

尼龙 66 / 针状硅灰石复合材料的制备和性能研究

陆波, 王博识, Hafiz Muhammad Ramzan, 李鹏

(沈阳化工大学材料学院, 沈阳 110142)

摘要:以针状硅灰石为填料,用双螺杆挤出机共混制备尼龙(PA)66 / 硅灰石复合材料,研究了硅灰石含量、处理方法和加工工艺对复合材料性能的影响,并观察了硅灰石共混前后和 PA66 / 硅灰石复合材料冲击试样断面的形貌。结果表明,硅灰石用 KH-560 预处理时比用 KH-550 预处理所制备的 PA66 / 硅灰石复合材料的力学性能好。硅灰石以侧喂料方式加入并采用较低的螺杆转速时,可使复合材料具有较高的力学性能。随着硅灰石含量的增加,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度都大幅提高。经过 1% KH560 预处理的硅灰石质量分数在 30% 时, PA66 / 硅灰石复合材料的力学性能最好。

关键词:尼龙 66 ; 硅灰石 ; 硅烷偶联剂 ; 复合材料

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)07-0026-04

Study on Preparation and Properties of Nylon 66 / Needle-like Wollastonite Composites

Lu Bo, Wang Boshi, Hafiz Muhammad Ramzan, Li Peng

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract : Nylon 66 / wollastonite composites were prepared in twin-screw extruder with needle-like wollastonite as filler. The effects of content and treatment of wollastonite, blending process conditions on mechanical properties of composites were studied. The features of wollastonite before and after blending and the morphology of the impact fracture features of nylon 66 / wollastonite composites were observed with optical microscope and scanning electron microscopy. The results show that the mechanical property of composites with wollastonite pretreated with KH-560 is better than that of KH-550. The mechanical properties of nylon 66 / wollastonite composites are improved with side feeding of wollastonite and lower screw speed. With the increase of wollastonite content, the tensile strength, bending strength and notched impact strength of composites are improved greatly. The mechanical properties are the best with 30% wollastonite pretreated with 1% KH-560.

Keywords : nylon 66 ; wollastonite ; silane coupling agent ; composite

硅灰石是一种链状偏硅酸盐矿物,通常为针状或纤维状集合体,其微小颗粒仍能保持纤维状结构^[1-2]。针状硅灰石结构与短玻璃纤维相似,对塑料有明显的增强效果,而价格与碳酸钙、滑石粉等填料相当,因此在塑料行业中具有广阔的应用前景^[3]。硅灰石填充增强在通用塑料中应用最多的是聚丙烯^[4-7],在工程塑料中应用最多的是尼龙(PA)6和PA66^[8-12]。由于硅灰石是化学惰性无机材料,未经表面改性处理的硅灰石针状纤维与有机高分子的相容性差,在应用中易导致制品性能降低,因此硅灰石在与塑料共混改性前要用偶联剂进行表面处理。

笔者研究了硅灰石细度、偶联剂处理、含量及共混工艺条件对 PA66 / 硅灰石复合材料力学性能的影响,并观察了硅灰石和复合材料冲击试样断面的形貌。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66 : EPR27, 平顶山神马工程塑料有限公司;
硅灰石 : 粒径 20, 15, 10 μm (分别对应 600, 800, 1250 目), 针状, 调兵山市佳特建材有限公司;
硅烷偶联剂 : KH560, KH550, 江苏晨光偶联剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机 : TSE-35A 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;
注塑机 : NG-120A 型, 无锡格兰机械有限公司;
悬臂梁冲击试验机 : XJU-22 型, 高铁检测仪器有限公司;

联系人: 陆波, 副教授, 主要从事高分子材料的合成和改性研究
收稿日期: 2013-04-11

微机控制电子万能试验机: RGL-30A 型, 深圳瑞格尔仪器设备有限公司;

光学显微镜: BT-1600 型, 丹东市百特有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-4800 型, 日本电子株式会社。

