

http://pmse.scu.edu.cn

## 增强剂尺寸效应对聚酰胺6发泡复合材料性能的影响

沈超<sup>1,2</sup>, 朱能贵<sup>1,2</sup>, 蒋团辉<sup>1,2</sup>, 曾祥补<sup>1,2</sup>, 李胜男<sup>1,2</sup>

(1.国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550022; 2. 贵州省材料技术创新基地, 贵州 贵阳 550022)

**摘要:**采用化学发泡注塑成型技术制备了聚酰胺6(PA6)发泡复合材料,分别以玻璃纤维、滑石粉及玻纤/滑石粉为增强剂,探究了玻纤长度及含量、滑石粉粒径及含量、玻纤/滑石粉对材料力学性能、流变特性、发泡行为、耐热性能和密度的影响。结果表明,玻璃纤维能有效提高材料的力学性能、耐热性能,改善流变性能,进而增强其可发性,其中,长度为3 mm的玻纤最有利于提升复合材料各方面性能,但PA6/GF复合材料密度过大,不利于轻量化;滑石粉(Talc)虽然对复合材料各项性能的改善有限,但PA6/Talc复合材料密度较小,有利于轻量化;GF/Talc复合体的各组分之间能互补协同,克服了单一组分填料的缺点,尤其是当PA6/GF/Talc的质量比为70/20/10时,复合材料在获得较高强度的同时兼具轻量化,综合性能良好。

**关键词:** 尼龙6; 玻璃纤维; 滑石粉; 发泡材料

**中图分类号:**

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555(2022)08-000

化学发泡注塑工艺因具有成型周期短、生产效率高、能一次成型外形复杂和尺寸精确的微孔发泡制品以及设备简单、操作简易等优点,在塑料制品行业内逐渐受到青睐<sup>[1]</sup>。聚酰胺6(PA6)作为一种重要的工程塑料,具有强度高、质量轻、生产成本低廉、易于成型加工等优点,广泛应用在汽车、电子电器、石油化工等行业,在汽车工业领域,其应用也逐渐从最初的内饰件,扩展到缸罩盖、散热器水室材料以及发动机周边零部件等功能结构件<sup>[2]</sup>。但PA6的吸湿性强、尺寸稳定性差,且常规的线型PA6熔体强度不足且黏度较低,在化学发泡注塑成型工艺的气泡生长过程中,泡孔壁在拉伸作用下易变薄破裂,导致泡孔融合严重<sup>[3]</sup>,发泡效果不佳,这些都限制了发泡聚酰胺材料在轻量化领域的应用。

尼龙作为结构材料使用时,一般采用玻璃纤维增强或复合使用玻纤和无机粒子,以提高其强度与模量<sup>[4-6]</sup>。同时,在注塑发泡成型过程中,玻璃纤维和无机粒子的加入能够促进成核,改变PA6的流变性质,细化泡孔,使聚酰胺发泡复合材料兼具强度高、质量轻、产品尺寸精度高等优点<sup>[7]</sup>。Hwang等<sup>[8]</sup>

利用超临界物理发泡法制备了PA6发泡材料并研究了注塑速度、有机蒙脱土和加工方法对PA6/MMT发泡复合材料力学性能的影响,结果表明,加快注塑速度以及加入有机蒙脱土有利于提高复合材料的力学性能,同时,原位聚合和共混制备的复合材料分别在有机蒙脱土质量分数为3%和5%时,获得最佳力学性能和最大泡孔密度。Wang等<sup>[9]</sup>通过超临界物理发泡法制备玻璃纤维增强PA6发泡复合材料,研究了注塑速度,注塑温度和注塑体积对复合材料拉伸强度和介电性能的影响。Wang等<sup>[10]</sup>利用二次开模技术制备了纤维素纳米纤维增强PP发泡复合材料,研究结果表明,纤维的加入能够提高成核速率并细化泡孔。韩翔宇等<sup>[11]</sup>同样利用超临界物理发泡法制备了几种PA6/纳米粒子微发泡复合材料,研究了纳米粒子对复合材料结晶性能、流变性能及发泡行为的影响,结果表明加入合适的纳米粒子不但能提升复合材料的发泡性能,还能提高其弯曲模量与拉伸模量。

目前,发泡复合材料的研究多集中于物理发泡法,对化学发泡法的研究相对较少,同时,纤维或/

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0173

收稿日期:2022-04-18

基金项目:贵州省科研机构服务企业行动计划(黔科服企[2018]4010号);贵阳市白云区科技计划(白科合同[2020]36号);

贵州省科技计划项目(黔科合平台人才[2017]5731)

通讯联系人:曾祥补,主要从事聚合物发泡工程化的研究,E-mail: zxbmold@163.com

和无机粒子尺寸效应,如纤维状的玻璃纤维和片状的滑石粉对发泡复合材料的力学特性、流变性能、耐热性能及微泡孔形态特征的影响还没有充分认识。基于此,本文选取了不同长度的玻璃纤维和不同粒径的滑石粉,通过化学注塑发泡技术制备了PA6发泡复合材料,探究了玻纤长度及含量、滑石粉粒径及含量、玻纤/滑石粉复合体对材料力学性能、流变特性、发泡行为、耐热性能及密度的影响,以期能够控制泡孔结构,改善性能,获得强度高、质量轻、综合性能优良的PA6发泡复合材料。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和设备

尼龙6: M2500i, 广东新会美达; 玻璃纤维: Adventex®983(短切长度分别为3 mm, 4 mm和4.5 mm, 直径为10 μm), 欧文斯科宁; 滑石粉: BHS-1250A(粒径6.5~7.5 μm)和BHS-818A(5.2~5.8 μm), 泉州市旭丰粉体原料有限公司; 发泡剂母粒: 主要成分为碳酸氢钠(NaHCO<sub>3</sub>), 载体为低密度聚乙烯(LDPE), 自制。

同向双螺杆挤出机: CTE35, 科倍隆科亚(南京)机械有限公司; 注塑机: EM120V, 震德塑料机械有限公司; 微发泡样条模具: 贵州省材料产业技术研究院; 微机控制电子万能试验机: CMT6104, 美特斯工业系统(中国)有限公司; 摆锤式冲击试验机: ZBC1400-B, 美特斯工业系统(中国)有限公司; 热变形维卡软化点试验机: ZWK1302-B, 美特斯工业系统(中国)有限公司; 电子天平: XS205, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; 二次元影像仪: VMS-3020F, 广东万濠精密仪器股份有限公司; 旋转流变仪: MARS 60, 赛默飞世尔科技公司; 电子扫描显微镜: QUANTA FEI 250, 美国FEI公司。

### 1.2 样品制备

先将尼龙6置于100℃烘箱中干燥4 h, 然后将尼龙6, 纤维或/和无机粒子按比例加入高速混合机中混合3~4 min; 所得混合物加入双螺杆挤出机中造粒, 获得PA6复合材料, 挤出机料筒温度设置为220~250℃, 转速为350 r/min; 将PA6复合材料颗粒加入注塑机中, 制备厚度为4 mm的哑铃型标准力学样条, 注塑机温度设置为230~260℃; 将PA6复合材料颗粒与发泡剂母粒按98:2质量比混合均匀后加入注塑机中, 通过二次开模工艺制备哑铃型发泡样品, 样品的初始厚度为3.2 mm, 最终厚度为4 mm, 理论减重幅度为20%, 注塑机温度设置为230~260℃。

## 1.3 测试与表征

**1.3.1 力学性能测试:** 拉伸性能按GB/T1040.2—2006测试, 拉伸速率50 mm/min; 缺口冲击强度GB/T1843-2008测试, 缺口深度2 mm; 弯曲性能按GB/T9341-2008测试, 弯曲速率2 mm/min; 每组测5个样品, 取平均值。

**1.3.2 纤维长度测定:** 从力学试样上截取一小块样品, 在马弗炉中焚烧3.5 h, 所得灰分在二次元影像仪下观测, 即可得玻纤在基体材料中的保留长度。

**1.3.3 流变性能测试:** 将PA6复合材料注射成厚1 mm样片, 然后裁剪成直径为20 mm的圆片, 用于流变测试。在温度240℃、扫描频率0.05~100 rad/s、应变0.1%下, 将流变测试样片放置在20 mm平板夹具上, 间隙为1 mm, 测试PA6复合材料的流变性能。

**1.3.4 表观密度测试:** 表观密度按GB/T1033.1-2008测试, 每组测5个样品, 取平均值。

**1.3.5 泡孔结构表征:** 将试样在液氮中浸泡5 h后, 取出冲断, 并在断口表面喷金, 在扫描电镜(SEM)下观察泡孔结构。测试电压为20 kV, 利用Image-pro Plus软件对扫描电镜图片进行处理。SEM电镜图中已标有放大倍数和尺寸, 从中可以统计出泡孔的平均直径; 由SEM图片中的泡孔数目( $n$ ), 确定照片面积( $A$ , 单位cm<sup>2</sup>)以及未发泡样品的密度( $\rho_0$ )、发泡样品的密度( $\rho_1$ ), 根据式(1)估算出泡孔密度<sup>[12]</sup>

$$N_0 = \left[ \frac{n}{A} \right]^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\rho_0}{\rho_1} \quad (1)$$

