

表面处理工艺对 PA6/硅灰石复合材料力学性能的影响

冯 钠 苏鸿翔 王志强 李苗

(大连工业大学化工材料学院, 大连 116034)

摘要 采用硅烷偶联剂 KH-550 和钛酸酯偶联剂 JN-114 及直接法和预处理法两种表面处理工艺对硅灰石进行表面改性并制备了相应的尼龙 6 (PA6)/硅灰石复合材料, 分析和研究了这两种处理工艺对 PA6/不同偶联剂改性硅灰石复合材料力学性能的影响。结果表明, 直接法可以改善 PA6/硅灰石复合材料的拉伸强度和冲击强度, 其中 KH-550 的改善效果明显优于 JN-114。预处理法可明显增加硅灰石表面活性基团的数量, 进一步提高 PA6/KH-550 改性硅灰石复合材料的拉伸强度(最高达 96.26 MPa); 但对 PA6/JN-114 改性硅灰石复合材料力学性能的影响不显著。扫描电子显微镜 (SEM) 观察和熔体流动速率 (MFR) 测试表明, 经预处理法处理的 KH-550 改性硅灰石与 PA6 的界面结合得到了进一步增强。

关键词 尼龙 6 硅灰石 表面处理工艺 力学性能 界面

尼龙 6 (PA6) 为结晶性聚合物, 具有强耐磨、自润滑、耐油、耐化学药品等优良性能, 应用效果好。但作为结构材料, 对其强度、耐热性、耐寒性等提出了较高的要求。虽然玻璃纤维 (GF) 能使 PA6 的强度得到大幅度提高, 但 PA6/GF 复合材料也存在很多缺点, 如: 流动性差、GF 外露、收缩率大、后翘曲严重、制品加工较困难等。在组件复杂和制品表面粗糙度等级要求较高的情况下, PA6/GF 复合材料所暴露的问题更加明显^[1-2]。

硅灰石是一种钙质偏硅酸盐矿物(其中 SiO₂ 的质量分数为 51.7%, 其余为 CaO), 具有低吸油性、低吸水性、较高的热稳定性和化学稳定性等优良性能, 并且其本身具有独特的针状结构, 长径比一般为 10:1~20:1。相对于 GF, 硅灰石的主要优点有: 改善塑料制品的表面光滑性; 提高塑料制品的尺寸稳定性和热稳定性; 调整塑料材料的流变性能等。但目前对硅灰石填充增强 PA6 的研究比较少^[3-5]。笔者采用硅烷偶联剂 KH-550 和钛酸酯偶联剂 JN-114 及直接法和预处理法两种表面处理工艺对硅灰石进行表面改性并制备了相应的 PA6/硅灰石复合材料, 探讨了不同表面处理工艺对 PA6/不同偶联剂改性硅灰石复合材料结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6: M52500, 新会美达-DSM 尼龙切片有限公司;

硅灰石: 针状粉(长径比 15:1), 大连亚泰科技新材料有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 荆州市江汉惊喜化工有

限公司;

钛酸酯偶联剂: JN-114, 江苏常州江南助剂厂;

预处理剂: 自制;

其它助剂: 市售。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: TE-35 型, L/D=36, 科倍隆科亚机械有限公司;

高速混合机: GH-10 型, 北京塑料机械厂;

注塑机: HD-90F2 型, 大连华大机械有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: spectrum ONE-B 型, 美国铂金埃尔默仪器公司;

电子拉力试验机: RGT-5 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6460LV 型, 日本电子公司;

熔体流动速率 (MFR) 测试仪: XRZ400 型, 吉林大学科教仪器厂。

1.3 试样制备

(1) 硅灰石的表面改性

直接法: 将两种偶联剂、硅灰石及分散剂按一定比例在一定温度下分别混合, 得到不同偶联剂改性的硅灰石。

预处理法: 将硅灰石用一定浓度的预处理剂溶液处理, 然后抽滤、洗涤, 再按照 (1) 中的方法, 得到不同偶联剂改性的硅灰石。

(2) PA6/硅灰石复合材料试样制备

将干燥后的 PA6、不同偶联剂改性的硅灰石及

其它助剂按一定比例在高速混合机中分别混合均匀,然后在双螺杆挤出机中熔融共混、挤出造粒,双螺杆挤出机机筒温度 220 ~ 255 ℃、机头温度 220 ~ 235 ℃。然后用注塑机制成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试,拉伸速率 50 mm/min;

冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试;

MFR 按 GB/T 3682 - 1989 测试,温度 230 ℃,负荷 2.16 kg;

FTIR 分析: KBr 压片,扫描频率为 50 s⁻¹;

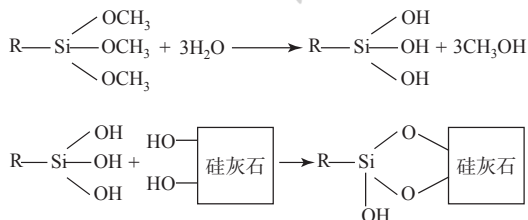
SEM 观察: 将试样冲击断面进行镀金处理,用 SEM 观察断面形态并拍照。

2 结果与讨论

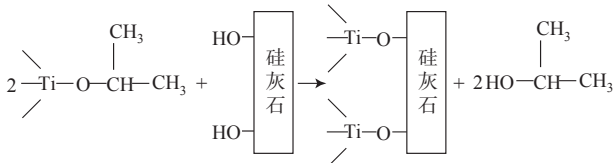
2.1 硅灰石表面改性研究

偶联剂是一类两性结构的物质,其分子一端的无机基团可与硅灰石表面的羟基反应,另一端的有机基团可与 PA6 的高分子链形成物理或化学结合。这样偶联剂在硅灰石与 PA6 之间起到了类似“桥梁”的作用,使两者紧密粘结,并在两者之间形成一定厚度的柔性界面层。当材料受到外力作用时,可以起到传递应力、耗散能量的作用,从而使材料的力学性能得到提高^[6]。

硅烷偶联剂 KH-550 与硅灰石反应机理如下:



钛酸酯偶联剂 JN-114 与硅灰石反应机理如下:



由两种偶联剂与硅灰石的反应机理可以看出,硅灰石表面的羟基数对两种偶联剂的表面改性效果起到极为重要的作用。硅灰石表面的羟基数越多,偶联剂的表面改性效果越好,因此为了提高偶联剂的表面改性效果,笔者通过预处理的方法来增加硅灰石表面的羟基数。

图 1 所示为预处理法和直接法处理硅灰石的

FTIR 谱图。羟基 (OH) 的特征峰为 3 200 ~ 3 600 cm⁻¹,从图 1 可以看出,经过预处理的硅灰石的羟基特征峰,相对于直接法处理硅灰石明显增强。这说明经预处理的硅灰石表面产生了更多的羟基,它可以增加偶联剂与硅灰石之间的反应几率,提高两者的反应程度,从而改善偶联剂的表面改性效果。

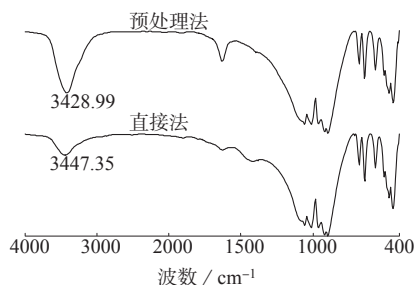
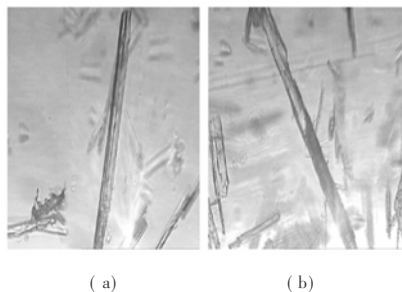


