

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.07.007

不同截面类型玻纤增强 PA6 的性能

孟凡地, 吴承然, 易琪伟, 王彩, 孙照亮, 邓娇

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412007)

摘要: 对比研究了扁平玻纤及圆形玻纤增强尼龙 6 (PA6) 复合材料的力学性能、流动性能、收缩翘曲情况、摩擦性能及线膨胀系数 (CLTE)。结果表明, 随着玻纤含量增加, 扁平玻纤及圆形玻纤增强 PA6 复合材料力学性能均增加, 但熔体流动速率 (MFR) 降低; 相同玻纤含量下, 与圆形玻纤相比, 扁平玻纤增强 PA6 复合材料的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量较低, 简支梁缺口冲击强度及 MFR 较高。在玻纤含量 30% 的条件下, 不同扁平玻纤及圆形玻纤增强 PA6 复合材料性能存在差异, 通过收缩率测试分析, 扁平玻纤复合材料比圆形玻纤具有更低的收缩率及横纵收缩比, 扁平比越高, 横纵收缩比越低, 翘曲度越小; 通过 MFR 及注塑螺旋线测试, 发现扁平玻纤复合材料具有更好流动性、更高流长比, 扁平比越高优势越明显, 有利于成型加工; 通过滑动摩擦测试结果看出, 扁平玻纤复合材料具有更低摩擦系数, 随着扁平比增大, 摩擦系数越低; 通过热机械分析检测, 扁平玻纤复合材料在垂直流动方向 CLTE 低于圆形玻纤, 且流动方向和垂直流动方向 CLTE 差异也较小。扁平玻纤增强材料能改善传统圆形玻纤增强体系的一些不足, 优化产品性能。

关键词: 尼龙 6; 扁平玻纤; 收缩率; 流长比; 线膨胀系数

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)07-0043-06

Performance of PA6 reinforced with glass fibers of different cross-sectional types

MENG Fandi, WU Chengran, YI Qiwei, WANG Cai, SUN Zhaoliang, DENG Jiao

(Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract : The mechanical properties, flow performance, shrinkage and warping, friction performance and linear expansion coefficient (CLTE) of flat glass fiber and circular glass fiber reinforced nylon 6 (PA6) composite materials were compared and studied. The results show that as the glass fiber content increases, the mechanical properties of flat glass fiber and circular glass fiber reinforced PA6 composites increase, but the melt melt flow rate (MFR) decreases. At the same glass fiber content, compared with circular glass fiber, flat glass fiber reinforced PA6 composites have lower tensile strength, flexible strength and flexible modulus, while the notched impact strength and MFR of simply supported beams are higher. At the condition of 30% glass fiber content, there are differences in the performance of different flat ratio glass fibers and circular glass fiber reinforced composite materials. Through shrinkage rate testing analysis, flat glass fiber composite materials have lower shrinkage rates and transverse and longitudinal shrinkage ratios compared to circular glass fibers. The higher the flat ratio, the lower the transverse and longitudinal shrinkage ratio, and the smaller the warpage. Through MFR testing and injection molding spiral line testing, flat glass fiber composite materials have better fluidity, higher flow length ratio, and the higher the flat ratio, the more obvious the advantage, which is conducive to molding processing. Through the sliding friction test results, it can be seen that the flat glass fiber composite material has a lower friction coefficient. As the flatness ratio increases, the friction coefficient decreases; Through thermal mechanical analysis, it is found that the CLTE of flat glass fiber composite materials in the vertical flow direction is lower than that of circular glass fibers, and the difference in CLTE between the flow direction and the vertical flow direction is also small. Flat glass fiber reinforcement materials can solve some inherent problems of traditional circular glass fiber reinforcement systems and improve product performance.

Keywords : nylon 6 ; flat glass fiber ; shrinkage rate ; flow length ratio ; linear expansion coefficient

通信作者: 孟凡地, 硕士研究生, 工程师, 研究方向为改性高分子材料

收稿日期: 2024-04-25

引用格式: 孟凡地, 吴承然, 易琪伟, 等. 不同截面类型玻纤增强 PA6 的性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(7): 43-48.

