

玄武岩纤维增强尼龙 66 复合材料的制备与性能研究

刘 涛 余雪江 余凤湄 赵秀丽 芦 艾

(中国工程物理研究院化工材料研究所,绵阳 621900)

摘要 采用熔融挤出法制备了尼龙 66/玄武岩纤维复合材料,通过力学性能测试、扫描电子显微镜观察及固体流变仪分析等方法研究了偶联剂种类及含量、玄武岩纤维含量对复合材料力学性能、加工性能和动态力学性能的影响。结果表明,偶联剂 KH550 对改善复合材料的力学性能效果最佳,且随偶联剂 KH550 含量的增加,复合材料的力学性能先增大后降低;在实验范围内,随着玄武岩纤维含量的增加,复合材料的力学性能显著提高,熔体流动速率降低。

关键词 尼龙 66 玄武岩纤维 力学性能 偶联剂

玄武岩纤维^[1-2]是玄武岩石料在 1450 ~ 1500℃熔融后,通过铂铑合金拉丝漏板高速拉制而成的连续纤维。玄武岩纤维具有强度高、模量高、耐高温性佳、抗氧化、抗辐射、绝热隔音、过滤性好、压缩强度和剪切强度高、适应于各种环境下使用等优异性能,且性价比高,是一种纯天然的无机非金属材料。

尼龙 66(PA66)具有良好的力学性能、耐磨性、自润滑性、耐腐蚀性、气体阻隔性、电绝缘性和成型加工性能,因而被广泛应用于机械、汽车、电子电气、纺织、化工、航空、冶金等领域,成为许多行业不可缺少的结构材料。但是与金属相比,PA66 还存在着强度、刚性较低,因吸水率大而引起的尺寸稳定性差等不足。为此,人们用玻璃纤维、石棉纤维、钛酸钾晶须等增强改性 PA66^[3-9],在很大程度上弥补了 PA66 性能上的不足。但目前采用玄武岩纤维增强 PA66 的相关研究报道较少,笔者采用熔融挤出法制备了一系列 PA66/玄武岩纤维复合材料,通过力学性能测试、扫描电子显微镜(SEM)观察及固体流变仪分析等方法研究了偶联剂种类及含量、玄武岩纤维含量对复合材料力学性能、加工性能和动态力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66: 24FE2, 法国罗地亚公司;

玄武岩纤维: CBF9-800, 东莞市俄金玄武岩纤维有限公司;

玻璃纤维: EDR14-1000-988A, 巨石集团成都有限公司;

偶联剂: KH550、KH560, 南京裕德恒精细化工有限公司;

偶联剂: 钛酸丁酯, 成都市科龙化工试剂厂;
抗氧剂、润滑剂: 市售。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: TE35 型, 长径比 40, 科倍隆科亚机械有限公司;

注塑机: HTF86X1 型, 宁波海天塑料机械有限公司;

高速混合机: SHR-100A 型, 张家港市震雄塑料机械厂;

电子万能试验机: WSM-20KB 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

记忆式冲击试验机: JJ-20 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

固体流变仪: RSAIII8500-0001 型, 美国 TA 公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪: SRZ-400C 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

SEM: KYKY2800 型, 北京科学仪器公司。

1.3 试样制备

将 PA66 在 80℃烘箱中干燥 6 h, 取出后与偶联剂、抗氧剂等辅料按一定比例加入到高速混合机中, 高速混合 1 min 后, 用双螺杆挤出机挤出, 在挤出时加入玄武岩纤维, 挤出机加热段温度 265 ~ 280℃, 机头温度 280℃; 挤出后水冷、干燥、切粒, 将粒料在 130℃烘箱中干燥 6 h 后注塑成标准试样, 注塑机料筒温度 275 ~ 290℃, 模具温度 100℃。

1.4 性能测试及表征

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;

缺口冲击性能按 GB/T 1843 - 1996 测试;

MFR 按 GB/T 3682 - 2000 测试, 测试温度为 275 ℃, 负荷为 2.16 kg;

动态力学性能测试: 将注塑试样尺寸加工成 450 mm × 110 mm × 20 mm, 在空气气氛下从 20 ℃ 开始以 3 ℃/min 升温至 250 ℃, 记录储能模量和损耗模量随温度变化的情况;

