

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.12.026

硫酸钙改性聚酰胺 6 木塑复合材料的制备与性能

徐冬梅, 束朝, 邓敏, 刘在彬

(徐州工业职业技术学院材料工程学院, 江苏徐州 221140)

摘要: 聚酰胺 6 (PA6) 是制备高性能木塑复合材料(WPC)的理想基体,但其加工温度与木粉热降解温度窗口重合且与木粉的极性差异造成二者界面相容性差,严重制约其应用。为解决上述问题,提出了一种复合改性策略:以工业副产硫酸钙(CaSO₄)为核心填料,采用硅烷偶联剂 KH-550 对其表面进行修饰以改善分散性,并引入聚烯烃弹性体接枝马来酸酐(POE-g-MAH)作为关键界面增容剂,构建 PA6/木粉/CaSO₄三元复合材料体系。采用熔融共混法制备复合材料,系统研究了 CaSO₄填充量与 POE-g-MAH 对复合材料微观形貌、力学性能、热稳定性及加工流动性的影响规律。结果表明,经 KH-550 表面修饰的 CaSO₄与 POE-g-MAH 产生协同效应,可有效桥接 PA6 基体与填料,显著改善了界面相容性。当 CaSO₄填充量为 15 份时,复合材料综合性能最优,缺口冲击强度达 10.51 kJ/m²,拉伸强度为 28.10 MPa,实现了刚性与韧性的良好平衡。热分析显示复合材料的初始分解温度提升 3.4 °C,热稳定性增强。流变性能测试证实改性体系具有良好的加工流动性。本研究为工业固废 CaSO₄的资源化利用开辟新途径,其“以废治废”的策略为工程塑料基 WPC 的开发提供了新思路。

关键词: 木塑复合材料;聚酰胺 6;硫酸钙;熔融共混;力学性能;热稳定性;界面改性

中图分类号: TQ322.3, TQ321.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)12-0197-09

Preparation and properties of calcium sulfate-modified polyamide 6 wood-plastic composites

XU Dongmei, SHU Chao, DENG Min, LIU Zaibin

(School of Materials Engineering, Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Abstract: Polyamide 6 (PA6) is an ideal matrix for preparing high-performance wood-plastic composites (WPC). However, its high processing temperature easily leads to wood flour charring, and the polarity difference with wood flour results in poor interfacial compatibility, severely limiting its application. To address these issues, a compound modification strategy was proposed. Using industrial by-product calcium sulfate (CaSO₄) as the core filler, a silane coupling agent (KH-550) was first employed to modify its surface to improve dispersibility. Polyolefin elastomer grafted with maleic anhydride (POE-g-MAH) was then introduced as a key interfacial compatibilizer to construct a PA6/wood flour/CaSO₄ ternary composite system. The composites were prepared via melt blending, systematically investigating the effects of CaSO₄ loading and POE-g-MAH on the microstructure, mechanical properties, thermal stability, and processing flowability of the composites. The results indicate that KH-550 surface-modified CaSO₄ synergizes with POE-g-MAH, effectively bridging the PA6 matrix and fillers, and significantly improving interfacial compatibility. When the CaSO₄ loading is 15 phr, the composite exhibits optimal overall performance, with a notched impact strength of 10.51 kJ/m² and a tensile strength of 28.10 MPa, achieving a good balance between rigidity and toughness. Thermal analysis shows that the initial decomposition temperature of the composite increases by 3.4 °C, indicating enhanced thermal stability. Rheological tests confirm that the modified system possesses good processing flowability. This study opens a new pathway for the resource utilization of industrial solid waste CaSO₄, and its "waste-to-resource" strategy provides a new approach for developing engineering plastic-based WPC.

Keywords: wood-plastic composite; polyamide 6; calcium sulfate; melt blending; mechanical property; thermal stability; interface modification

基金项目: 2024 年江苏省高职院校教师企业实践培训项目(2024QYSJ044), 徐州工业职业技术学院校级科研项目(XGY2022IA01)

通信作者: 徐冬梅, 教授, 研究方向为高分子材料加工与改性

收稿日期: 2025-10-31

引用格式: 徐冬梅, 束朝, 邓敏, 等. 硫酸钙改性聚酰胺 6 木塑复合材料的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(12): 197-205.

XU Dongmei, SHU Chao, DENG Min, et al. Preparation and properties of calcium sulfate-modified polyamide 6 wood-plastic composites[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(12): 197-205.

传统聚烯烃(如聚丙烯、聚乙烯)基木塑复合材料因其基体强度与耐热性不足,难以满足高负荷、高温等严苛应用场景的要求。聚酰胺6 (PA6)作为重要的工程塑料,具有优异的力学强度、耐热性和化学稳定性,是制备高性能木塑复合材料(WPC)的理想基体,有望突破传统聚烯烃基 WPC 的性能局限^[1-2]。然而,PA6基WPC的发展面临两大问题:(1)极性的PA6与非极性的填料间界面相容性差,导致应力传递效率低,材料易呈现脆性断裂;(2)PA6的熔融加工温度为220~230 °C,与木粉的热降解起始温度存在重叠,在保证PA6充分塑化的同时有效规避木粉的热降解,是制备过程中面临的严峻挑战。

