

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.01.007

尼龙 66 / 煤系高岭土复合材料的制备及性能研究

杨云翠¹, 兰勇晋², 亢小丽¹, 张红梅¹, 文海荣¹

(1. 山西省高分子材料研究及检测重点实验室, 太原 030024; 2. 山西金洋煅烧高岭土有限公司, 山西忻州 034001)

摘要: 采用熔融共混法制备了尼龙 66 / 煤系高岭土复合材料, 研究了不同高岭土表面处理法和偶联剂用量对复合材料力学性能、颜色和流变性能的影响。结果表明, 用不同偶联剂对高岭土进行表面改性处理, 均可提高复合材料的冲击韧性, 且以 KH-550 偶联剂质量分数为 1.5% 时复合材料综合力学性能最佳。随着偶联剂 KH-550 用量增加, 复合材料的颜色由黄黑逐渐变亮白, 熔体流动速率 (MFR) 增大, 当 KH-550 质量分数为 1.5% 时, 复合材料的 MFR 为 14.6 g / 10 min, 具有很好的流变性能。

关键词: 尼龙 66; 煤系高岭土; 力学性能; 颜色; 流变性能

中图分类号: TQ323.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)01-0031-04

Study on Preparation and Properties of Nylon66 / Coal Kaolin Composite

Yang Yuncui¹, Lan Yongjin², Kang Xiaoli¹, Zhang Hongmei¹, Wen Hairong¹

(1. Shanxi Polymer Material Research and Testing Key Laboratory, Taiyuan 030024, China;

2. Shanxi Jinyang Calcined Kaolin Ltd., Xinzhou 034001, China)

Abstract: Nylon66 / coal kaolin composites were prepared by melt blending nylon66 with coal kaolin particles treated with different coupling agents. The effects of different surface modification and different coupling agent content on the mechanical properties, colors and rheological properties of composites were studied. The results show that mechanical properties are improved with different coupling agents, when the content of KH-550 is 1.5%, the mechanical properties of composite is the best. With the increasing of content of KH-550, the colors of composites become bright white from yellow, at the same time, melt flow rate (MFR) increasing. When the content of KH-550 is 1.5%, the best rheological properties are obtained, and MFR is 14.6 g / 10 min.

Keywords: nylon66; coal kaolin; mechanical property; color; rheological property

尼龙 66(PA66) 是尼龙系列产品中开发较早、产量较大、应用较广的品种之一^[1], 其具有力学强度高、熔点高、耐磨、耐油和一般溶剂、耐热性能优良等特点, 因而被广泛用于汽车、电子电气、机械设备、纺织等方面^[2-3]。

煤系高岭土是一种宝贵的自然资源和重要的非金属矿产, 改性后的煤系高岭土已广泛应用于塑料、涂料、橡胶等行业^[4-5]。在塑料中添加高岭土, 能提高玻璃化转变温度、拉伸强度和模量^[6]。而高岭土在 PA66 中开发使用较少, 究其原因: 一是在 PA66 中的用量与涂料、橡胶等相比太少, 二是技术复杂、加工难度大, 不仅要控制好煅烧温度, 保证较大的白度和空隙率, 还要改性处理。但是用在 PA66 中的改性煤系高岭土价格高, 目前我国 PA66 应用企业主要采用进口高岭土, 价格在 8 000 元 / t 以上。

笔者以 B95 煤系高岭土为原料, 用不同偶联剂处理高岭土后, 采用熔融共混法制备了 PA66 / 煤系

高岭土复合材料, 研究了不同高岭土表面处理法和偶联剂用量对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66: ZYT101 NC010, 美国杜邦公司;

煤系高岭土: B95, 山西金洋煅烧高岭土有限公司;

偶联剂: KH-540, KH-550, NDZ-130, NDZ-132, 南京曙光化工集团有限公司;

抗氧剂: 1098, 168, 山东省临沂市三丰化工有限公司;

润滑剂: 市售。

1.2 主要设备

鼓风干燥箱: 101 型, 北京科伟永兴仪器有限公司;

