

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.013

高比表面碳化硅填充尼龙 11 复合材料的流变行为研究^{*}弓亚琼^{1,2}, 薛旭丹¹, 王立言¹, 范琳琳¹

(1. 中北大学化工与环境学院, 太原 030051; 2. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

摘要: 选用硅烷偶联剂 KH-550 对高比表面积 SiC 进行表面有机化处理, 制备了尼龙 (PA)11 / SiC 复合材料。采用毛细管流变仪研究了 SiC 含量对 PA11 / SiC 流变行为的影响。实验结果表明, PA11 / SiC 复合材料为假塑性流体, 复合材料的表观黏度随剪切应力的增大而减小, 呈现出“剪切变稀”的现象。加入 SiC, 增大了 PA11 / SiC 复合材料的表观黏度和粘流活化能, 使复合材料的加工温度范围变窄, 复合材料的流变行为具有很强的温度敏感性。

关键词: 尼龙 11; 碳化硅; 复合材料; 流变行为

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)11-0064-04

Study on Rheological Behaviors of PA11 Filled with High Surface Area SiC

Gong Yaqiong^{1,2}, Xue Xudan¹, Wang Liyan¹, Fan Linlin¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Silane coupling agent KH-550 was selected to make surface organic modification on SiC with high specific surface area. Thus nylon(PA)11 / SiC composites were prepared. The effect of SiC content on rheological behaviors of the composites were studied by using capillary rheometer. The results show that the composites are pseudoplastic fluids. The apparent viscosities of the composites decrease with increasing shear stress, and exhibit shear thinning behavior. The apparent viscosity and viscous activation energy of the composites increase with the addition of high surface area SiC. The processing temperature range of the composites narrow, which prove that the rheological behaviors of the composites are sensitive to temperature.

Keywords: nylon11; SiC; composite; rheological behavior

尼龙 (PA)11 具有优良的自润滑性、较低的熔融温度和吸水性, 其可加工的温度范围较宽并在 -40 ~ 120℃ 仍能保持很好的柔韧性^[1]。通过无机填料填充改性生产量大、成本低的 PA11, 以达到增加或增强其某一种性能, 从而满足更广泛的使用要求, 逐渐成为 PA11 复合材料研究的前沿课题^[2]。

高比表面 SiC 因特有的四面体结构单元构成, 加上本身电子对的原因, 使其具有很高的力学强度和稳定的化学性, 导电和导热性能良好^[3], 是一种理想的无机填充材料, 被广泛应用于光电器件和耐高温以及特种需求的材料领域。目前, 国内用 SiC 改性 PA11 的研究成果未见相关报道。笔者选用 SiC 作为改性材料, 并用含氨基较多的硅烷偶联剂 KH-550 对高比表面 SiC^[4] 进行表面有机化处理, 研究了 SiC 含量对 PA11 复合材料流变行为的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA11: 粒料, 自制;

SiC: 粒径为 50 μm, 工业级, 山西省西科纳米科技有限公司;

甲苯: 分析纯, 扬州市华香化工塑胶有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 天津市博迪化工有限公司;

盐酸: 浓度为 36.5%, 大连达华液体化工有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 分析纯, 南京联硅化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: 8400S 型, 日本岛津公司;

同向双螺杆挤出机: HT25 型, 南京橡塑机械厂

^{*} 山西省科技攻关基金资助项目 (20120321016-01), 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室开放课题基金资助项目 (J13-14-909)

联系人: 弓亚琼, 博士后, 主要从事高分子材料的合成、改性及高性能化研究

收稿日期: 2014-08-28

有限公司;

毛细管流变仪:MLW-400 型,毛细管塞头直径为 1.0 mm,出料口规格(直径×长度)为 1 mm×40 mm,入口角为 90°,故未作 Begley 入口校正。天津天有利科技有限公司。