1.3 试样制备

(1) 硅灰石预处理。在高混机中加入硅灰石, 然后在低速下加入用无水乙醇稀释后的偶联剂, 处理 20 min, 将硅灰石取出放入烘箱中于 110℃ 烘 2 h, 得到预处理的硅灰石。

(2) 共混造粒。PA66, 润滑剂和抗氧剂混合均匀后经双螺杆挤出机主喂料口加入, 硅灰石经主喂料口或侧喂料口加入, 双螺杆挤出机各区温度范围为 240 ~ 265℃。

(3) 制样。将挤出粒料在 110℃ 干燥 4 h, 然后用注塑机注射成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB 1040-2006 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试;

表面形貌分析: 缺口冲击试样断面喷金后用 SEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂及其用量对复合材料力学性能的影响

表 1 示出硅灰石粒径为 10 μm, 质量分数为 30% 时不同偶联剂及用量 (占硅灰石的质量分数) 对 PA66 / 硅灰石复合材料力学性能的影响。从表 1 可以看出, 随 KH550 含量的增加, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度整体呈增加趋势, 在 KH550 质量分数为 0.5% 和 1.0% 时, 复合材料的弯曲强度比硅灰石未处理时的弯曲强度略低。随着 KH560 含量的增加, 复合材料的拉伸强度、弯曲

表 1 偶联剂对 PA66 / 硅灰石复合材料性能的影响

偶联剂		拉伸强度 /	弯曲强度 /	缺口冲击强
牌号	含量 / %	MPa	MPa	度 / (kJ · m ⁻²)
无	0	100.7	145.2	7.1
KH550	0.5	102.5	142.4	7.5
KH550	1.0	103.5	142.1	7.9
KH550	1.5	103.2	148.9	8.2
KH550	2.0	107.3	155.3	8.0
KH560	0.5	102.3	162.3	8.1
KH560	1.0	111.3	164.4	8.3
KH560	1.5	103.5	156.4	7.8
KH560	2.0	103.6	154.9	7.3

强度和缺口冲击强度先增加后降低, 但力学性能都高于硅灰石未处理时的力学性能。用 1% KH560 预处理硅灰石, 制备的 PA66 / 硅灰石复合材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度最佳。KH560 比 KH550 处理硅灰石的效果好, 说明硅烷偶联剂有机端的化学结构对 PA66 和硅灰石界面间的粘接有比较大的影响。

2.2 硅灰石粒径对复合材料力学性能的影响

表 2 示出硅灰石质量分数为 30%, 采用 1.0% KH560 处理时硅灰石粒径对 PA66 / 硅灰石复合材料力学性能的影响。从表 2 可以看出, 随着硅灰石粒径的减小, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度都有明显提高。这可能是由于硅灰石是一种纤维状集合体, 共混时受双螺杆挤出机的剪切作用, 粒径大的硅灰石结构破坏严重, 长径比变小, 从而导致复合材料的力学性能较低。

表 2 硅灰石粒径对 PA66 / 硅灰石复合材料力学性能的影响

硅灰石粒径 / μm	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
20	86.0	149.5	6.6
15	105.0	156.8	7.3
10	111.3	164.4	8.3

2.3 共混工艺对复合材料力学性能的影响

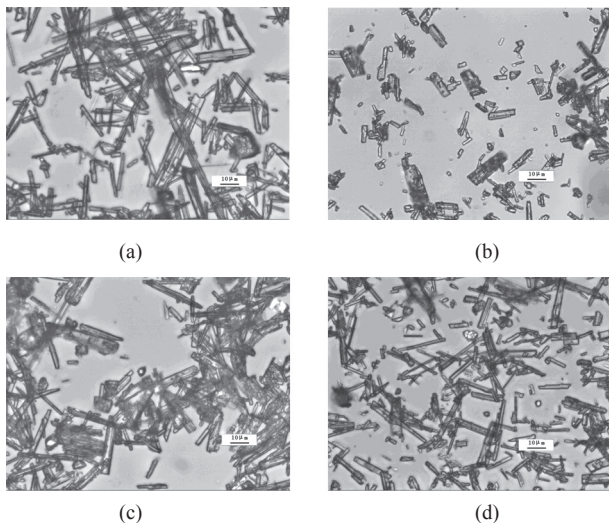
表 3 示出硅灰石质量分数为 30% 时不同共混工艺下 PA66 / 硅灰石复合材料的力学性能。从表 3 可以看出, 双螺杆挤出机螺杆转速为 100 r/min、硅灰石以侧喂料加入时, 制备的 PA66 / 硅灰石复合材料的力学性能较好。这是由于硅灰石本身具有一定长径比, 在复合材料中硅灰石长径比越大, 对 PA66 的增强效果越好, 所以在加工过程中要尽量使硅灰石长径比不被破坏, 这样才会得到力学性能较好的复合材料。而硅灰石以主喂料加入和在高螺杆转速下, 都对其长径比破坏很大。所以选择适合的加工方法对复合材料的性能影响很大。

