

PA66/PP/晶须硅复合材料的制备与性能

彭 剑 曹有名

(广东工业大学材料与能源学院,广州 510006)

摘要 通过双螺杆挤出机采用熔融共混的方法制备了尼龙(PA)66/聚丙烯(PP)/晶须硅复合材料。研究了偶联剂的种类以及晶须硅的用量对复合材料体系力学性能、微观形态和热性能的影响。结果表明,采用硅烷偶联剂KH560处理的晶须硅具有较好的分散性。晶须硅能够显著提高PA66/PP合金的拉伸和弯曲强度,对复合材料的韧性也有一定的改善效果。PA66/PP/晶须硅复合材料的耐热性与热稳定性也得到了改善。当晶须硅的质量分数为30%时,材料的性能最佳,其拉伸强度提高39.9%,弯曲强度提高27.1%,韧性提高27.6%,热变形温度从78℃提高到101.7℃。

关键词 尼龙66 聚丙烯 晶须硅 复合材料 硅烷偶联剂

晶须是指具有一定长度比(一般大于10)和截面积小于 $5.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 的单晶纤维材料,具有显微增强与填充能力,可用于制备复合材料^[1]。晶须可分为有机晶须和无机晶须两大类。由于晶须几何尺寸细小,长径比较大,并且在结晶时原子结构排列高度有序,内部几乎无缺陷,因而它的强度接近于材料原子间价键理论强度,远远超过了目前使用的大部分增强剂,是一种高性能的增强材料^[2-3]。晶须作为一种增强剂,能够提高复合材料的强度、韧性、硬度、耐热性、耐磨性、耐腐蚀性和触变性等。因此应当加强晶须的研究开发,加速晶须的推广应用^[4-6]。

晶须硅是近年来开发的一种新型晶须品种,具有许多优异的性能特点。与无碱短玻纤相比,晶须硅加入到树脂中可以改善加工性能,提高产品的光洁度,降低产品收缩率,消除浮纤外露等,并且晶须硅的价格比无碱短玻纤便宜近一半,可以大大降低生产成本,具有极高的应用价值^[7]。

尼龙(PA)66是一种应用广泛的工程塑料,具有较好的综合性能,但同时存在着韧性和吸水性较差等缺点。聚丙烯(PP)具有较好的低温抗冲击性能且几乎不吸水,但PP是一种非极性的聚合物,与强极性的PA66不具有热力学相容性,因此提高两者的相容性是制备PA66/PP合金的关键^[8]。笔者通过选择合适的增容剂制得PA66/PP,在此基础上引入晶须硅粒子,制备出PA66/PP/晶须硅复合材料,降低了产品成本,拓宽了PA66/PP的应用领域。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66: 101F,美国杜邦公司;

PP: T30S,茂名石化;

PP接枝马来酸酐(PP-g-MAH): 接枝率0.6% ~ 0.8%,佛山市南海柏晨高分子新材料有限公司;

晶须硅: 1.6 μm (8000目),上海汇精亚纳米新材料有限公司;

硅烷偶联剂: KH560,南京联硅化工。

1.2 主要设备

双螺杆挤出机: SHL-41型,南京瑞亚高聚物设备有限公司;

注塑机: CJ110E型,震德塑料机械有限公司;

热重-差示扫描量热(TGA-DSC)仪: SDT 2960型,美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6380LA型,日本电子JEOL公司;

微机控制热变形维卡软化点温度试验机: SWB-300A型,上海思尔达科学仪器有限公司;

电子万能拉力试验机: CMT系列,深圳市新三思材料检测有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-22型,德盛检测设备有限公司。

1.3 试样制备

对晶须进行湿法处理^[9]: 将硅烷偶联剂KH560按一定质量分数加入到配制好的乙醇与蒸馏水混合溶剂中,加入醋酸调节pH值,预水解1h。将干燥好的晶须硅于高速搅拌机内搅拌,同时加入硅烷偶联剂溶液,快速搅拌分散均匀,得到的浆料真空除去大部分水,烘干后粉碎备用。