1.3 PA11/SiC 复合材料的制备

将 100 mL 盐酸加入到装有经过 700℃煅烧后的 SiC 的三口烧瓶中,充分搅拌 1 h、真空抽滤,反复 6 次,于 100℃烘箱中烘干,研磨、装瓶;将 20 mL 甲苯和 10 mL 硅烷偶联剂混合后倒入三口烧瓶中,搅拌 4 h,趁热抽洗、过滤,反复 3 次,于 100℃烘箱中干燥、备用;将 PA11 在 80℃下烘干处理 12 h,处理过的 SiC 在 60℃下烘干 5 h,按一定的比例(见表 1)混合均匀,用同向双螺杆挤出机挤出造粒,于 80℃烘干,备用。

表 1 PA11/SiC 复合材料配方

编号	PA11	SiC
1 [#]	100	0
2 [#]	98	2
3 [#]	96	4
4 [#]	94	6

1.4 性能测试

FTIR 表征:将复合材料锯成碎末,收集,真空干燥 24 h,彻底去除水分。取适量复合材料碎末和溴化钾,按 1:100 质量比研磨压片后,用 FTIR 仪进行表面结构分析。

流变性能测试:将 2.5~3.0 g 粒料装入设定温度为 215℃的流变仪料筒中,压实,恒温 15 min,在 24.52,36.75,49.03,61.25,73.50 kPa 负荷下,将复合材料熔体从毛细管中挤出,记录挤出速度和温度。

1.5 数据处理

根据熔体流经圆形毛细管中流动力的平衡原理得:

$$\text{剪切应力: } \tau_w = \Delta P \times r / 2L \quad (1)$$

$$\text{剪切速率: } \dot{\gamma}_w = 4Q / \pi r^3 \quad (2)$$

$$\text{表观黏度: } \eta_a = \tau_w / \dot{\gamma}_w \quad (3)$$

式中: τ_w ——剪切应力,MPa;

ΔP ——毛细管两端压力差,Pa;

r, L ——分别为毛细管的半径和长度,mm;

$\dot{\gamma}_w$ ——剪切速率, s^{-1} ;

Q ——流经毛细管的体积流量, mm^3/s ;

η_a ——表观黏度, $Pa \cdot s$ 。

根据幂律公式 $\tau_w = K \dot{\gamma}_w^n$,对其两边取对数并求导,以 $\lg \tau_w - \lg \dot{\gamma}_w$ 作图,得到一条斜率为 n 的直线^[5]:

$$n = d(\lg \tau_w) / d(\lg \dot{\gamma}_w) \quad (4)$$

式中: n ——非牛顿指数;

K ——稠度系数。

粘流活化能(剪切应力恒定) ΔE_η :在较高温度下,高分子熔体的自有体积较大,分子链段运动的能力决定了高分子熔体黏度的高低。对 Arrhenius 方程 $\eta_a = A e^{\Delta E_\eta / (RT)}$ 两边取对数,可表征黏度与温度的关系^[6]:

$$\lg \eta_a = \lg A + \Delta E_\eta / 2.303RT \quad (5)$$

式中: ΔE_η ——粘流活化能,kJ/mol;

A ——与结构有关的常数;

R ——气体常数。

ΔE_η 可通过以 $\lg \eta_a - T^{-1}$ 作图求得(直线斜率为 $\Delta E_\eta / 2.303R$)。

2 分析与讨论

2.1 硅烷化处理的 SiC 的 FTIR 分析

硅烷化处理前后 SiC 的 FTIR 谱图如图 1 所示。

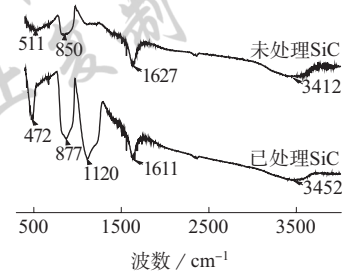


图 1 硅烷化处理前后 SiC 的 FTIR 谱图

从图 1 可以看出,未处理的 SiC 在 511, 850 cm^{-1} 处出现 C—Si 的伸缩振动峰,在 3412, 1627 cm^{-1} 处有水的吸收峰。表明经过醇解后的硅烷偶联剂产生的硅羟基与 SiC 表面被氧化后产生的羟基发生了反应,生成 H 键,并进一步伴随脱水反应而与 SiC 基体形成共价键链接,产生了较强的化学键合作用。经处理的 SiC 在 472, 877, 1120 cm^{-1} 处有变尖锐并增强的 C—Si 伸缩振动峰和弯曲振动峰,在 3452, 1611 cm^{-1} 处存在缔合的氨基伸缩振动峰和氨基的面内弯曲振动峰。

