

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.09.010

硅灰石填充尼龙 1010 复合材料的制备与力学性能^{*}

刘玉坤,牛景新,王龙,何素芹,刘文涛,朱诚身

(郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450052)

摘要:利用硅烷偶联剂 KH550 改性硅灰石,然后通过熔融共混法制备了尼龙 (PA)1010 / 硅灰石复合材料,采用扫描电子显微镜 (SEM)、熔体流动速率 (MFR) 和力学性能测试及动态力学分析 (DMA) 等对复合材料进行了分析与表征。结果表明,硅灰石均匀分散在 PA1010 基体中;复合材料的 MFR 随硅灰石含量的增加而降低,但挤出和注射成型实验表明,当硅灰石质量分数 $\leq 70\%$ 时,复合材料仍具有良好的加工性能;硅灰石的加入显著提高了 PA1010 的拉伸性能和弯曲性能,当硅灰石质量分数为 70% 时,复合材料的拉伸弹性模量与拉伸强度比纯 PA1010 分别提高了 256% 与 29%,弯曲弹性模量与弯曲强度则分别提高了 367% 与 93%;复合材料的动态储能模量随硅灰石含量的增加而大幅提高,当硅灰石质量分数为 70% 时,在玻璃化转变温度下的动态储能模量提高了约 376%。

关键词:尼龙 1010;硅灰石;拉伸性能;弯曲性能;动态储能模量

中图分类号: TQ327.8, O632.2+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)09-0047-04

Preparation and Mechanical Properties of Nylon1010 / Wollastonite Composites

Liu Yukun, Niu Jingxin, Wang Long, He Suqin, Liu Wentao, Zhu Chengshen

(College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Nylon(PA)1010 / wollastonite composites were prepared by melt blending after wollastonite being modified with KH550. SEM, melt flow rate (MFR) and mechanical properties test, DMA were used for analyzing and characterizing the composites. The results show that the wollastonite can disperse evenly in PA1010 matrix. The MFR of the composites decreases with the increase of the wollastonite content, but extrusion and injection molding experiments indicate that when the mass fraction of wollastonite $\leq 70\%$, the composites still have good molding properties. Compared with pure PA1010, the composites have much better tensile and flexural properties, when the mass fraction of wollastonite is 70%, the tensile elastic modulus increases by 256% and the tensile strength increases by 29%, the flexural elastic modulus increases by 367% and the flexural strength increases by 93%. The dynamic storage modulus of the composites greatly increases with the increase of wollastonite content, when the mass fraction of wollastonite is 70%, the dynamic storage modulus at glass transition temperature increases by 376%.

Keywords: nylon1010; wollastonite; tensile property; flexural property; dynamic storage modulus

尼龙 (PA)1010 是我国自主研发的工程塑料,其有很多优异的性能而被广泛应用。PA1010 作为结构性材料,对其强度、耐磨性能等方面提出了更高的要求。硅灰石作为来源广泛的无机硅酸盐矿物材料^[1-2],其吸水率低、刚性大、化学和热稳定性好,无毒且价格低廉易得,在增强填充材料应用方面的发展潜力很大^[3-8]。为提高 PA1010 的强度、模量,从而拓宽其应用领域并降低材料成本,笔者在对针状硅灰石进行表面改性的基础上,通过熔融共混制备 PA1010 / 硅灰石复合材料,探讨了硅灰石的填充量对复合材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA1010: 熔点 205℃, 上海臻威股份有限公司;

硅灰石: 长径比小于 15:1, 长度约 20 μm , 新余市南方硅灰石实业有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 纯度 $\geq 99.0\%$, 南京曙光化工集团有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机: SHR-5A 型, 张家港市瑞达机械制造有限公司;

双螺杆挤出机: KS-20 型, 昆山科信橡塑机械有限公司;

注塑机: HTF80-W 型, 宁波海天股份有限公司;

电子力学性能试验机: CMT-5104 型, 深圳市

^{*} 河南省科技攻关项目 (102101210100)

联系人: 何素芹, 教授, 主要从事高聚物结构与性能研究

收稿日期: 2013-06-25

新三思材料检测有限公司;

