; notched impact strength

玻璃纤维(GF)增强尼龙(PA)复合材料具有较高的力学性能、尺寸稳定性、耐热性、耐油性以及较好的电性能,广泛应用于电子电器、汽车、机械、宇航等领域,然而该材料对缺口敏感,为此人们进行了大量的研究工作,以改善其缺口冲击性能。目前,大多采用的方法是在PA基体中添加弹性体或韧性树脂,主要有马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH)、马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(EPDM-g-MAH)、马来酸酐接枝氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙

烯共聚物(SEBS-g-MAH)等^[1-4]。

反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)又称人工合成杜仲橡胶,与天然橡胶属同分异构体,但在性能上却有很大差异。TPI耐疲劳及耐屈挠性能极其优异,且具有优良的耐海水、耐臭氧、耐酸碱等一系列特性,具有广泛的用途。TPI兼具橡塑双重特性,分子链

联系人: 胡天辉,高级工程师,主要从事高分子材料制备及改性研究

收稿日期: 2014-09-23

柔顺性好,是一种优良的热塑性弹性体,既具有塑料的加工性,又具有橡胶的高弹性^[5-6]。

笔者以马来酸酐接枝 TPI (TPI-g-MAH), POE-g-MAH, EPDM-g-MAH 和 SEBS-g-MAH 为增韧剂,制备了一系列增韧型 GF 增强 PA6 复合材料,研究了增韧剂种类及含量对复合材料力学性能和熔体流动速率 (MFR) 的影响,并比较了不同增韧剂对复合材料的增韧效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: XC010, 株洲时代新材料科技股份有限公司;

GF: 泰山玻璃纤维有限公司;

抗氧剂: 巴斯夫中国有限公司;

TPI-g-MAH: 自制;

SEBS-g-MAH, EPDM-g-MAH: 朗盛化学(上海)有限公司;

POE-g-MAH: 杜邦中国集团有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: FY-35 型, 南京富亚橡塑机械制造有限公司;

注塑机: WG-80 型, 无锡格兰机械集团有限公司;

电子万能试验机: CMT-10000N 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: ZBC7750-C 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

MFR 仪: RL-Z1B1 型, 上海思尔达科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

将干燥好的 PA6, 增韧剂 (TPI-g-MAH, POE-g-MAH, EPDM-g-MAH 和 SEBS-g-MAH), GF 和助剂按一定配比经双螺杆挤出机挤出造粒, 设定 GF 质量分数为 15%。挤出温度依次设为 235, 245, 250, 250, 235, 225, 225, 220, 230℃。将挤出粒料在鼓风烘箱中干燥 4 h 后注塑成标准试样, 注塑温度从加料口到喷嘴依次为 260, 250, 240, 230℃。

1.4 性能测试

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 增韧剂种类及含量对 GF 增强 PA6 复合材料力学性能的影响

图 1 是增韧剂种类及含量对 GF 增强 PA6 复合材料拉伸强度的影响。从图 1 可以看出, 随着增韧剂含量的增加, 复合材料的拉伸强度逐渐下降, 这是由于增韧剂分子以柔性的弹性体分子为主, 添加后复合材料的拉伸强度降低。此外, 从图 1 还可以看出, 在增韧剂含量相同条件下, PA6/TPI-g-MAH/GF 复合材料的拉伸强度最大, PA6/SEBS-g-MAH/GF 复合材料的拉伸强度最低。这说明增韧剂 TPI-g-MAH 对复合材料拉伸强度的不利影响最小, SEBS-g-MAH 对复合材料拉伸强度的不利影响最大。

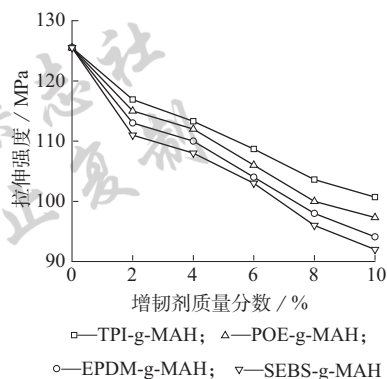


图 1 增韧剂种类及含量对 GF 增强 PA6 复合材料拉伸强度的影响

图 2 是增韧剂种类及含量对 GF 增强 PA6 复合材料弯曲强度的影响。由图 2 可以看出, 与增韧剂对复合材料的拉伸强度影响一样, 随着增韧剂含量的增加, 复合材料的弯曲强度下降, 这也是由于增韧剂分子降低了 PA6 复合材料的刚性引起的。从图 2 也可以看出, 增韧剂含量相同的条件下, 增韧剂 TPI-g-MAH 对复合材料弯曲强度的不利影响最小, SEBS-g-MAH 对复合材料弯曲强度的不利影响最大。