MENG Fandi, WU Chengran, YI Qiwei, et al. Performance of PA6 reinforced with glass fibers of different cross-sectional types[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(7): 43-48.

尼龙6 (PA6)是一种脂肪族聚酰胺树脂,具有良好的力学性能、耐磨性、耐化学性、耐热性等特点,被广泛应用于汽车、电子电器和家具等领域。但PA6也存在一些缺点,如易吸水、制品尺寸稳定性差、强度相对较低等,需对其进行针对性改性,其中玻纤增强改性是常用的方法。使用圆形玻纤(圆形截面)增强改性后,PA6复合材料刚性大幅提高,吸水性也有改善,但圆形玻纤的加入导致材料流动性变差、产品成型困难、外观较差;同时由于PA6材料结晶性及玻纤加入引起的取向性,使整个材料各向异性更加明显,产品翘曲变形严重,限制了其应用^[1-4]。

扁平玻纤是一种具有类似矩形横截面的玻璃纤维,相比于传统圆形截面玻纤,横截面形状发生了改变,从而影响了其在增强体系中的作用效果^[5-10]。笔者首先对比研究了不同含量圆形玻纤E7CS10-03-568H(简称圆形玻纤)及扁平玻纤ECS301HP-3-M4(简称M4)增强PA6复合材料性能差异;接下来研究了质量分数均为30%的圆形玻纤、扁平玻纤ECS301HP-3-M3(简称M3)及M4增强PA6复合材料收缩率、流动性、摩擦性能及线膨胀系数(CLTE),进一步探讨了扁平玻纤的应用特点。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6:YH800,湖南岳化化工股份有限公司;

短切玻纤:E7CS10-03-568H,中国巨石股份有限公司;

短切扁平玻纤:ECS301HP-3-M3,横截面长宽的比值为3,重庆国际复合材料有限公司;

短切扁平玻纤:ECS301HP-3-M4,横截面长宽的比值为4,重庆国际复合材料有限公司;

相容剂:马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH),株洲时代新材料科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:SHJ-35B,南京盛驰(富亚)橡塑机械制造有限公司;

注塑机:MA900IIS/280,海天塑机集团有限公司;

万能试验机:CMT6104,美特斯工业系统(中国)有限公司;

冲击试验机:PTM7501,美特斯工业系统(中国)有限公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪:ZRZ1452,美特斯工业系统(中国)有限公司;

影像测量仪:LUXURY 300CNCL-W,东莞市兆丰精密仪器有限公司;

热机械分析(TMA)仪:TMA-Q400,美国沃特斯公司;

摩擦系数测试仪:MMS-2A 微机控制摩擦磨损试验机,济南益华摩擦学测试技术有限公司。

1.3 试样制备

将PA6在120℃干燥4h,然后将PA6、相容剂(固定比例3%)及其他加工助剂按比例预混,玻纤经玻纤口加入,通过双螺杆挤出造粒,挤出温度为230~260℃,螺杆转速400 r/min。挤出造粒后的材料120℃干燥4h,然后采用注塑机制备检测样,注塑温度240~280℃。

1.4 测试与表征

拉伸强度按GB/T 1040.2-2022测试,拉伸速率为10 mm/min;弯曲强度按GB/T 9341-2008测试,弯曲速率为2 mm/min;简支梁缺口冲击强度按GB/T 1043.1-2008测试,A缺口。

MFR按GB/T 3682-2000测试,250℃和275℃,载荷2.16 kg;摩擦系数按GB/T 3960-2016测试。

CLTE按ISO 11359-2:1999测试,样条尺寸10 mm×10 mm×4 mm,分为流动方向和垂直流动方向,测试温度区间为-40~90℃,试验结果取值范围-30~80℃,升温速率为5℃/min。