形貌分析: 将拉伸断口试样表面喷金, 用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂种类对 PA66/玄武岩纤维复合材料力学性能的影响

表 1 示出偶联剂种类对 PA66/玄武岩纤维复合材料力学性能的影响。由表 1 可知, 偶联剂种类对 PA66/玄武岩纤维复合材料的力学性能影响很大, 其中偶联剂 KH550 使 PA66/玄武岩纤维复合材料的力学性能略有提升, 而偶联剂 KH560 和钛酸丁酯对复合材料的力学性能不具有提高改善作用, 相反具有负面效果。

表 1 偶联剂种类对 PA66/玄武岩纤维复合材料力学性能的影响

项 目	偶联剂类型			
	无	KH550	KH560	钛酸丁酯
拉伸强度 / MPa	188.2	189.1	176.4	175.5
弯曲强度 / MPa	222.4	229.4	197.6	217.3
弯曲弹性模量 / MPa	6610.0	6707.0	5898.2	6530.4
缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	10.4	12.4	9.8	10.8

由偶联剂 KH550 的分子结构 $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ 可知, KH550 的有机官能团为氨基 ($-\text{NH}_2$), PA66 的端基有部分为羧基 ($-\text{COOH}$)。偶联剂 KH550 通过化学键将 PA66 基体与玄武岩纤维结合起来, 完成两种化学性质不同的材料间的偶合, 提高了二者的界面强度, 进而提高了 PA66/玄武岩纤维复合材料的力学性能。而偶联剂 KH560 和钛酸丁酯无法与 PA66 形成有效的化学键, 因此不能在玄武岩纤维和 PA66 基体间形成有效的界面结合, 故本研究选择偶联剂 KH550。

2.2 偶联剂 KH550 含量对 PA66/玄武岩纤维复合材料力学性能的影响

图 1、图 2 和图 3 示出偶联剂 KH550 含量对 PA66/玄武岩纤维复合材料力学性能的影响。由图 1、图 2 和图 3 可知, 在测试范围内, 随着 KH550 含量的增加, PA66/玄武岩纤维复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度均先提高

后降低。当 KH550 质量分数为 0.5% 时, PA66/玄武岩纤维复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度均达到最大值, 分别为 205.3、245.2、7375.8 MPa 和 13.8 kJ/m^2 。这可能是因为当 KH550 质量分数小于 0.5% 时, 玄武岩纤维只能被部分 KH550 浸润偶联, 存在裸露, 随着 KH550 含量的增加, 玄武岩纤维被浸润程度增大, 当 KH550 质量分数为 0.5% 时, 玄武岩纤维被完全浸润偶联 (形成连续分布单分子薄膜层), 因而性能达到最高点。当 KH550 含量继续增加时, 在玄武岩纤维表面形成多层 KH550 分子膜, 使得玄武岩纤维表层与 PA66 物理结合增强, 化学结合减弱, 因而 PA66/玄武岩纤维复合材料的力学性能降低。试验将偶联剂 KH550 的最佳质量分数确定为 0.5%。

