

# 纤维增强尼龙复合材料研究进展

林星五<sup>1</sup>, 李灿浩<sup>2</sup>, 王麦见<sup>1</sup>, 卢磊<sup>1</sup>, 朱伸兵<sup>1</sup>

(1 中平能化集团尼龙化工有限公司, 河南 平顶山 467000;

2 中平能化集团神马工程塑料有限公司, 河南 平顶山 467000)

**摘 要:** 综述了不同纤维增强尼龙复合材料, 研究了添加不同纤维后复合材料的力学性能变化, 特别对添加玻璃纤维、芳纶纤维、碳纤维到尼龙材料当中, 复合材料的力学性能发生变化做了细致的描述。并对未来纤维增强尼龙复合材料进行展望。

**关键词:** 纤维增强; 尼龙; 复合材料

**中图分类号:** TQ327

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-9677(2013)13-0069-03

## Research of Fiber Reinforced Nylon66 Composites

LIN Xing-wu<sup>1</sup>, LI Can-hao<sup>2</sup>, WANG Mai-jian<sup>1</sup>, LU Lei<sup>1</sup>, ZHU Shen-bing<sup>1</sup>

(1 Zhongping Energy Chemical Group the Nylon Chemical Company, Henan Pingdingshan 467000;

2 Zhongping Energy Chemical Group the Shenma Engineering Plastics Company, Henan Pingdingshan 467000, China)

**Abstract:** The different fiber reinforced nylon composite materials were reviewed, the mechanical properties of composite materials after adding different fibers changes were researched, especially after adding glass fiber, aramid fiber, carbon fiber nylon material, the mechanical properties changes of the composite materials were described in detail, and the future development of the composite material fiber reinforced nylon composite was prospected.

**Key words:** fiber reinforcement; nylon; composites

尼龙材料作为一种优良的工程塑料因其具有优异的拉伸性能、弯曲性能、压缩强度等力学性能, 并且低温性能优良、化学性能稳定、机械性能良好、电绝缘性能优越、比重小、易加工成型、能自熄、耐磨性好, 广泛的应用于汽车、电子电器、化工、机械仪器仪表、建筑等行业。

但它吸水性大、耐酸性差<sup>[1]</sup>、干态和低温冲击强度低以及吸水后易变形, 影响了制品的尺寸稳定性, 使其应用范围受到了一定的限制。为了改进上述缺点, 扩大其应用领域, 并更好的满足对使用性能的要求, 人们采用多种方法对 PA66 进行改性<sup>[2-3]</sup>, 以改进 PA66 塑料的冲击性、热变形性、力学性能、成型加工性能及耐化学腐蚀性能。

### 1 玻璃纤维增强尼龙复合材料

王越等<sup>[4]</sup>通过对玻璃纤维增强尼龙 66 在常温下进行拉伸和冲击试验, 并在低倍显微镜和扫描电镜下对断口的微观形貌特征做了表征, 得出玻璃纤维增强尼龙 66 微观断裂机理。

其中拉伸断裂时, 其裂纹的扩展分为二个阶段: 一是缓慢的扩展起始阶段, 形成了平坦的光滑区; 二是快速断裂阶段, 其形貌特征是高低不平的粗糙区, 纤维被拔出, 最后快速断裂。

冲击断裂时, 断口形貌分为两个区域: 拉应力区和压应力区, 拉应力区的断裂过程与拉伸断裂一致。在压应力区, 在裂纹起始平坦区, 基体发生强烈的塑性变形, 使基体上出现明显的倒伞状花样, 倒伞中心为纤维, 断口主要集中在裂纹萌生区。

B. Mouhmid 等<sup>[5]</sup>研究了玻璃纤维含量、温度以及应变速率

对短玻纤增强 PA66 的力学行为的影响。结果表明: 随着玻璃纤维含量的提高, 复合材料的弹性模量和拉伸强度逐渐提高, 拉伸强度是 PA66 原样的 2.43 倍左右, 且复合材料呈现的是脆性断裂; 随着应变速率的提高, 复合材料的弹性模量和拉伸强度提高, 但随着温度的升高性能反而降低。

Liping Li 等<sup>[6]</sup>研究发现把玻璃纤维添加到 PA66 中, 能明显的提高 PA66 的综合性能。与 PA66 相比, GF/PA66 复合材料的拉伸强度提高了 51%, 弯曲模量提高了 179%, 缺口冲击强度提高了 9%。V. Bellenger 等<sup>[7]</sup>研究了 PA66/玻璃纤维复合材料的热和机械断裂。研究发现: 在 10 Hz 频率下, 复合材料的热断裂和机械断裂均发生, 且疲劳强度对应变的敏感性不大; 在 2 Hz 频率下, 复合材料只是发生机械断裂。