联系人: 杨云翠, 高级工程师, 主要研究方向为高分子材料改性

收稿日期: 2012-10-15

高速混合机:SHR-10A 型,张家港市生光降解塑料机械厂;

双螺杆挤出机:CTE-20 型,南京科倍隆机械有限公司;

注塑机:JH600 型,张家港市维达利源机械有限公司;

电子万能试验机:CMT4204 型,深圳新三思仪器设备有限公司;

冲击试验机:XCJ-500 型,承德市材料试验机厂;

色差仪:2180UV 型,爱舍丽(亚太)中国有限公司;

熔体流动速率(MFR)测定仪:SRZ-400E 型,长春市智能仪器设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) 煤系高岭土的改性。

将一定量的煤系高岭土置于 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 的恒温干燥箱中干燥 1 h,然后将干燥后的高岭土投入高速混合机中,启动高速搅拌,升温至设定温度时慢慢加入偶联剂(部分偶联剂经水解处理或与特种表面活性剂复合处理),高速搅拌 15~20 min 后出料,即制得改性煤系高岭土。

(2) 复合材料试样制备。

将 PA66 和改性高岭土均放在 95°C 烘箱中鼓风干燥 8 h;按配方准确称量 PA66、高岭土、抗氧剂、润滑剂,加入高速混合机中混合 10~15 min,混合均匀后经双螺杆挤出机挤出造粒。挤出机各区及机头温度依次为 $215, 235, 245, 248, 248^\circ\text{C}$,主机频率 16~22 Hz,喂料频率 8~12 Hz,切粒速度 45 r/min;将所得粒料在 95°C 烘箱中鼓风干燥 12 h,用注塑机注射成标准样条。注塑机四区温度分别为 $245, 255, 255 \sim 260, 255 \sim 265^\circ\text{C}$,注塑压力 2.5 MPa,保温时间 4 s,冷却时间 8 s。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试;

冲击性能按 GB/T 1043.1-2008 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试;

黄度指数(YI)按 HG/T 3862-2006 测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试,测试温度为 265°C ,负荷为 2.16 kg。

2 结果与讨论

2.1 表面处理法对复合材料力学性能的影响

作为高分子复合材料功能性填料的煤系高岭

土,应与高分子材料有良好的相容性和结合力,这就要求对煤系高岭土粉体作表面改性,有目的地改变其原有的表面物理化学性质^[7]。表 1 为偶联剂质量分数(占煤系高岭土质量的百分比,下同)为 1.2% 时,不同偶联剂处理煤系高岭土制备的 PA66/煤系高岭土复合材料的力学性能对比表。

表 1 不同偶联剂处理煤系高岭土复合材料的力学性能

偶联剂	拉伸强度 / MPa	断裂伸长 率 / %	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
无	68.52	3.8	76.33	8.1
KH-540	63.17	4.6	89.41	8.4
KH-550	69.15	5.8	86.93	9.3
NDZ-130	72.46	4.2	78.35	8.6
NDZ-132	65.99	4.6	92.25	8.4

由表 1 可以看出,用不同偶联剂处理后 PA66/煤系高岭土复合体系的冲击韧性均有所提高。这是因为,偶联剂中的亲无机端可与煤系高岭土结合,亲有机端可与 PA66 结合,使煤系高岭土和 PA66 发生化学偶联或物理缠结,从而增加了煤系高岭土与 PA66 的相容性。另外,经偶联剂处理后,不仅显著降低了煤系高岭土的表面能,使自聚成团现象减小,而且偶联剂分子端基为较长的碳链,使煤系高岭土在极性上与 PA66 匹配,从而使煤系高岭土在 PA66 中的分散性大大改善,当此复合体系受到外力变形时,刚性煤系高岭土粒子能够阻碍裂纹扩展或钝化终止裂纹,进而提高了体系的冲击韧性。对比四种偶联剂处理煤系高岭土后复合材料的力学性能,硅烷偶联剂 KH-550 处理效果最好。