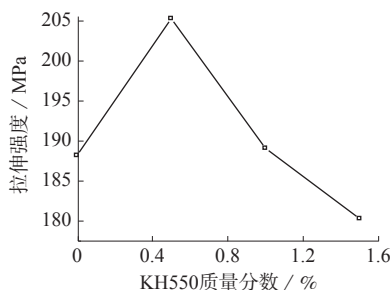


图 1 KH550 含量对 PA66/玄武岩纤维复合材料拉伸强度的影响

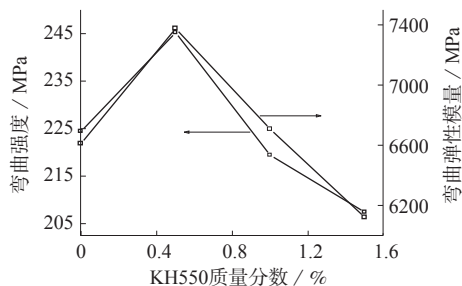


图 2 KH550 含量对 PA66/玄武岩纤维复合材料弯曲性能的影响

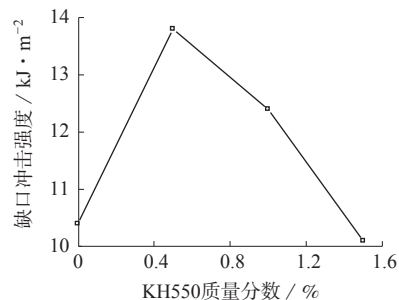


图 3 KH550 含量对 PA66/玄武岩纤维复合材料冲击性能的影响

2.3 玄武岩纤维含量对 PA66/玄武岩纤维复合材料力学性能的影响

图 4 示出玄武岩纤维含量对 PA66/玄武岩纤维复合材料拉伸强度的影响。由图 4 可知, 随着玄武

岩纤维含量的增加,PA66/玄武岩纤维复合材料的拉伸强度提高。当玄武岩纤维质量分数达到 40% 时,复合材料的拉伸强度达到了 234.0 MPa,比纯 PA66 提高了 196.2%。这是由于玄武岩纤维起了骨架增强作用所致。

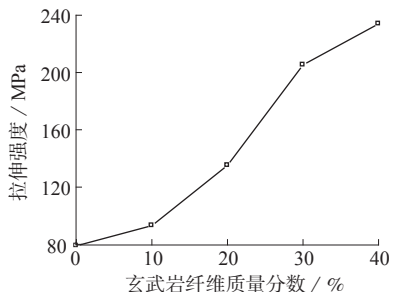


图4 玄武岩纤维含量对 PA66/玄武岩纤维复合材料拉伸强度的影响

图5示出玄武岩纤维含量对 PA66/玄武岩纤维复合材料弯曲性能的影响。由图5可知,随着玄武岩纤维含量的增加,复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量均提高。当玄武岩纤维质量分数达到 40% 时,复合材料的弯曲强度达到了 306.8 MPa,弯曲弹性模量达到了 10219.9 MPa,相对于纯 PA66 分别提高了 182.5% 和 211.8%。

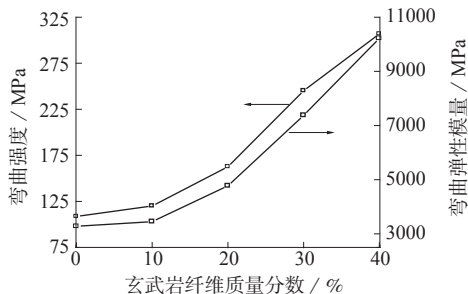


图5 玄武岩纤维含量对 PA66/玄武岩纤维复合材料弯曲性能的影响

图6示出玄武岩纤维含量对 PA66/玄武岩纤维复合材料冲击性能的影响。由图6可知,随着玄武岩纤维含量的增加,PA66/玄武岩纤维复合材料的缺口冲击强度增加。当玄武岩纤维质量分数达到 40% 时,PA66/玄武岩纤维复合材料的缺口冲击强度达到了 17.3 kJ/m^2 ,比纯 PA66 提高了 517.8%。

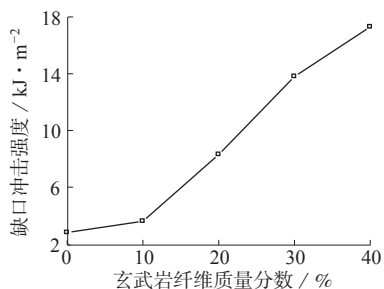


图6 玄武岩纤维含量对 PA66/玄武岩纤维复合材料冲击性能的影响

2.4 玄武岩纤维含量对 PA66/玄武岩纤维复合材料 MFR 的影响

图7示出玄武岩纤维含量对 PA66/玄武岩纤维复合材料 MFR 的影响。由图7可知,随着玄武岩纤维含量的增加,PA66/玄武岩纤维复合材料的 MFR 逐渐降低。当玄武岩纤维质量分数达到 40% 时,PA66/玄武岩纤维复合材料的 MFR 降至 $15 \text{ g}/10 \text{ min}$,但此时 PA66/玄武岩纤维复合材料仍具有良好的加工性能。这是因为玄武岩纤维含量越大,其在复合材料中的缠结情况越严重,使得共混体系内摩擦阻力增大,从而导致流动性能大幅度下降。