**1.3.6 热变形温度测试:** 按GB1634—2004进行测试, 试样为长80 mm、宽10 mm、厚4 mm的长条, 载荷为1.8 MPa。

## 2 结果与讨论

### 2.1 玻璃纤维对复合材料性能的影响

**2.1.1 PA6/GF复合材料的力学性能:** 不同含量及长度的玻璃纤维对复合材料力学性能的影响如图1所示。由图可知, 无论是未发泡试样还是发泡试样, 当玻纤添加含量为10%时, 其对复合材料的力学性能提升不明显, 拉伸性能和冲击性能甚至有所降低; 增大玻纤含量至20%时, 力学性能有所提升; 当玻纤含量增大至30%时, 各项力学性能显著提升。由于玻璃纤维的模量和强度均较高, 在与树脂基体相容性良好的情况下, 纤维状的玻璃纤维能够限制树脂的变形, 承载更多的作用力, 因此添加玻璃纤维理论上能增强复合材料的整体力学性能。但是当玻纤含量较低时, 玻璃纤维在基体中未形成

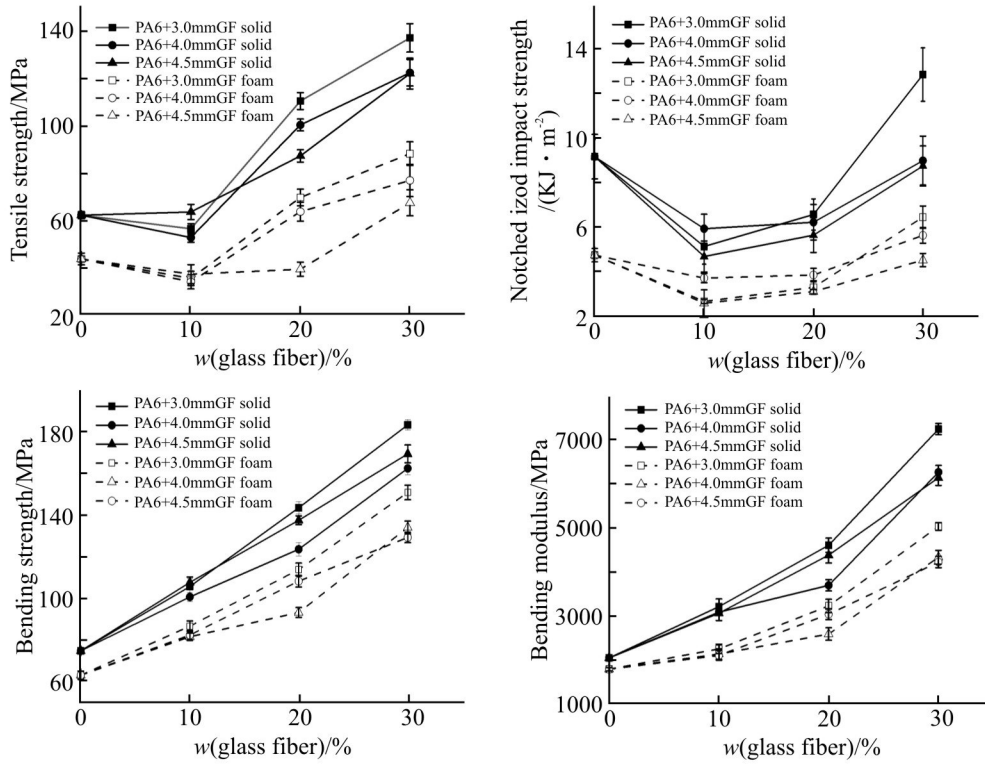


Fig.1 Mechanical properties of PA6/GF composite materials

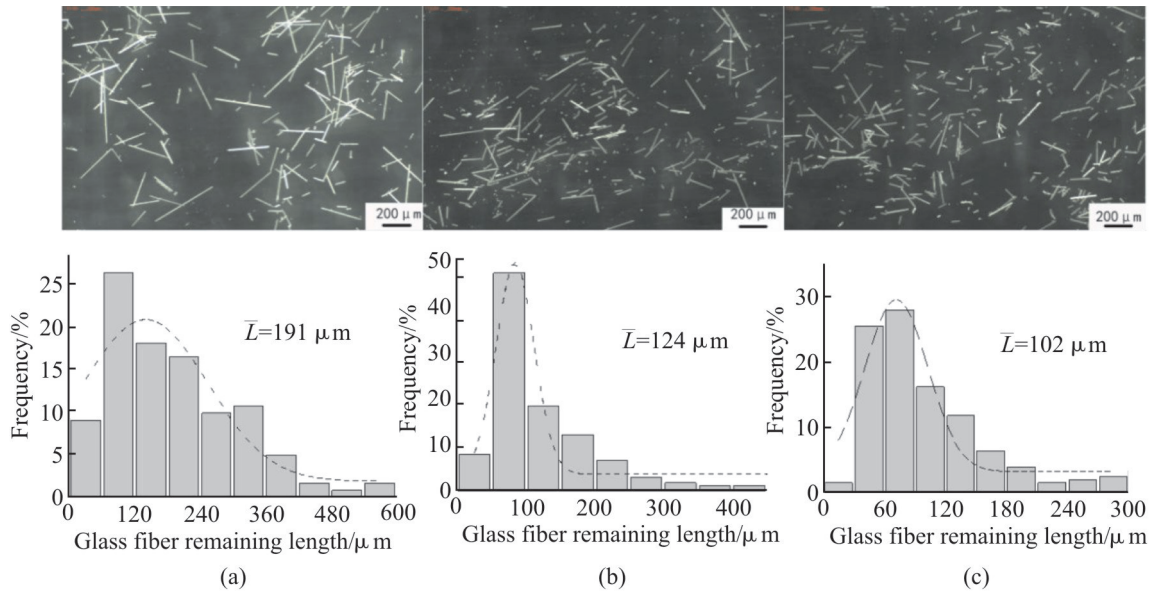


Fig.2 Remaining length of different glass fibers in PA6/GF composites

(a): 3 mm GF; (b): 4mm GF; (c): 4.5 mm GF

网络结构,少量的玻纤在基体中反而起到类似应力集中的效应,导致复合材料力学性能下降<sup>[13]</sup>。随着玻纤含量的增加,玻璃纤维能在基体中形成互相传递的网络结构,从而承载更多的外应力,增强了复合材料的整体力学强度。为提升复合材料的力学性能,玻纤添加量不宜过低。

对比不同长度的玻纤对复合材料力学性能的影响,

长度为 3 mm 的玻璃纤维对复合材料力学性能的提升作用最明显。这与玻纤经螺杆剪切后在基体中的保留长度有关。不同玻纤在基体中的保留长度如图 2 所示,经统计,3 mm 玻纤的平均保留长度为 191  $\mu\text{m}$ , 4 mm 玻纤的平均保留长度为 124  $\mu\text{m}$ , 4.5 mm 玻纤的平均保留长度为 102  $\mu\text{m}$ 。玻纤保留长度太短,在受到外力冲击时,不能很好起到承载



外力的作用,并且裂纹容易绕过玻纤传递,其阻止裂纹扩展的作用也大大减小,同时太短的纤维还会是应力集中点,引发裂纹的产生,成为材料的缺陷。反之,保留长度较长的玻纤就能很好地起到应力承载和阻止裂纹扩展的作用。初始长度较长的玻纤,在螺杆剪切力的作用下,更易断裂,在树脂中的保留长度较短,复合材料力学性能较差。因此,相较于4 mm和4.5 mm玻纤,3 mm玻纤在提升复合材料力学性能方面更具优势。

**2.1.2 PA6/GF复合材料的流变性能:**高分子材料的流变性能与其发泡行为密切相关,流变参数能够定量研究复合材料中添加粒子含量与发泡行为之间的关系。但是,在实际发泡过程中,瞬时拉伸流变数据往往难以获取,通常采用间接流变手段,如动态剪切流变参数来表征发泡行为<sup>[14]</sup>。玻纤增强PA6复合材料的复数黏度与角频率的关系如图3所示。复数黏度对于泡孔的生长过程有一定的影响。复数黏度低,泡孔容易发生破裂和合并现象,从而导致泡体结构不均匀、发泡倍率降低。提高复数黏度,泡孔在长大过程中不易破裂,有利于材料发泡性能的提升。Fig.3中,随着玻纤含量的增加,复合体系的复数黏度逐渐增大。大量玻纤的加入,纤维状的玻璃纤维形成了许多网络结构,加大了复