动态力学分析 (DMA) 仪: DMA242C 型, 德国 Netzsch 公司;

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

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6700F 型, 日本 Jeol 公司。

1.3 试样制备

(1) 硅灰石表面改性。

将硅烷偶联剂 KH-550 与无水乙醇按体积比 1:4 配成溶液, 再用丙酮稀释成 1% 的溶液。称取一定量的硅灰石于三口烧瓶中, 将上述配制的处理剂溶液倒入三口烧瓶, 封口、摇匀, 在室温下机械搅拌 3 h, 使硅灰石充分浸渍。之后将硅灰石取出, 80℃ 条件下在真空烘箱中干燥 12 h 取出备用。

(2) PA1010 / 硅灰石复合材料的制备。

将一定量的 PA1010 与经过表面改性后的硅灰石置于高速混合机中高速搅拌混合均匀, 置于 80℃ 真空烘箱中烘干至恒重。然后用挤出机挤出造粒, 挤出机各段温度分别为 220, 225, 225, 225, 220 和 215℃, 螺杆转速设定为 170 r/min。将制得的粒料在真空烘箱中于 80℃ 下干燥 24 h, 用注塑机制备成标准试样, 注塑机各段温度分别为 225, 230, 230 和 225℃, 模具温度为 80℃。复合材料中硅灰石的质量分数取 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% 和 70%。

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试, 标距 50 mm, 拉伸速度为 10 mm/min, 温度 19℃, 相对湿度 31% ;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试, 跨距 68 mm, 测试速度 2 mm/min, 温度 19℃, 相对湿度 31% ;

DMA 测试: 试样为矩形, 其尺寸为 60.0 mm × 10.0 mm × 4.0 mm, 测试频率为 1 ~ 33 Hz, 测试温度为 -170 ~ 180℃, 升温速率为 10℃ / min ;

将标准试样置于液氮中冷冻 1.5 h 左右后脆断, 在 60℃ 的烘箱中干燥 6 h 后在真空下对断面镀金, 用 SEM 观察其断面并拍照, 加速电压 15 kV ;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试, 测试条件为 230℃, 2.16 kg。

2 结果与讨论

2.1 MFR

表 1 是不同硅灰石填充量下的 PA1010 / 硅灰

石复合材料的 MFR。由表 1 可见, 随硅灰石填充量增加, MFR 逐渐下降。挤出和注射成型实验表明, 当硅灰石质量分数 ≤ 70% 时, 纯 PA1010 与复合材料均能在相同温度和压力下顺利成型, 成型试样表面光滑, 且无毛边。但当硅灰石填充量再增加时, 则挤出时无法顺利出料, 造成螺杆旋转困难。因此笔者制备的复合材料中硅灰石最大质量分数为 70%。

表 1 PA1010 及其复合材料的 MFR

硅灰石质量分数 / %	MFR / [g · (10 min) ⁻¹]
0	12.9
10	11.5
20	10.6
30	6.2
40	6.9
50	5.0
60	5.0
70	4.8