杨其等<sup>[8]</sup>研究了玻纤增强 PA66, 结果表明, 当玻璃纤维质量分数达 30% 时, 纤维对 PA66 增强效果最佳, 复合材料的拉伸强度达 112.13 MPa。

刘义等<sup>[9]</sup>对玻纤增强 PA66 的研究表明, 其冲击强度和拉伸强度随玻纤配比的增大而逐渐提高, MFR 则逐渐减小。

段召华等<sup>[10]</sup>采用自行研制的熔体浸渍包覆长玻纤装置, 制备了长玻纤增强尼龙 66 (LFT-PA66) 复合材料。研究了玻纤用量、预浸料粒料长度和相容剂聚丙烯接枝马来酸酐 (PP-G-MAH) 对长纤维增强尼龙 66 的拉伸强度和冲击强度的影响。结果表明: 长玻纤增强尼龙 66 的力学性能明显优于短玻纤增强尼龙 66 (SFT-PA66), 相容剂 PP-G-MAH 的加入增强了界面黏结强度, 提高了长玻纤增强尼龙 66 复合材料的拉伸强度和冲击强度。

张磊等<sup>[11]</sup>研究了短切玻璃纤维 (GF) 含量、界面相容剂和

稳定剂对尼龙 66 (PA66)/GF 复合材料力学性能的影响。结果表明,复合材料的拉伸强度和弯曲强度随 GF 含量的增加而提高,而缺口冲击强度呈现先降低后提高的趋势;界面相容剂和稳定剂的添加,使复合材料的综合力学性能都有明显的提高,其中添加界面相容剂 TAF 和稳定剂 168/DNP 的复合材料综合力学性能优于其它界面相容剂和助剂。

孙红玲<sup>[12]</sup>将玻璃纤维通过不同种改性方法对其表面进行改性,然后添加到尼龙 66 当中经过双螺杆挤出机熔融共混挤出制得制品。经测试显示玻纤的加入,显著地提高了复合材料的刚性和韧性。玻纤含量为 40% 时,复合材料的弹性模量和弯曲模量有了很大的提高,分别提高了 273% 和 272%;拉伸强度和弯曲强度显著提高,分别增加了 173% 和 186%;冲击强度也有了明显的提高,增加了 283%。TAF 含量为 0.8% 时,复合材料的综合力学性能最优异。

## 2 芳纶纤维增强尼龙复合材料

李锦春,顾春辉<sup>[13]</sup>采用共混的方法制得芳纶浆粕增强尼龙 6 复合材料,研究了芳纶浆粕用量及相容剂对增强尼龙 6 复合材料力学性能的影响,芳纶浆粕对尼龙 6 结晶行为的影响以及复合材料的形貌进行了研究。结果表明:随芳纶浆粕含量的增加,复合材料的断裂伸长率和缺口冲击强度下降,拉伸断裂强度先降后增;马来酸酐接枝聚丙烯的加入增强了两相界面的结合力,使得应力能够在两相间有效地传递,共混物宏观力学性能较之未加相容剂的尼龙 6/芳纶浆粕体系好,其拉伸断裂强度和缺口冲击强度等均有所改善。

王灿耀等<sup>[14]</sup>通过对 Kevlar 纤维改性后添加到尼龙 6 复合材料中的研究,并用挤出和注塑方式制备了尼龙 6 改性 Kevlar 纤维 (PA6/KFL) 复合材料。结果表明,接枝尼龙 6 的 KFL 增强了 KF 与尼龙 6 复合材料界面的相互作用,拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量分别提高了 20.69%、12.26% 和 14.23%,但冲击强度降低了 8.2%。

孙丽等<sup>[15]</sup>利用双螺杆挤出机制备了尼龙 6 (PA6)/芳纶浆粕 (PPTA-pulp)/马来酸酐接枝聚合物复合材料,研究了两种马来酸酐接枝 (POE-g-MAH、LLDPE-g-MAH) 对复合材料的力学性能、断面形态以及结晶性能的影响。其中 POE-g-MAH 能明显的提高复合材料 PA6/PPTA-pulp 的冲击强度和断裂伸长率,POE-g-MAH 含量为 3% 时,PA6/PPTA-pulp/POE-g-MAH 的拉伸强度和弯曲强度达到实验范围内的最佳值,其断裂伸长率和冲击强度分别提高了 57.9% 和 28.8%。