分析结果证明, SiC 表面上引入了氨基官能团,成功对 SiC 表面进行了硅烷化处理。

2.2 PA11/SiC 复合材料的 $\lg \tau_w - \lg \dot{\gamma}_w$ 曲线分析

在 215℃下 PA11/SiC 复合材料的 $\lg \tau_w - \lg \dot{\gamma}_w$ 曲线如图 2 所示。

从图 2 可以看出,在同一剪切速率 $\dot{\gamma}_w$ 下,随着 SiC 的加入, PA11/SiC 复合材料的剪切应力 τ_w 明显增大。这是由于 SiC 加入, SiC 因碰撞或积聚所

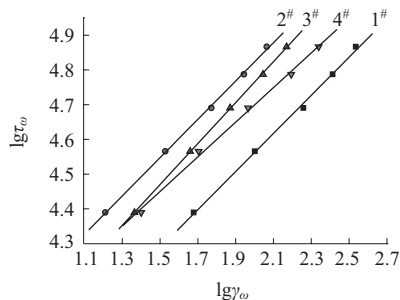


图2 PA11/SiC复合材料在215℃下的 $\lg\tau_w$ - $\lg\gamma_w$ 曲线

引发的流动阻力增大,导致复合材料的 τ_w 增大。经拟合的 $\lg\tau_w$ 与 $\lg\gamma_w$ 均呈线性关系。PA11/SiC复合材料的 n 和 K 见表2。

表2 PA11/SiC复合材料在215℃下的 n 及 K

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
n	0.548	0.551	0.589	0.498
K	2919.4	5249.4	5853.8	5041.2

由表2可以看出,PA11/SiC复合材料的 n 值均小于1,说明PA11基体的假塑性特征没有因SiC的加入而改变。此外,加入SiC后, n 值增大,说明加入SiC后,体系受到剪切应力 τ_w 时,各分子之间相互缠绕、分子间节点增加,大分子链间在受到 τ_w 时,解开节点的速度比大分子间相互滑移的速度快,复合材料对 τ_w 的敏感程度降低。

由表2还可以看出,加入SiC后,PA11/SiC复合材料的 K 增大,说明经过硅烷化处理的SiC表面上的氨基基团与PA11的酰胺基团中的羧酸部分发生酰胺交换,由于分子键的作用,形成强有力的化学键合^[7]。在剪切应力 τ_w 的作用下,SiC和PA11基体相互混合、缠结,复合材料的流动阻力增大, K 相应增大。

2.3 PA11/SiC复合材料的熔体黏度分析

在215℃下,PA11/SiC复合材料的 $\lg\eta_a$ - $\lg\gamma_w$ 曲线如图3所示。

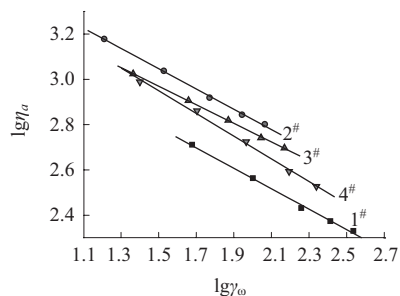


图3 PA11/SiC复合材料在215℃下的 $\lg\eta_a$ - $\lg\gamma_w$ 曲线

从图3可以看出,在215℃下,PA11/SiC复合材料的 η_a 随着 γ_w 的增大而减小,符合假塑性流体“剪切变稀”的规律。这是因为体系受 τ_w 的作用,打

开了分子间的缠结点,并重新取向分子链段。在低 γ_w 时,分子链彼此间缠绕、结节,导致黏度增大,流动性比较差。在较高 γ_w 时,沿着复合材料的流动方向,大分子链彼此之间的缠绕、结节被解开,降低了材料的流动性和 η_a 。从图3还可以看出,在 γ_w 恒定时,熔体的 η_a 随着SiC含量的增加呈现先增大后减小的趋势。