合材料中分子链之间的相互缠结程度,复合材料复数黏度提高,可发性改善。对比不同长度玻纤对复合材料复数黏度的影响,如图3所示,在30%填充含量下,长度为3 mm的玻纤增强复合材料的复数黏度最高,更有利于提升材料地发泡性能。

Fig.4为复合材料的损耗角因子与角频率的关系。损耗角因子是聚合物熔体在交变剪切作用下,应变和所受到的应力相位差损耗角的正切值。 $\tan\delta$ 越小,熔体弹性越大,响应越快,材料的可发性越好<sup>[15]</sup>。由Fig.4可知,玻纤含量的增加可有效降低复合材料的损耗因子,提高玻纤含量,可使复合体系的弹性响应更明显,而黏性耗散现象降低,从而提高可发性。对比不同长度玻纤对复数黏度的影响,当玻纤填充量为30%时,填充玻纤长度为3 mm的PA6/GF复合体系损耗因子更低,说明3 mm的玻纤更有助于提高PA6的可发性。

**2.1.3 PA6/GF复合材料的发泡行为:**PA6/GF发泡复合材料的微观形态及泡孔结构参数如图5所示,当玻纤含量较低时,复合材料的泡孔尺寸较大,泡孔密度低,尺寸分布较宽,且具有一定程度的泡孔合并现象。这主要归因于PA6树脂为直链结构,可发性较差,而玻纤含量较低时,对复合材料的熔体弹性提升有限,无法有效改善可发性。低玻纤含量

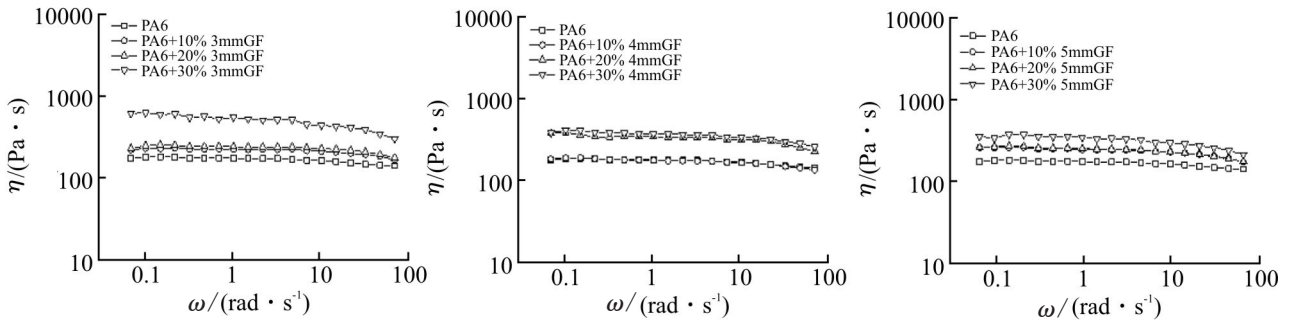


Fig.3 Effect of glass fiber on complex viscosity of PA6/GF composite materials

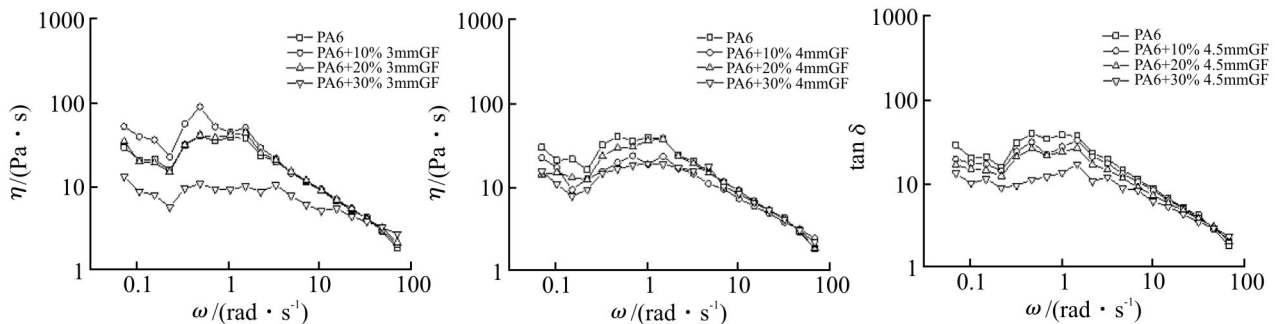


Fig.4 Effect of glass fiber on loss tangent( $\tan\delta$ ) of PA6/GF composite materials

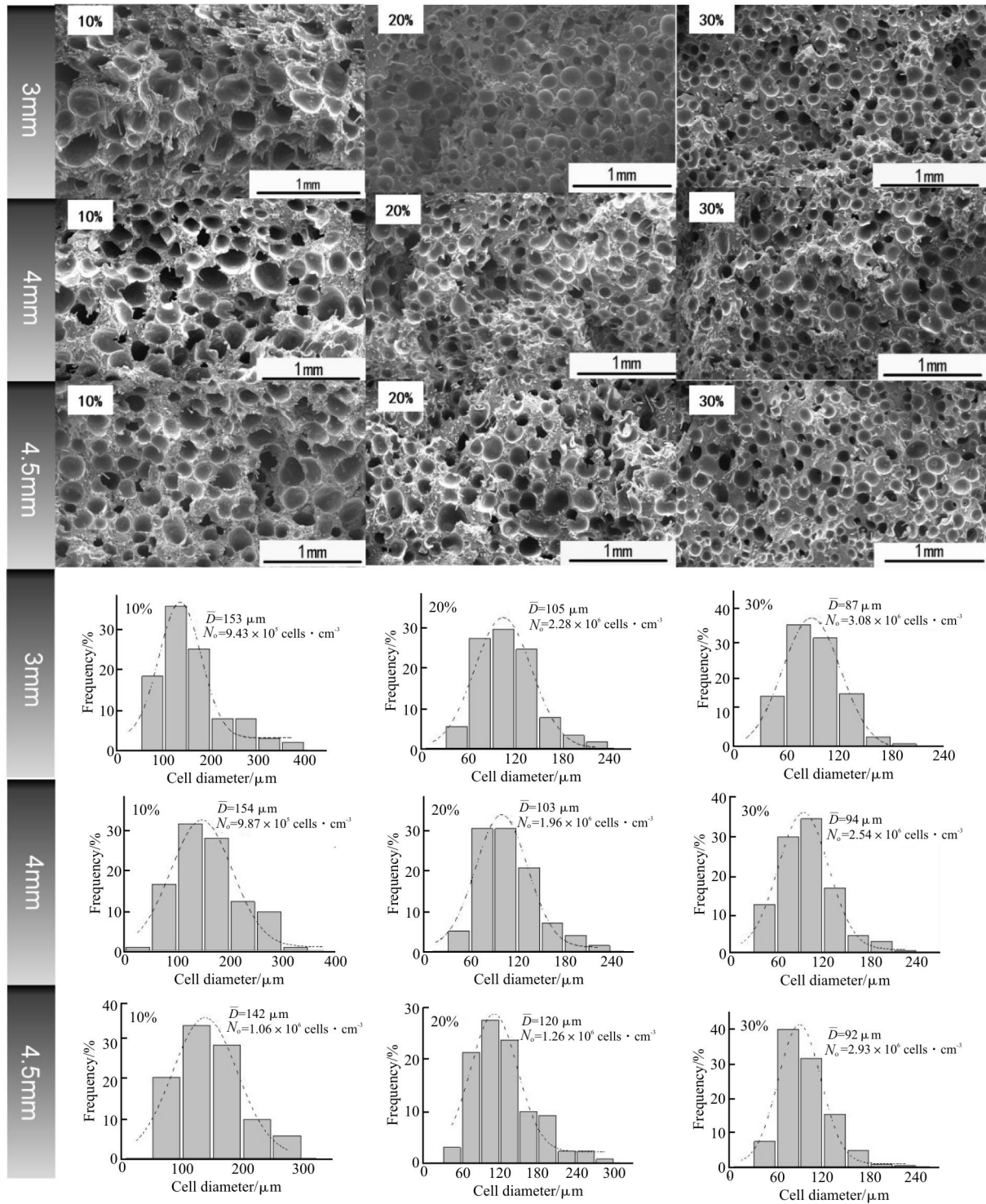


Fig.5 Morphologies and cell structural parameters of foamed PA6/GF composite materials

下,复合材料较差的泡孔形态印证了动态流变行为研究中的结果。随着玻纤含量的升高,泡孔尺寸明显减小,分布逐渐变窄,均匀性提高。这种演变趋势与高含量的玻纤对复合体系的流变性能改善有密切关系,根据前述研究结果,提高玻纤含量有利于提升复合材料的复数黏度,加快熔体弹性响应,复合材料的可发性随之提高,表现为泡孔结构的改