彭超<sup>[16]</sup>通过研究化学改性的芳纶纤维增强尼龙 6,并用红外光谱和扫描电镜分析其界面层。结果表明,芳纶纤维经异氰酸酯化及封端稳定处理后,其表面所接枝的不稳定基团-NCO 转化成稳定的-NHCO-,封端结果较为明显;改性后纤维表面附有接枝物,从而使表面粗糙程度大大增加。力学性能测试结果显示改性尼龙 6 复合材料的拉伸和弯曲强度得到了改善,但冲击性能略有下降。

李伟等<sup>[17]</sup>研究了短切芳纶纤维增强复合材料,其中提到利用短切芳纶纤维增强尼龙复合材料,芳纶纤维经过表面改性之后加入尼龙树脂基体,使整个复合材料的力学性能得到改善。

Z. Yu<sup>[18]</sup>制备了质量分数分别为 1%、3%、5%、7%、10% 的未改性短切芳纶纤维增强 PA6、PA66、PA11 复合材料。复合材料的拉伸强度随芳纶纤维含量的增加而略微增加。若在芳纶纤维表面接枝一层 PA 再和 PA 基体复合,则可提高复合材料的力学性能。

张宗强等<sup>[19]</sup>制备了三维混杂碳纤维/芳纶纤维增强尼龙复

合材料 (HY/PA) 并对其力学性能进行了测试。研究表明:由于芳纶纤维的加入,使碳纤维增强尼龙复合材料 (CF/PA) 的抗冲击性能有了显著提高,HY/PA 的抗冲击强度随芳纶纤维体积分数的增大而有所提高。

## 3 碳纤维增强尼龙复合材料

李丽等<sup>[20]</sup>研究发现碳纤维增强 PA66、PA610 后,复合材料的拉伸强度、弯曲强度、压缩强度都成倍的增加,PA66 同 PA610 相比其力学性质的提高更为显著。除冲击强度略降低外,其中弯曲强度提高近 2 倍,拉伸强度提高 14 倍。

姚辉梅等<sup>[21]</sup>采用差示扫描量热仪,研究高含量碳纤维增强尼龙 6 (CF/PA6) 复合材料的非等温结晶行为,应用 Jeziorny 法和 Liu 法对尼 6 (PA6) 的非等温结晶动力学过程进行处理。结果表明,高含量碳纤维的引入对基体尼龙 6 的结晶起到促进的作用,提高其结晶速率,缩短了结晶时间,但对基体尼龙 6 的成核机理和晶体生长方式没有发生很大的改变。

葛世荣等<sup>[22]</sup>用碳纤维填充尼龙 1010 制备出了碳纤维增强尼龙复合材料,并对其力学性能进行了实验研究,结果表明:碳纤维的加入使尼龙复合材料的拉伸强度、表面硬度增大,碳纤维增强尼龙材料的拉伸强度在碳纤维含量为 20% 时达到最大值;碳纤维表面处理对尼龙复合材料的拉伸强度有很大影响,碳纤维表面氧化处理提高了碳纤维增强尼龙复合材料的拉伸强度。

李春华等<sup>[23]</sup>研究将碳纤维经表面处理后通过双螺杆挤出机制出碳纤维/尼龙 6 复合材料,其力学性能得到明显提高,其中拉伸强度和拉伸模量分别提高了 33% 和 50%。

美国 Ishiak<sup>[24]</sup>的研究表明,KF 与 PA66 的相容性好,制造过程中,可不添加偶联剂。若是对芳香纤维进行适当的表面处理,如经 BrN/H<sub>3</sub> 表面处理,可使 PA66 基体在界面处形成双层薄而紧密的横穿结晶,在一定范围内抵消表面的破坏,从而使复合材料的力学性能纵向杨氏模量在研究范围内大幅提高<sup>[25]</sup>。