将处理好的晶须硅和PA66、PP加入到搅拌机

中机械混合均匀,于双螺杆挤出机中挤出造粒、干燥,然后注塑成标准试样。

1.4 性能测试与表征

晶须硅的偶联改性效果由活化指数表征^[10]:分别称取一定量的改性后的样品,加入盛有一定量蒸馏水的烧杯中,充分搅拌并静置1 h以上,然后将沉降于烧杯底部的物料分离,干燥后称重(W_2)。用原样质量(W_1)减去其沉降部分质量,即可得到样品中漂浮部分的质量($W_1 - W_2$),粉体的活化指数 $R = (W_1 - W_2) / W_1$ 。

拉伸性能按 GB 528 - 1998 测试;缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试;维卡软化温度按 GB 1633 - 1979 测试;热变形温度按 GB/T 1633 - 1989 测试。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂的种类对晶须硅活化指数的影响

无机粒子填充改性复合材料的性能关键在于改善无机粒子与基体树脂之间的相容性,使得无机粒子能均匀分散在基体树脂中,从而提高复合材料的各项性能。

图1示出5种不同硅烷偶联剂与表面活化指数的关系。从图1可知,5种硅烷偶联剂对晶须硅均具有不同程度的改性效果,能够提高晶须硅的分散性能,其中KH560的改性效果最佳,其活化指数达到0.856。这是因为硅烷类偶联剂在无水乙醇中可以水解成硅醇,硅醇与晶须硅表面的硅羟基形成氢键,同时KH560上的环氧基团可与PA66的端羧基及端胺基产生化学键作用,使得界面具有较好的黏合。因此,笔者采用硅烷偶联剂KH560对晶须硅进行表面处理。

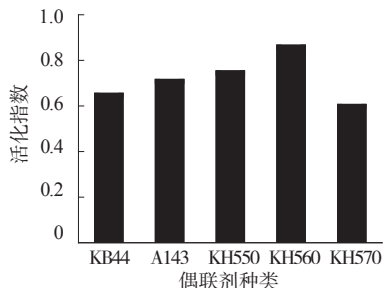


图1 偶联剂种类对晶须硅活化性能的影响

2.2 晶须硅含量对复合材料力学性能的影响

晶须硅因为具有几乎完美的内部结构,因此复合材料受到外力时,应力通过界面层由基体传递给晶须硅,晶须硅承受部分应力,使基体所受应力分散均匀。图2示出不同含量经过偶联剂表面处理的晶

须硅对PA66/PP复合材料拉伸、弯曲强度的影响。从图2可以看出,随着晶须硅含量的增加,材料的拉伸、弯曲强度呈先增加后降低趋势。当晶须硅质量分数为30%时,两者均达到最大值,拉伸强度和弯曲强度比未添加晶须硅时分别提高了39.9%和27.1%。但当继续增大晶须硅用量时,复合材料的强度反而降低,这是因为晶须硅含量过高,基体的含量相对减少,由于晶须硅分子间的作用力远小于晶须硅与基体分子间的作用力,导致强度降低。同时由于晶须硅用量过多时,其在树脂基体中的分散性变差,出现了局部团聚现象,在受到外部载荷时首先发生破裂,成为应力开裂的中心,因此体系的强度变差。