目前,改善PA6基WPC的研究多集中于木粉的化学改性或加工工艺优化^[3-5]。近年来,研究人员探索了纳米生物炭改性PA6^[6]、木粉原位沉积二氧化硅(SiO₂)^[7]、硼酸处理木纤维等技术^[5],但这些方法往往工艺复杂或成本较高。在填料改性方面,碳酸钙等传统矿物填料在聚烯烃基WPC中应用广泛^[8-10],然而,对于PA6这一特定基体,寻求兼具低成本、高刚性且能优化结晶行为的填料仍是研究重点。工业副产硫酸钙(CaSO₄)作为一种来源广泛的工业固废,有助于降低复合材料的生产成本^[11-13]。其在PA6基体中主要作为刚性填料,起到“骨架”支撑作用,有助于提高材料的刚性、硬度及拉伸强度。尤为重要的是,经硅烷偶联剂处理后,CaSO₄颗粒可成为PA6树脂结晶的异相成核点,促进结晶并细化球晶,有望改善材料的韧性^[14-15]。然而,基于现有文献调研,将CaSO₄应用于PA6基WPC,并系统研究其作用机理的报道相对较少。聚烯烃弹性体接枝马来酸酐(POE-g-MAH)作为一种高效增容剂,其在聚烯烃基WPC中已展现出良好的增韧效果^[16-17],但其在PA6/木粉/CaSO₄三元体系中的协同作用机制尚待研究。

针对上述问题,创新性地提出将CaSO₄的刚性填充、异相成核优势与POE-g-MAH的界面增容优势相结合的解决方案,构建PA6/木粉/CaSO₄三元复合体系。通过硅烷偶联剂KH-550对CaSO₄进行表面修饰,系统探究CaSO₄填充量与POE-g-MAH对复合材料微观结构、力学性能、热稳定性及加工流动性的影响规律,重点分析二者在PA6基WPC中的协同作用。本研究旨在为突破传统WPC性能瓶颈、实现工业固废CaSO₄的高值化利用提供理论依据与技术路径。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6:YH,湖南岳化化工股份有限公司;

POE-g-MAH:GR216,美国密歇根州陶氏化学公司;

木粉:150 μm,江苏金玉丰新材料有限公司;

聚乙烯蜡(PE Wax):ZT-801,中天合创能源有限责任公司;

抗氧剂1010:RIANOX-1010,天津利安隆新材料有限公司;

CaSO₄:SCRS-21001,上海展云化工有限公司;

KH-550:KJ,东莞市康锦新材料科技有限公司;

本实验中使用的所有化学物质均为工业级纯度,直接使用,未经进一步处理。

1.2 主要仪器及设备

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9053A,上海一恒科学仪器有限公司;

电子天平:TPT-5-II,福州闽衡电子仪器有限公司;

高速混合机:HBQD-100,佛山市红宝机械有限公司;

双螺杆挤出机:CET35,科信隆科亚(南京)机械有限公司;

切粒机:80M2-4,上海力超电机有限公司;

热重(TG)分析仪:TG209-F3,德国耐驰仪器制造有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quattro S,美国赛默飞世尔科技有限公司;

塑料注塑机:TT1-130F2 V,东莞市东华机械有限公司;

简支梁冲击试验机:GT-7045-MDL,东莞高铁检测仪器有限公司;

万能材料试验机:UTM4204,深圳三思纵横科技股份有限公司;

转矩流变仪:XSS-300,上海科创橡塑机械设备有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 试样预处理

在实验过程中,首先对原料进行干燥处理。具体操作为:分别称取固定份量的PA6、木粉以及CaSO₄粉末,并将其置于电热鼓风干燥机中进行烘干处理。其中,PA6的烘干时长设定为6 h,CaSO₄与

木粉的烘干时长为2 h,干燥温度统一设定为80 °C,并确保干燥后各原料的含水量均低于3%。完成干燥工序后,立即将干燥后的原料分别转移至密封袋中进行密封保存,以防其再次吸潮。

为改善木粉与PA6基体间的界面相容性,采用质量分数为1%的KH-550水溶液对木粉进行表面处理。具体步骤如下:将KH-550溶于去离子水中,持续搅拌30 min,随后将木粉浸入上述溶液,于60 °C下持续搅拌2 h,最后将处理后的木粉放置于80 °C干燥箱中干燥至恒重。此过程旨在利用KH-550水解生成的硅醇与木粉表面羟基发生缩合反应,形成Si—O—C共价键,以降低木粉极性;同时,KH-550分子另一端的氨基可与PA6基体中的酰胺基团产生强相互作用,从而在两相间构建有效的界面桥接^[18]。

随后进行CaSO₄粉末的表面处理。按CaSO₄质量的1%称取KH-550,溶解于无水乙醇中,称取10 g KH-550溶液,并将其与无水乙醇按1:9的体积比进行稀释,随后在持续搅拌的条件下确保两者充分混合均匀。再将配制好的混合溶液与1 kg CaSO₄粉末一同置于高速混合机中,在100 °C的温度条件下进行充分搅拌混合,直至混合均匀后取出。最后,将处理后的CaSO₄粉末继续放入密封袋中保存备用,等待后续实验使用。

1.3.2 增韧剂用量确定

针对PA6材料本身脆性较大,以及掺加木粉后各项性能进一步下降的问题,选择POE-g-MAH作为增韧剂。原因在于POE-g-MAH分子链中的MAH基团能与PA6发生化学反应或形成氢键,使二者界面结合紧密,在材料受外力拉伸时,增韧剂相能够在基体中有效分散应力,从而极大地提高了材料的断裂伸长率,实现了对PA6脆性的显著改善。实验所采用的配方为:PA6 100份(质量份,下同)、抗氧剂1010 0.75份以及PE蜡0.5份,分别添加5份、10份、15份、20份、25份、30份POE-g-MAH。采用单一变量法,通过调整变量,确定POE-g-MAH在PA6材料中的最佳添加量。