善。对比不同长度玻纤对复合材料泡孔结构的影响,当玻纤添加含量为30%时,添加长度3 mm玻纤的复合材料,泡孔尺寸更小,泡孔密度更高且分布均匀,发泡质量更好,这也与复合体系流变性能测试的结果相一致。

**2.1.4 PA6/GF 复合材料的热变形温度:**热变形温度是衡量聚合物或高分子材料耐热性优劣的一种量

度,测量 PA6 基复合材料的热变形温度可确定其软化温度,对明确其工程化应用范围具有十分重要的作用。Fig.6 为 PA6/GF 复合材料的热变形温度。未发泡 PA6 试样的热变形温度为 66.2 °C,发泡后仅为 48.6 °C,耐热性能较差。加入 10% 的玻纤,复合材料的热变形温度显著提高,随着玻纤含量的升高,复合材料的热变形温度稳步提升,且发泡后的试样与未发泡试样表现出相似的变化趋势。这是因为玻璃纤维能在较高温范围内保持自身的强度,在复合材料中纤维状的玻璃纤维能起到骨架支撑作用,提高试样的弯曲模量,使试样在更高的温度范围内才能发生形变,同时,玻璃纤维的加入还会阻碍高分子链的热运动,从而大幅提高材料的热变形温度。对比玻纤长度对 PA6/GF 复合材料热变形温度的影响,当玻纤添加量较低时,3 种 PA6/GF 复合材料的热变形温度比较接近,此时不同长度的玻璃纤维对复合材料的热性能的影响没有明显差异。当玻纤含量增加到 30% 时,添加玻纤长度为 3 mm 的复合材料热变形温度高于其他 2 种复合材料。热变形测试结果表明,3 mm 玻纤更有利于提升复合材料的耐热性能,这可能与其在基体中保留长度较长有关。如前所述,当玻纤在基体的保留长度较长时,能更好地承载应力,阻止裂纹扩展,提升材料的弯曲性能,在热变形测试过程中,填充 3 mm 玻纤的 PA6/GF 试样需要更高的温度才能使其发生形变,表现为其具有更高的热变形温度。

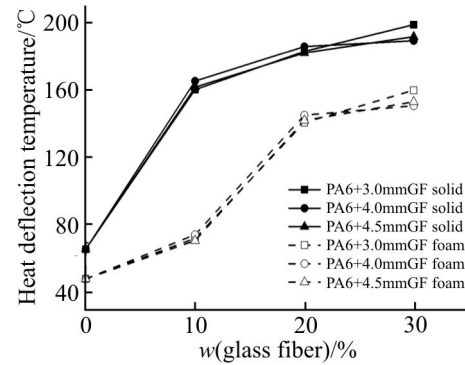


Fig.6 Heat deflection temperature of PA6/GF composite materials

**2.1.5 PA6/GF 复合材料的表观密度:** PA6/GF 复合材料的密度如 Tab.1 所示。添加玻璃纤维后,相较于纯 PA6,复合材料的密度出现较大幅度的增长,这是玻璃纤维自身的密度较大所致。玻璃纤维含量为 10% 时,复合材料实际减重幅度小于 20% 的理论减重,这主要归因于低玻纤含量下,复合材料的发泡质量较差。当玻璃纤维含量增加到 20% 及以上时,复合材料发泡质量改善,实际减重幅度与理论减重幅度相近。在相同玻纤含量下,添加不同长度玻纤的复合材料的密度相近,说明玻纤长度的变化不会影响复合材料的密度。

高含量的玻璃纤维填充尼龙树脂,虽然可显著提升其力学性能,耐热性能,改善发泡行为,但复合材料的密度也明显增大,不利于制品实现轻量化。此外,当玻纤含量较高时,制件表面易产生玻纤纹,俗称“浮纤”,致使表面粗糙,胶料填充过程中也会由于玻纤取向方向的不同导致制件各向异性,出现

Tab.1 Density and mass reduction of PA6/GF composite materials

Sample	Density/(g·cm <sup>-3</sup> )		Mass reduction/%
	Solid	Foam	
PA6	1.131	0.923	18.4
PA6+10% 3.0mmGF	1.209	0.989	18.2
PA6+10% 4.0mmGF	1.212	0.994	17.9
PA6+10% 4.5mmGF	1.214	0.991	18.4
PA6+20% 3.0mmGF	1.286	1.018	20.8
PA6+20% 4.0mmGF	1.293	1.028	20.5
PA6+20% 4.5mmGF	1.288	1.023	20.6
PA6+30% 3.0mmGF	1.387	1.107	20.2
PA6+30% 4.0mmGF	1.378	1.101	20.1
PA6+30% 4.5mmGF	1.381	1.105	19.9



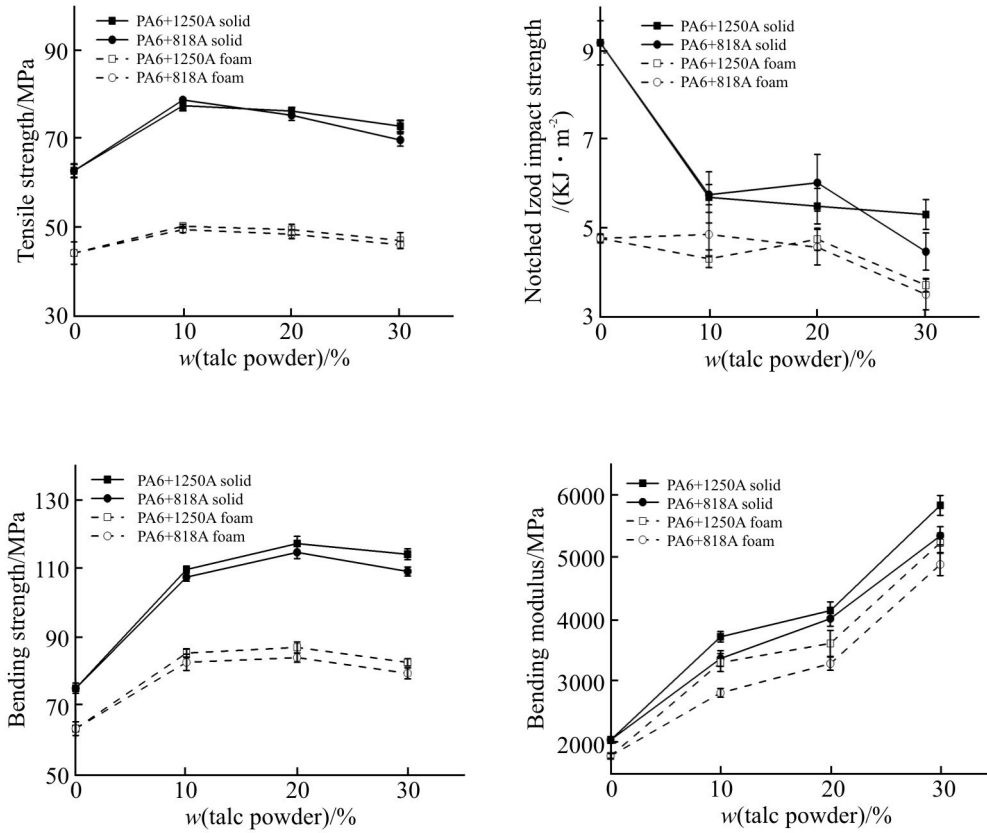


Fig.7 Mechanical properties of PA6/talc composite materials

非常明显的翘曲变形,不利于成型加工及后续装配。综上,填充玻璃纤维制备的PA6发泡复合材料虽然在强度、韧性、发泡质量方面有很好的平衡,但复合材料本身比重大,不利于实现轻量化,且制品易出现表面质量差、翘曲度高等问题,纤维状的玻璃纤维单组分填充PA6,不能获得综合性能均衡的PA6发泡复合材料。

## 2.2 滑石粉对复合材料性能的影响

2.2.1 PA6/Talc复合材料的力学性能:滑石粉对PA6/Talc复合材料力学性能的影响如图Fig.7所示。加

入适量的片状滑石粉有利于PA6分子链取向,增加承受外力的取向主链数目,因此未发泡复合材料和发泡复合材料的拉伸强度均略微升高。同时滑石粉作为刚性粒子,可增加复合材料的刚性,提升复合材料的弯曲性能。但由于滑石粉未经改性,且微米级的填料与聚合物基体所形成的相互作用较弱,致使其与PA6的相容性较差,导致复合材料缺口冲击强度降低。滑石粉的加入对于材料模量和强度的提升作用不如玻璃纤维。随着滑石粉含量的增加,PA6/Talc复合材料拉伸强度、冲击强度略有下