表 3 不同共混工艺下 PA66 / 硅灰石复合材料的力学性能

螺杆转速 / (r · min ⁻¹)	加料方式	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	缺口冲击强 度 / (kJ · m ⁻²)
100	主喂料	101.1	152.3	7.2
100	侧喂料	111.3	164.4	8.3
200	侧喂料	109.0	157.5	7.7

图 1 是硅灰石原料和经过不同共混工艺制备的 PA66 / 硅灰石复合材料经马弗炉煅烧后残留硅灰石的形貌。由图 1 可以看出, 经过挤出机以后, 硅灰石的长径比发生变化, 以主喂料加入的硅灰石长径比很小; 以侧喂料加入的硅灰石, 低螺杆转速时硅

灰石的长径比较高,有助于提高 PA66 / 硅灰石复合材料的力学性能,这也说明了在螺杆转速为 100 r/min,采用侧喂料加入的硅灰石制备的 PA66 / 硅灰石复合材料的力学性能最好的原因。



a—硅灰石原料; b—复合材料煅烧残留物,主喂料,100 r/min;
c—复合材料煅烧残留物,侧喂料,100 r/min;
d—复合材料煅烧残留物,侧喂料,200 r/min

图1 喂料方式和螺杆转速对硅灰石形貌的影响

2.4 硅灰石含量对复合材料力学性能的影响

图2~图4示出硅灰石含量对复合材料力学性能的影响。从图2~图4可见,PA66 / 硅灰石复合材料的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度均随硅灰石含量的增加而提高,经硅烷偶联剂处理后的硅灰

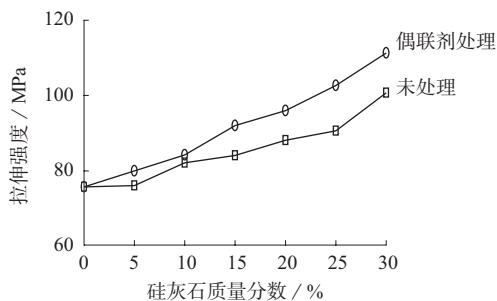


图2 硅灰石含量对复合材料拉伸强度的影响

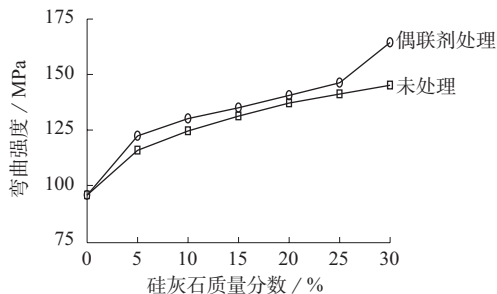


图3 硅灰石含量对复合材料弯曲强度的影响

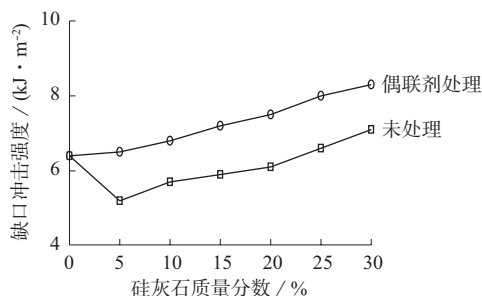
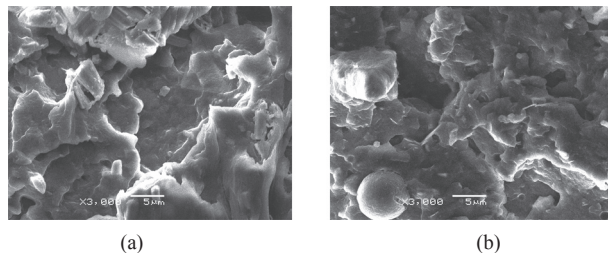