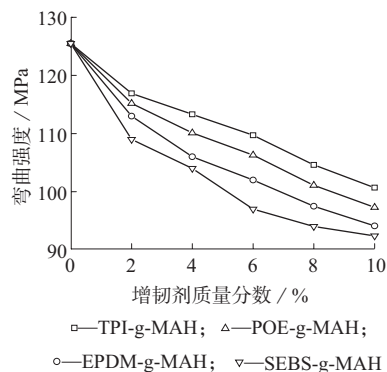


图 2 增韧剂种类及含量对 GF 增强 PA6 复合材料弯曲强度的影响

图3是增韧剂种类及含量对GF增强PA6复合材料缺口冲击强度的影响。由图3可知,随着增韧剂含量的增加,复合材料的缺口冲击强度呈逐渐上升趋势。这是由于增韧剂分子链含有弹性体或韧性树脂结构,具有高弹性或高韧性,当复合材料受到外力作用时,其成为应力集中点,引发大量银纹,吸收大量的冲击能量,从而提高材料的冲击性能^[7]。另外,增韧剂分子支链上含有马来酸酐基团,可与PA6分子链末端的氨基形成牢固的共价键,增加PA6连续相与增韧剂分散相之间的界面作用力,改善增韧剂在基体中的分散状态,从而使受到的应力分散,银纹不易发展成裂纹,所以复合材料的冲击性能得到显著提高。

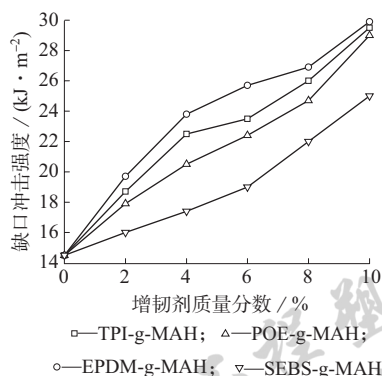


图3 增韧剂种类及含量对GF增强PA6复合材料冲击强度的影响

从图3还可看出,EPDM-g-MAH对PA6复合材料的增韧效果最佳,其次是TPI-g-MAH和POE-g-MAH,SEBS-g-MAH的增韧效果最差,这是由增韧剂本身的分子结构所决定的。EPDM-g-MAH和TPI-g-MAH分子链中含有大量柔性分子结构,在受到外力作用时,能引发大量的银纹,吸收冲击能量,对材料的冲击性能的提高幅度较大,SEBS-g-MAH由于含刚性的苯乙烯链段,对材料冲击性能的改善程度最小。另外,当增韧剂质量分数均为10%时,TPI-g-MAH增韧的复合材料的缺口冲击强度与EPDM-g-MAH增韧的几乎没有差异。

2.2 增韧剂种类及含量对GF增强PA6复合材料MFR的影响

图4是增韧剂种类及含量对GF增强PA6复合材料MFR的影响。由图4可知,随着增韧剂含量的增加,复合材料的MFR逐渐下降,这是因为增韧剂分子中酸酐基团与PA6分子末端氨基形成化学键,导致增韧剂与PA6内摩擦力增加,分子链运动困难,分子链间不易发生相对滑移,从而使MFR下降^[3]。从图4还可以看出,不同增韧剂对复合材料

MFR的影响不同,TPI-g-MAH对复合材料MFR下降幅度的影响最小。这可能与增韧剂分子本身的结构特性有关,TPI-g-MAH中的主链TPI具有橡塑双重特性,相对于其它增韧剂,分子链更柔顺,其熔体更容易流动,因此,TPI-g-MAH增韧的复合材料具有最优的熔体流动性能。

