

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.020

尼龙 1010 / 硅灰石复合材料的热性能研究^{*}

刘玉坤,牛帅,牛景新,刘文涛,何素芹,朱诚身

(郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450052)

摘要:通过熔融共混法制备了尼龙 1010 / 硅灰石复合材料,研究了复合材料的热膨胀性能、热变形温度、热分解过程和熔融及结晶行为。结果表明,与纯尼龙 1010 相比,尼龙 1010 / 硅灰石复合材料的热膨胀系数及其温度依赖性大幅下降。当硅灰石质量分数为 70% 时,复合材料的热膨胀系数及其随温度的增加率分别只有纯尼龙 1010 的 29% 和 15%。复合材料的热变形温度随硅灰石含量的增加大幅升高,当硅灰石质量分数为 70% 时,热变形温度由纯尼龙 1010 的 63℃ 升高到 178℃;复合材料的起始热分解温度和最大热分解速率时的温度均明显升高。硅灰石的加入显著提高了尼龙 1010 的热稳定性。尼龙 1010 的熔融温度和结晶温度不受硅灰石的影响,复合材料熔体仍具有良好的加工成型性。

关键词:尼龙 1010 ; 硅灰石 ; 热膨胀 ; 热变形 ; 热分解 ; 熔融与结晶

中图分类号: TQ327.8, TQ323.6, O631.2+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)11-0093-04

Study on Thermal Properties of Nylon1010 / Wollastonite Composites

Liu Yukun, Niu Shuai, Niu Jingxin, Liu Wentao, He Suqin, Zhu Chengshen

(College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract : Nylon1010 / wollastonite composites were prepared by melt blending. The thermal expansion coefficient, heat deflection temperature, thermal decomposition, melting and crystallization behaviors were studied. The results show that the thermal expansion coefficient and its dependence on temperature of nylon1010 / wollastonite composites decrease dramatically with the increasing of the wollastonite content. The thermal expansion coefficient of nylon1010 with wollastonite mass fraction of 70% and its increment rate are 29% and 15% of the pure nylon1010 respectively. The heat deflection temperature of the composites gradually increases with wollastonite content increasing, when the mass fraction of wollastonite is 70%, the heat deflection temperature is 178℃ from 63℃ of the pure nylon1010. The initial decomposition temperature and the temperature of the maximum thermal decomposition rate of the composites raise obviously. So, with the addition of wollastonite, the thermostability of nylon1010 got much better. The addition of wollastonite don't effect almost the melting temperature and crystallization temperature of nylon1010, the composites have good extrusion and injection molding performance.

Keywords : nylon1010 ; wollastonite ; thermal expansion ; heat deflection ; thermal decomposition ; melting and crystallization

在实际应用中材料所处的环境温度是变化的,材料的结构与性能也会随着环境温度的变化而发生某种程度的改变。异于金属材料,高分子材料受热易软化,易燃烧,易老化,分解温度低,限制了其应用领域,开发耐热性能好的高分子材料成为科研人员的研发热点^[1-5]。尼龙 1010 具有很多优异的性能而被广泛应用,尼龙 1010 作为结构性材料,对其耐热性和尺寸稳定性有更高的要求^[6-8]。笔者所在实验室^[9]通过熔融共混过程制备了尼龙 1010 / 硅灰石复合材料,探讨了硅灰石填充量对尼龙 1010 成型过程和力学性能的影响,此次,笔者主要通过热膨胀系数、热变形温度和热分解温度等研究尼龙 1010 / 硅

灰石复合材料的耐热性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

尼龙 1010 : 熔点为 205℃,上海臻威股份有限公司;

硅灰石:长径比小于 15 : 1,长度约为 20 μm,新余市南方硅灰石实业有限公司。

1.2 主要仪器与设备

热膨胀系数测定仪: ZPRY-300 型,湘潭市仪器

^{*} 河南省教育厅科技攻关项目 (14A430041)

联系人: 何素芹,教授,主要从事高聚物结构与性能研究

收稿日期: 2014-09-01

仪表有限公司;

动态热机械分析 (DMA) 仪: DMA242C 型, 德国 Netzsch 公司;