2.4 PA11/SiC复合材料的 ΔE_η 分析

在 $\tau_w=49.03$ kPa下,PA11/SiC复合材料的 $\lg\eta_a$ - T^{-1} 曲线如图4所示。

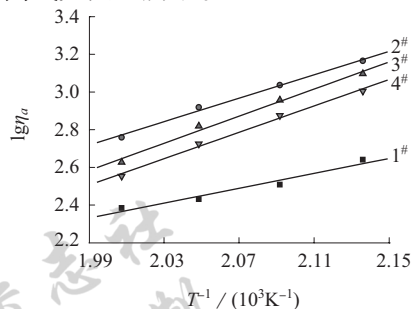


图4 PA11/SiC复合材料在 $\tau_w=49.03$ kPa下的 $\lg\eta_a$ - T^{-1} 曲线

粘流活化能 ΔE_η 是指高分子链流动时用于克服分子间作用力所需的能量,反映了大分子作“蛇行”运动向前蠕动的尺寸,蠕动单元越大,说明聚合物对温度越敏感^[6]。由图4可以看出,PA11及其复合材料的 ΔE_η 与温度的关系符合Arrhenius方程。表3给出了PA11/SiC复合材料在 τ_w 为49.03 kPa下的 ΔE_η 。

表3 PA11/SiC复合材料在 τ_w 为49.03 kPa下的 ΔE_η

项目	1 [#]	3 [#]	5 [#]	7 [#]
$\Delta E_\eta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	37.87	59.61	68.96	67.11

从表3可以看出,随着SiC含量的增加,PA11/SiC复合材料的 ΔE_η 呈现增大的趋势。其原因是经硅烷化处理的SiC和PA11的大分子链间产生了较强的化学作用,使得复合材料的 ΔE_η 增大。由式(5)可知,材料的 ΔE_η 的变化是由温度的变化引起的,说明材料的流变行为具有很强的温度敏感性,应控制加工温度的变化范围。

4 结论

(1) 随着SiC含量的增加,PA11/SiC复合材料的流动阻力增大, K 增大。

(2) 随着 τ_w 的增加,PA11/SiC复合材料的 η_a 减小,出现“剪切变稀”的现象,复合材料为假塑性流体。

(3) 随着SiC含量的增加,PA11/SiC复合材料的 ΔE_η 呈现增大的趋势,对应的加工温度范围变窄;

复合材料熔体的流变性对温度的依赖性较强,应注意对温度的控制。

参考文献

- [1] 王志强,胡国胜,李迎春,等. 尼龙 11 / 空心玻璃微珠复合材料流变行为研究 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(3):83-85.
Wang Zhiqiang, Hu Guosheng, Li Yingchun, et al. Rheological behavior study of polyamide 11 / hollow glass bead composite[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(3):83-85.
- [2] 王炜,杨云峰,王海平. 尼龙增韧改性的研究进展, 塑料制造, 2008(z1):116-121.
Wang Wei, Yang Yunfeng, Wang Haiping. Recent progress of nylon in toughening by blending[J]. Plastics Manufacture, 2008(z1):116-121.
- [3] 郭向云,靳国强,王英勇. 高比表面碳化硅制备及其作为催化剂载体的应用 [J]. 物理化学学报, 2010, 26(4):1 143-1 150.
Guo Xiangyun, Jin Guoqiang, Wang Yingyong. Preparations and catalytic applications of high surface area silicon carbide[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(4):1 143-1 150.
- [4] 王冬华. 结构助剂对高比表面碳化硅结构的影响 [J]. 功能材料与器件学报, 2011, 17(6):579-585.
Wang Donghua. Influences of pore-adjusting agent on the structure of high surface area silicon carbide[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2011, 17(6):579-585.
- [5] 魏莉霞,李迎春,丁正亚,等. 增容剂含量对 PP/PA11 共混物流变行为的影响 [J]. 工程塑料应用, 2007, 35(2):52-54.
Wei Lixia, Li Yingchun, Ding Zhengya, et al. Effect of compatibilizer content on rheological behaviour of PP / PA11 blends[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(2):52-54.
- [6] 赵勃,胡国胜,李迎春,等. 增容剂含量对 PC/ABS 共混物流变行为的影响 [J]. 弹性体, 2012, 22(1):55-57.
Zhao Bo, Hu Guosheng, Li Yingchun, et al. Effect of compatibilizer content on rheological behaviour of PC / ABS blends[J]. China Elastomerics, 2012, 22(1):55-57.
- [7] 盖凤云. 共聚酰胺生产及应用 [J]. 工程塑料应用, 1993, 21(2):36-38.
Gai Fengyun. Production and application of copolyamide[J]. Engineering Plastics Application, 1993, 21(2):36-38.