1.3.3 复合材料的制备

把预处理后的原料按照配方进行称重,加入一定比例的CaSO₄,制备WPC/xCS复合材料,x为添加CaSO₄的质量份,具体配方见表1。

将配好的物料倒入高速混合机中,混合10 min,

表1 CaSO₄改性PA6木塑复合材料物料配方

Tab. 1 Material formulation of calcium sulfate-modified PA6 wood-plastic composites

Samples	PA6	POE-g-MAH	Antioxidant 1010	CaSO ₄	PE Wax	Wood
						flour
WPC/0CS	100	20	0.75	0	0.5	10
WPC/5CS	100	20	0.75	5	0.5	10
WPC/10CS	100	20	0.75	10	0.5	10
WPC/15CS	100	20	0.75	15	0.5	10
WPC/20CS	100	20	0.75	20	0.5	10
WPC/25CS	100	20	0.75	25	0.5	10
WPC/30CS	100	20	0.75	30	0.5	10

充分将CaSO₄与木粉混合在PA6的表面,混合均匀,取出,干燥2 h后,使用双螺杆挤出机进行挤出切粒,得到CaSO₄改性聚酰胺木塑复合材料粒料。为解决PA6高加工温度与木粉热敏感性的矛盾,对加工温度场进行了梯度降温设计,具体见表2。目的在于进料区和熔融区有足够热量使PA6快速熔融,同时显著降低后续混合段的温度,最大限度减少木粉的热损伤。复合粒料同样放置在鼓风干燥机中干燥2 h后,使用注塑机将得到的复合粒料加工成哑铃状式样,用于拉伸测试,同样使用注塑机将复合粒料加工成冲击样条,用于冲击性能测试。注塑机温度和压力参数见表3和表4。在挤出和注塑加工过程中,木粉经历的最高温度被限制在230 °C,且受热时间短暂,从而有效抑制了热分解的发生。

表2 双螺杆熔融共混温度设定值

Tab. 2 Temperature setting value of twin-screw melt blending

Item	Barrel temperature							Ram head temperature
	I	II	III	IV	V	VI	VII	
Setting value	230	225	225	210	210	190	190	210

表3 塑料注塑机温度设定值

Tab. 3 Temperature setting value of plastic injection molding machine

Item	Nozzle temperature	Barrel temperature				
		I	II	III	IV	V
Setting value	225	230	225	190	35	35

表4 塑料注塑机压力设定值

Tab. 4 Pressure settings value of plastic injection molding machine

Item	Hold pressure	Injection pressure			
		IV	III	II	I
Setting value	5.0	0	6.5	8.5	8.0

试样注塑完成后需放入40 °C温水中浸泡24 h后晾干表面水分再进行后续测试。排除材料因分

子链中的酰胺基团易与水分子形成氢键而导致的尺寸膨胀、力学性能波动及氧化变色等问题。

1.4 测试与表征

(1) 拉伸性能测试。

依据 GB/T 1040.2-2022, 采用电子万能试验机对塑料试样的拉伸性能进行测试, 以确定材料的拉伸强度及断裂伸长率, 每个试样测试完成后记录数据, 最终取 5 个有效测量结果的平均值作为材料的拉伸强度和断裂伸长率的实验结果。

(2) 冲击性能测试。

复合材料的冲击性能参照 GB/T 1043.1-2018, 试样为标准缺口试样, 尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm。每组选取 10 个试样, 将制备好的试样置于简支梁冲击试验机中进行冲击试验, 试验机的总能量设置为 5 J, 摆锤的初始角度设定为 149.96°。依次对每个试样进行测试, 并记录缺口冲击强度数据, 最终取 10 个试样测试结果的平均值作为该组材料的缺口冲击强度。

(3) 转矩流变测试。

材料的流变性能参照 GB/T 34917-2017, 采用转矩流变仪对混合材料进行实际加工过程的模拟测试, 测试温度一区、二区、三区均为 220 °C, 测试时间为 10 min, 转子转速为 60 r/min。

(4) TG 分析测试。

参考 GB/T 33047.2-2021 进行测试, 实验条件设定为初始温度 40 °C, 升温速率为 10 °C/min, 升温至 800 °C, 整个实验过程在氮气气氛中进行。通过上述实验条件, 对样品在不同 CaSO₄ 含量下的耐热性能进行分析。

(5) 微观形貌测试。

使用液氮将复合材料进行脆断, 断面喷金, 使用 SEM 在高真空模式下进行观测断面形貌, 工作电压为 2 kV。

2 结果与讨论

2.1 POE-g-MAH 改性 PA6 的力学性能分析

2.1.1 拉伸强度和断裂伸长率

将不同质量份的 POE-g-MAH 与 PA6 共混制备复合材料, 并测试其拉伸强度与断裂伸长率, 其中拉伸强度与断裂伸长率结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 随着 POE-g-MAH 添加量的增加, PA6 的拉伸强度和断裂伸长率呈现出不同的变化趋势。当 POE-g-MAH 的添加量从 0 份增加到 30 份时, 拉伸