热重 (TG) 分析仪: TG209 型, 德国 Netzsch 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC204 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 试样制备

在对硅灰石进行表面改性的基础上, 采用熔融共混法制备尼龙 1010 / 硅灰石复合材料, 并制备测试试样。复合材料中硅灰石的质量分数分别为 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% 和 70%^[9]。

1.4 性能测试

热膨胀性能测试: 在注射成型的试样上截取 20 mm 长的测试试样, 保持上下两个面严格平行, 用热膨胀系数测定仪测试其线性热膨胀系数, 温度范围为 20 ~ 180℃, 升温速率为 2℃ / min。

热变形温度测试: 在 DMA 仪上进行测试。试样尺寸为 60.0 mm × 10.0 mm × 4.0 mm, 测试频率为 10 Hz, 交变外力为 5 N, 升温速率为 10℃ / min, 测试温度为 -170 ~ 180℃。

TG 分析: 称取 4 ~ 8 mg 复合材料颗粒, 在真空烘箱中于 70℃ 下充分干燥, 然后利用 TG 分析仪在 N₂ 保护下, 从室温升至 650℃, 升温速率为 10℃ / min, 记录试样的 TG 曲线。

DSC 分析: 称取 3 ~ 5 mg 干燥的复合材料颗粒, 在 DSC 仪上进行测试。在 N₂ 保护下, 从室温升温至 240℃, 再降温至 110℃, 再重新升温至 240℃, 升降温速率均为 10℃ / min, 记录各阶段的 DSC 曲线。

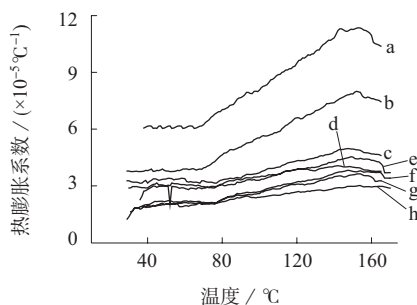
2 结果与讨论

2.1 热膨胀系数测试

图 1 为不同硅灰石含量下尼龙 1010 / 硅灰石复合材料的热膨胀系数随温度变化的曲线。

由图 1 可以看出, 在低温下, 尼龙 1010 / 硅灰石复合材料的热膨胀系数基本不随温度发生变化; 随着温度的逐渐升高, 在 70℃ 附近热膨胀系数开始增大, 并随着温度的继续升高而不断增大。随着硅灰石含量的增加, 复合材料的热膨胀系数逐渐降低, 且随着温度的升高, 复合材料的热膨胀系数曲线的斜率减小, 即复合材料的热膨胀系数增大的趋势变缓, 温度对复合材料热膨胀系数的影响越来越小。

图 2 给出了在 60℃ 下硅灰石含量对尼龙 1010



硅灰石质量分数: a—0%; b—10%; c—20%; d—30%; e—40%; f—50%; g—60%; h—70%

图 1 尼龙 1010 / 硅灰石复合材料热膨胀系数随温度变化的曲线

对尼龙 1010 / 硅灰石复合材料热膨胀系数的影响, 图 3 给出了在 75 ~ 145℃ 范围内硅灰石含量对尼龙 1010 / 硅灰石复合材料热膨胀系数增加率的影响。