收缩率测试:注塑130 mm×70 mm×mm板材,压平后,以影像测量仪,测试横纵向尺寸变化。

翘曲高度测试:注塑130 mm×70 mm×2 mm板材,实验室环境调节后,放置在水平检验平台上,以塞尺测试各角翘起高度,取最大值。

2 结果与讨论

2.1 不同含量不同截面类型玻纤增强PA6复合材料性常规性能对比

图1对比了不同含量的圆形玻纤与扁平玻纤M4对PA6复合材料性能的影响。从图1可见,随着玻纤含量增加,扁平玻纤M4与圆形玻纤增强PA6复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、简支梁缺口冲击强度均增加;除缺口冲击强度外,扁平玻纤M4增强复合材料体系的其他方面性能要低于圆形玻纤复合材料。在玻纤含量分别为

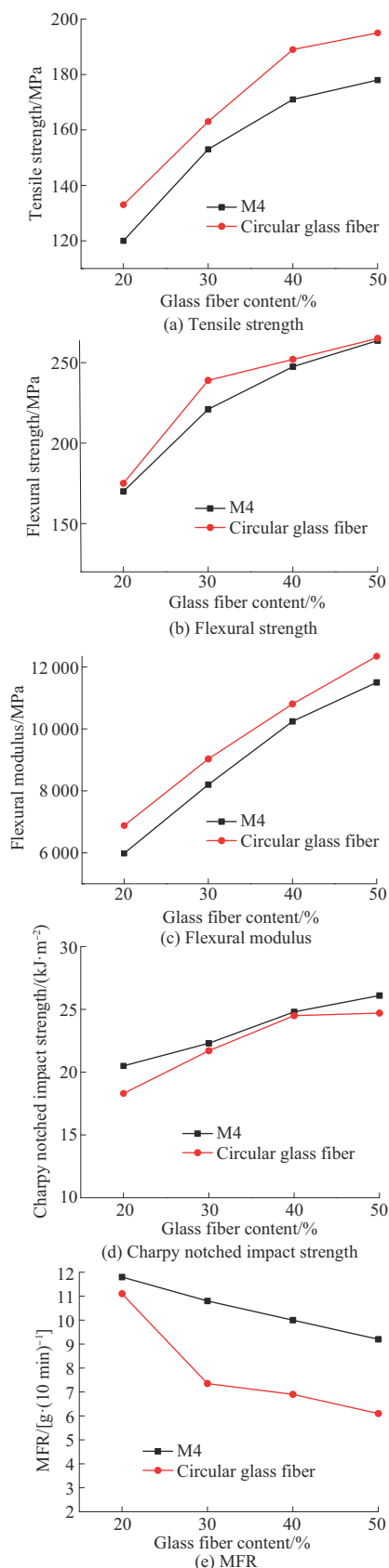


图1 不同含量圆形玻纤与扁平玻纤M4增强PA6复合材料性能对比
Fig. 1 Comparison of properties of circular glass fiber and flat glass fiber M4 reinforced PA6 composite materials with different content

20%, 30%, 40%, 50% 的情况下, 扁平玻纤 M4 增强 PA6 复合材料的拉伸强度较圆形玻纤分别降低 9.8%, 6.1%, 9.5%, 8.7%。对应的玻纤含量下, 扁平玻纤 M4 增强 PA6 复合材料的弯曲强度比圆形玻纤分别降低 2.9%, 7.5%, 1.8%, 0.5%, 在玻纤含量较低情况下, 圆形玻纤弯曲强度优势明显, 但当玻纤含量超过 40%, 二者差异变小, 主要是由于玻纤含量增高, 圆形玻纤在挤出设备中分散不好, 在低挠曲情况下出现断裂。由于弯曲弹性模量是反应材料在弹性极限内抵抗弯曲变形的能力, 其变化趋势与弯曲强度有差异, 扁平玻纤 M4 增强 PA6 复合材料的弯曲弹性模量低于圆形玻纤; 在简支梁缺口冲击方面, 对应玻纤含量下的扁平玻纤 M4 增强 PA6 复合材料的缺口冲击强度比圆形玻纤分别提升 12%, 2.8%, 1.2%, 5.7%, 扁平玻纤 M4 由于良好的分散性及在体系中的流动性, 缺口冲击强度随含量增加逐步提高, 而圆形玻纤在低添加量时, 缺口冲击强度随玻纤含量增加明显, 而在高添加量下增加较缓, 与扁平玻纤 M4 相比差异增大, 主要是由于高含量圆形玻纤其玻纤分散不佳。在流动性方面, 测试了不同玻纤含量下的圆形玻纤与 M4 增强 PA6 复合材料在 250 °C/2.16 kg 条件下 MFR 变化情况, 由图 1e 可以看出, 由于玻纤的高比重及阻挡作用, 导致复合材料黏度增大, 流动性均降低。因扁平玻纤 M4 具有类似矩形截面结构, 对体系摩擦力小, 阻挡作用较弱, 同比例条件下, 扁平玻纤 M4 增强 PA6 复合材料的流动性要高于圆形玻纤体系, 且随着玻纤含量增加, 扁平玻纤 M4 增强体系的下降幅度也较小^[5-8]。