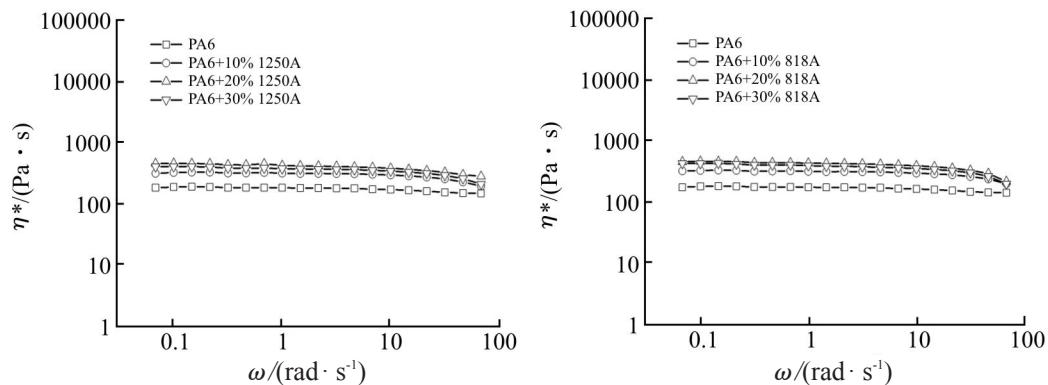


Fig.8 Effect of talc powder on complex viscosity of PA6/talc composite materials

降,弯曲强度呈现先上升后下降的趋势。为使PA6/Talc复合材料保持较好的力学性能,滑石粉的添加量不宜过高。对比不同粒径的滑石粉对复合材料力学性能的影响,2种复合材料拉伸强度和缺口冲

击强度接近,添加较大粒径1250A滑石粉的PA/Talc复合材料,其弯曲强度和弯曲模量大于添加较小粒径滑石粉的复合材料,力学性能相对更佳。

2.2.2 PA6/Talc复合材料的流变性能: Fig.8和 Fig.9

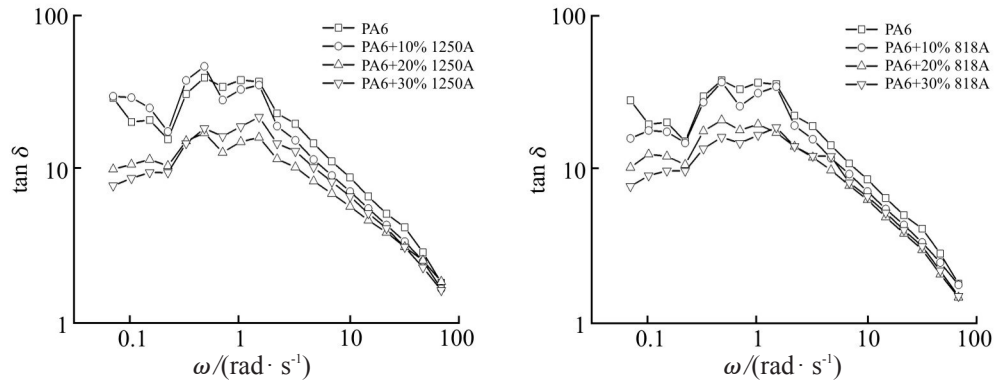


Fig.9 Effect of glass fiber on loss tangent( $\tan\delta$ ) of PA6/Talc composite materials

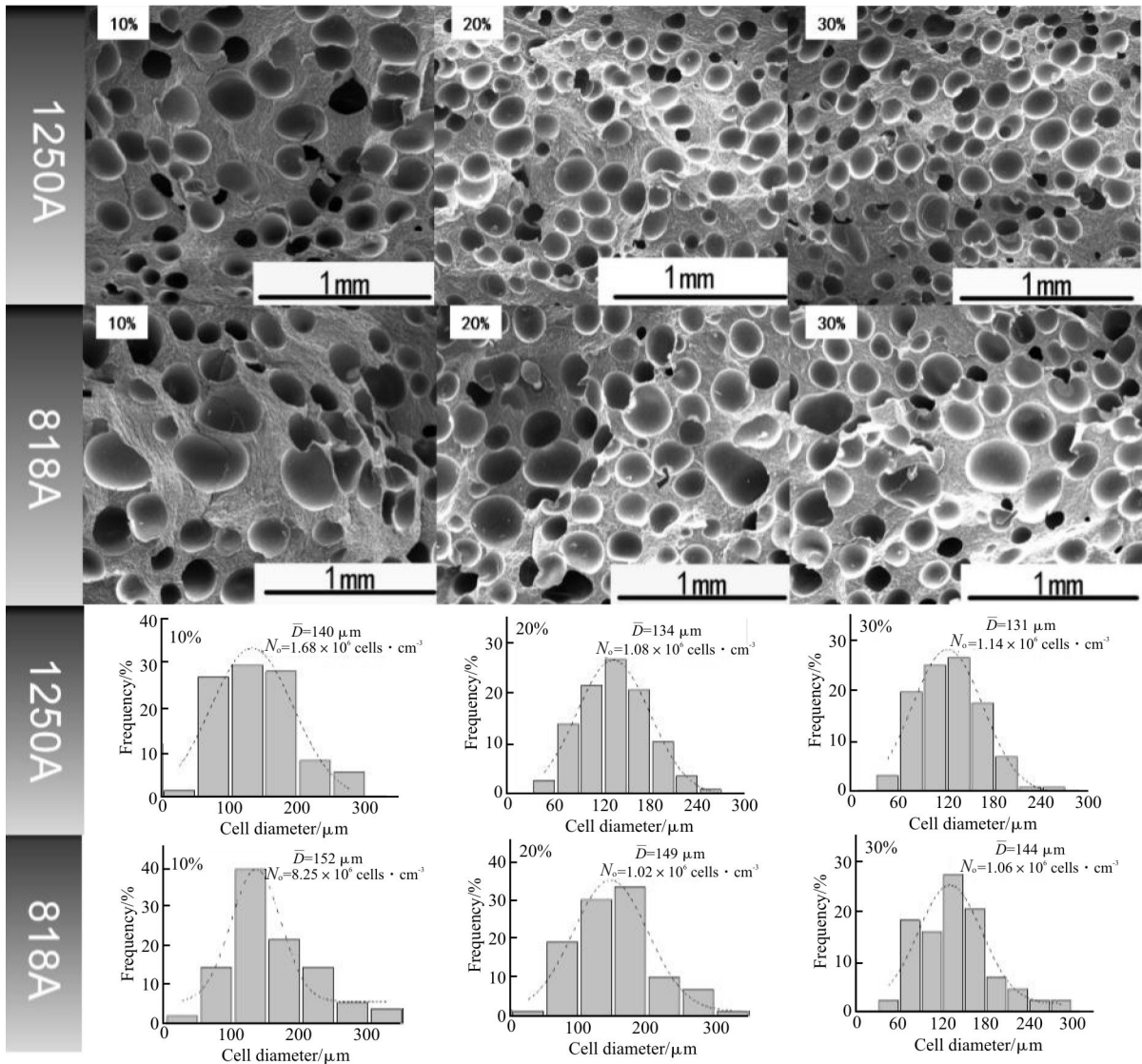
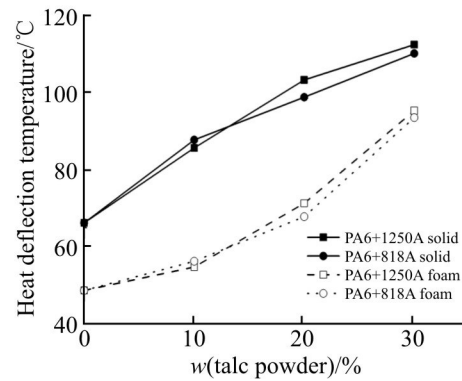


Fig.10 Morphologies and cell structural parameters of foamed PA6/talc composite materials



分别为PA6/Talc复合材料复数黏度、损耗角因子与角频率的关系图。加入10%滑石粉时,由于Talc与PA6的相容性不好,与PA6分子链的相互作用较弱,致使复合材料的复数黏度只有小幅度升高,且损耗因子与纯PA6相比未发生明显变化。增大滑石粉含量至20%,较多的滑石粉限制PA6分子链的运动,PA6熔体的弹性形变松弛变慢,弹性模量增大,响应变快,复合材料的损耗因子有所降低,但同时复数黏度几乎保持不变。继续提高滑石粉含量至30%,复合材料的复数黏度和损耗因子未进一步发生变化。上述结果表明,滑石粉虽然能小幅度提高复合材料的复数黏度及熔体弹性,但总体来说其对复合材料流变性能的改善有限,不利于提高其可发性。对比不同粒径滑石粉对PA6/Talc复合材料流变性能的影响,2种复合材料的复数黏度和损耗因子几乎一致,滑石粉粒径对复合体系流变性能影响不大。