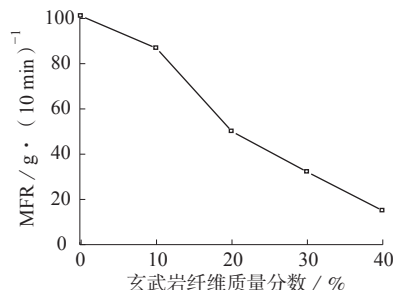


图7 玄武岩纤维含量对 PA66/玄武岩纤维复合材料 MFR 的影响

2.5 玄武岩纤维含量对 PA66/玄武岩纤维复合材料动态模量的影响

图8示出 PA66/玄武岩纤维复合材料储能模量与温度的关系。由图8可知,随着玄武岩纤维含量的增加,PA66/玄武岩纤维复合材料的储能模量逐渐增加。当玄武岩纤维质量分数为 40% 时,复合材料的初始储能模量为 10.4 GPa,相对于纯 PA66 提高了 307.1%。一般而言,储能模量可作为材料弹性模量的一种量度,PA66/玄武岩纤维复合材料的储能模量随着玄武岩纤维含量的增加而增大,即试样的弹性成分增大。

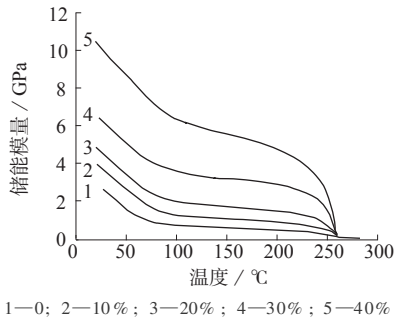


图8 储能模量与温度的关系

图9为 PA66/玄武岩纤维复合材料损耗模量与温度的关系。由图9可知,随着玄武岩纤维含量的增加,PA66/玄武岩纤维复合材料的损耗模量逐渐增加。当玄武岩纤维质量分数为 40% 时,复合材料

的初始损耗模量为 0.308 GPa, 相对于纯 PA66 提高了 97.41%。

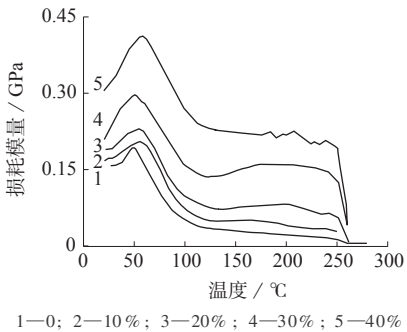
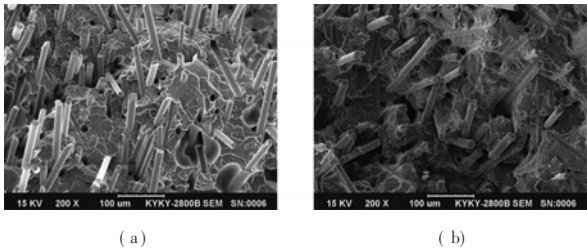


图 9 损耗模量与温度的关系

2.6 PA66/玄武岩纤维复合材料的形貌分析

图 10 为 PA66/玄武岩纤维复合材料(玄武岩纤维质量分数 30%) 的断口形貌 SEM 照片。由图 10a 可以看出,未加入 KH550 时玄武岩纤维表面十分光滑,未与 PA66 基体产生任何结合,只是简单堆砌在 PA66 基体中。可见,在未加入 KH550 的 PA66/玄武岩纤维复合材料中,玄武岩纤维不仅不能与 PA66 基体形成良好的界面结合,反而在玄武岩纤维与 PA66 基体的界面处留有空隙,使基体的承载能力降低。由图 10b 可以看出,添加偶联剂 KH550 后,玄武岩纤维表面变得粗糙,且与 PA66 基体间产生了良好的结合,从而增强了 PA66/玄武岩纤维复合材料承受外力的能力,在宏观上表现出 PA66/玄武岩纤维复合材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度等力学性能均大幅度提高。



a—不含偶联剂; b—含质量分数 0.5% 的偶联剂 KH550

图 10 PA66/玄武岩纤维复合材料的断口形貌 SEM 照片

2.7 PA66/玄武岩纤维复合材料与 PA66/玻璃纤维复合材料的力学性能对比

表 2 示出纤维质量分数 30% 时不同种类纤维增强复合材料的力学性能对比数据。由表 2 可知,PA66/玄武岩纤维复合材料的力学性能均优于 PA66/玻璃纤维复合材料。这是因为玄武岩纤维(GBF9-800)无捻粗纱的拉伸强度为 0.65 N/tex,拉伸弹性模量为 95 GPa,而玻璃纤维(EDR14-