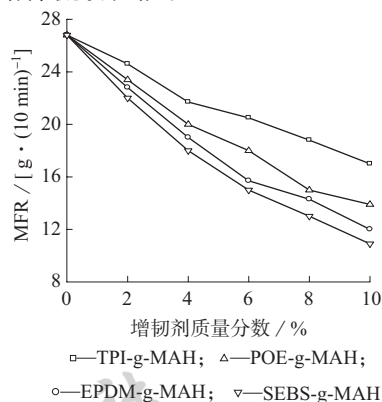


图4 增韧剂种类及含量对GF增强PA6复合材料MFR的影响

3 结论

(1) 随着增韧剂含量的增加,GF增强PA6复合材料的缺口冲击强度逐渐上升,拉伸强度、弯曲强度和MFR逐渐下降。其中,TPI-g-MAH对PA6复合材料的弯曲强度、拉伸强度和MFR下降幅度的影响最小。

(2) 不同增韧剂的增韧效果不同,其中,EPDM-g-MAH的增韧效果最好,TPI-g-MAH和POE-g-MAH的增韧效果次之,SEBS-g-MAH的增韧效果最差;当增韧剂质量分数为10%时,TPI-g-MAH增韧的复合材料的缺口冲击强度与EPDM-g-MAH增韧的已相差不大。

(3) 相对于其它增韧剂,TPI-g-MAH对GF增强PA6复合材料的强度和熔体流动性能影响最小,且增韧效果明显,是一种新型高效的GF增强PA6复合材料用增韧剂。

参考文献

- [1] Huang Jijun, Paul D R. Comparison of fracture behavior of nylon 6 versus an amorphous polyamide toughened with a maleated poly(ethylene-1-octene) elastomer[J]. Polymer, 2006, 47(10): 3 505-3 519.
 - [2] Wang Cong, Su Junxia, Li Jiang, et al. Phase morphology and toughening mechanism of polyamide 6 / EPDM-g-MA blends obtained via dynamic packing injection molding[J]. Polymer, 2006, 47(9): 3 197-3 206.
 - [3] 刘振宏,王静江,唐雄峰,等. POE-g-MAH增韧改性PA6的力学性能[J]. 天津大学学报, 2009, 42(2): 173-177.
- Liu Zhenhong, Wang Jingjiang, Tang Xiongfeng, et al. Mechanical

- properties of toughened polyamide 6 by POE-g-MAH[J]. Journal of Tianjin University, 2009, 42(2): 173-177.
- [4] 曾幸荣, 赵建青, 庞纯, 等. EPDM 接枝马来酸酐增韧聚酰胺 6 的性能及冲击断面形态 [J]. 橡胶工业, 2002, 49(3): 142-145.
- Zeng Xingrong, Zhao Jianqing, Pang Chun, et al. Properties of PA6 toughened with EPDM-g-MAH and study on its impact fracture surface[J]. Rubber Industry, 2002, 49(3): 142-145.
- [5] 张文禹, 黄宝琛, 杜爱华, 等. TPI/HVBR/SBR 共混物的性能 [J]. 橡胶工业, 2002, 49(2): 69-72.
- Zhang Wenyu, Huang Baochen, Du Aihua, et al. Properties of TPI/HVBR/SBR blends[J]. Rubber Industry, 2002, 49(2): 69-72.
- [6] 宋红梅, 杜爱华, 赵志超, 等. TPI/IR 并用胶的性能 [J]. 弹性体, 2009, 19(3): 15-18.
- Song Hongmei, Du Aihua, Zhao Zhichao, et al. Properties of TPI/IR blends[J]. China Elastomerics, 2009, 19(3): 15-18.
- [7] 杨其, 张小军, 毛益民, 等. MAH 接枝 EPDM 增韧 PA66 的研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2004, 16(5): 14-17.
- Yang Qi, Zhang Xiaojun, Mao Yimin, et al. Study on PA66 toughened with EPDM-g-MAH[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2004, 16(5): 14-17.

我国塑料草坪生产商瞄准新市场

为了在竞争中保持领先,我国蓬勃发展的塑料草坪制造企业把眼光瞄准了海外市场。参加广交会第 2 期的多家供应商表示,国内市场的购买需求依然很大,主要受到了小学、初中和高中对体育场馆建设需求的迅猛增长。但人造草坪市场的竞争变得越来越激烈。河北麦迪橡塑股份有限公司的销售经理 Abner Han 说,该公司在十年前刚成立时竞争还不激烈,但现在,国内有几百家人造草坪生产企业。