2.2 偶联剂用量对复合材料力学性能的影响

用不同量的硅烷偶联剂 KH-550 处理煤系高岭土,制得 PA66/煤系高岭土复合材料,其力学性能测试结果如表 2 所示。

表 2 不同偶联剂用量时 PA66/煤系高岭土复合材料的力学性能

偶联剂质量 分数 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长 率 / %	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
0	65.99	4.1	74.67	8.3
1.0	69.19	4.6	78.35	8.5
1.3	72.34	5.4	81.70	8.6
1.5	76.67	6.6	89.41	9.3
1.8	73.08	6.4	86.93	9.1

从表 2 可以看出,用不同量偶联剂处理煤系高岭土制得的 PA66/煤系高岭土复合材料,以偶联剂质量分数为 1.5% 时综合性能最好。主要原因可能是此时偶联剂分子在所有颗粒表面最接近于形成单层吸附,使煤系高岭土与 PA66 之间形成较完整的界面,界面结合强度较高。当受到外力时,PA66/

煤系高岭土界面能将外力迅速、均匀地传递给各刚性粒子,其强度便会上升。当偶联剂的用量较低时,煤系高岭土表面没有被完全包覆,未被包覆的高岭土部分与 PA66 基质的结合强度差,而且不容易被 PA66 基质润湿,高岭土在 PA66 中分散不良,从而影响复合材料的强度。偶联剂用量过多,则在高岭土表面发生堆积,形成多层吸附。由于层与层之间偶联剂没有进行化学反应,即无化学键的生成,煤系高岭土与 PA66 之间便会存在“薄弱区”,使界面强度降低,导致力学性能下降。

2.3 偶联剂用量对复合材料颜色的影响

煤系高岭土用于浅色 PA66 时,复合材料的颜色是其应用价值重要指标之一,表 3 为用不同量硅烷偶联剂 KH-550 处理煤系高岭土制得复合材料颜色测试结果。

表 3 不同偶联剂用量时 PA66 / 煤系高岭土复合材料的颜色

偶联剂质量分数 / %	YI	L^*	a^*	b^*
0	100.45	95.59	20.46	26.15
1.0	97.11	79.80	28.81	32.51
1.3	94.10	77.14	29.32	28.71
1.5	88.11	96.45	4.34	69.37
1.8	82.36	98.05	2.65	61.21

表 3 中,以黄度指数 YI 表示材料的颜色变化,它和材料在日光照射下观察到的黄色程度吻合,正值时表示材料呈现黄色,负值时表示材料呈现蓝色。YI 越大,颜色越黄越黑,反之越白。 L^* , a^* , b^* 是国际照明委员会 (CIE) 对最具重要性的 Adams-Dickerson 色差公式修改和简化后推导出的 CIE1976 $L^*a^*b^*$ 色差公式及其对应的均匀色度空间参数值。CIE1976 $L^*a^*b^*$ 均匀色度空间是一个三维体系, a^* 和 b^* 轴组成的平面表示颜色的彩度, L^* 表示颜色的明度^[8]。 L^* 值越大表示越白,越小表示越黑。 a^* 也称为红绿值, b^* 也称为黄蓝值, $+a^*$ 为红色方向, $-a^*$ 为绿色方向, $+b^*$ 为黄色方向, $-b^*$ 为蓝色方向。

由表 3 可以看出,随着偶联剂用量的增加,PA66 / 煤系高岭土复合材料的 YI 逐渐减小, L^* 逐渐增大,表明复合材料颜色由黄黑逐渐变亮白。 a^* 值由大变小接近 0, b^* 值由小变大,表明材料由红黄向绿黄转变。偶联剂质量分数超过 1.5% 后,上述变化变得平缓,说明偶联剂质量分数为 1.5% 时复合材料颜色改善较理想。