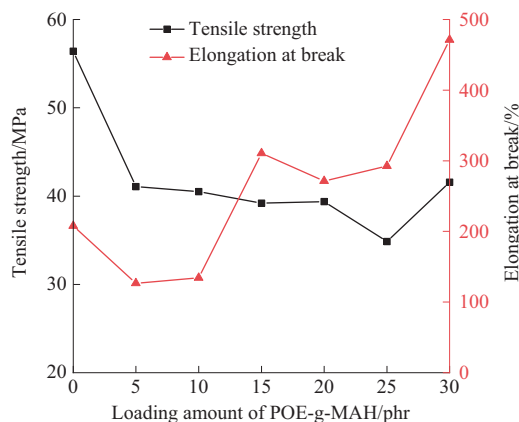


图 1 POE-g-MAH 对 PA6 拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig. 1 Effects of POE-g-MAH on tensile strength and elongation at break of PA6

强度呈逐渐下降的趋势, 而断裂伸长率则显著提高。具体而言, 空白组(0 份 POE-g-MAH)的拉伸强度为 56.41 MPa, 断裂伸长率约为 207.87%。当 POE-g-MAH 的添加量增加到 10 份时, 拉伸强度下降至 40.5 MPa, 断裂伸长率降至 134.33%。当 POE-g-MAH 的添加量增加到 20 份时, 拉伸强度下降至 39.37 MPa, 而断裂伸长率变为 271.48%。逐步增加 POE-g-MAH 的添加量到 30 份时, 拉伸强度变为 41.58 MPa, 断裂伸长率提高至 471.27%。这种变化趋势表明, POE-g-MAH 的加入显著提高了 PA6 的断裂伸长率, 但在一定程度上降低了拉伸强度。原因在于 POE-g-MAH 的弹性体特征本身具有较高的断裂伸长率, 在 PA6 基体中起到了增韧作用, 从而提高了材料的断裂伸长率。然而 POE-g-MAH 本身为弹性体具有较低的拉伸强度会导致材料的拉伸强度下降^[19]。

2.1.2 冲击强度

将不同份数 POE-g-MAH 与 PA6 共混制备复合材料, 并测试其缺口冲击强度, 如图 2 所示。从图 2 可以看出, 随着 POE-g-MAH 添加量的增加, PA6 的冲击强度呈现出先增加后下降的趋势。当 POE-g-MAH 的添加量从 0 份增加到 20 份时, 缺口冲击强度从 2.96 kJ/m² 提升至 51.90 kJ/m²。然而, 当添加量超过 20 份后, 缺口冲击强度下降至 34.65 kJ/m², 并趋于平稳, 但仍高于空白组水平。这一变化趋势表明, POE-g-MAH 的加入显著提高了 PA6 的缺口冲击强度。在 POE-g-MAH 添加量低于 10 份时, 缺口冲击强度提升相对缓慢; 而当添加量在 10 份到 15 份之间时, 缺口冲击强度提升较为显著, 材料逐渐由脆性向韧性转变。因为当 POE-g-MAH 的质量分数较低时, 分散

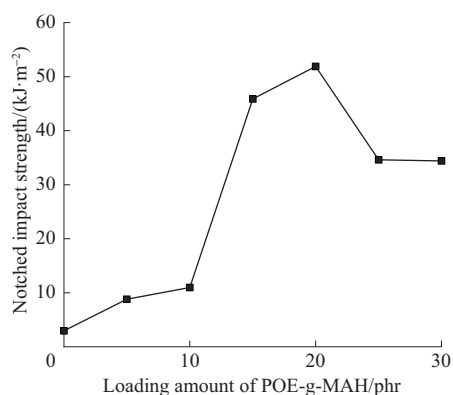


图2 POE-g-MAH含量对PA6缺口冲击强度的影响

Fig. 2 Effects of POE-g-MAH on notched impact strength of PA6

在基体中的粒子数量较少,只有当其质量分数达到一定程度后,粒子在基体中的密度才能贯穿整个PA6连续相基体,从而有更多的MAH与PA6上的氨基发生反应。POE-g-MAH的增韧机理可能在于其弹性体结构能够吸收和耗散冲击能量,进而提高材料的抗冲击性能。此外,POE-g-MAH中的马来酸酐(MAH)与PA6的酰胺键发生化学反应,形成化学键,提高了两者的相容性。这使得POE-g-MAH能够在PA6基体中均匀分散,并在界面处形成良好的黏结,进一步增强增韧效果。

但当POE-g-MAH的添加量为30份时,缺口冲击强度下降至34 kJ/m²左右。这是由于添加过量的POE-g-MAH会导致MAH基团与PA6形成分子间的微交联,黏度显著提高,从而极大降低共混物的流动性,进而影响加工过程中相形态的形成,导致POE-g-MAH在PA6基体中分散不均,产生应力集中点,最终使得缺口冲击强度略有下降。

通过上述力学性能结果,选择20份POE-g-MAH添加量,可以在保持较好综合性能的同时,实现最佳的增韧效果。

2.2 CaSO₄含量对PA6木塑性复合材料性能的影响

2.2.1 加工性能

将制备的复合材料WPC/xCS每组试样称取40 g置于流变仪中测定转矩变化,测试结果如图3所示。从图3中不同CaSO₄份数对应的转矩流变曲线可清晰看出,随着CaSO₄份数的增加,PA6木塑性复合材料的转矩变化呈现出一定规律。初始阶段,在0~50 s左右,各曲线转矩快速上升,出现加料峰,这是由于粉体物料在加料过程中被压实和摩擦阻力引起的。在剪切作用及腔体加热作用下,粒子开始破