**2.2.3 PA6/Talc复合材料的发泡行为:** Fig.10为PA6/Talc发泡复合材料的微观形貌及泡孔结构参数,相较于加入玻璃纤维,加入滑石粉后,复合材料的平均粒径偏大,泡孔密度偏小,分布较宽,泡孔有合并趋势,且随着滑石粉含量的增加,复合材料的泡孔尺寸未出现明显变化。结合流变测试的结果,这主要归因于滑石粉对PA6/Talc复合体系的熔体弹性提升有限,不利于泡孔结构的改善。对比2种不同粒径滑石粉对复合材料泡孔结构的影响,粒径更大的1250A滑石粉,稍有利于降低泡孔尺寸,增加泡孔密度,平均泡孔分布,这可能是由于粒径更大的滑石粉不易团聚,能较为均匀地分散在PA6基体中,有利于发挥滑石粉异相成核的作用,从而获得较好的泡孔结构。



**Fig.11 Heat deflection temperature of PA6/talc composite materials**

**2.2.4 PA6/Talc复合材料热变形温度:** PA6/Talc复合材料的热变形温度如 Fig.11 所示,未发泡试样和发泡试样的热变形温度均随着滑石粉用量的增加而逐步上升。聚合物材料的耐热性能与高分子链的结晶能力、刚性及活动能力等因素有关,滑石粉是刚性粒子,加入到聚合物后,能增加高分子链的刚性,并且片状的滑石粉还能抑制PA6分子链之间的相对滑移,从而提高复合材料的热变形温度。值得注意的是,虽然PA6/Talc复合材料的热变形温度较PA6有所提升,但其提升幅度远低于PA6/GF复合材料,滑石粉对材料耐热性能的提升效应远不及玻璃纤维。Fig.11中对比滑石粉粒径对复合材料热变形温度的影响可知,添加较大粒径1250A滑石粉的复合材料热变形温度更高,大粒径的滑石粉更有助于复合材料耐热性能的提升。

**2.2.5 PA6/Talc复合材料的表观密度:** Tab.2为PA6/Talc复合材料的密度,添加滑石粉后,PA6/Talc复合材料的密度也出现增长,但增长幅度明显小于PA6/GF复合材料,较有利实现轻量化。试样发泡后,实际减重幅度小于理论减重幅度,这与PA6/talc复合

**Tab.2 Density and mass reduction of PA6/talc composite materials**

Sample	Density/(g·cm <sup>-3</sup> )		Mass reduction/%
	Solid	Foam	
PA6	1.131	0.923	18.4
PA6+10%1250A	1.187	0.967	18.5
PA6+10% 818A	1.184	0.964	18.6
PA6+20%1250A	1.246	1.009	19.0
PA6+20% 818A	1.251	1.011	19.2
PA6+30%1250A	1.328	1.068	19.6
PA6+30% 818A	1.331	1.071	19.5

材料发泡质量较差有关。同时,添加不同粒径滑石粉的复合材料的密度比较接近,粒径大小对复合材料密度的影响不大。

使用片状的滑石粉填充尼龙树脂时,虽然其对材料的力学性能,耐热性能提升有限,对发泡质量的改善亦有限,但复合材料密度的增长幅度较小,可使制品得到一定增强的同时兼具轻量化。此外,各向同性的滑石粉能有效降低制品的翘曲性,其自身的润滑作用,减少了对螺杆的磨损,且价格低廉,可有效降低生产成本。综上,填充滑石粉制备PA6发泡复合材料,试样翘曲性低,表面质量好,易于实现轻量化,但整体性能偏低,无法满足一些结构件的使用需求,片状的滑石粉单组分填充改性PA6无法获得理想的综合性能。

### 2.3 玻璃纤维/滑石粉复合体对复合材料性能的影响

单组分增强剂填充PA6的发泡复合材料无法获得均衡的综合性能,复合使用玻纤和滑石粉对PA6进行增强改性,可克服单一填料的缺点,一方面,玻璃纤维是一种高效的增强剂,能够明显提升复合材料的力学性能、耐热性能并改善其发泡行为,另一方面滑石粉能降低制品的翘曲性,并具有润滑作用,能改善复合材料的流动性,抑制浮纤,减少螺杆

磨损,有利于成型加工,且轻质的滑石粉能抵消一部分玻璃纤维对复合材料密度的影响,有助于实现制品的轻量化。使用GF/Talc复合体增强改性PA6,两者协同互补,是一种高效、低成本制备具有良好综合性能的PA6发泡复合材料的方法,根据前述研究结果,优选长度为3 mm的玻璃纤维和牌号为1250A的滑石粉复配改性PA6。

**2.3.1 PA6/GF/Talc复合材料的力学性能:** PA6/GF/Talc复合材料力学性能如Fig.12所示,GF/Talc与PA6的质量比保持为30/70,随着复合体中玻纤比例的不不断提高,PA6/GF/Talc复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度和弯曲性能不断升高,未发泡试样和发泡试样表现出相似的变化趋势。Fig.13为GF/Talc复合体中玻纤保留长度和滑石粉的分布情况,复合材料的力学性能受到玻璃纤维和滑石粉两方面的共同影响,一方面玻璃纤维是更加高效的增强剂,对复合材料力学性能的影响占据主导地位,不同复合粒子的玻纤保留长度相近,此时复合材料的力学性能主要受到玻璃纤维含量的影响。随着玻纤含量的升高,玻璃纤维形成了互相传递的网络结构,能承载更多的外应力,故复合材料的力学性能随之提升;另一方面滑石粉也会对复合材料的力学产生

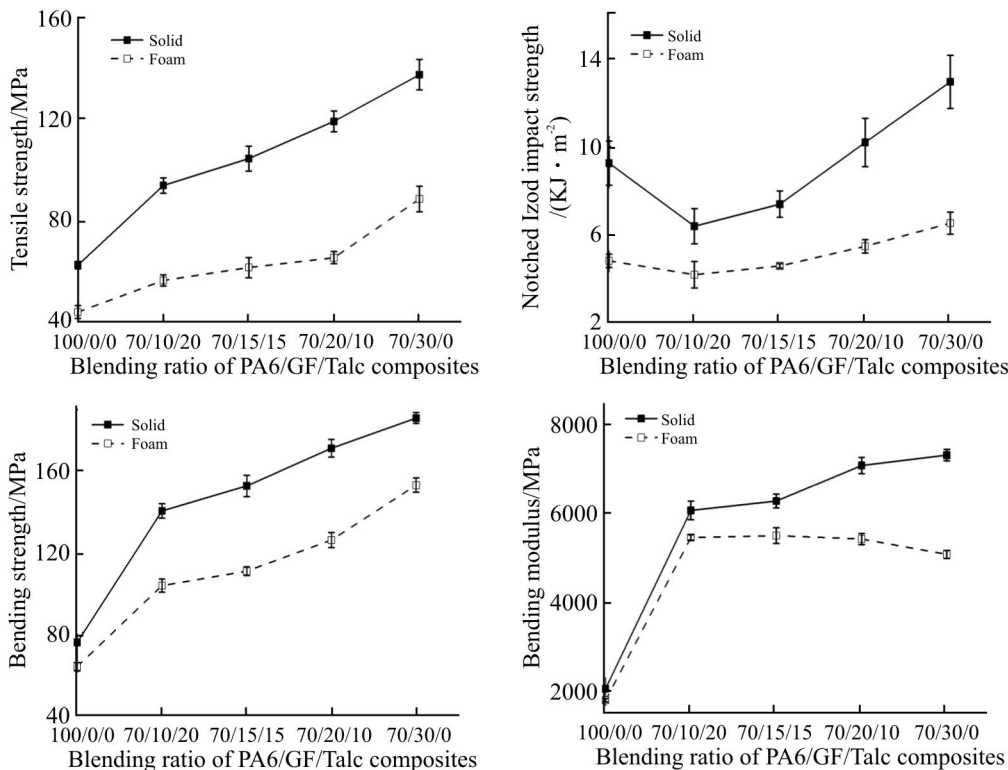


Fig.12 Mechanical properties of PA6/GF/talc composite materials

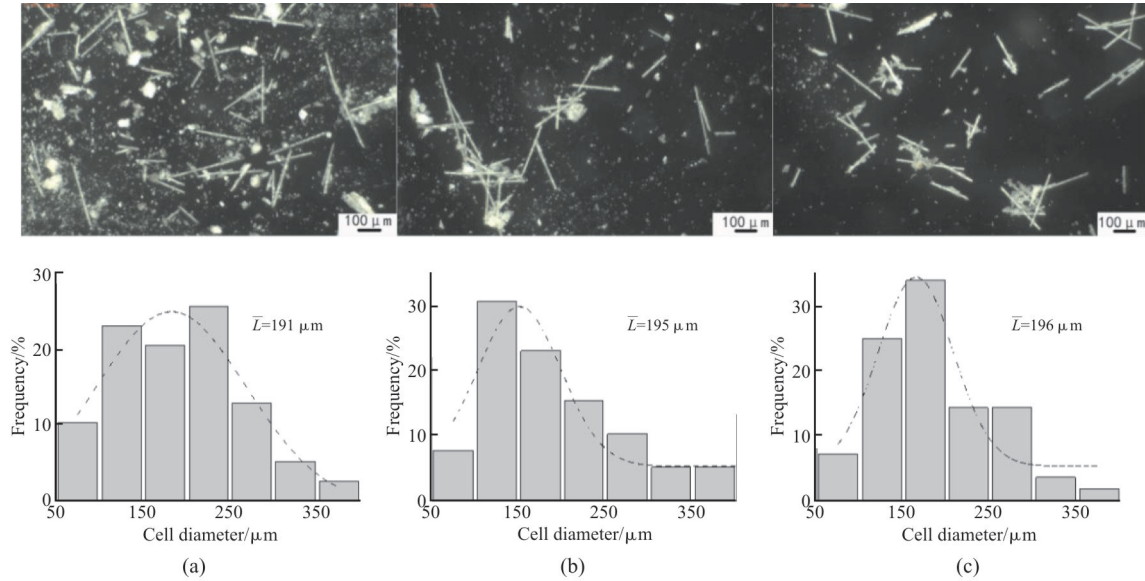


Fig.13 Glass fiber remaining length and talc powder distribution of GF/talc composite particles with  $m(\text{GF})/m(\text{talc})$  of (a)10/20, (b)15/15 and (c)20/10