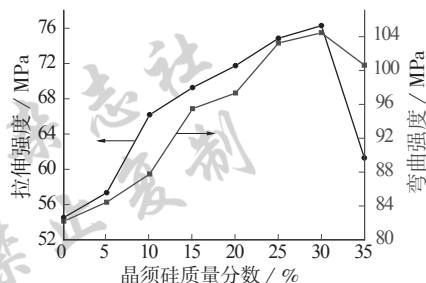


图2 拉伸强度、弯曲强度与晶须硅含量的关系

图3示出晶须硅用量对复合材料缺口冲击强度及断裂伸长率的影响。

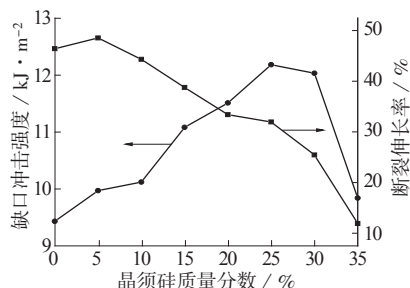


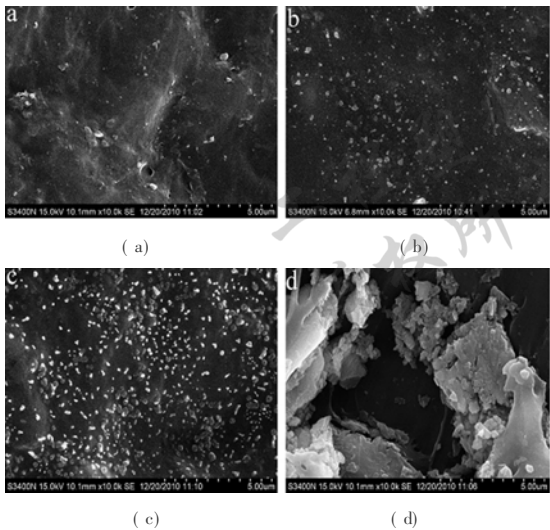
图3 缺口冲击强度、断裂伸长率与晶须硅含量的关系

由图3可知,晶须硅对PA66/PP具有一定的增韧效果,随着晶须含量的增加,复合材料的悬臂梁缺口冲击强度呈先增加后下降的趋势。当质量分数为25%时,材料的缺口冲击强度达到最大,较未添加晶须硅时提高了29.2%。这可能是由于晶须硅与基体具有良好的结合性,当存在裂纹时,晶须将裂纹桥接^[11]起来,在裂纹表面上施加闭合应力,减小裂纹尖端所承受到的力,起到抑制裂纹继续扩展的作用。由于晶须本身具有很高的强度,裂纹必须绕过或穿过晶须才能持续发展,因此晶须的存在改变了裂纹扩展的方向,并使得新增裂纹表面积增大,在被破坏的过程中吸收更多的能量,达到增韧的作用。

随着载荷不断增加,直至晶须断裂,裂纹才能继续扩展。当晶须含量过多时,复合材料的韧性下降,这是因为晶须硅分散不均匀,受到外部载荷时不能发生裂纹偏转^[12],裂纹通过分散不均的晶须硅继续发展下去,材料由韧性断裂转变成脆性断裂,体系韧性变差。由图3还可看出,断裂伸长率随着晶须硅用量的增加而逐渐下降,这是因为晶须硅是一种刚性粒子,当其用量增加时,PA66/PP的含量相对减少,硬度增大,当受到外部载荷时,晶须硅在树脂基体间起到桥接作用,减少其相对滑移。当晶须硅质量分数达到35%时,材料的断裂伸长率为11.9%,呈现脆性断裂。

2.3 断裂面晶须硅粒子的微观形态

无机粒子在树脂基体中的分散性和相容性是制备高性能树脂/无机填料复合材料的关键所在。图4是不同晶须硅用量的复合材料的SEM照片。



a—5% 晶须硅 + PA66/PP; b—15% 晶须硅 + PA66/PP;
c—30% 晶须硅 + PA66/PP; d—35% 晶须硅 + PA66/PP

图4 不同含量晶须硅增强 PA66/PP 合金断裂面 SEM 照片

从图4可以看出,经过表面处理的晶须硅的质量分数分别为5%、15%和30%时,晶须硅都能够均匀地分散在树脂基体中。当受到外部载荷时晶须硅能够分散应力,阻止裂纹进一步扩散,吸收较多的能量,对PA66/PP起到增强和增韧的作用。当晶须硅的质量分数为35%时,晶须硅粒子在树脂基体中出现了较为明显的团聚现象,这些团聚结构在材料内部形成缺陷,当受到应力时首先会被破坏而形成裂纹,使得材料的强度下降。