全球聚烯烃格局发生变化

近年来,受新兴经济体需求强劲增长的刺激,全球聚烯烃行业得到迅速发展,亚洲及中东地区正在成为引领全球聚烯烃需求强劲增长的主导力量,而世界聚烯烃市场的重心也正逐步从北美和欧洲地区向亚洲和中东地区转移。截至 2013 年,全球聚烯烃总产能约为 16 250 万 t,其中聚乙烯总产能约为 9 250 万 t,聚丙烯总产能约为 7 000 万 t。

(中国色母粒网)

我国首个阻燃材料行业组织成立

10 月 20 日,我国首个阻燃材料行业组织——中国石油和化学工业联合会阻燃专业委员会成立大会在北京理工大学举行。中国石化联合会常务副会长李寿生、北京理工大学副校长陈杰、金发科技股份有限公司董事长袁志敏等出席成立大会。

阻燃材料产业是石油和化工行业的重要领域,高端阻燃材料属于国家鼓励发展的新材料行业。我国阻燃材料产业发展迅速,已经成为世界阻燃材料的生产和消费大国,2013 年全年阻燃剂产量达到 75 万 t,氧化锑、含磷阻燃剂、含溴阻燃剂、氧化镁、氧化铝以及阻燃高分子材料产量都位居世界前列,涌现出金发科技、江苏雅克等一批世界级阻燃材料龙头企业。特别是高端阻燃材料的发展,推动了行业加快调整结构、培育新的经济增长点。

阻燃材料专委会由阻燃材料行业的企事业单位和社会团体自愿联合组成,目前拥有成员单位 40 家左右。专委会将协助政府开展阻燃材料产业发展规划、产业政策、行业发展趋势和热点等重大问题研究,为政府制定发展规划和产业政策提供依据;重点做好高效绿色阻燃剂、低烟无卤阻燃高

分子材料等重大科研项目开发、建设服务工作;组织对业内重大项目立项、改造、投资的先进性、经济性、可行性等进行论证、评估;反映行业发展重大问题和企业诉求,提出相关政策建议。

通过选举,专委会第一届主任委员会产生,袁志敏被选举为专委会主任委员,中国阻燃学会秘书长周政懋被选举为专委会秘书长。

(工程塑料网)

Formlabs 推出新型 3D 打印树脂材料

美国 Formlabs 公司近日宣布,公司即将推出两款树脂打印材料,一款为柔性较强的树脂材料—Flexible,另一款是可浇注的树脂材料—Castable。据悉,这两款树脂材料是专门为其 3D 打印机 Form1 和 Form1+ 打造的。

SLA3D 打印机打印出的成品具有较高的质量,在展现细节方面也具有较大的优势。然而,该成型技术有其固有的限制性,一方面可作为 SLA 机型的打印材料较为缺乏,另一方面光敏树脂材料在使用过程中展现比较脆的弱点,经不起连年累月的磨损。Formlabs 推出的这两款材料不仅打破了打印材料匮乏的局限性,也在一定程度上改变了较脆的弱点。

Formlabs 的 Castable 材料保留了之前许多树脂材料展示细节的特点,专为熔模铸造打造,可应用于珠宝制作、金属物件、金属加工以及工程应用中。Flexible 树脂材料比较柔韧,其打印成品具有相当高的柔润度,可应用于要求柔韧度较高的零部件制作。

Flexible 和 Castable 两种材料的推出,增加了有限的可打印材料,性能上的提升也为 SLA3D 打印机在更多行业中开拓了更为广泛的应用空间。

(中国聚合物网)