1000-988A)无捻粗纱的拉伸强度为 0.52 N/tex,拉伸弹性模量为 73 GPa,因而玄武岩纤维的强度优于玻璃纤维,其在复合材料中能更好地起到骨架增强作用。

表 2 不同种类纤维增强 PA66 的力学性能对比

项 目	纤维类型	
	玄武岩纤维	玻璃纤维
拉伸强度 /MPa	205.3	180.5
弯曲强度 /MPa	245.2	229.2
弯曲弹性模量 /MPa	7375.8	6768.1
缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	13.8	11.2

3 结论

(1) 偶联剂 KH550 对 PA66/玄武岩纤维复合材料的力学性能提升效果优于偶联剂 KH560 和钛酸丁酯。

(2) 当 KH550 质量分数为 0.5% 时,PA66/玄武岩纤维复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度均达到最大值。

(3) 随着玄武岩纤维含量的增加,PA66/玄武岩纤维复合材料的拉伸性能、弯曲性能和冲击性能均得到显著提高,而其 MFR 逐渐减低。

(4) 随着玄武岩纤维含量的增加,PA66/玄武岩纤维复合材料的初始储能模量和损耗模量均增加。

(5) 相同纤维含量时,PA66/玄武岩纤维复合材料的力学性能均优于 PA66/玻璃纤维复合材料。

参 考 文 献

[1] Jiri M, Vladimir K, Jitka R. Influence of thermal treatment on tensile failure of basalt fiber[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2002, 9(7) : 1025-1033.

[2] 霍冀川,雷永林,王海滨,等.玄武岩纤维的制备及其复合材料的研究进展[J]. 材料导报,2006,20(5) : 382-385.

[3] 左大平,张益华,芮玉龙.玻璃纤维增强 PA66 制品翘曲变形的研究[J]. 工程塑料应用,2005,33(12) : 23-25.

[4] 刘亚庆.玻纤增强尼龙 66 疲劳性能的研究[J]. 工程塑料应用,2002,30(8) : 43-44.

[5] 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) : 10-14.

[6] 刘涛.空心微珠在尼龙改性中的应用研究[J]. 塑料助剂,2005(5) : 35-37.

[7] 刘亚庆,董娟.高抗冲玻纤增强尼龙-66 的研制[J]. 塑料科技,2005(6) : 16-19.

[8] Kazuya N, Michihiro T, Atsushi T, et al. Aggregation structure and molecular motion of interface in short glass-fiber reinforced nylon66 composites [J]. Polymer, 2002, 43(14) : 4055-4062.

[9] 张士华,陈光,崔崇,等.偶联剂处理对玻璃纤维/尼龙复合材料力学性能的影响[J]. 复合材料学报,2006,23(3) : 31-36.

STUDY ON PREPARATION AND PROPERTIES OF BASALT FIBER REINFORCED NYLON 66

Liu Tao, Yu Xuejiang, Yu Fengmei, Zhao Xiuli, Lu Ai

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

ABSTRACT Nylon 66(PA66) /basalt fiber composite was prepared by melting extrusion. The effects of basalt fiber content, the coupling agent type and content on mechanical property, processing property and dynamic mechanical property of the composite were studied by mechanical property test, SEM, dynamic mechanical properties measure analysis. The results showed that KH550 coupling agent tcould improve the mechanical properties of the composite best. The mechanical properties of composite increased to maximum and then decreased with the increase of KH550 content. In the experimental range, with the increase of basalt fiber content, the mechanical property of the composite increased obviously, the MFR of composite decreased remarkably.