2.4 热稳定性和耐热性分析

图5示出不同晶须硅用量复合材料的TG曲线。

由图5可以看出,随着晶须硅含量的增加,材料的起始热分解温度与质量保持率呈递增的趋势。当晶须硅的质量分数为5%、15%、35%时,复合材料的起始热分解温度分别为368、379.3、396.6℃,比未添加晶须硅时的起始热分解温度分别提高了4.5%、7.9%、12.8%。图6为不同晶须硅用量复合材料的DSC曲线。从图6可以看出,复合材料发生最大热分解反应的温度也随着晶须硅含量的增加而增加,未添加晶须硅时的PA66/PP发生最大热分解的温度为445℃,当晶须硅的质量分数为35%时,PA66/PP/晶须硅复合材料发生最大热分解反应的温度达到467℃。这表明晶须硅的加入使得PA66/PP在高温下热分解反应的速率减慢,有利于提高体系的热稳定性能。

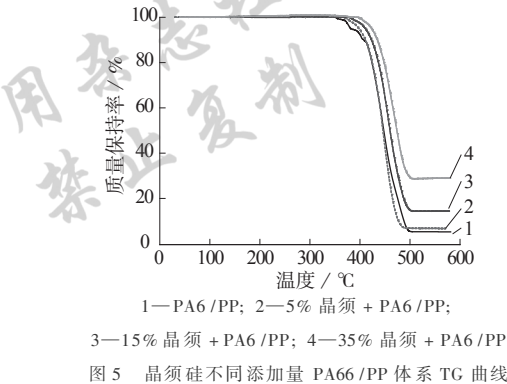


图5 晶须硅不同添加量 PA66/PP 体系 TG 曲线

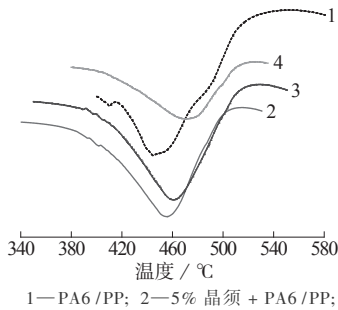


图6 晶须硅不同添加量 PA66/PP 体系 DSC 曲线

晶须硅是一种化学性能稳定、耐高温(可耐1700℃高温)的填充材料,用于填充增强的同时可以改善材料的耐热性能。图7示出晶须硅含量对材料热变形温度、维卡软化温度的影响。

从图7可以看出,随着晶须硅含量的增加,复合材料的热变形温度与维卡软化温度呈递增的趋势。热变形温度从78℃提高到103℃,维卡软化温度从174℃提高到了217℃,所以晶须硅可以改善复合材料的耐热性能。

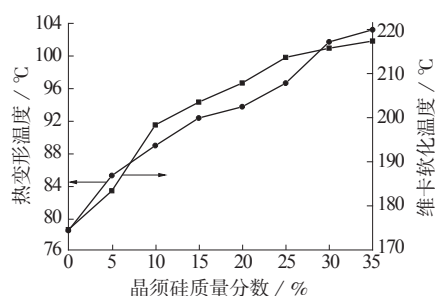


图7 热变形温度、维卡软化温度与晶须硅含量曲线关系

3 结论

(1) 制备了 PA66/PP/晶须硅复合材料, 通过对比实验发现, 硅烷偶联剂 KH550 对晶须硅具有较好的表面改性效果, 改性后的晶须硅能够均匀分散在树脂基体中, 具有优良的增强、增韧功能, 当晶须硅的质量分数为 30% 时, 材料的综合性能最好。

(2) 晶须硅能够提高复合材料的强度, 晶须硅质量分数为 30% 时的 PA66/PP/晶须硅复合材料比未添加晶须硅时的拉伸强度提高了 39.9%, 弯曲强度提高了 27.1%, 冲击强度提高了 27.6%。

(3) 添加了晶须硅的复合材料的热稳定性和耐热性得到了较好地改善, 当晶须硅的质量分数为 30% 时, 材料的初始分解温度由 351.6 °C 提高到 392.3 °C, 热变形温度从 78 °C 提高到 101.7 °C, 维卡软化温度从 174 °C 提高到 215.7 °C。

参考文献

[1] 贾巧英, 马晓燕, 梁国正, 等. 晶须及其在聚合物材料中的应用

[J]. 高分子通报, 2002(6): 72-78.