图4 硅灰石含量对复合材料缺口冲击强度的影响

石(1.0% KH560)对复合材料的增强效果明显优于未经处理的硅灰石。

2.5 复合材料冲击试样断面 SEM 分析

图5是PA66 / 硅灰石复合材料冲击试样断面放大3000倍的SEM照片。从图5可以看出,有部分未经偶联剂处理的硅灰石在断面上裸露,说明未经处理的硅灰石与PA66的界面结合差,当复合材料受到外力时,硅灰石与PA66发生分离。而经过偶联剂处理的硅灰石包覆在PA66中,没有明显裸露,说明经处理的硅灰石与PA66的界面结合较好,这使得经过偶联剂处理的PA66 / 硅灰石复合材料的强度高于未处理的PA66 / 硅灰石复合材料的强度。



a—硅灰石未处理复合材料; b—硅灰石经KH560处理复合材料

图5 复合材料冲击断面SEM照片

3 结论

(1) 硅烷偶联剂KH560对硅灰石的表面处理效果好。KH560含量为硅灰石质量的1%时,PA66 / 硅灰石复合材料的力学性能较好。

(2) 随着硅灰石粒径减小,PA66 / 硅灰石复合材料的力学性能增加。硅灰石以侧喂料加入并采用较低的螺杆转速时制备的PA66 / 硅灰石复合材料的力学性能较好。

(3) 随着硅灰石含量的增加,PA66 / 硅灰石复合材料的拉伸强度,弯曲强度增大。当硅灰石经1.0% KH560处理,质量分数为30%时,复合材料的拉伸强度为111.3 MPa,弯曲强度为164.4 MPa,缺口冲击强度为8.3 kJ/m²。