图 1 预处理法和直接法处理硅灰石的 FTIR 谱图

图 2 所示为预处理法和直接法处理硅灰石的 SEM 照片。从图 2 可以看出,预处理后硅灰石长径比变化不大,但表面出现明显的凹坑。这说明经预处理后,硅灰石能在保持其针状特殊结构的情况下发生表面刻蚀现象,其比表面积亦得到增大,偶联剂的表面改性效果由此得到提高。



a—直接法; b—预处理法

图 2 预处理法和直接法处理硅灰石的 SEM 照片

2.2 表面处理工艺对 PA6/KH-550 改性硅灰石复合材料力学性能的影响

图 3 所示为直接法和预处理法对 PA6/KH-550 改性硅灰石 (70/30) 复合材料力学性能的影响。从图 3 可以看出,PA6/KH-550 改性硅灰石复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度随 KH-550 用量的增加而呈上升趋势。经预处理后,复合材料的拉伸强度进一步提高,在 KH-550 质量分数为 2% 时其数值达到 96.26 MPa,较直接法处理的复合材料提高了 14.3%;而预处理后复合材料的缺口冲击强度也有所提高。这是因为经预处理后的硅灰石表面产生了更多的羟基,其表面能够接枝上更多的 KH-550 分子,从而使 PA6 和硅灰石之间形成更加密实的柔性界面层。当材料受到外力作用时,此柔性界

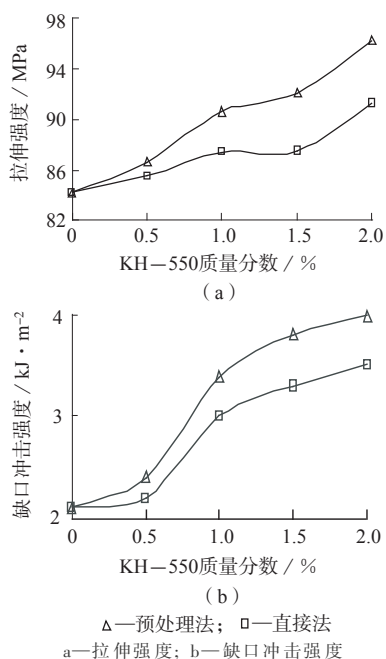


图3 表面处理工艺对 PA6/KH-550 改性硅灰石复合材料力学性能的影响

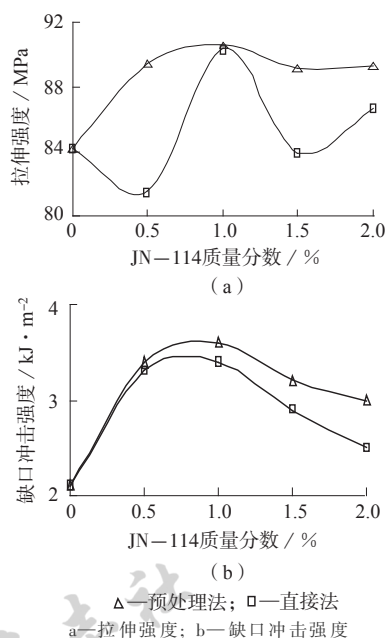


图4 表面处理工艺对 PA6/JN-114 改性硅灰石复合材料力学性能的影响

面层可以更好地传递应力、耗散能量,这样复合材料的力学性能得到了较大的提高。

2.3 表面处理工艺对 PA6/JN-114 改性硅灰石复合材料力学性能的影响

图4所示为直接法和预处理法对 PA6/JN-114 改性硅灰石 (70/30) 复合材料力学性能的影响。从图4可以看出, PA6/JN-114 改性硅灰石复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度随 JN-114 用量的增加而呈先升后降趋势,在 JN-114 质量分数为 1% 时达到最高,但均低于 PA6/KH-550 改性硅灰石复合材料。这是因为 KH-550 的亲有机部分含有极性官能团氨基 (NH_2),其可以与 PA6 形成化学键合,提高了 PA6 与硅灰石之间的界面结合,而 JN-114 的亲有机部分无法与 PA6 形成有效的化学键合,故其增强增韧效果不如 KH-550。经预处理后,在 JN-114 质量分数为 1% 的情况下,复合材料的拉伸强度和冲击强度并未得到明显提高。这说明在 JN-114 最佳用量下预处理法对复合材料的拉伸强度和冲击强度影响程度较小,其原因可能是 JN-114 在其质量分数为 1% 时,与硅灰石表面上的羟基反应比较完全,硅灰石表面羟基基数的增加已经变得没有意义了。