2.2 不同截面类型玻纤增强 PA6 复合材料收缩率对比

图 2 和图 3 为质量分数 30% 的扁平玻纤 M3, M4 及圆形玻纤对 PA6 复合材料收缩率、横纵向收缩比及翘曲高度影响。由图 2 和图 3 可以看出, 不同类型玻纤对体系收缩率影响不同。各类型玻纤纵向(注塑流动方向)收缩率都很低, 其中 M4 体系收缩率最低, 这主要是由于注塑过程中, 玻纤沿着流动方向取向, 起到支撑作用, 限制了收缩; 横向(垂直注塑流动方向)收缩方面, 各玻纤收缩率均较大, 与圆形玻纤相比, 扁平玻纤横向收缩率更低, M3 体系收缩率降低 29%, M4 收缩率降低 50%, 扁平比越高, 收缩率降低越明显。这主要是由于横向没有玻纤

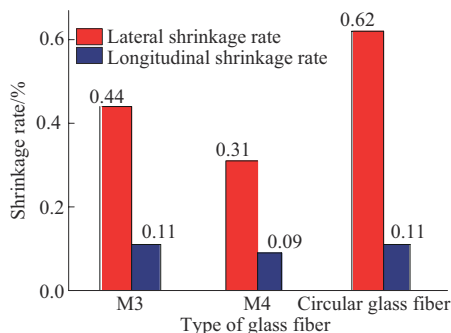


图2 不同玻纤类型增强PA6复合材料收缩率对比

Fig. 2 Comparison of shrinkage rates of PA6 composite materials reinforced with different types of glass fiber

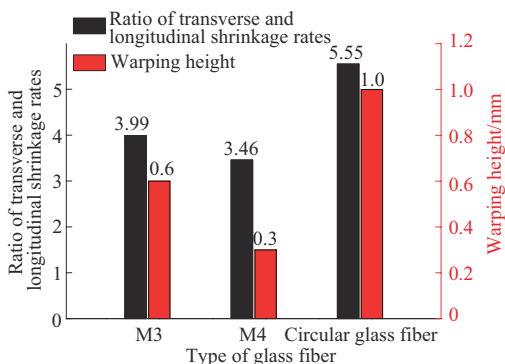


图3 不同玻纤类型增强PA6复合材料横纵向收缩率及翘曲高度对比

Fig. 3 Comparison of ratio of transverse and longitudinal shrinkage rates and warping height of PA6 composite materials reinforced with different types of glass fiber

取向,树脂结晶影响较大,同时扁平玻纤截面为矩形,除长径比外,扁平玻纤还有宽厚比,流动时也有更多的平面流动,在垂直流动方向上定向排列,从而使横向收缩率相比圆形玻纤降低^[5-8]。扁平玻纤的这一特性,也使得其增强材料横纵向收缩比明显降低,扁平比越高,横纵向收缩比越低,横纵向尺寸差异越小,而横纵向收缩率的差异是引起注塑产品翘曲变形的主要原因^[11]。随着横纵比降低,复合材料翘曲高度明显降低,扁平比越高,翘曲高度越低。