2.4 偶联剂用量对复合材料熔体流变性能的影响

图 1 示出硅烷偶联剂 KH-550 用量对 PA66 /

煤系高岭土复合材料 MFR 的影响。

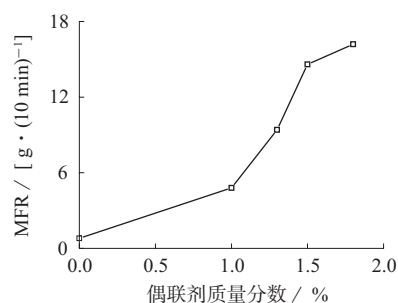


图 1 不同 KH-550 用量时复合材料的 MFR

由图 1 可知,随着偶联剂用量的增加,PA66 / 煤系高岭土复合材料的 MFR 增大。当偶联剂质量分数达到 1.5% 时,PA66 / 煤系高岭土复合材料的 MFR 增至 14.6 g / 10 min,复合材料具有很好的流变性能。这可能是因为随着偶联剂用量增加,煤系高岭土与 PA66 之间具有良好的相容性和结合力,复合体系内摩擦阻力减小,从而提高其流动性能。

3 结论

(1) 煤系高岭土经四种不同偶联剂进行表面改性处理,均可提高 PA66 / 煤系高岭土复合材料的冲击韧性,且以硅烷偶联剂 KH-550 处理体系综合力学性能最佳。

(2) 硅烷偶联剂 KH-550 质量分数为 1.5% 时,PA66 / 煤系高岭土复合材料力学性能最好。

(3) 随着偶联剂 KH-550 用量增加,PA66 / 煤系高岭土复合材料颜色由黄黑逐渐变亮白。偶联剂质量分数超过 1.5% 后,复合材料颜色变化变平缓。

(4) 随着偶联剂 KH-550 用量增加,PA66 / 煤系高岭土复合材料的 MFR 增大。当偶联剂质量分数达到 1.5% 时,PA66 / 煤系高岭土复合材料的 MFR 增至 14.6 g / 10 min,复合材料具有很好的流变性能。

参考文献

- [1] 刘南. 尼龙 66 开发方向——功能化[J]. 工程塑料应用, 2000, 28(8):51.
Liu Nan. The development direction of nylon 66——Functionalized[J]. Engineering Plastics Application, 2000, 28(8):51.
- [2] 崔巧丽, 王国全, 曾晓飞, 等. PA66 / POE-g-MAH / 改性纳米高岭土复合材料的形态和力学性能[J]. 塑料工业, 2009, 37(7):50-53.
Cui Qiaoli, Wang Guoquan, Zeng Xiaofei, et al. Study on morphology and mechanical properties of PA66 / POE-g-MAH / modified nano-kaolin composites[J]. China Plastics Industry, 2009,

- 37(7):50-53.
- [3] 邹晓燕,方立翠,黄兆阁.不同高岭土填充 PA6 复合材料的性能研究[J].塑料工业,2010,38(4):51-53.
- Zou Xiaoyan, Fang Licui, Huang Zhaoe. Study on the properties of PA6 filled with different kaolin[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(4):51-53.
- [4] 李家毓,周兴龙,雷力.我国煤系高岭土的开发利用现状及发展趋势[J].云南冶金,2009,38(1):23-26.
- Li Jiayu, Zhou Xinglong, Lei Li. Present situation on development and utilization of coal formation kaolin in China and its developing trend[J]. Yunnan Metallurgy, 2009, 38(1):23-26.
- [5] 赵月芳.煤系高岭土的表面改性及其应用[J].中国科技博览,2010(22):309-310.
- Zhao Yuefang. Surface modification of the coal kaolin and its application[J]. Zhongguo Baozhuang Keji Bolan, 2010(22):309-310.
- [6] 刘伯元,李宝智,刘钦甫.煤系高岭土在橡胶、塑料等高分子材料中的应用[J].中国粉体技术,2002,8(1):33-38.
- Liu Boyuan, Li Baozhi, Liu Qinfu. Application of coal gangue to rubber and plastic[J]. China Powder Science and Technology, 2002, 8(1):33-38.
- [7] 刘钦甫,孙庆锋,杨晓杰,等.煤系高岭土表面改性若干问题与对策[J].中国非金属矿工业导刊,2000(3):8-10.
- Liu Qinfu, Sun Qingfeng, Yang Xiaojie, et al. Coal kaolin surface modification problems and solutions[J]. China Non-metallic Mining Industry Herald, 2000(3):8-10.
- [8] 薛朝华.颜色科学与计算机测色配色实用技术[M].北京:化学工业出版社,2004:62-64.
- Xue Zhaohua. Practical techniques of color science and computer color matching[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004:62-64.