在国外,不同地区的需求也各异。在气候干旱的地方,人造草坪的最大吸引力在于永远不需要浇水。广州傲胜人造草有限公司销售经理 Janet Huang 表示:“中东市场需求很大。我们每月至少要接待十家中东客户代表。”

在足球风行的南美、欧洲和非洲,当地买家对人造草坪需求若渴,因为人造草坪不需要除草、涂粉或重新铺草皮,节省成本。广州市绿城体育设施有限公司的销售经理 Ally Lee 说:“安装完毕后,就不需要任何维护了。”

虽然专业运动级别的人造草坪早已过了鼎盛时期,但人造草仍经常被用于铺设训练场,甚至是高规格比赛的训练场。2008 北京奥运会,2010 广州亚运会和 2011 深圳大运会的训练场都使用了傲胜的人造草坪。

生产人造草坪需要 3 个步骤:用聚乙烯或聚丙烯/聚丙烯混合物来挤出和纺织人造草丝;收集成束丛;最后添加衬背,通常是胶乳。

广州绿城的配备包括四台制纱机,六台簇绒机和一台背衬机。为了满足需求,这家私营企业计划再添置一台背衬机。

由于一块 7000 m² 的塑料草坪的质量约 19 t,因此对成本敏感的客户十分关注运费,故工厂一般都建在深水港附近。绿城在湖北省石首市建有 10 万 m² 的制纱厂,随后将草纱运往该公司在广州市的 4 万 m² 的簇绒和背衬工厂。

尽管基本上所有供应商都会展示红色、黄色或蓝色人造草坪样品,但绿色还是市场首选。

麦迪橡塑的 Han 说,美国买家更喜欢聚氨酯背衬,其碎屑少,而且比胶乳更耐用。麦迪橡塑瞄准了潜在的美国本土买家,今年初安装了一台 50 万美元的聚氨酯背衬机。该公司针对美国巨大的市场潜力展开投资。“美国人的花园通常比欧洲人的大。”人造草坪在美国西部某些州特别受欢迎,因为干旱导致很多地方无法铺设真的草皮。

这些供应商都有不少回头客,塑料草坪可以使用 5~10 年,在利用率高的体育场和极端气候环境下寿命更短。

除节水性以外,人造草坪仅仅颜色是绿色的,其实并不环保。这些企业在宣传资料中特别强调他们只使用全新的 PE 材料。AVG 的 Huang 说,买家对再生塑料制成的草坪持谨慎态度,担心其中含有重金属。

一旦有磨损破裂,人造草坪基本上无法再生,因为很难从背衬上将簇绒分离出来。麦迪橡塑的 Han 说:“这是整个行业面临的一大问题。” (慧聪塑料网)

医用塑料市场蓬勃发展还需多方促进

近几年来,美国市场上一次性医疗器械产品的高速发展亦是医用塑料市场扩容的重要因素。对我国众多一次性医用塑料制品生产商和出口商来说,美国市场的重要性是不言而喻的。故了解今后美国医用塑料市场的走向,对我国医疗器械业的新品开发非常有必要。

我国医用塑料产业发展很快,然而医用塑料制品与国外先进水平相比,差距仍很大,主要表现在医用塑料产品所需的原料门类不全,质量标准不规范;管理水平较低,产品质量稳定性差;产品技术结构落伍,大多数产品属于中低档次,缺乏市场竞争能力等多个方面。

要想让医用塑料市场蓬勃发展起来,需做到以下几点:

(1) 切实做好企业结构调整与转制工作。关注医用塑料产业,限制低附加值、低技术含量产品企业的增加,重点扶植几个大型的医用塑料企业。淘汰落后的中小企业,建立优胜劣汰的竞争机制。

(2) 促进技术进步和提高装备水平。尽快建立健全企业技术中心,积极采用新技术、新工艺和新的生产方式与经营管理模式,积极开发新产品以占领市场。并注重新技术和传统产品的嫁接,大力开发有利于开拓国内外市场和有竞争力的新产品。

(3) 提高产品质量和可靠性。医用塑料企业应尽快提高管理水平,必须按法律、法规办事,认真贯彻执行 ISO9000 质量保证体系,规范企业的行为,提高产品质量。

由于全球化趋势的加速,塑料产品的外包业务转移至发展中国家生产,这已成为一种世界潮流。我国医用塑料行业一定要紧紧抓住机遇,大力发展医疗器械,促进医用塑料产业更好地发展。

(中国制药网)