2.3 不同截面类型玻纤增强PA6复合材料流动性对比

对比测试了含量30%扁平玻纤M3,M4及圆形玻纤增强PA6复合材料的流动性能,结果如图4所示。由图4可见,扁平玻纤体系流动性比圆形玻纤高,扁平比越高,流动性越好。M3及M4体系相比于圆形玻纤体系,MFR(250℃/2.16 kg)分别提高21.2%和47.3%,这主要是由于类似矩形截面结构较圆形玻纤倾向平面流动,对体系摩擦力小,阻挡作

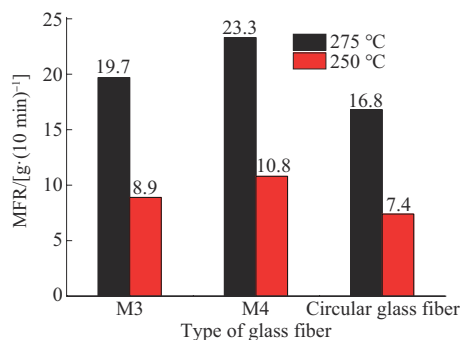


图4 不同玻纤类型增强PA6复合材料MFR对比

Fig. 4 Comparison of MFR of PA6 composites reinforced by different glass fiber types

用较弱;随着温度的升高,增强体系流动性均明显增加,在275℃条件下,MFR提升幅度均超一倍,这主要是由于PA6树脂自身对温度敏感^[12-14]。通过注塑螺旋线,对比了材料流长比,图5为不同玻纤类型增强PA6复合材料流长比对比,由图5可以看出,同工艺条件下,扁平玻纤流长比更高,且扁平比越大,流长比更大,M3及M4体系相比圆形玻纤体系,流长比分别增加7.5%和15%,且产品外观更光滑,浮纤更少。流长比是塑料流动的长度与产品壁厚的比值,是注塑成型过程中的一个重要的参数,流长比的大小与注塑成型的质量和效率密切相关,同等条件下,流长比越高成型加工越有利,特别是制备薄壁产品,扁平玻纤这一特点对于其替代圆形玻纤具有重要意义。

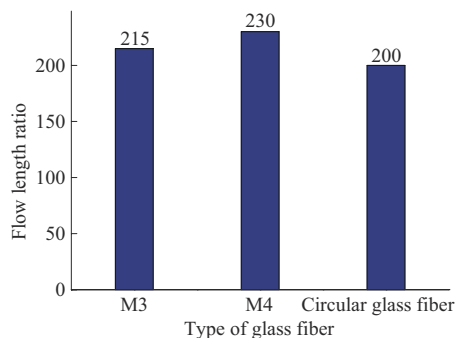


图5 不同玻纤类型增强PA6复合材料流长比对比

Fig. 5 Comparison of flow length ratio of PA6 composites reinforced by different glass fiber types

2.4 不同截面类型玻纤增强PA6复合材料摩擦性能对比

对比测试了含量30%扁平玻纤M3,M4及圆形玻纤增强PA6复合材料摩擦性能,如图6所示。由图6见,三种玻纤增强材料摩擦系数差异不大,圆形玻纤体系摩擦系数0.45,扁平玻纤M3体系摩擦系

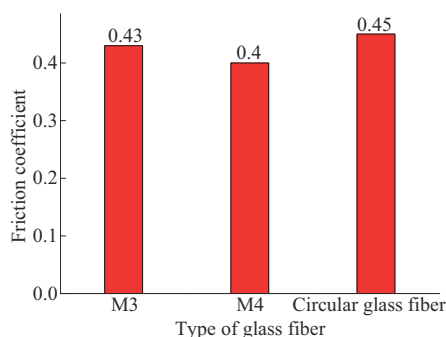


图6 不同玻纤类型增强PA6复合材料摩擦系数对比

Fig. 6 Comparison of friction coefficient of PA6 composites reinforced by different glass fiber types

数0.43,扁平玻纤M4体系摩擦系数0.4,这主要是由于扁平玻纤截面类似矩形,在注塑试样表面排布更规整,相比圆形玻纤具有更大更平整的玻纤接触面,且测试样品表面更光洁,扁平比越大越明显^[15-16]。