影响,当复合填料中的滑石粉含量较高时,如 Fig.13 (a)所示,过多的滑石粉阻碍了玻纤的分散,阻碍了复合材料综合力学性能的提升,降低滑石粉比例,如 Fig.13 (b)和 Fig.13 (c)所示,片状滑石粉和纤维状的玻璃纤维交叉重叠,产生尺寸和维度上的相互作用,使得应力以多种形式扩散吸收,有助于复合材料力学性能的提升。此外,由于滑石粉自身的团聚以及产生更多的弱的界面,这也导致相同添加含量下,添加 GF/Talc 粒子的复合材料力学性能低于单组分玻璃纤维填充的复合材料。当 GF/Talc 的质量比为 20/10 时,该复合材料各项力学性能相较于 PA6 有明显的提升并优于其他配比,是较为理想的配比。

**2.3.2 PA6/GF/Talc 复合材料的流变性能:** Fig.14 为 PA6/GF/Talc 复合材料复数黏度、损耗角因子与角频

率的关系图。保持 GF/Talc 与 PA6 的质量比为 30/70,由图可知,随着复合体中玻纤含量的升高,复合材料的复数黏度逐渐增大,损耗因子逐渐减小。根据前述流变学测试结果,玻璃纤维对复合材料的流变性能的影响较为显著,而滑石粉对复合材料流变性能的影响较小,因此在 PA6/GF/Talc 共混体系中,玻璃纤维对复合材料流变性能的影响占据主导地位。玻纤含量增加,复合材料的复数黏度升高,损耗因子降低,说明其熔体弹性升高,响应变快,可发性提升。加入 20 phr 玻纤和 10 phr 滑石粉的复合材料,其流变性能与单组分填充 30 phr 玻纤的复合材料相近,表明该比例的 GF/Talc 复合粒子也有助于提升材料的可发性。

**2.3.3 PA6/GF/Talc 复合材料的发泡行为:** Fig.15 为 PA6/GF/Talc 发泡复合材料的泡孔形貌及泡孔结构

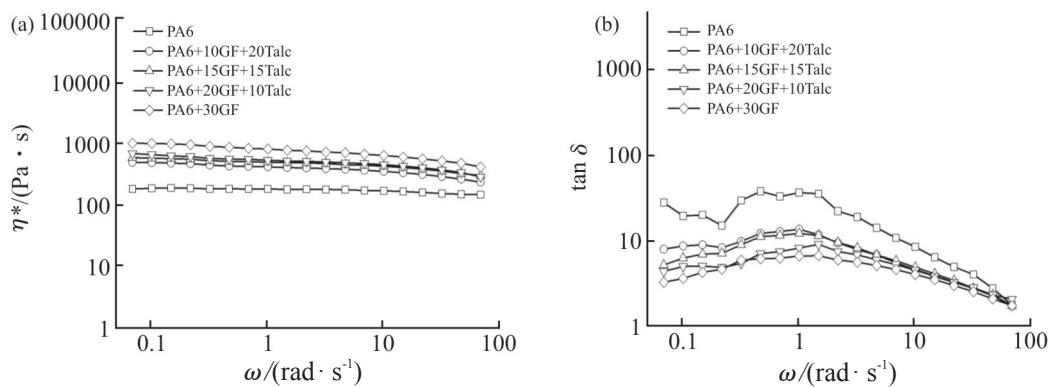


Fig.14 Rheological properties of PA6/GF/Talc composite materials  
(a): complex viscosity; (b): loss tangent( $\tan\delta$ )



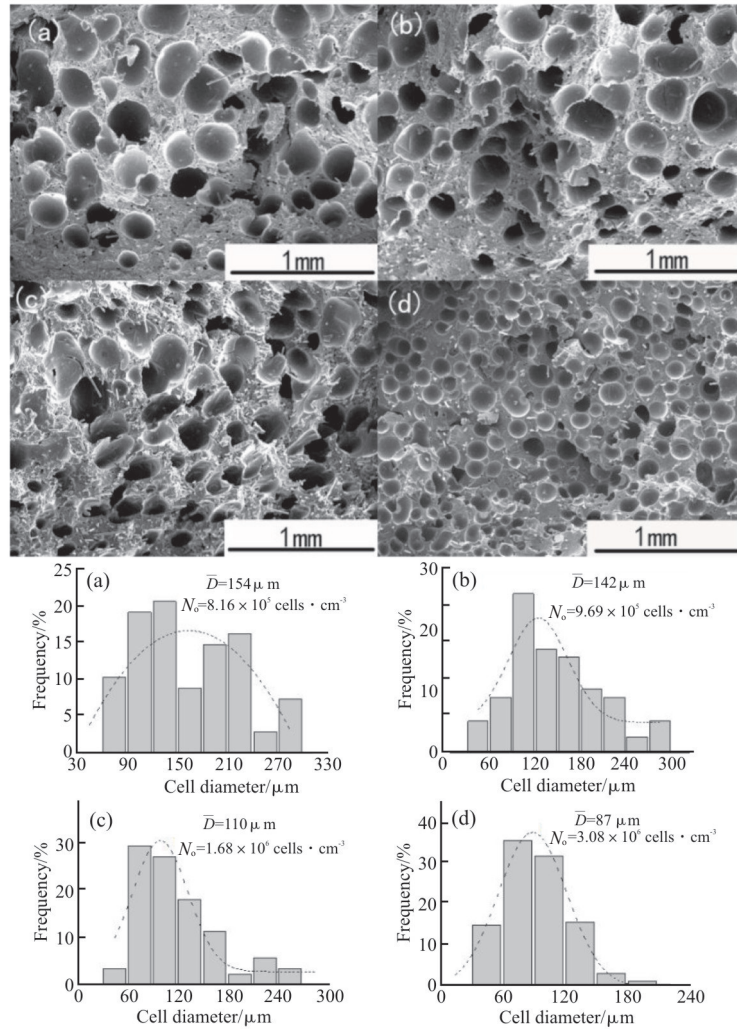


Fig.15 Morphologies and cell structural parameters of foamed PA6/Talc composite materials with m(PA6)/m(GF)/m(talc) of (a)70/10/20, (b) 70/15/15, (c) 70/20/10 and (d) 70/30/0

参数。随着复合体中玻纤含量的增加,发泡复合材料的泡孔尺寸变小,泡孔密度增加,同时泡孔分布变窄,均匀性提高,泡孔结构逐渐改善,这与复合材料流变性能有密切关系。如前所述,在PA6/GF/Talc共混体系中,提高复合粒子中玻璃纤维含量,复合材料的复数黏度及熔体弹性随之增大,泡孔在生长过程中泡孔壁可以经受更强烈的双向拉伸应力而不发生破裂,复合材料的可发性提高,表现为泡孔结构的改善。Fig.16中泡孔结构逐步改善的演变趋势印证了流变性能测试的结果。玻璃纤维和滑石粉的质量比为20/10的PA6/GF/Talc发泡复合材料,其孔径较小,孔密度大,均匀性较好,泡孔结构参数明显优于其他配比,是较为理想的复合体配比。

#### 2.3.4 PA6/GF/Talc 复合材料的热变形温度:PA6/GF/

Talc 复合材料的热变形温度如 Fig.16 所示。加入 GF/Talc 复合体后,复合材料的热变形温度相较 PA6 出现显著增长,随着复合粒子中玻纤含量的增加,复合材料的热变形温度逐渐升高,但升高幅度不大,发泡试样和未发泡试样呈现出相似的变化趋势。滑石粉和玻璃纤维都能提高材料的耐热性能,两者共同作用,对提高材料的热变形温度大有裨益。尤其是 GF/Talc 的质量比为 20/10 时,此时滑石粉和玻纤交叉重叠,产生尺寸和维度上的相互作用,应力能以多种形式扩散吸收,复合材料弯曲性能提升,需要更高的温度才能使复合材料产生形变,因此其热变形温度高于其他配比,并与 PA6/GF 复合材料的热变形温度相近,表现出良好的耐热性能。