2.2 力学性能

图 1 和图 2 分别为硅灰石填充量对 PA1010 / 硅灰石复合材料的拉伸性能和弯曲性能的影响。

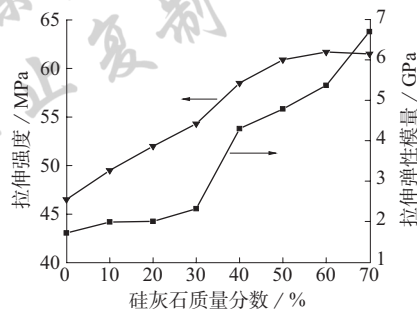


图 1 硅灰石填充量对 PA1010 / 硅灰石复合材料拉伸性能的影响

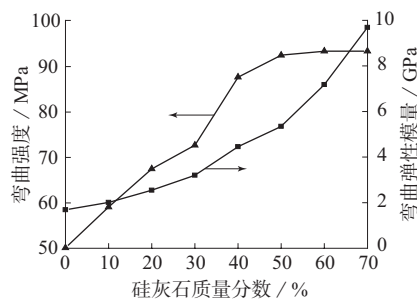


图 2 硅灰石填充量对 PA1010 / 硅灰石复合材料弯曲性能的影响

由图 1 和图 2 可以看出, 硅灰石的加入显著提高了 PA1010 的拉伸性能和弯曲性能, 随着硅灰石填充量的增加, 复合材料的拉伸弹性模量、拉伸强度和弯曲弹性模量、弯曲强度均逐渐提高, 其中当硅灰石质量分数为 70% 时, 复合材料的拉伸弹性模量与拉伸强度比纯 PA1010 分别提高了 256% 和 29%, 弯曲弹性模量与弯曲强度则分别提高了 367% 和 93%。由此可见, 硅灰石短纤维在 PA1010 基体中起到增强作用, 由于硅灰石自身刚性比较大, 并限制了基体树脂中大分子链的运动, 在受到外力作用时不

易产生形变,因而提高了复合材料的拉伸性能和弯曲性能。但当硅灰石含量较高时,复合材料的韧性下降较多,当硅灰石质量分数为 70% 时,复合材料的悬臂梁缺口冲击强度约为 PA1010 原样的一半,由此复合材料的应用领域可能会受到一定限制,这是下一步研究工作需致力于解决的问题。

图 3 是 PA1010 / 硅灰石复合材料断面不同部位的 SEM 照片 (其中硅灰石质量分数为 20%)。由图 3 可以看出,硅灰石在 PA1010 中既有短纤维形态,也有颗粒形态,两种形态的硅灰石均匀分布在 PA1010 基体中,刚性大的硅灰石短纤维和颗粒起到桥梁支架作用,提高 PA1010 的强度,使其可以承载更高的弯曲及拉伸应力。

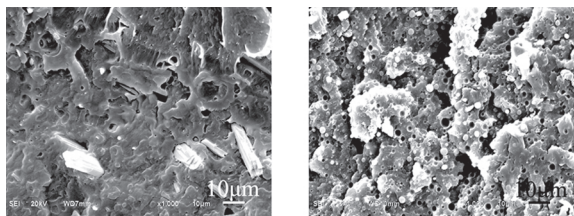
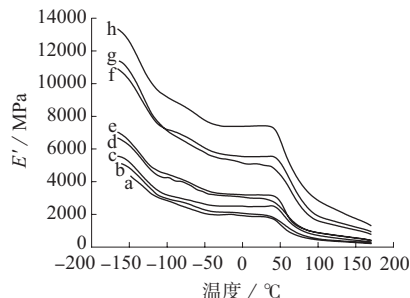


图 3 PA1010 / 硅灰石复合材料断面不同部位的 SEM 照片

2.3 动态力学性能

图 4 为 10 Hz 下纯 PA1010 及 PA1010 / 硅灰石复合材料的动态储能模量 (E') 与温度的关系曲线。由图 4 可以看出,纯 PA1010 及其复合材料的 E' 均随温度升高而逐渐下降,在玻璃化转变温度 (T_g) (约 70℃) 附近下降最快。复合材料在 T_g 以下处于玻璃态,树脂基体内部大分子链段被冻结,只有小运动单元可以运动。同一温度下随硅灰石填充量的增加,复合材料的 E' 总体上逐渐增大。



硅灰石质量分数: a—0%; b—10%; c—20%; d—30%; e—40%; f—50%; g—60%; h—70%

图 4 纯 PA1010 及复合材料的 E' 与温度的关系曲线

图 5 为复合材料在 T_g 时的 E' 与硅灰石填充量之间的关系曲线。由图 5 可以看出,复合材料的 E' 随硅灰石填充量的增加而增大。纯 PA1010 在 T_g 时的 E' 为 0.93 GPa,而当硅灰石质量分数为 70% 时复合材料的 E' 为 4.43 GPa,比纯 PA1010 提高了