最新研究称医用聚氨酯可能会水解

研究人员已发现,医疗设备中使用的有机硅聚氨酯塑料会以一种“过去未被注意”的方式自行降解。

该研究被发表在美国化学学会的期刊杂志《Macromolecules》上,其用意是提醒医疗设备生产商在部分植入式设备的设计中对此类塑料的使用慎加考虑,包括心脏除颤电极导线,美国化学学会在2012年12月5日发表声明说。

研究人员称,有些植入式生物医疗器械,如起搏器和除颤器,其零部件是由包含聚氨酯和硅胶成分的塑料制成的。由于这些材料会与氧气发生反应,因此在这方面进行了广泛的故障研究,但至今没有一项研究是针对这类材料与作为潜在故障机制的水的相互作用的。

在心脏起搏电极的应用中,这类材料可作为用来将电流从电池输送至心脏起搏器的电线的涂层。美国化学学会称,全球的外科医生每年要为60万名患者移植心脏起搏器,在美国每年就有10万人被植入除颤器。由于这些植入器必须保持多年的稳定运作,因此科研人员希望能判定塑料材料是否适合用于长期人体植入物。

美国化学学会称,实验室测试,包括模拟人体内部环境对材料进行的加速老化测试,均发现有迹象表明这种材料在3~6年时间里会逐步分解。”

这项研究报告的首席作者 Kimberley Chaffin 说道:“在权威的同行评审期刊上把这项创新的科学研究的结果公布于众,有助于让医疗器械生产商在设备设计中把这些重要的发现作为参考依据。”

(中聚网)

东风汽车收购武塑,打造华中大型塑料零部件基地

东风汽车旗下的东风鸿泰控股集团有限公司(下称“东风鸿泰”)全面收购了武汉塑料集团(下称“武塑”),并在武汉经济技术开发区打造华中地区大型的汽车塑料零部件基

地。记者近日从东风汽车公司获悉,在经历长达6年的“恋爱长跑”后,东风鸿泰与武塑终于喜结连理。

作为国内塑料行业第一家上市公司,武塑24年来的成长经历坎坷,曾一度面临退市困境。2012年7月,武塑脱离上市公司的“壳”后被东风鸿泰全面收购。东风公司副总经理、东风鸿泰控股集团有限公司董事长刘卫东表示,东风鸿泰作为东风公司的二级板块,以打造东风旗下拥有乘用车全价值链集成供应能力的事业板块为使命,通过多年来的积聚发展,以独具特色的发展模式和较快的发展速度,成为了东风旗下的乘用车战略供应商核心企业,表现出良好的成长性与发展活力。随着武塑资产、业务、人员的正式进入和高效融合,东风鸿泰的产品结构和业务结构将进一步优化,协同优势和规模化效益将进一步显现,东风鸿泰塑料零部件事业必将迎来新的发展契机。

据了解,东风鸿泰全面收购武塑后,武塑将成为东风旗下首家多品种、专业化、自主掌控的汽车塑料件企业,填补了汽车塑料件生产空白。数据显示,2011年东风鸿泰销售收入38.4亿元,武汉塑料作为中国轿车塑料零部件产品种类多的生产厂家之一,2011年产值也突破10亿元。

按东风公司规划,新武塑将被打造成华中大型的汽车塑料零部件基地,计划2017年产值突破20亿元,年产塑料油箱150万套,保险杠90万件。

(石化信息网)

敦煌 PPS 改性薄膜生产线投产

近日,甘肃敦煌西域特种新材股份有限公司投资建设的年产6000t PPS改性薄膜生产线投产。PPS改性薄膜生产的农用地膜、棚膜具有优良的韧性和抗撕裂强度,良好的流滴性,优良的防老化耐候性,使用寿命长,质量稳定。敦煌西域特种新材股份有限公司年产6000t PPS改性薄膜生产线通过试生产,产品各项指标已达到预期目标,项目投产后年新增销售收入6800万元。

(石化信息网)