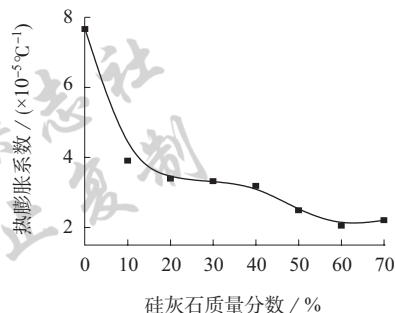


图 2 硅灰石含量对尼龙 1010 / 硅灰石复合材料热膨胀系数的影响

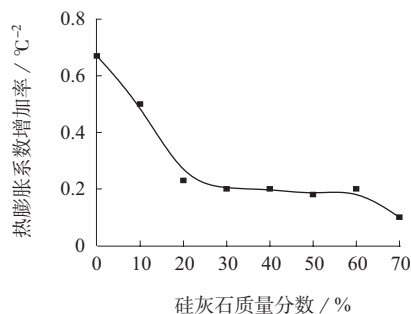


图 3 硅灰石含量对尼龙 1010 / 硅灰石复合材料热膨胀系数增加率的影响

由图 2 和图 3 可以看出, 当硅灰石质量分数为 20% 时, 尼龙 1010 / 硅灰石复合材料的热膨胀系数及其增加率分别只有纯尼龙 1010 的 45% 和 34%; 当硅灰石质量分数为 70% 时, 复合材料的热膨胀系数及其增加率分别只有纯尼龙 1010 的 29% 和 15%。说明加入硅灰石大大提高了尼龙 1010 的热稳定性。硅灰石具有良好的耐热性和较低的热膨胀系数, 用偶联剂表面处理后, 提高了其与尼龙 1010 基体间的相容性, 形成了良好的界面层。当尼龙 1010 / 硅灰石复合材料受热时, 尼龙 1010 分子链段的热运动不但要克服相邻分子链间及分子内的内聚

力,还要克服与刚性大的无机粒子间的摩擦力。因此基体树脂的高分子链段运动减弱,导致复合材料的热膨胀系数降低。

2.2 热变形温度测试

在 DMA 技术中,热变形温度是标准试样在规定的载荷作用下弯曲变形到规定量时的温度,是材料的动态储能模量为 0.97 GPa 时的温度^[10]。图 4 为在 10 Hz 频率、5 N 交变外力作用下硅灰石含量对尼龙 1010 / 硅灰石复合材料热变形温度的影响。

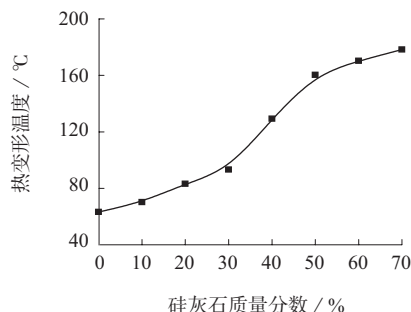


图 4 硅灰石含量对尼龙 1010 / 硅灰石复合材料热变形温度的影响

由图 4 可知,尼龙 1010 / 硅灰石复合材料的热变形温度随硅灰石含量的增加而不断升高。纯尼龙 1010 的热变形温度为 63℃,当硅灰石质量分数为 20% 时,复合材料的热变形温度达到 83℃;当硅灰石质量分数为 70% 时,复合材料的热变形温度则高达 178℃,升高了 115℃。说明硅灰石的加入明显改善了尼龙 1010 的耐热性能。

2.3 热分解温度测试

图 5 为尼龙 1010 / 硅灰石复合材料的 TG 分析曲线。

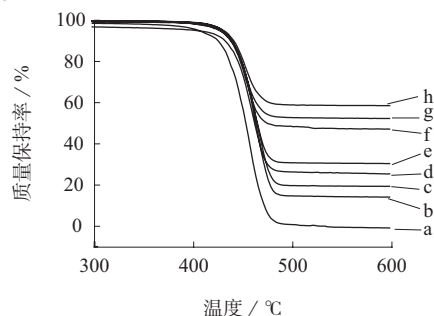


图 5 尼龙 1010 / 硅灰石复合材料的 TG 曲线

由图 5 可知,不同硅灰石含量的尼龙 1010 / 硅灰石复合材料在 400 ~ 500℃ 之间有一个明显的热降解失重,550℃ 之前分解完全。各复合材料的起始分解温度 (T_{di}) 和最大热分解速率时的温度 (T_{dm}) 列于表 1。

表 1 尼龙 1010 / 硅灰石复合材料的 T_{di} 和 T_{dm} /℃

项目	硅灰石质量分数 / %							
	0	10	20	30	40	50	60	70
T_{di}	420	438	440	446	448	452	452	451
T_{dm}	445	460	462	463	459	463	462	462