2.4 PA6/KH-550 改性硅灰石复合材料的断面形貌

综上所述,可以得出 KH-550 改性硅灰石对

PA6 的增强增韧效果要优于 JN-114,并且预处理法能够显著提高 KH-550 改性硅灰石的增强效果。为此,通过观察复合材料的形貌分析了 KH-550 和预处理法能够显著提高硅灰石增强效果的原因。图5为硅灰石未经表面改性及直接法、预处理法制得的 PA6/KH-550 改性硅灰石复合材料冲击试样断面的 SEM 照片。

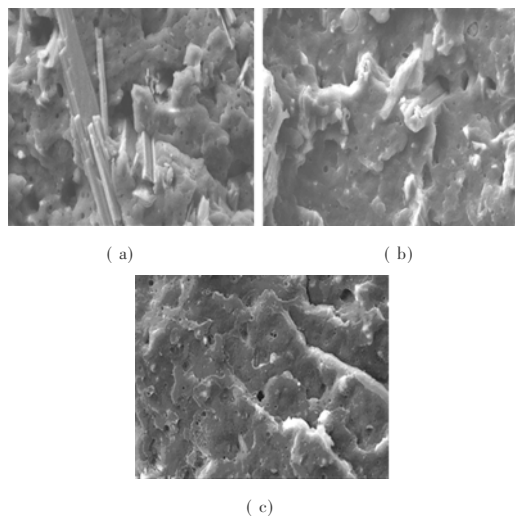


图5 PA6/KH-550 改性硅灰石复合材料冲击试样断面 SEM 照片

从图5a可以看出,未经改性的硅灰石表面比较光滑,简单地堆砌在 PA6 中。当试样断裂时 PA6 沿界面剥离,硅灰石断裂的位置并不在 PA6 主裂纹平面上,而是出现在 PA6 中,所以断面有大量露头硅

灰石纤维及硅灰石被拔出后留下的孔洞。由此可见,未经表面改性的硅灰石不仅不能与 PA6 形成较强的界面结合,反而使两者的界面成为复合材料中最薄弱的部分,整体降低了复合材料的承载能力。当试样受到外力作用时,由于 PA6 与硅灰石的模量相差较大,沿着硅灰石纤维轴向的拉应力使 PA6 与硅灰石纤维的纵向变形不同,在硅灰石纤维两端的界面上产生相对较大的剪应力,此剪应力使针状硅灰石一端或两端脱粘,继而出现滑动,最终将硅灰石直接从 PA6 中拔出,使其增强作用得不到有效发挥。

从图 5b 可以看出,经过 KH-550 直接法处理后,硅灰石纤维根部与 PA6 紧密相连,其被拔出的部分表面粗糙,附着的 PA6 树脂较多,这说明 KH-550 能够在 PA6 和硅灰石之间形成较强的界面结合。当复合材料受到外力作用时,结合强度较高的界面可以将 PA6 所承受的应力传递给硅灰石,使模量较高的硅灰石承担了大部分应力,发挥了硅灰石的增强作用;并且由于硅灰石纤维的轴向传递作用,应力被迅速分散,从而阻止了裂纹的增长。因此在宏观上显示出复合材料的力学性能得到大幅度提高^[7-9]。

从图 5c 可以看出,预处理法所制得的 PA6/KH-550 改性硅灰石复合材料试样的断面没有硅灰石被拔出现象,两者的界面较为模糊。这说明预处理法能使硅灰石和 PA6 形成更强的界面结合,在复合材料受到外力作用时,经预处理的 KH-550 改性硅灰石可以承载和传递更多的应力,对 PA6 起到更好的增强效果。