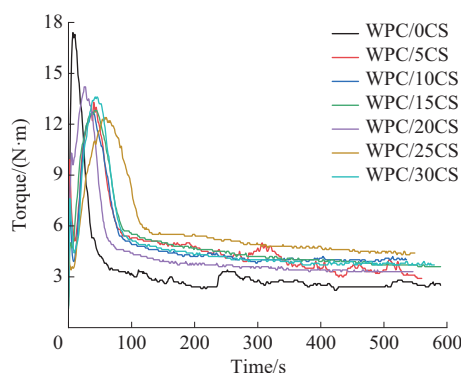


图3 WPC/xCS复合材料的转矩流变曲线

Fig. 3 Torque rheology curves of WPC/xCS composites

碎,粒子之间间距减小,物料体积逐渐变小,密度增大,转矩开始下降。

表5为不同WPC/xCS复合材料转矩流变曲线中的平衡扭矩数据。实验结果表明,当CaSO₄添加量从0份增至15份时,平衡转矩 T_e 值从初始的2.4 N·m逐步上升至3.7 N·m;当添加量超过15份后,平衡转矩稳定维持在3.7 N·m水平,不再显著升高。这一变化趋势说明添加CaSO₄会增加基体黏性,导致物料的加工流动性降低,但在加工过程中可通过提高螺杆转速等方式进行调节。复合材料的加工流动性满足挤出及注射成型要求。

表5 WPC/xCS复合材料的平衡扭矩

Tab. 5 Equilibrium torque of WPC/xCS composites

Item	CaSO ₄ content/phr						
	0	5	10	15	20	25	30
T_e /(N·m)	2.4	3.2	3.9	3.7	3.4	3.4	3.7

Notes: T_e is equilibrium torque.

2.2.2 力学性能

将不同质量份的CaSO₄与木粉、POE-g-MAH以及PA6按表1比例进行共混制备样品,并测试断裂伸长率与拉伸强度,结果如图4所示。图4反映了CaSO₄含量对WPC/xCS复合材料的拉伸强度及断裂伸长率的影响。总体而言,随着CaSO₄份数的增加,拉伸强度呈先下降后趋于平稳略有波动的趋势,而断裂伸长率则持续下降。

从拉伸强度来看,当CaSO₄份数从0份增加到30份时,复合材料的拉伸强度总体上呈逐渐降低的趋势,当CaSO₄份数为15份时,复合材料拉伸强度为28.10 MPa。在低CaSO₄含量(0~10份)时,复合材料的拉伸强度下降较为明显,这可能是因为CaSO₄的加入破坏了PA6基体与木纤维之间原有的紧密结合结构,少量CaSO₄分散在基体中,可能形成应力集

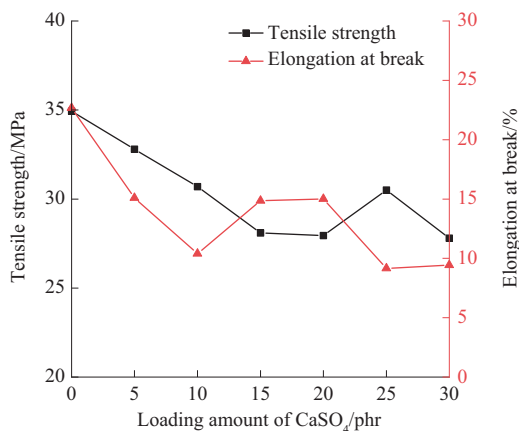


图4 CaSO₄含量对WPC/xCS复合材料拉伸强度、断裂伸长率的影响
Fig. 4 Effects of CaSO₄ content on tensile strength and elongation at break of WPC/xCS composites

中点,削弱了材料整体承受拉伸载荷的能力。随着CaSO₄含量进一步增加(10~30份),复合材料的拉伸强度的下降幅度减缓,在20~30份时趋于稳定。

断裂伸长率方面,随着CaSO₄份数的增加,复合材料的断裂伸长率从22.68%降至9.4%左右,当CaSO₄份数为15份时,断裂伸长率为15.01%。CaSO₄的加入使材料的韧性降低,脆性增加。这是由于CaSO₄作为无机填料,其本身延展性较差,在复合材料中会限制聚合物链段的运动,使得材料在受到拉伸时,难以像纯PA6木塑复合材料那样发生较大的塑性变形,从而导致断裂伸长率下降^[20]。

图5揭示了CaSO₄含量对PA6木塑性复合材料缺口冲击强度的影响。由图5可见,随着CaSO₄份数的增加,冲击强度呈现出先上升后下降的趋势。在CaSO₄含量为0~15份时,缺口冲击强度从6.92 kJ/m²逐渐升至10.51 kJ/m²,提升了51.87%。这表明冲击性能显著提升,原因在于适量的CaSO₄加入改善了PA6与木纤维之间的界面相容性。当CaSO₄适量

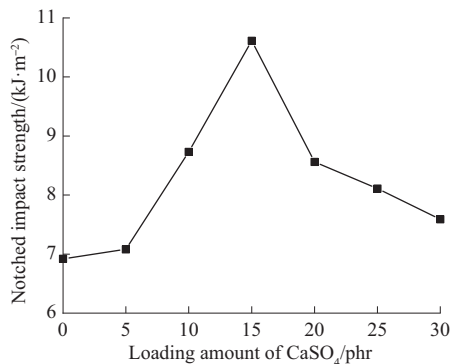


图5 CaSO₄含量对WPC/xCS复合材料缺口冲击强度的影响
Fig. 5 Effects of CaSO₄ content on notched impact strength of WPC/xCS composites