由表 1 数据可以看出,各复合材料的 T_{di} 和 T_{dm} 均比纯尼龙 1010 的高,提高幅度在 18℃ ~ 32℃ 之间。随硅灰石含量的增加, T_{di} 逐渐升高,当硅灰石含量较高时, T_{di} 变化不大;各复合材料的 T_{dm} 均比纯尼龙 1010 的高,提高了 15℃ 左右,但各复合材料之间的 T_{dm} 相差不大,即硅灰石含量对 T_{dm} 影响不大。复合材料的 T_{di} 和 T_{dm} 升高,说明硅灰石的加入有效提高了复合材料的热稳定性。

2.4 熔融和结晶行为分析

图 6 为尼龙 1010 / 硅灰石复合材料的 DSC 熔融曲线。

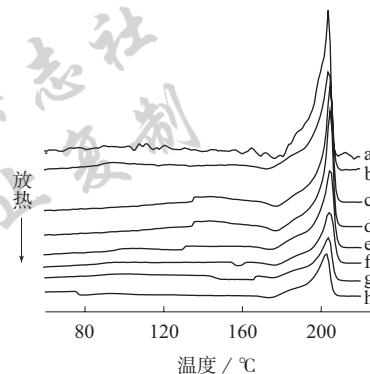


图 6 尼龙 1010 / 硅灰石复合材料的 DSC 熔融曲线

由图 6 可以看出,各复合材料均为不对称的单峰,峰的位置和形状变化不大。实验表明,等速降温时,各复合材料也均有单一的结晶峰。表 2 列出了由 DSC 曲线得到的起始熔融温度 (T_{mi})、峰值熔融温度 (T_m) 和终止熔融温度 (T_{mf}),以及起始结晶温度 (T_{ci})、峰值结晶温度 (T_c) 和终止结晶温度 (T_{cf})。

表 2 尼龙 1010 / 硅灰石复合材料的熔融和结晶温度 /℃

项目	硅灰石质量分数/%							
	0	10	20	30	40	50	60	70
T_{mi}	197.5	197.2	197.2	200.9	198.5	197.9	196.1	195.5
T_m	203.7	203.3	203.8	204.6	204.7	204.1	203.7	202.6
T_{mf}	205.7	206.9	206.9	207.2	207.7	208.1	206.9	205.8
T_{ci}	176.5	176.5	176.5	178.5	177.6	177.3	177.7	176.0
T_c	178.3	178.9	178.9	180.0	179.8	180.0	180.0	178.5
T_{cf}	180.5	181.3	181.3	182.2	182.2	182.3	182.8	181.5

由表 2 数据可以看到,硅灰石含量对尼龙 1010 / 硅灰石复合材料的熔融温度和结晶温度基本没有影响。说明硅灰石的加入不影响 PA1010 的熔融和结晶行为。在制备尼龙 1010 / 硅灰石复合材料过

程中,即双螺杆挤出造粒和注射成型时,采用的温度和压力等工艺条件相同^[9],这也说明硅灰石不会影响尼龙 1010 的成型加工温度和时间及使用条件。

3 结论

(1) 硅灰石的加入,显著提高了尼龙 1010 的热稳定性。与纯尼龙 1010 相比,尼龙 1010 / 硅灰石复合材料的热膨胀系数及其温度依赖性大幅下降。当硅灰石质量分数为 70% 时,复合材料的热膨胀系数及其随温度的增加率分别只有纯尼龙 1010 的 29% 和 15%。

(2) 尼龙 1010 / 硅灰石复合材料的热变形温度随硅灰石含量的增加大幅升高,当硅灰石质量分数为 70% 时,热变形温度由纯尼龙 1010 的 63℃ 升高到 178℃;复合材料的起始热分解温度和最大速率热分解温度均明显升高。硅灰石的加入有效提高了尼龙 1010 的耐热性和热稳定性。