2.5 表面处理工艺对 PA6/不同偶联剂改性硅灰石复合材料 MFR 的影响

图 6 示出表面处理工艺对 PA6/不同偶联剂改性硅灰石复合材料 MFR 的影响。从图 6 可以看出,随着偶联剂用量的增加,复合材料的 MFR 均呈减小趋势,这说明偶联剂对 PA6/硅灰石复合材料的熔体粘度影响很大。聚合物的粘性流动是高分子链重心沿流动方向发生位移和链间相互滑移的结果,随着偶联剂的加入,硅灰石和 PA6 分子链较为紧密地结合在一起,极大限制了 PA6 分子链的移动,从而促使复合材料的熔体粘度增大。另外,硅灰石经预处理后,复合材料的 MFR 进一步减小,其中 PA6/KH-550 改性硅灰石复合材料的 MFR 减小幅度更大,这也说明预处理法可以使 KH-550 改性硅

灰石和 PA6 更加紧密地结合在一起,进一步限制了 PA6 分子链的移动,增大了复合材料的熔体粘度,也使硅灰石的增强效果得到提高。

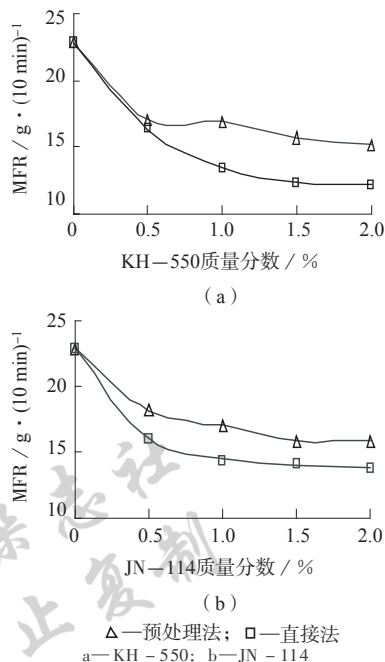


图6 表面处理工艺对 PA6/不同偶联剂改性硅灰石复合材料 MFR 的影响

3 结论

(1) 在一定条件下进行预处理,硅灰石能在保持其特殊针状结构的情况下发生表面刻蚀,活性基团数量明显增多。

(2) KH-550 对硅灰石的表面改性效果优于 JN-114,预处理法进一步提高了 KH-550 改性硅灰石对 PA6 的增强效果。在 KH-550 质量分数为 2% 时,PA6/KH-550 改性硅灰石复合材料的拉伸强度达到 96.26 MPa,相比直接法提高了 14.3%;缺口冲击强度也有所提高。在 JN-114 最佳用量下,预处理法对 PA6/JN-114 改性硅灰石复合材料力学性能的影响不显著。

(3) SEM 分析和 MFR 测试表明,经预处理法处理后的 KH-550 改性硅灰石与 PA6 的界面结合得到了进一步增强。

参考文献

- [1] 陈晓媛,卢艾. 尼龙 6 的增强增韧研究[J]. 塑料科技, 2007, 35 (5): 50-53.
- [2] 刘志力. 增强尼龙中纤维长度及其分布对性能的影响[J]. 塑料助剂, 2005(5): 38-40.
- [3] 张士华,熊党生. 国内尼龙 6 增强改性研究进展[J]. 塑料科技, 2003(4): 57-60.
- [4] 刘新海,杨友生,沈上越. 硅灰石粉体对增强尼龙 6 的影响研

- 究[J].化工矿物与加工,2006(4):6-11.
- [5] 赵宇龙,沈上越.我国硅灰石产业现状及其表面改性与表征[J].化工矿物与加工,2003(5):1-4.
- [6] 任世荣.我国硅灰石及其填充塑料的研究成果[J].合成树脂及塑料,2003,20(2):79-82.
- [7] 贾娟花,苑会林.硅灰石填充改性尼龙 66 的研究[J].塑料,2005,34(6):10-13.
- [8] Arnell R D, Jin Tong, Ma Yunhai, et al. Free abrasive wear behavior of UHMWPE composites filled with wollastonite fibers[J]. Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006(37):38-45.
- [9] Verma A, Gupta M. Polyester moulding compounds of natural fibres and wollastonite[J]. Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing, 2003(34):1 035-1 043.