时,它与PA6基体结合良好,且结构均匀,从而增强了复合材料的整体性能。在复合材料受到外界应力时,界面处的CaSO₄能够有效分担通过表面层传递过来的应力。随着CaSO₄含量的增加,CaSO₄与PA6界面的黏接强度得以提升。当复合材料受到拉伸或冲击应力而断裂时,需消耗更高的能量,因此复合材料的缺口冲击强度显著提高。同时,CaSO₄的加入增强了基体与木纤维之间的界面结合力,在受到冲击时能够有效分散应力,防止应力过度集中,从而显著提升了材料的抗冲击性能。此外,CaSO₄的加入还可能在一定程度上优化了复合材料的微观结构,使得材料在受到冲击时能够吸收更多的能量,进一步提升了缺口冲击强度。

然而,当CaSO₄含量继续增加至20份~30份时,缺口冲击强度又从10.51 kJ/m²逐渐降至7.08 kJ/m²。这主要是由于过量的CaSO₄在基体中难以均匀分散,容易形成团聚体,导致基体与CaSO₄之间的界面结合力下降。在冲击过程中,这些团聚体与基体之间的界面容易产生微裂纹并迅速扩展,从而降低了材料的抗冲击性能。此外,过多的CaSO₄会增加复合材料的脆性,使材料在受到冲击时更容易发生脆性断裂,进一步导致缺口冲击强度降低^[21]。

综合来看,CaSO₄对PA6木塑复合材料性能的影响,不仅取决于其含量,更与KH-550及POE-g-MAH对多元界面的共同修饰密切相关。其作用机制在于:作为硅烷偶联剂,KH-550一端的硅氧烷基团水解后可与CaSO₄颗粒表面结合,另一端的氨基则与PA6基体的酰胺基团产生强相互作用,从而在无机填料与聚合物基体之间建立牢固的界面桥接。与此同时,相容剂POE-g-MAH则通过其酸酐基团与木粉表面的羟基发生反应,并凭借其POE链段与PA6基体的良好相容性,有效增强了有机木粉与基体的界面结合。KH-550与POE-g-MAH通过上述途径分别优化了填料-基体与木粉-基体两类界面,该结构实现了超过单一组分的界面增容效果,从而提升了应力传递效率,最终使复合材料的综合力学性能得到协同优化。

2.2.3 热稳定性

图6为CaSO₄含量对WPC/xCS复合材料热稳定性的影响,图6a为TG分析曲线,图6b为一阶导数热重(DTG)曲线。通过分析可以看出,CaSO₄的加入对WPC/xCS复合材料的热分解过程产生了一定的

影响。从TG曲线来看,随着CaSO₄含量的增加,复合材料的初始热分解温度呈现出一定的变化趋势。WPC/0CS的热分解温度为343.31℃,而WPC/15CS的热分解温度提升到了346.71℃,较WPC/0CS提升3.40℃。这表明CaSO₄的加入在一定程度上提高了复合材料的初始热分解温度。从DTG曲线来看,CaSO₄的加入有效抑制了复合材料的热分解速率。图6b显示,随着CaSO₄含量的增加,热分解速率的峰值位置逐渐向高温方向偏移。进一步可证实CaSO₄对复合材料热稳定性的增强作用。综合TG和DTG曲线的分析结果,可以得出结论:CaSO₄的加入能够有效提高PA6木塑性复合材料的热稳定性,尤其是在高温阶段,其耐热性能得到了显著提升。

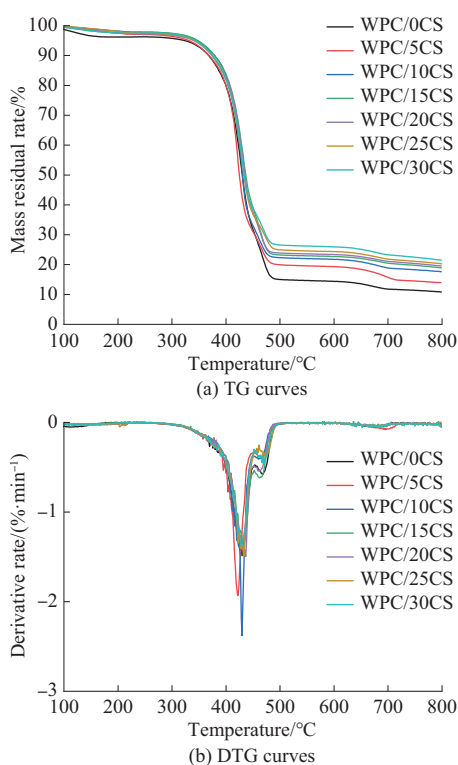
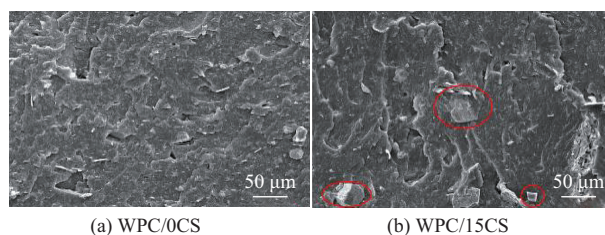