(3) 硅灰石的含量对尼龙 1010 的熔融和结晶温度基本没有影响,硅灰石不影响 PA1010 的熔融和结晶行为,即不影响尼龙 1010 的成型加工和使用条件。

参考文献

- [1] Son Y, Lee S. One step method for fabrication of PPO / PA-66 / elastomer blends[J]. Polymer Bulletin, 2006, 56:267-273.
- [2] Koo M, Bae J S, Shim S E, et al. Thermo-dependent characteristics of polyimide-graphene composites[J]. Colloid and Polymer Science, 2011, 289(13):1 503-1 509.
- [3] Makki M S I, Abdelaal M Y, Bellucci S, et al. Multi-walled carbon nanotubes / unsaturated polyester composites:mechanical and thermal properties study[J]. Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2014, 22(9):820-833.
- [4] 王超,张慧. 有机-无机杂化材料耐热性研究进展[J]. 武汉理工大学学报, 2013, 35(1):48-52.
Wang Chao, Zhang Hui. Research progress in heat-resistance of organic-inorganic hybrid materials[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2011, 289(13):1 503-1 509.
- [5] Oh H J, Kim H Y, Kim S S. Effect of the core / shell-structured meta-aramid / epoxy nanofiber on the mechanical and thermal properties in epoxy adhesive composites by electrospinning[J]. Journal of Adhesion, 2014, 90(9):787-801.
- [6] 易庆峰,张勇,陈建,等. 耐高温聚酰胺的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(11):80-82.
Yi Qingfeng, Zhang Yong, Chen Jian, et al. Advance on heat-resisting polyamide[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(11):80-82.
- [7] Han Dongtai, Yang Yang, Wang Lijun. Experimental investigation of metal oxide enhancing thermal physical properties of nylon1010 composites[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2013, 34(5):899-904.
- [8] 韩东太,葛世荣,刘利国,等. 半金属尼龙 1010 复合材料的热学性能研究[J]. 工业加热, 2006, 35(4):6-10.
Han Dongtai, Ge Shirong, Liu liguo, et al. Thermotics study on the semimetallic nylon1010 composite[J]. Industrial Heating, 2006, 35(4):6-10.
- [9] 刘玉坤,牛景新,王龙,等. 硅灰石填充尼龙 1010 复合材料的制备与力学性能[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(9):47-50.
Liu Yukun, Niu Jingxin, Wang Long, et al. Preparation and mechanical properties of nylon1010/wollastonite composites[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(9):47-50.
- [10] 过梅丽,刘世昕. DMA 技术在塑料研究中的应用[J]. 塑料, 1987, 16(2):28-35.
Guo Meili, Liu Shixin. Application of DMA technology in plastic research[J]. Plastics, 1987, 16(2):28-35.

非洲成为当今全球最炙手可热的聚合物市场之一

总部位于英国的市场调研公司 Applied Market Information(AMI) 公司称,对非洲国家的大规模投资使得该地区成为“当今全球最炙手可热的聚合物市场之一”。

该公司发布了一份有关非洲聚合物市场的调查报告,预测未来五年非洲聚合物需求年均增幅将达 8%,非洲各国的增速不一,其中南非的年增长速度为 5%,象牙海岸则达 15%。

非洲市场的情况错综复杂,北非和南非市场已经十分成熟,而撒哈拉沙漠以南的其它大部分国家则有很大差异。

该调查报告把尼日利亚、埃及和南非列为非洲最大的市场,目前占到非洲聚合物需求的将近一半,该地区几乎所有的塑料产量都来自于这三个国家。

尽管这三个国家大力投资新产能,但非洲仍是树脂的净进口地区,预计在可预见的未来这一情形将不会改变。

大宗商品树脂在非洲市场上占据主导地位,聚烯烃约占总需求的 60%。聚丙烯的需求量最大,已被广泛用于生产各种包袋。但 AMI 称,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)需求增长迅速,因为 PET 饮料瓶正在取代传统使用的低密度聚乙烯袋。

塑料需求的增长吸引外资流入非洲市场,特别是来自中国和印度。据预计,外资流入趋势将继续保持下去。推动聚合物需求增长的另一个关键要素是基建开发和建筑施工的蓬勃发展,AMI 估计非洲有将近四分之一的塑料需求来自这些领域。日益庞大的非洲中产阶级也是另一个关键推动力。例如,包装应用目前在整个非洲聚合物市场的占比略低于 50%。

非洲在扩大本地树脂产量以取代进口方面面临着重大挑战,目前主要从中东或亚洲进口。阻碍产量扩大的因素是电力供应不稳定和政局动荡等。(工程塑料网)