Fukushima 等<sup>[26]</sup>还发现用天然结晶石墨纤维复合 PA66,可获得比无定形/PA66 更高的模量。

郑立允等<sup>[27]</sup>根据碱催化阴离子聚合原理制备了单体浇铸 (Mc) 尼龙 6 (PA6)、长碳纤维增强尼龙 6 (PA6/C<sub>L</sub>) 复合材料和三维编织碳纤维增强尼龙 6 (PA6/C<sub>3D</sub>) 复合材料,分析了工艺影响因素,并通过动态热机械分析仪对材料的热机械性能进行了研究,结果表明,PA6/C<sub>3D</sub> 复合材料比 PA6 的热强度高 4.37 倍,PA6/C<sub>3D</sub> 复合材料的综合性能优于 PA6/C<sub>L</sub> 复合材料。

## 4 其它纤维增强尼龙复合材料

刘涛等<sup>[28]</sup>用熔融挤出法制备了尼龙 66/玄武岩纤维复合材料,通过扫描电子显微镜观察,并分析复合材料的力学性能,结果表明,偶联剂 KH550 对改善复合材料的力学性能效果最佳,且随偶联剂 KH550 含量的增加,复合材料的力学性能先增大后降低;在实验范围内,随着玄武岩纤维含量的增加,复合材料的力学性能显著提高,熔体流动速率降低。

李正红等<sup>[29]</sup>对竹纤维增强尼龙复合材料动态机械性能进行研究。结果表明,竹纤维增强尼龙复合材料存在玻璃态、高弹态、粘流态,玻璃化转变和流动转变区域。粘流态的温度与界面改性处理、纤维用量的关系不大,与基体呈现粘流态的温度有关。经界面改性处理,竹纤维增强尼龙复合材料的玻璃化转变温度比尼龙 6 基体高,且随着纤维含量的增加而提高。复合材料的储能模量、损耗模量比尼龙 6 基体高。

王军祥等<sup>[30]</sup>以注塑成型法制备了无机填料氯化钙和炭纤维增强尼龙 1010 复合材料, 采用 MM-200 型磨损试验机考察了复合材料的摩擦磨损性能。研究表明: 氯化钙和炭纤维的复合添加可显著改善尼龙复合材料的摩擦学性能, 其中 30% CF-10% CaF<sub>2</sub>-Nylon 的耐磨性能比 30% CF-Nylon 提高近 5 倍, 而摩擦系数降低了约 1/4。氯化钙和炭纤维增强尼龙复合材料在摩擦过程中发生了协同效应, CF-CaF<sub>2</sub>-Nylon 在对偶钢环表面上生成富含钙元素的连续转移膜, 提高了转移膜和对偶间的结合强度以及复合材料耐磨性能。

钦焕宇等<sup>[31]</sup>研究发现 DCNF 型尼龙 66 短切纤维面经过特殊增粘表面预处理, 能够对待 EPDM(三元乙丙) 基质橡胶具有良好的增强效果; 但由于极性的尼龙短纤维与非极性的 EPDM 基质橡胶相容性相对较差, 在确保短纤维能够均匀分散在 EPDM 基质橡胶中的情况下, DCNF 短纤维用量在 15 份以下; 并用具有独特微/纳米超细纤维结构的芳纶浆粕, 能够有效提高 EPDM 复合材料的常温和高温力学性能。