图6 WPC/xCS复合材料的热性能曲线

Fig. 6 Thermal analysis curves of WPC/xCS composites

2.3 复合材料的断面形貌分析

图7为CaSO₄在PA6木塑性复合材料的断面形貌图,其中图7a为未添加CaSO₄的PA6木塑性复合材料,图7b为添加了15份CaSO₄的PA6木塑性复合材料。SEM分析表明,未添加CaSO₄的WPC/0CS样品中木纤维分布均匀,且与PA6基体界面结合紧密,未见明显界面脱黏或木粉焦化形貌。该形貌特征归因于木粉与PA6基体良好的界面相容性,表明优化的加工工艺有效抑制了木粉的热损伤。而添加



(a) WPC/0CS

(b) WPC/15CS

图7 WPC/xCS复合材料的断面形貌SEM照片(×1 000)

Fig. 7 SEM photos of fracture surface morphology of WPC/xCS composites (×1 000)

了15份CaSO₄的WPC/15CS中,可以明显看到CaSO₄形成了特征性的柱状或片状微结构,这些CaSO₄颗粒与基体之间形成了良好的界面结合,周围几乎没有明显的缝隙或脱黏现象。这一结果表明,经过POE-g-MAH改性后的PA6与CaSO₄之间具有优异的相容性,有效改善了复合材料的界面相互作用。从微观结构上看,CaSO₄颗粒在PA6基体中呈现无序分布状态,具有优良的分散性,这种均匀分布特征有效避免了应力集中点的形成,有利于提高复合材料的整体力学性能和稳定性^[22]。

3 结论

本研究以CaSO₄粉末为增强填料,经硅烷偶联剂KH-550表面处理及POE-g-MAH增韧,通过熔融共混法制备PA6基本塑复合材料,探究CaSO₄填料含量与界面改性对复合材料性能的影响,得出以下结论。

(1)实验过程中对木粉的预处理及加工工艺的精细调整有效抑制了木粉在高温加工过程中的热降解,使其得以保持固有形态与色泽,改善了木粉与PA6基体间的界面相容性。

(2)POE-g-MAH对PA6有明显的增韧效果,当POE-g-MAH添加量为20份时,复合材料的缺口冲击强度达51.90 kJ/m²,同时拉伸强度维持在39.37 MPa。其增韧机制为POE弹性体结构嵌入PA6基体,通过MAH基团与PA6链段的原位接枝反应改善界面相容性并分散应力。

(3)CaSO₄对PA6木塑复合材料的力学性能及热稳定性影响显著,WPC/15CS的力学性能相较于未填充CaSO₄的复合材料,缺口冲击强度提升51.87%,拉伸强度保持力学平衡,且热稳定性有效提升,平均初始分解温度提升3.4℃。