KEYWORDS nylon 66, basalt fiber, mechanical property, coupling agent

聚乙烯管专用料消费量将逐年上升

作为一种低碳清洁能源,天然气的开发和利用已经成为我国能源结构优化和石油工业产业升级的重点。除了已经或正在实施的“西气东输”、“川气东送”等工程外,还将实施从中亚地区和俄罗斯进口天然气等工程项目,而这些项目的实施需要大量聚乙烯燃气管专用料。

过去的城市燃气输送管道大都为金属材料制造,如无缝钢管等,如今则很多都是塑料,尤其是聚乙烯更是成为制造燃气管的主要材料。目前国外聚乙烯管在城市燃气输送领域的普及率相当高,英国超过了 90%,法国则达到了 100%。与无缝钢管相比,聚乙烯燃气管成本可降低 12%,工作寿命则可达 50 a,而无缝钢管一般只有 20 a。聚乙烯燃气管还具有维护费用低,柔顺性、抗腐蚀性、耐低温性、可焊接性都较强的特点,因此得到了越来越广泛的应用。

这一专用料在我国目前大部分还是依靠进口,进口料约占整个市场份额的 90%,可见国产料有较大的市场潜力。而抓住天然气产业发展的市场机遇,将研发出来的产品应用于规模化生产,扩大国产聚乙烯燃气管专用料的市场份额,则是我国化学建材企业的发展良机。

(中化网)

泰科纳推出为挤压和热成型设计的首个 LCP

塞拉尼斯旗下的高性能工程塑料业务——泰科纳于 2010 年 9 月 15 日在中国上海、美国肯塔基州佛罗伦斯、德国凯尔斯特巴赫市同时宣布,泰科纳自阻燃液晶聚合物(LCP)产品系列增添一位新成员: Vectra® TREX LCP。该产品是为热成型加工而设计的,拥有高性能塑料所有的卓越性能——高尺寸稳定性、良好的高温特性及耐化学性。

“新产品 LCP 具有高熔体粘度和熔融强度,非常适合用于挤压和热成型加工,”高性能塑料市场经理韩文煜说道,“目前,泰科纳提供 40% 的矿物填充型产品 Vectra® TREX541,该产品与其它的矿物填充型产品相比,具有更高的抗冲击性能和缺口冲击强度。”

泰科纳的 Vectra® TREX541 产品是为挤出生产板材和薄膜的客户开发的,客户可以把板材和薄膜用热成型加工为成品组件。该产品是下述工业领域的理想用材:

医疗——用于需消毒的托盘和设备;

航空——可满足飞机内部应用材料对火焰、烟雾及毒性

(FST) 的要求;

半导体——可为芯片载体提供其所需的高硬度和低线性热膨胀系数;

烘烤烹饪——用于厨房用品。(工塑网)

陶氏推出 VORAFORCE 复合材料系统

陶氏化学公司旗下的陶氏配方系统全球业务部宣布推出一新的 VORAFORCE 复合材料系统,提供环氧和聚氨酯解决方案。

VORAFORCE 系统的环氧基部分提供优异的热机械性能,与碳纤维完美兼容;其聚氨酯基的部分则提供非凡的韧性和快速固化的特性。整个 VORAFORCE 系统的共同优点是在制造过程中不会排放苯乙烯,也较少产生挥发性有机化合物。

VORAFORCE 系统适用于多种由传统至最先进的制造工艺,包括缠绕、拉挤、树脂传递模塑、长纤维注射、手糊成型和灌注工艺。

作为陶氏化学公司的全球性业务部门,陶氏配方系统业务部致力于开发和制备全配方聚氨酯与环氧系统组合产品,重点面向能源效率、可替代能源与合成物、基础设施维护、休闲与生活方式、工业铸件与粘合剂等业务领域。(慧聰网)

Purac 公司和 Arkema 公司合作开发嵌段共聚物

隶属于 CSMNV 公司的乳酸衍生物生产商 Purac 公司将与 ArkemaGroup 公司合作开发基于丙交酯的嵌段共聚物。

双方表示,这种新材料的热机械性能将比聚乳酸之类的生物基聚合物有所提高。根据合作协议的规定, Purac 公司将负责提供 L-和 D-丙交酯单体,而 Arkema 公司将提供聚合技术。Arkema 公司已开发出一种基于有机催化的新型开环聚合工艺。该公司说:“该工艺能够利用丙交酯和内酯之类的环状化合物生产出高纯度共聚物,由于不会产生金属残留物,对环境十分有益。”

Purac 公司发言人 LexBorghans 告诉《欧洲塑料新闻》,两家公司还未决定由哪一方来销售嵌段聚合物或在哪里销售。他补充道, Purac 公司和 Arkema 公司还在考虑扩充这种共聚物的应用。Purac 公司的母公司 CSMNV 公司在今年早些时候曾宣布,将在泰国为 Purac 公司新建一座丙交酯生产厂。(塑料新闻)