EFFECT OF SURFACE MODIFICATION METHOD ON MECHANICAL PROPERTIES OF PA6/WOLLASTONITE COMPOSITE

Feng Na, Su Hongxiang, Wang Zhiqiang, Li Miao

(Department of Chemical and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

ABSTRACT The surface of wollastonite was modified with silane coupling agent(KH-550) and titanate coupling agent(JN-114) by two surface modification methods(direct method and pretreated method). Then PA6/wollastonite composites were prepared correspondingly. The effect of two surface modification methods on mechanical properties of PA6/different coupling agent modified wollastonite composites were analyzed and studied. The results showed the direct method could improve tensile strength and impact strength of PA6/wollastonite composite, and the modification effect of KH-550 was better than JN-114. The pretreated method could significantly increase the number of surface active groups of wollastonite, improve the tensile strength of PA6/KH-550 modified wollastonite composite further(the highest data reached 96.26 MPa), but it had no obvious effect on the mechanical properties of PA6/JN-114 modified wollastonite composite. SEM and MFR showed that the enhanced interface of KH-550 modified wollastonite and PA6 was achieved.

KEYWORDS PA6, wollastonite, surface modification methods, mechanical property, interface

“国际新材料博览会暨橡塑新材料与技术应用展” 落户邯郸

由邯郸市人民政府联合中国国际贸易学会、河北省商务厅共同主办的中国国际新材料博览会暨橡塑新材料与技术应用展,将于2009年3月21日至23日在河北邯郸国际会展中心举行。进一步为橡塑企业打造形象展示平台,提供贸易发展商机。

邯郸是国家火炬计划的新材料产业基地,同时素有“钢城”、“煤都”之称,产业基础雄厚,市场空间巨大。尤其是邯郸经济开发区建设和中原经济区聚集的矿山采掘生产企业,凸显着对新材料、新技术的强大需求,长期以来一直吸引着众多的国内外橡塑、化工等上、中游生产企业。近年来,当地政府高度重视发展会展经济,积极为企业的交流与合作提供可靠平台,充分利用国内外资源、信息和技术,有效推动了当地的产业升级和经济发展,也为来邯的各路投资商、贸易商、参展商创造了良好的经济效益。

2009中国·邯郸国际新材料博览会暨橡塑新材料与技术应用展,是具有30多年外贸经验和丰富外商资源的商务部国际贸易学会2009年的大型国际贸易活动。大会坚持以买家为上帝、以展商为朋友、以贸易为核心、以共赢为目标的基本宗旨,招商招展同步进行,赢得了众多国内外知名企业的广泛关注。展会设定展位一千余个,展览面积两万多平方米,自2008年7月份正式运行以来,协办单位已达20多家、顾问单位20多家、支持单位40多家,报名参展的企业

120多家,其中不乏国际知名品牌,相关的国内外各级采购商、贸易商上千家,专业观众近万人。

目前,大会仍在招商中,敬请关注!

详情请登陆WWW.CINMF.COM.CN。(李)

德国推出了首个全电动实验室用注塑机 KV

德国 Rucks Maschinenbau 股份有限公司推出了首个全电动实验室用注塑机 KV。这些新型实验室压力机的压力可从0.1 kN到50 kN,并配备了两个电力加热压板 platens(200×200 mm)。另外一个模型 KV249.02 压力可达1700 kN,两个高精度加热/冷却滚压板,其尺寸为500×500 mm。此外 KV 实验室塑机包括 RUxxLogic 为基础的操作概念和 Rudas 数据采集系统。它们可用于开发高性能热塑性塑料和纤维增强材料。

(中塑网)

全新普锐斯将在汽车内饰上使用“生态塑料”

即将在下个月车展上亮相的全新普锐斯将在汽车内饰上使用环保的“生态塑料”。据悉,这些“生态塑料”有两种类型,一种完全是由来源于植物的材料制造,另一种是由来源于植物和石油材料的混合物制造。不管是哪种类型“生物材料”的环保性能都很值得推广。

丰田于2003年首次在日本市场上的 Raum 车上使用生物塑料。随后,丰田计划在大灯、门槛饰条、车门下围板和座椅上也使用“生态塑料”。到2009年末,丰田希望可以在诸如普锐斯和全新雷克萨斯 HS250h 这样的车型上达到60%的塑料零件都是全新环保材料的目标。(慧聪网)