Tab.3 Density of PA6/GF/talc composite materials

Sample	Density/(g·cm <sup>-3</sup> )		Mass reduction/%
	Solid	Foam	
PA6	1.131	0.923	18.4
PA6+10GF+20Talc	1.355	1.098	19.0
PA6+15GF+15Talc	1.354	1.092	19.4
PA6+20GF+10Talc	1.357	1.085	20.0
PA6+30GF	1.387	1.107	20.2

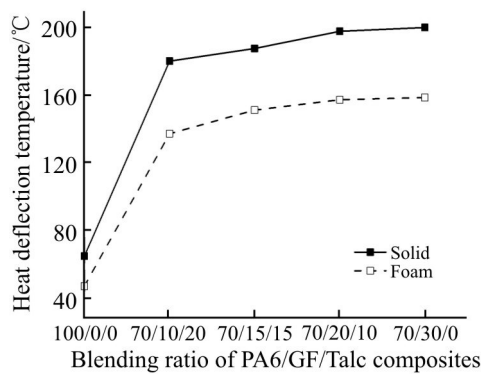


Fig.16 Heat deflection temperature of PA6/GF/talc composite materials

**2.3.5 PA6/GF/Talc 复合材料的表观密度:** Tab.3 为 PA6/GF/Talc 复合材料的表观密度。加入 GF/Talc 复合体后,复合材料的密度有所上升,但增长幅度小于单组分玻璃纤维填充的复合材料。发泡前,不同配比 PA6/GF/talc 复合材料的密度相近,GF/Talc 的比例对材料表观密度影响不大。发泡后,GF/talc 质量比为 20/10 的复合材料的密度明显低于其他比例,且实际减重幅度达到了理论减重幅度,这与该比例的发泡复合材料具有较好的发泡质量有关,较低的表现密度有助于制品实现轻量化。

使用 GF/Talc 复合体对 PA6 树脂填充改性时,材料的力学性能、耐热性能明显提升,可发性改善,尤其是 GF/Talc 的质量比为 20/10 时,复合材料的各项性能指标与单组分玻璃纤维填充的复合材料相近,同时表观密度较低,制品能在获得高性能的同时兼具轻量化。此外,填充复合体的试样,成型后翘曲变形小、表面光泽且无“浮纤”现象,可以在稳定生产过程、确保产品性能及成型制品品质上均衡各方面的需求。复合使用玻纤和滑石粉填充尼龙树脂,是制备综合性能良好的 PA6 发泡复合材料的有效方式。

### 3 结论

(1)纤维状的玻璃纤维填充 PA6,能有效提高材料的力学性能、耐热性能,改善流变性能,进而增强其可发性,其中长度为 3 mm 的玻纤,最有利于提升复合材料各方面性能。但添加高含量的玻璃纤维后,复合材料密度大幅度增加,不利于制品的轻量化,且易出现“浮纤”,翘曲度高等问题,表面质量不理想,综合性能不均衡。

(2)片状的滑石粉填充 PA6,其对材料力学性能、耐热性能、发泡行为等各项性能的提升有限,其中添加更大粒径滑石粉的 PA6/talc 复合材料的各项性能稍好。虽然 PA6/talc 复合材料整体性能偏低,但密度增长幅度较小,有利于制品的轻量化。同时,滑石粉本身的各向同性和润滑性,能降低制品的翘曲,减少对螺杆的磨损,有利于成型加工。

(3)GF/Talc 复合体填充 PA6,GF/Talc 混杂体系各组分之间互补协同,玻璃纤维提升复合材料力学性能、流变特性、可发性、耐热性能等综合性能,滑石粉改善流动性,抑制浮纤,抵消一部分玻璃纤维对复合材料密度的影响。尤其是 PA6/GF/Talc 的质量比为 70/20/10 时,发泡复合材料各项性能良好,试样在获得较高强度的同时兼具轻量化、高表面质量,综合性能均衡。

#### 参考文献:

- [1] Jiang T H, Zhang H, Zeng X B, *et al.* The effect of injection process for microcellular foaming on the cell morphology and surface quality of polyamide 6[J]. *Materials Research Express*, 2021, 8: 045311.
- [2] 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 L. Fabrication of reinforced nylon 6 composites for automobile engine cover[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015

- [3] Yuan M , Turng L S, Gong S, *et al.* Study of injection molded microcellular polyamide- 6 nanocomposites [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2004, 44: 673-686.
- [4] Moriwaki T . Mechanical property enhancement of glass fibre-reinforced polyamide composite made by direct injection moulding process[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 1996, 27: 379-384.
- [5] Hári J, Horváth F, Renner K, *et al.* Comparison of the reinforcing effect of various micro- and nanofillers in PA6[J]. *Polymer Testing*, 2018, 72: 178-186.
- [6] Gong L, Yin B, Li L P, *et al.* Nylon-6/graphene composites modified through polymeric modification of graphene[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 73: 49-56.
- [7] Wang J , Chai J , Wang G , *et al.* Strong and thermally insulating polylactic acid/glass fiber composite foam fabricated by supercritical carbon dioxide foaming[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 138: 144-155.
- [8] Hwang S, Liu S, Hsu P P, *et al.* Effect of organoclay and preparation methods on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded polyamide 6-clay nanocomposites [J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2011, 38: 1219-1225.
- [9] Wang X, Wu G, Xie P, *et al.* Microstructure and properties of glass fiber- reinforced polyamide/nylon microcellular foamed composites[J]. *Polymers*, 2020, 12: 2368.
- [10] Wang L, Okada K, Hikima Y, *et al.* Effect of cellulose nanofiber (CNF) surface treatment on cellular structures and mechanical properties of polypropylene/CNF nanocomposite foams via core-back foam injection molding[J]. *Polymers*, 2019, 11: 249.
- [11] 韩翔宇, 刘涛, 赵玲. 聚己内酰胺微孔注塑发泡: 纳米成核剂的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(3): 106-113.
- Han X Y, Liu T, Zhao L. Microcellular injection foaming of polycaprolactam: effect of nano nucleating agents[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(3): 106-113.
- [12] Xu M , Chen Y , Liu T, *et al.* Determination of modified polyamide 6's foaming windows by bubble growth simulations based on rheological measurements[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136: 48138.
- [13] 杨振, 戴文利. Talc/GF 复合增强 PA66 材料的协同效应[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(12): 90-92.
- Yang Z, Dai W L. Synergistic reinforcing effects of PA66 composites filled with talc and glass Fiber[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2012, 28(12): 90-92.
- [14] Najafi N, Heuzey M C, Carreau P J, *et al.* Rheological and foaming behavior of linear and branched poly lactides[J]. *Rheologica Acta*, 2014, 53: 779-790.
- [15] 刘伟, 陈鹏, 王向东, 等. PBAT/NPCC 复合体系发泡材料的制备与表征[J]. *塑料*, 2016, 45(3): 73-77.
- Liu W, Chen P, Wang X D, *et al.* Preparation and characterization of PBAT /NPCC foams[J]. *Plastics*, 2016, 45 (3): 73-77.

## Dimension Effect of Reinforcement on Properties of Polyamide 6 Foam Composites

Chao Shen<sup>1,2</sup>, Nenggui Zhu<sup>1,2</sup>, Tuanhui Jiang<sup>1,2</sup>, Xiangbu Zeng<sup>1,2</sup>, Shengnan Li<sup>1,2</sup>

(1. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550022, China; 2. Guizhou Material Technology Innovation Base, Guiyang 550022, China)

**ABSTRACT:** polyamide 6(PA6) foam composites were prepared by chemical foaming injection molding using glass fiber(GF), talc powder and glass GF/talc composite particles as reinforcement, respectively. The effects of glass fiber length and content, talc particle size and content, and glass fiber/talc composite particles on mechanical properties, rheological properties and foaming behavior of the composites were investigated. The results show that glass fibers can effectively improve the mechanical properties, heat resistance and rheological properties of the materials, enhancing its foaming ability. The glass fiber with the length of 3 mm is the most beneficial to improve the performance of the PA6/GF composites, but the density of composites is too large, which is not conducive to lightweight. Although talc powders have limited improvement on the properties of the composites, the density of the PA6/talc composites is relatively small, which is conducive to lightweight. The components of composite particle GF / talc can be complementary and synergistic, which overcome the shortcomings of single filler. Especially, when the mass ratio of PA6/GF/talc is 70/20/10, the composite material has high strength as well as lightweight showing good comprehensive performance.

**Keywords:** polyamide 6; glass fiber; talc powder; foam