## 5 结 语

纤维增强尼龙复合材料已经被广泛应用在民生生活当中, 但如何消除添加的纤维等材料与基体树脂之间的接触界面而达到增强目的, 仍是今后研究的主要内容。

### 参考文献

- [1] 刘相果, 彭晓东, 刘江, 等. 偶联剂对短玻璃纤维增强 PA66 微观结构及性能影响研究[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(7): 1-4.
- [2] Nelson W E. Nylon Plastics Technology [J]. NEWNESBUTTERWORTHS, 1976, 2.
- [3] L. A. Utracki. History of Commercial Polymer Alloys and Blends [J]. Polymer Engineering And Science, 1995, 35(1): 1.
- [4] 王越, 张凤玲. 玻璃纤维增强尼龙 66 拉伸/冲击断口分析[J]. 测控技术, 2011, 30: 375-377.
- [5] B. Mouhmdia, A. Imada, N. Benseddiga, et al. A study of the mechanical behavior of a Glass fiber reinforced polyamide 6 6: Experimental investigation [J]. Polymer Testing, 2006(25): 544-552.
- [6] Li ping Li, Bin Li, Fei Tang. Influence of maleic anhydride-grafted EPDM flame retardant on interracial interaction of glass fiber reinforced PA66 [J]. European Polymer Journal, 2007(43): 2604-2611.
- [7] V. Bellenger, A. Tcharkhtchi, Ph. Castaing. Thermal and mechanical fatigue of a PA66/glass fibers composite material [J]. International Journal of Fatigue, 2006(28): 1348-1352.
- [8] 杨其, 匡俊杰, 赵亮, 等. PA66 的增韧增强研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(4): 18-20.
- [9] 刘义, 张建纲, 荣树茂, 等. MAH-g-POE 及玻璃纤维对尼龙 66 的改性研究[J]. 石化技术与应用, 2007, 25(2): 138-141.
- [10] 段召华, 周乐, 陈弦. 长玻璃纤维增强尼龙 66 力学性能的研究[J]. 塑料工业, 2009, 37(4): 32-34.
- [11] 张磊, 徐仿海, 陈志成, 等. 短切玻璃纤维增强 PA66 复合材料力学性能的研究[A]. 2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集[C]. 2009.
- [12] 孙红玲. 玻璃纤维增强尼龙 66 复合材料的制备与性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2012.
- [13] 李锦春, 顾春辉. 芳纶浆粕纤维增强尼龙材料的结构与性能研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(1): 42-44.
- [14] 王灿耀, 郝玉婴. Kevlar 纤维增强尼龙 6 复合材料的力学性能[J]. 应用化学, 2006, 23(12): 1373-1376.
- [15] 孙丽, 李锦春. 尼龙 6/芳纶浆粕/马来酸酐接枝聚合物复合材料的结构与性能[J]. 现代化工, 2010, 30(5): 47-50.
- [16] 彭超. 改性尼龙 6 复合材料的力学性能研究[J]. 福州大学学报, 2006, 34(4): 543-546.
- [17] 李伟, 曹应民, 张电子, 等. 短切芳纶纤维增强复合材料的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(9): 86-88.
- [18] YU Z, et al. Polymer Engineering and Science, 1991, 31(16): 1222-1227.
- [19] 张宗强, 王玉林, 万怡灶, 等. 三维混杂碳纤维/芳纶纤维增强尼龙复合材料力学性能研究[J]. 宇航材料工艺, 2004(1): 38-41.
- [20] 李丽, 王海庆, 孙玉璞. 碳纤维增强尼龙 66 的研究[A]. 98 全国高分子材料工程应用研讨会论文集[C]. 1998: 183-186.
- [21] 姚辉梅, 黄锦河, 林志勇. 高含量 CF/PA6 复合材料的非等温结晶动力学[J]. 华侨大学学报, 2007, 28(2): 159-161.
- [22] 葛世荣, 张德坤, 朱华. 碳纤维增强尼龙 1010 的力学性能及其对摩擦磨损的影响[J]. 复合材料学报, 2004, 21(2): 99-104.
- [23] 李春华, 宋国君, 杨淑静. 短碳纤维增强尼龙 6 复合材料的制备与研究[J]. 科学技术与工程, 2010, 10(2): 546-548.
- [24] Ishiaku. Mechanical and morphological properties of Kevlar-fiber reinforced polyamide 6,6 (PA66) composites [J]. Annu Tech Confantec ConfProc, 2004: 2972-2975.
- [25] Alexnader Feldman, M. Fernada Gonzalez, Gad Marom. Transcrystallinity in surface modified aramid fiber reinforced nylon66 composites [J]. Macromol. Mater. Eng, 2003, 288: 861-866.
- [26] Fukushima, Hiroyuki. Graphite plate/nylon nanocomposites [J]. ANTEC 2004 - Annual Technical Conference Proceedings, materials, 2004(2): 1441-1445.
- [27] 郑立允, 赵立新, 姚贵英, 等. 三维编织碳纤维增强尼龙 6 热机械性能研究[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(9): 1-3.
- [28] 刘涛, 余雪江, 余凤湄. 玄武岩纤维增强尼龙 66 复合材料的制备与性能研究[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(10): 5-9.
- [29] 李正红, 陈礼辉, 黄祖泰. 竹纤维增强尼龙复合材料动态机械热分析[J]. 中国造纸学报, 2005, 20(1): 13-17.
- [30] 王军祥, 顾明元. 氯化钙和炭纤维混杂增强尼龙复合材料的摩擦学性能和磨损机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 184-187.
- [31] 钦焕宇, 伍社毛, 于志亮, 等. 三元乙丙多楔带用预处理尼龙 66 短切纤维增强性能的研究[A]. 中国橡胶工业协会橡胶工业骨架材料中外技术论坛暨 2007 年度骨架材料专业委员会会员大会[C]. 2007.