参考文献

- [1] 刘新海,杨友生,沈上越,等.超细高长径比硅灰石制备技术研究[J].非金属矿,2005,28(2):32-33.
Liu Xinhai, Yang Yousheng, Shen Shangyue.Study on the preparation techniques of ultrafine high aspect ratio wollastonite[J]. Non-Metallic Mines,2005,28(2):32-33.
- [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(2):38-41.
- [3] 李跃文,欧阳育良.硅灰石对塑料的改性研究进展[J].玻璃钢/复合材料,2008,7(4):45-48.
Li Yuewen, Ouyang Yuliang.Research advance on improvement of plastics property by wollastonite[J].Fiber Reinforced Plastics / Composite,2008,7(4):45-48.
- [4] 陆波,乔钟缘,李鹏.等规聚丙烯/针状硅灰石复合材料性能的研究[J].塑料工业,2012,40(6):84-87.
Lu Bo, Qiao Zhongyuan, Li Peng.Study on properties of IPP / needle-like wollastonite composite material [J].China Plastics Industry,2012,40(6):84-87.
- [5] 李跃文,陈兴华.聚丙烯/硅灰石复合材料反应增容研究[J].工程塑料应用,2010,38(10):18-22.
Li Yuewen, Chen Xinghua.Investigation on reactive compatibilization of polypropylene / wollastonite composites[J]. Engineering Plastics Application,2010,38(10):18-22.
- [6] 李珍,姚书振,沈上越,等.纤维状硅灰石/聚丙烯复合材料界面性能研究[J].矿物岩石,2005,25(3):67-70.
Li Zhen, Yao Shuzhen, Shen Shangyue, et al.Study on the interfacial properties between the fibrous wollastonite and the polypropylene composite material[J].J Mineral Petrol,2005,25(3):67-70.
- [7] 杨彬,严昶.针状硅灰石增强聚丙烯在汽车壳体上的应用与开发[J].汽车工艺与材料,2005,20(5):35-37.
Yang Bin, Yan Xu.Application and development of needle-like wollastonite reinforced polypropylene in automobile shell parts[J]. Automobile Technology and Material,2005,20(5):35-37.
- [8] 杨中文,刘西文,皮杰,等.马来酸单酯稀土包覆硅灰石改性 PA6 的研究[J].工程塑料应用,2010,36(6):9-12.
Yang Zhongwen, Liu Xiwen, Pi Jie, et al.Study on modified PA6 by RETM coated wollastonite [J].Industrial Minerals and Processing, 2010,36(6):9-12.
- [9] 陆波,王尊新,李鹏.针状硅灰石/尼龙 6 复合材料的制备和性能研究[J].塑料工业,2012,40(4):53-55,122.
Lu Bo, Wang Zunxin, Li Peng.Study on preparation and properties of nylon 6 / needle-like wollastonite composites [J].China Plastics Industry,2012,40(4):53-55,122.
- [10] 刘新海,杨友生,沈上越,等.硅灰石粉体对增强尼龙 6 的影响研究[J].化工矿物与加工,2004(4):5-7.
Liu Xinhai, Yang Yousheng, Shen Shangyue, et al.Study on the effect of et al.powder on reinforcing nylon 6 [J].Industrial Minerals and Processing,2004(4):5-7.
- [11] 贾娟花,苑会林,夏文广.硅灰石填充改性尼龙 66 的研究[J].塑料,2005,34(6):10-13,54.
Jia Juanhua, Yuan Huilin, Xia Wenguang.Modified nylon 66 with wollastonite [J].Plastics,2005,34(6):10-13,54.
- [12] 赵文聘,黄平,徐长旭.超细针状硅灰石短纤维在尼龙 66 中的应用[J].塑料科技,2005(2):33-34,37.
Zhao Wenpin, Huang Ping, Xu Changxu.Application of PA66 with superfine needle-like wollastonite[J].Plastics Science and Technology,2005(2):33-34,37.

亨斯迈 Mcintosh 工厂扩产特种环氧树脂

亨斯迈位于阿拉巴马州 McIntosh 市的工厂近日举行扩产动工奠基礼,该工厂主要生产特种环氧树脂。

以亨斯迈特种环氧树脂为原料生产出的复合材料部件,抗冲击能力强、保养开支小,轻质且高强。对于航空、汽车和油气行业来说,是节能环保,降低成本的选择。

最近的研究表明,飞机运营成本的 30%~40% 来自对燃料的消耗,而且燃油费用持续高进,较 5 年前上涨了 18%。航空工业自然将目光投向了轻质高强的材料。

亨斯迈先进材料是特种环氧树脂的全球领导者。过去一年中为扩张产能投入了大量的资金。就 McIntosh 工厂而言,产能扩大几近一倍。工程预计在 2014 年年末完工。届时,亨斯迈的全球产能将达 11 000 t。

特种环氧树脂产能的扩张与投资的跟进,是与航空工业

的发展同步的。波音市场分析报告指出,未来 20 年内,全球共需新飞机 34 000 架,其中的 41% 用于淘汰旧机。

亨斯迈先进材料总裁 James Huntsman 指出:“新近投资将给亨斯迈全球客户带来裨益,满足其对轻质高强材料的需求。” (慧聪网)

全球汽车塑料消费量快速增长

市场研究公司 MarketsandMarkets 发布研究报告称,未来 5 年,全球汽车塑料消费量将保持 13.4%/a 的速度快速增长。全球汽车塑料市值将由 2012 年的 216.17 亿美元激增至 2018 年的 461.12 亿美元。据了解,目前,为了满足汽车轻量化发展需求,复合材料、纤维增强塑料和聚合物已经在汽车生产中广泛应用。汽车塑料作为汽车轻量化的首选替代品,不仅可以减轻质量,还可以提供优异的性能。

(中聚网)