[2] 秋孜学, 贺飞峰. 晶须增强聚酰亚胺塑料的研究[J]. 工程塑料应用, 2000, 28(8): 1-3.

[3] Cook J G. Whiskers[M]. London: Mills & Boon, 1972: 12-13, 62-63.

[4] Tjong S C, Meng Y Z. Performance of potassium titanate whisker reinforced polyamide-6 composites[J]. Polymer, 1998(39): 5461-5466.

[5] 孟季茹, 赵磊, 梁国正, 等. 无机晶须在聚合物中的应用[J]. 化工新型材料, 2001, 29(12): 126-128.

[6] 徐兆瑜. 晶须的研究和应用新进展[J]. 化工技术与开发, 2005, 34(2): 11-17.

[7] 刘涛. 晶须硅在 PA6 改性中的应用研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(5): 16-17.

[8] Ha Chang Sik, Cho Young Wook, Jin Hwan, et al. Dynamic mechanical properties of polypropylene-g-maleic anhydride and ethylene-propylene-diene terpolymer blends, effect of preparation methods[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(12): 2777-2784.

[9] 吕家帧, 冯新, 张云灿, 等. 钛酸钾晶须增强尼龙 66 时的偶联与造粒[J]. 南京化工大学学报, 2001, 23(1): 27-29.

[10] 邹敏, 王琪琳. CaSO₄ 晶须/纳米 TiO₂/PP-R 树脂复合材料的制备及性能[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(6): 891-895.

[11] Becher P F, Hsueh C H, Angelini P, et al. Toughening behavior in whisker reinforced ceramic matrix composites[J]. J. Amer Ceram Soc, 1981, 71(12): 1050-1061.

[12] Faber K T, Evans A G. Crack deflection processes: Experiment[J]. Acta Metallurgica, 1983, 31(4): 565-567.

PREPARATION AND PROPERTIES OF PA66/PP/SILICON WHISKER COMPOSITES

Peng Jian, Cao Youming

(Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

ABSTRACT The composites of PA66/PP/silicon whisker were prepared by means of melt blending through co-rotation twin screw. The influence of coupling agents and silicon whisker content on mechanical properties, morphologies and thermal properties were investigated. The results showed that the silicon whisker modified with coupling agents KH560 possessed better disperse character. Silicon whisker had a remarkable influence on tensile strength and flexural strength of PA66/PP alloy. The toughness, heat performances and thermal stability of PA66/PP/silicon whisker composites was improved a certain extent. When the content of silicon whisker was 30%, the properties of the composites were the best, the tensile strength, flexural strength and toughness of the composites increased by 39.9%, 27.1% and 27.6% respectively, the heat distortion temperature was improved from 78 °C to 103 °C.

KEYWORDS polyamide 66, polypropylene, silicon whisker, composites, silane coupling agents

欧文斯科宁增强聚丙烯用短玻璃纤维新品

欧文斯科宁公司于 2011 年 3 月 30 日在 JEC 复合材料展览会上宣布了两种专为汽车用途设计的增强聚丙烯用短玻璃纤维新品种, 作为汽车用短玻璃纤维增强聚酰胺和长玻璃纤维增强聚丙烯之外的新选择。这两种新产品是 248A 和 PerforMax 249A, 它们极好地结合了拉伸强度、抗冲击性等优异性能。欧文斯科宁相关人士说, 由于热塑性塑料可提供卓

越的设计灵活性、功能整体性和成型效率, 它们已成为多种高要求汽车用途的材料选择。全球的汽车原始设备制造商、配套供应商和模塑商都期望更高的强度和耐疲劳性、更好的质量和更高的效率。这两种产品都能满足这些要求, 用来生产高性能的聚丙烯零部件, 包括车门组件、前端、进气歧管等。这两种短纤维新品具有更好的加工性能, 产生毛丝和粉末少, 在挤出机中容易分散, 可减少停机时间。(复材网)