2.5 不同截面类型玻纤增强PA6复合材料CLTE对比

图7为含量30%不同类型玻纤增强PA6复合材料线膨胀系数CLTE对比。CLTE是指材料在单位温度变化(ΔT)范围内长度的变化(ΔL)与初始长度(L)之比,是材料尺寸稳定性的一个重要参数。CLTE的变化(包括不同方向CLTE差异)会影响产品的装配及装配后尺寸的变化。从测试结果看,在材料流动方向(MD),由于玻纤取向的影响,CLTE均较低,圆形玻纤增强PA6复合材料的CLTE低于扁平玻纤复合材料,且扁平比越大CLTE越大,这主要是由于材料沿圆形玻纤取向方向分子取向度高,结晶度较高。在垂直流动方向(TD),由于没有玻纤支撑,CLTE较高,扁平玻纤增强PA6复合材料的CLTE低于圆形玻纤,这主要是由于扁平玻纤具有

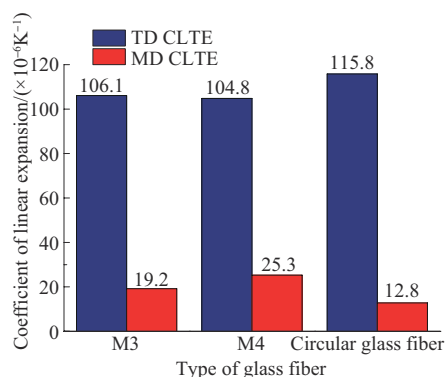


图7 不同玻纤类型增强PA6复合材料CLTE对比

Fig. 7 Comparison of CLTE of PA6 composites reinforced by different glass fiber types

宽厚比,平面流动时,在垂直流动方向上定向排列的原因。通过对比两个方向CLTE变化,扁平玻纤体系CLTE差异最小,这样在经历温度变化时,扁平玻纤复合材料制备的产品在流动方向及垂直流动方向尺寸变化差异小,翘曲变形风险也会降低。

3 结论

(1)扁平玻纤与圆形玻纤相比,同玻纤含量体系具有更好的韧性,刚性相对较低,但在高玻纤含量下差异减少。

(2)扁平玻纤体系流动性比圆形玻纤优异,同玻纤含量下,流长比也更高,扁平比越大优势越明显,适用于注塑薄壁及结构复杂产品。

(3)同玻纤含量下,扁平玻纤体系收缩率低于圆形玻纤,特别是横纵向收缩比降低明显,测试样板翘曲高度降低,扁平比越高越明显,适用于改善产品翘曲变形。

(4)同条件下,扁平玻纤体系摩擦系数与圆形玻纤相比相对较小,但整体差异不大。

(5)同条件下,扁平玻纤在垂直流动方向CLTE低于圆形玻纤,流动方向和垂直流动方向CLTE差异较小,产品随温度变化变形较小。

参考文献

- [1] 陆龙威,颜菲,卢津强,等.玻纤增强尼龙6材料水煮后性能变化[J].工程塑料用,2024,52(1):128-131.
LU Longwei, YAN Fei, LU Jinqiang, et al. Performance changes of glass fiber reinforced nylon 6 material after boiling in water[J]. Engineering Plastic Application, 2024, 52(1):128-131.
- [2] 潘燕子,邓如生,陈如意,等.增强增韧PA6复合材料共混工艺与结构性能的研究[J].工程塑料应用,2009,37(10):23-26.
PAN Yanzi, DENG Rusheng, CHEN Ruyi, et al. Study on blending technology and structural property of reinforcing and toughening nylon 6 [J]. Engineering Plastic Application, 2009, 37(10):23-26.
- [3] 李积迁,何和智.尼龙6改性研究进展[J].塑料科技,2009,37(6):82-86.
LI Jiqian, HE Hezhi, et al. Research progress on modification of nylon 6[J]. Plastics Science and Technology, 2009, 37(6):82-86.
- [4] 李跃文.玻璃纤维增强尼龙6的研究进展[J].玻璃钢/复合材料,2015(11):85-89.
LI Yuewen. Research development of glass fibre reinforced nylon 6 composites[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2015(11):85-89.
- [5] 何勇,彭珂,曾庆文.扁平玻纤对PA66复合材料性能的影响[J].玻璃纤维,2017(1):17-19.
HE Yong, PENG Ke, ZENG Qingwen. The influence of flat glass fiber on PA66 composite[J]. Fiber Glass, 2017(1):17-19.