376%,这表明硅灰石对 PA1010 有很好的增强作用,硅灰石的加入大幅提高了 PA1010 的刚性。

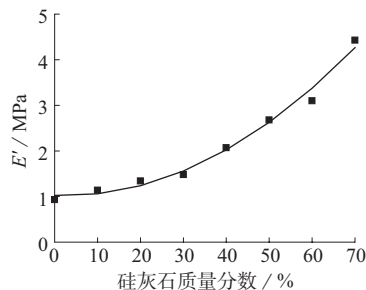


图 5 复合材料在 T_g 时的 E' 与硅灰石填充量的关系曲线

3 结论

(1) 通过熔融共混法制备了 PA1010 / 硅灰石复合材料, SEM 表明硅灰石均匀分散于 PA1010 基体中。

(2) 随硅灰石填充量增加,复合材料的 MFR 逐渐下降,但挤出和注塑实验表明,当硅灰石质量分数 $\leq 70\%$ 时,复合材料仍具有良好的成型加工性能。

(3) 硅灰石的加入显著提高了 PA1010 的强度和刚性。与纯 PA1010 相比,复合材料的拉伸性能和弯曲性能均有较大幅度提升,其中拉伸强度与拉伸弹性模量最大分别提高了 29% 与 256%,弯曲强度与弯曲弹性模量最大分别提高了 93% 与 367%。

(4) 复合材料的动态储能模量随硅灰石填充量的增加而大幅提高,当硅灰石质量分数为 70% 时,与纯 PA1010 相比,在 T_g 时的动态储能模量增加了约 376%。

(5) 硅灰石填充 PA1010 复合材料具有良好的综合性能,材料制备方法简单易操作,硅灰石填充量可高达 70%,由此可大幅降低复合材料成本。

参考文献

- [1] 钟文兴,王泽红,王力德,等. 硅灰石开发应用现状及前景 [J]. 中国非金属矿工业导刊,2011(4):14-16,20.
Zhong Wenxing, Wang Zehong, Wang Lide, et al. The development and application of wollastonite[J]. China Non-metallic Minerals, 2011(4):14-16,20.
- [2] 陈德良,杨华明. 硅灰石深加工及应用进展 [J]. 中国粉体技术, 2002,8(2):38-41.
Chen Deliang, Yang Huaming. Development trends in deep processing and industrial application of wollastonite[J]. China Powder Science and Technology, 2002, 8(4):38-41.
- [3] Singh B, Gupta M, Verma A. Polyester moulding compounds of natural fibres and wollastonite[J]. Composites, 2003, 34:1 035-1 043.
- [4] Luyt A S, Dramicanin M D, Antic Z, et al. Morphology, mechanical and thermal properties of composites of polypropylene and

- nanostructured wollastonite filler[J]. Polymer Testing, 2009, 28:348-356.
- [5] 闫礼成,蔡芳昌,文胜. 聚丙烯/聚烯烃弹性体/硅灰石复合材料的制备与热力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(9):154-157.
- Yan Licheng, Cai Fangchang, Wen Sheng. Preparation and thermal/mechanical properties of polypropylene/polyolefin elastomer/wollastonite composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(9):154-157.
- [6] Tong Jin, Ma Yunhai, Arnell R D, et al. Free abrasive wear behavior of UHMWPE composites filled with wollastonite fibers[J]. Composites:Part A, 2006, 37(1):38-45.
- [7] Ding Qian, Zhang Zishou, Wang Chunguang, et al. Crystallization behavior and melting characteristics of wollastonite filled β -isotactic polypropylene composites[J]. Thermochimica Acta, 2012, 536:47-54.
- [8] Meng Mingrui, Dou Qiang. Effect of pimelic acid on the crystallization, morphology and mechanical properties of polypropylene/wollastonite composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 492(1-2):177-184.

2013年8月份塑料市场点评

8月份全球经济企稳迹象较为明显,这主要得益于中、欧经济的恢复。欧元区2季度实际GDP环比增长0.3%,为近7个季度以来首次转正,尤其是德法经济表现较好。随着发达经济体的好转,也加快了欧元区走出衰退的进程,外需拉动成为欧元区经济改善的主要动力。欧元区制造业采购经理人指数在7月升至荣枯线上方之后,8月初值攀升至51.3,达26个月来的最高水平。而我国在7月以来公布了一系列稳定经济增长的举措后,经济也企稳反弹。公布的7月工业增加值同比上涨9.7%,房地产投资、工业用电量等都出现了较快增长。最新的公布汇丰制造业PMI初值也升至50.1,四个月以来重回荣枯线上方。不过本月经济的最大不确定性还是来自美联储削减QE规模的预期。尽管美联储官员对伯南克制定的退出计划都表示支持,但是在退出时间以及对美国经济的判断上还存在较大分歧。同时,美国公布的经济数据也是好坏参半,这给了市场判断增加了难度。但是对于美联储的退出效应已在新兴市场上开始体现,随着资金的回流,美国、印尼、泰国、菲律宾等很多国家的股市大幅下跌,汇率市场也剧烈波动,这或是未来经济的一个新的隐忧。表1示出2013年8月份塑料市场涨跌榜。