(4)断面形貌分析表明,经POE-g-MAH与KH-550协同改性后,CaSO₄填料与木粉在PA6基体中均实现了良好分散与紧密的界面结合,这是实现复合

材料力学性能优化的关键。

参考文献

- [1] 周春兵,方勇. ABS基植物纤维复合材料性能研究[J]. 化工时刊, 2021, 35(2):15-18.
ZHOU Chunbing, FANG Yong. Study on properties of ABS/plant fiber composites[J]. Chemical Industry Times, 2021, 35(2):15-18.
- [2] 伍昌维,肖永超,王鹏,等. 尼龙1212对木粉填充聚丙烯复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(11):29-32, 46.
WU Changwei, XIAO Yongchao, WANG Peng, et al. Effect of nylon 1212 on properties of wood powder filled polypropylene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11):29-32, 46.
- [3] KOHUTIAR M, KAKOŠOVÁ L, KRBATA M, et al. Comprehensive review: Technological approaches, properties, and applications of pure and reinforced polyamide 6 (PA6) and polyamide 12 (PA12) composite materials[J]. Polymers, 2025, 17(4). DOI: 10.3390/polym17040442.
- [4] ZHENG X, DING X J, GUAN J P, et al. Ionic liquid-grafted polyamide 6 by radiation-induced grafting: New strategy to prepare covalently bonded ion-containing polymers and their application as functional fibers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(5):5 462-5 475.
- [5] 张京发. 基于硼酸处理的木纤维热稳定化机理及其在工程塑料基木塑中的应用[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2020.
ZHANG Jingfa. Thermal stabilization mechanisms of boric acid modified wood fiber and its application in engineering plastics-based wood-plastic composites[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2020.
- [6] ZHU S L, GUO Y, CHEN Y X, et al. Low water absorption, high-strength polyamide 6 composites blended with sustainable bamboo-based biochar[J]. Nanomaterials, 2020, 10(7). DOI: 10.3390/nano10071367.
- [7] 刘婉玉. 原位沉积SiO₂改性木粉/聚酰胺6复合材料的制备与表征[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2021.
LIU Wanyu. Preparation and characterization of in-situ deposited SiO₂ modified wood flour/polyamide6 composite[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2021.
- [8] 孟令宇,李祥瑞,孟黎鹏,等. 矿质生物基木塑复合材料研究进展[J]. 塑料科技, 2022, 50(7):105-109.
MENG Lingyu, LI Xiangrui, MENG Lipeng, et al. Research progress of mineral biomass-based wood-plastic composites[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(7):105-109.
- [9] 孟令宇,李祥瑞,刘明利,等. 无机填料对PP木塑复合材料物理力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(1):155-160.
MENG Lingyu, LI Xiangrui, LIU Mingli, et al. Effect of inorganic fillers on physical and mechanical properties of PP wood-plastic composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(1):155-160.
- [10] 朱敬阳,董先明,王宁,等. 碳酸钙填料对木薯秸秆/聚碳酸亚丙酯复合材料力学及热稳定性的影响[J]. 木材工业, 2020, 34(3):27-31.
ZHU Jingyang, DONG Xianming, WANG Ning, et al. Effects of calcium carbonate on mechanical properties and thermal stability of cassava straw flour/PPC composites[J]. China Wood Industry, 2020, 34(3):27-31.
- [11] 王斌,胡志龙,徐展鹏,等. 碳酸氢镁副产石膏资源化技术开发[J]. 当代化工研究, 2025(8):174-176.
WANG Bin, HU Zhilong, XU Zhanpeng, et al. Development of resource technology for by-product gypsum of magnesium bicarbonate[J]. Modern Chemical Research, 2025(8):174-176.
- [12] 桑安,曹俊雅,张莉昕,等. 磷石膏固废资源化利用技术及应用前景[J]. 现代化工, 2025, 45(1):34-41.
SANG An, CAO Junya, ZHANG Lixin, et al. Phosphogypsum solid waste reutilization technology and application prospects[J]. Modern Chemical Industry, 2025, 45(1):34-41.
- [13] FAN H, SONG X F, XU Y X, et al. Insights into the modification for improving the surface property of calcium sulfate whisker: Experimental and DFT simulation study[J]. Applied Surface Science, 2019, 478:594-600.
- [14] 刘志伟,贾润礼,郝建淦,等. PA6/硫酸钙晶须复合材料的非等温结晶动力学研究[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(3):77-81.
LIU Zhiwei, JIA Runli, HAO Jiangan, et al. Study on non-isothermal crystallization kinetics of PA6/calcium sulfate whiskers composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(3):77-81.
- [15] 张兆阳,唐敢,柯雪,等. 硫酸钙晶须改性聚乙烯/聚酰胺6复合材料的热性能与力学性能研究[J]. 中国塑料, 2022, 36(11):35-40.
ZHANG Zhaoyang, TANG Gan, KE Xue, et al. Thermal and mechanical properties of calcium sulfate whiskers modified PE-HD/PA6 composites[J]. China Plastics, 2022, 36(11):35-40.
- [16] 方景辉. 马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物改性聚丙烯木塑复合材料[J]. 广东化工, 2020, 47(19):26-27, 21.
FANG Jinghui. Modification of polypropylene wood-plastic composites with maleic anhydride grafted ethylene-octene copolymer[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(19):26-27, 21.
- [17] 翟松涛,郭知理,许俊松,等. POE-g-MAH增韧回收HDPE基木塑复合材料的研究[J]. 弹性体, 2016, 26(4):52-55.
ZHAI Songtao, GUO Zhili, XU Junsong, et al. Recycled HDPE/wood plastic composites toughening by POE-g-MAH[J]. China Elastomerics, 2016, 26(4):52-55.
- [18] 卜香婷,史康杰,王露臻,等. 改性纳米纤维素/高密度聚乙烯高性能复合材料的制备与研究[J]. 塑料工业, 2022, 50(5):108-113.
BU Xiangting, SHI Kangjie, WANG Luzhen, et al. Preparation and investigation of nanocellulose/high density polyethylene composites[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(5):108-113.
- [19] 王鑫. 硫酸钙晶须增强HDPE/PA6复合材料的制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2017.
WANG Xin. Preparation and properties of calcium sulfate whisker reinforced HDPE/PA6 composites[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2017.

- [20] 何敏,王丽娥,鲁圣军,等.硫酸钙晶须改性低熔点PA6复合材料的性能[J].塑料,2010,39(4):24-26.
HE Min, WANG Li'e, LU Shengjun, et al. Properties of calcium sulfate whisker-modified low melting point Nylon 6 composite[J]. Plastics, 2010, 39(4):24-26.
- [21] 刘洋.硫酸钙晶须填充增强聚丙烯(PP)性能的研究[D].沈阳:辽宁大学,2011.
LIU Yang. Study on properties of calcium sulfate whisker filled reinforced polypropylene (PP)[D]. Shenyang:Liaoning University, 2011.
- [22] 路广,杨留栓,汪潇,等.硫酸钙晶须表面改性及其对PA66复合材料性能的影响[J].塑料科技,2016,44(4):47-51.
LU Guang, YANG Liushuan, WANG Xiao, et al. Surface modification of calcium sulfate whisker and its effects on the properties of PA66 composites[J]. Plastics Science and Technology, 2016, 44(4):47-51.

上接第 165 页

- [15] 崔家俊,李梦忍,古永强,等. D-柠檬烯分子结构及性质的理论研究[J].原子与分子物理学报,2026,43(3):55-64.
CUI Jiajun, LI Mengren, GU Yongqiang, et al. Theoretical study on molecular structure and properties of D-limonene[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2026, 43(3):55-64.
- [16] 赵妍,李响,王焕然,等.单原子镍催化剂上CO还原NO反应机理:密度泛函理论与微观动力学研究[J].燃料化学学报,2025(7):1 061-1 071.
ZHAO Y, LI X, WANG H R, et al. Mechanism of NO reduction by CO over single atomic nickel catalyst: DFT and microkinetic study[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2025, 53(7): 1 061-1 071.
- [17] 裴立冠,董可海,李文佐,等.聚乙二醇老化机理的分子模拟[J].含能材料,2018,26(6):489-494.
PEI Liguan, DONG Kehai, LI Wenzuo, et al. Molecular simulation study on the aging mechanism of polyethylene glycol[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2018, 26(6):489-494.