- [6] 何勇,彭珂,曾庆文,等.高强度低翘曲PA66复合材料的研究[J]. 玻璃纤维,2016(6):1-4.
HE Yong, PENG Ke, ZENG Qingwen, et al. The research of high strength and low warpage PA66 composite[J]. Fiber Glass, 2016(6): 1-4.
- [7] 许鸿基,冯德才,郑一泉,等.圆玻纤和扁平玻纤复配增强PA6及其性能研究[J]. 广东化工,2019,46(5):71-73.
XU Hongji, FENG Decai, ZHENG Yiquan, et al. Combination of round glass fiber and flat glass fiber in reinforced PA6 and its performance[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019, 46(5):71-73.
- [8] 易新,张永,吴长波,等.阻燃PA66复合材料翘曲性能研究[J]. 中国塑料,2021,35(1):19-24.
YI Xin, ZHANG Yong, WU Changbo, et al. Study on warpage of flame-retardant PA66 composites[J]. China Plastics, 2021, 35(1): 19-24.
- [9] 刘正军,韩克清,周洪梅,等.长玻纤增强尼龙6的力学性能研究[J]. 工程塑料应用,2005(5):4-8.
LIU Zhengjun, HAN Keqing, ZHOU Hongmei, et al. Studies on mechanical properties of long glass fiber reinforced PA6 [J]. Engineering Plastic Application, 2005(5):4-8.
- [10] 孔杰,宁荣昌,赫丽华,等.尼龙6共混改性的研究进展[J]. 工程塑料应用,2001,29(10):47-49.
KONG Jie, NING Rongchang, HE Lihua, et al. Research progress of the blending modification of nylon 6 [J]. Engineering Plastic Application, 2001, 29(10):47-49.
- [11] 黄锋,董鑫,聂丹,等.高强度低翘曲PA6板材专用料研制[J]. 工程塑料应用,2019,47(11):25-29.
HUANG Feng, DONG Xin, NIE Dan, et al. Preparation of high strength and low warpage PA6 plate materials[J]. Engineering Plastic Application, 2019, 47(11):25-29.
- [12] 刘文虎,张利建,刘有才.高流动性尼龙6的玻纤增强改性研究[J]. 化工技术与开发,2020,49(7):1-4.
LIU Wenhui, ZHANG Lijian, LIU Youcai. Glass fiber reinforced modification of high fluidity nylon 6 [J]. Technology and Development of Chemical Industry, 2020, 49(7):1-4.
- [13] 杨克俭,甘典松,宋克东,等.玻纤增强高流动性尼龙6的研究[J]. 工程塑料应用,2012,40(12):28-31.
YANG Kejian, GAN Diansong, SONG Kedong, et al. Glass fiber reinforced high flow nylon 6[J]. Engineering Plastic Application, 2012, 40(12):28-31.
- [14] 向海波,徐伟箭,王建华,等.不同相对分子质量的PA6流变性能研究[J]. 合成纤维工业,2003,26(4):30-32.
XIANG Haibo, XU Weijian, WANG Jianhua, et al. Study on rheological behavior of PA6 with different relative molecular weight [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2003, 26(4):30-32.
- [15] 吴明明,崔永生,李双雯,等.尼龙/玻纤复合材料耐磨性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(7):111-115.
WU Mingming, CUI Yongsheng, LI Shuangwen, et al. The wear resistance of nylon/glass fiber composite[J]. Engineering Plastic Application, 2020, 48(7):111-115.
- [16] 王冲,魏刚,闫光红,等.尼龙的摩擦学改性研究进展[J]. 工程塑料应用,2007,35(10):73-76.
WANG Chong, WEI Gang, YAN Guanghong, et al. Progresses in tribological modification of nylon[J]. Engineering Plastic Application, 2007, 35(10):73-76.