表1 2013年8月份塑料市场涨跌榜

产品	月初价格 / (元·t ⁻¹)	月末价格 / (元·t ⁻¹)	涨跌幅 / %
通用塑料	薄膜级 PE-LD	12 300	-3.66
	拉丝级 PP	11 200	-0.89
	注塑级 PP	11 250	-0.89
	注塑级 PE-HD	11 200	-1.79
	拉丝级 PE-HD	11 700	-2.56
	薄膜级 PE-LLD	11 400	-1.32
	电石法 5 型 PVC	6 824	-0.14
	ABS	14 400	-0.69
	PS	14 000	-3.21
	PA66	22 900	-1.75
工程塑料	PMMA CM205	16 650	-0.3
	PA6	19 200	3.13
	PC 1100	17 300	1.73
	POM M90	10 050	-0.5
	PET	10 100	0.99

1 PVC

经过7月份的疯狂涨价后,8月份国内PVC市场回归

平静。月初成本支撑及库存偏低,PVC生产企业挺价观望,然而高价接单不畅,贸易商对后市看空,同时持续高温导致局部地区限电,下游PVC制品企业开工率下降,需求减弱导致PVC市场价格持续阴跌。月中原料电石价格局部出现松动,PVC成本支撑力度减弱,PVC生产企业担忧因高价销售不佳带来后期库存压力的增加,陆续小幅下调出厂价格促成成交,进一步加剧贸易商对后市的担忧,贸易商继续降价积极出货。由于买涨不买跌,同时对后期心理预期价格偏低,PVC下游制品企业压价小量补仓,PVC阴跌态势一发不可收拾。截止收盘,国内电石法市场均价为6 726元/t,较月初下跌1.44%。

2 聚烯烃

8月国内聚烯烃市场走势先扬后抑。上旬市场在货源偏紧及石化继续调涨支撑下,延续走高之势。随着出货难度的不断增加,中旬开始石化承压频繁调降,商家受此指引,积极跟跌报盘,市场价格开始不断走跌。其中PE-LLD月度均价在11 450元/t,环比涨5.53%;PE-LD月度均价在12 250元/t,环比涨4.26%;PE-HD价格窄幅整理,较月初价格变动不大;而PP产品价格环比也有接近1%的跌幅。随着原料价格的走低,月底下游工厂对低端价格的采购意向有所提高,市场成交较前期略有放量。

3 PC

8月份PC生产企业积极上调报价,而现货市场走势迥异,举步维艰。月初原油强势反弹拉涨,原料双酚A市场冲高,迫于成本压力,国外厂商报价纷纷上调,幅度在50~80美元/t,国内中石化三菱三度上调共600元/t,其它厂商炒涨虽浓实难上行。厂商挺价及控量出货带动,现货市场恐慌性杀跌。然而需求拖累拉涨无力,而成本支撑低出意向薄弱,多数维持低位震荡。其中上旬,湖石、三星货源紧张支撑,厂商借机拉涨封盘停售,现货市场报复性上调300~600元/t,但缺乏终端坚实支撑,仅一周之久市场随即回跌200~300元/t。奇美“特立独行”,内外盘居高不下,走量迟缓。月下旬,场内炒涨气氛回落,金九预期下调,市场回归理性,僵持整理为主。截止收盘华东注塑级低端商谈17 200~17 700元/t,中高端商谈17 500~20 100元/t,较上月涨0.54%~1.75%,缺乏亮点刺激,预计短市围绕低谷徘徊。(卓创资讯)