

改性蛭石粉体填充 PA66 微观结构及性能影响研究^{*}

李洪潮^{1,2}, 田敏^{1,2}, 张颖新^{1,2}, 郭保万^{1,2}

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 郑州, 450006; 2. 国家非金属矿产综合利用工程技术研究中心, 郑州, 450006)

摘要:对蛭石粉体填充 PA66 进行了试验研究, 考察了经不同偶联剂表面处理的蛭石粉体及其不同填充用量对 PA66 性能的影响。结果表明, 钛酸酯和硬脂酸混合处理的蛭石 PA66 复合材料的力学性能最佳, 当加入 26% 混合处理的蛭石粉体时, 复合材料的拉伸强度、弹性模量、弯曲模量分别提高 9%、116% 和 55%。

关键词:蛭石粉体; 改性; PA66; 复合材料; 填充量; 力学性能; 微观结构

中图分类号: TQ327.7; TD975+.9 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2008)05-0017-04

Study on Microstructure and Performance Influence of Modified Vermiculite Powder Filling PA66

LI Hong - chao, TIAN Min, ZHANG Ying - xin, et al.

(Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: This paper studied PA66 performance affected by vermiculite powder's surface treatment with different coupling agents and filling amount when vermiculite powder filled PA66. The results showed that the mechanical properties of vermiculite PA66 composite materials were optimal when vermiculite powder filler content was 26% and treated by the mixture of titanate and stearic acid. The tensile strength, elastic modulus and flexural modulus of composite materials increased respectively 9%, 116% and 55%.

Key words: vermiculite powder; modification; PA66; composite materials; filling amount; mechanical properties; microstructure

PA66 属于工程塑料聚酰胺材料中的一种, 俗称尼龙 66, 因具有优异的物理、化学性能而被广泛应用于航天、精密机械、汽车、电器等领域。但是纯 PA66 的力学性能较低, 不能满足环境应力及高加工精度的要求, 从而限制了 PA66 在各工业领域的使用范围。为扩大 PA66 的应用, 提高其各项性能已势在必行。因此, 对 PA66 改性增强材料的研究是各国科学家研究的热点^[1]。目前, 用于 PA66 改性增强材料的矿物填料主要有碳酸钙、硫酸钙、高岭

土、云母、硅灰石和滑石粉等^[2], 蛭石矿物还未在 PA66 中探索研究。为此, 笔者采用超细改性蛭石粉体对 PA66 进行增强改性试验, 研究不同偶联剂改性蛭石粉体填充 PA66 对复合材料的力学性能影响, 以及其填充量对材料力学性能影响的关系; 同时用扫描电子显微镜 (SEM) 观察其微观结构, 分析复合界面的结构形态。

1 试验部分

* 收稿日期: 2008-06-10; 修回日期: 2008-07-24

基金项目: 中国地质大调查项目 (2003201900110)

作者简介: 李洪潮 (1965-), 男, 河北人, 副研究员, 大学本科, 主要从事选矿及矿物深加工研究。

1.1 主要原材料

采用经过不同偶联剂改性的超细蛭石粉体作为填充 PA66 材料的填料。尼龙 66 基体型号为 EPR27(粒料),由神马尼龙工程塑料有限公司生产;使用量:14 100 g。HDPE 使用量:3 000 g,基料 EPR27 :HDPE =4.7 :1。

1.2 主要设备

SEM,KYKY-100B 型,中科院科学仪器厂;双螺杆挤出造粒机组:TE-4 型,南京橡塑机械研究所;电子拉力试验机:长春材料试验机厂;冲击试验机:XCJ-400 型,吴忠材料试验机厂;柱塞式注塑机:试验型。

1.3 试验工艺条件

挤出机、注塑机的工作时间均为 30 s。制备改性蛭石粉体填充 PA66 复合材料的工艺流程见图 1。

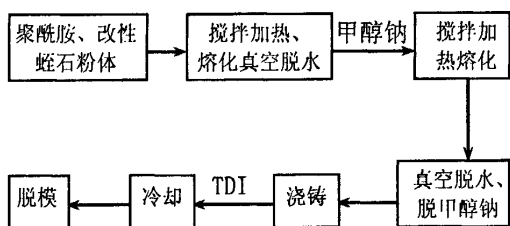


图 1 改性蛭石粉体填充 PA66 复合材料的工艺流程图

1.4 性能测试条件

(1)拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试:温度 18℃,湿度 36%,拉伸速度 10 mm/min,标距 50 mm;

(2)简支梁冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试:温度 17℃,湿度 52%;

(3)弯曲性能测试:温度 17℃,湿度 42%,速度 2 mm/min,跨度 65 mm,挠度 6.4 mm。

2 不同偶联剂改性蛭石粉体填充 PA66 试验

2.1 结果

不同偶联剂改性蛭石填充 PA66 复合材料的力学性能见表 1,编号 E 为纯 PA66,编号 D₁B 为未改性蛭石粉体,编号 D₂B 为硅烷改性蛭石粉体,编号 D₃B 为钛酸酯改性蛭石粉体,编号 D₄B 为钛酸酯与硬脂酸混合改性蛭石粉体,编号 D₅B 为硬脂酸改性

蛭石粉体。不同改性剂改性蛭石粉体的填充量为 10%。

表 1 不同改性剂改性蛭石粉体填充 PA66 的力学性能(MPa)

样品 编号	拉伸 强度	弹性 模量	弯曲 强度	弯曲 模量	冲击 强度 (J/m ²)	断裂 伸长率 (%)
E	51.40	2281.61	97.48	2861.23	5.38	49.61
D ₁ B	56.86	2873.14	107.24	3262.76	4.32	8.91
D ₂ B	53.96	3055.47	103.87	3177.37	4.55	12.99
D ₃ B	57.94	3917.37	109.74	3466.01	4.43	4.91
D ₄ B	59.14	3040.96	112.31	3469.33	4.56	5.17
D ₅ B	57.57	3600.10	110.31	3270.89	4.66	6.27

2.2 讨论

由结果分析,PA66 加入改性蛭石粉体后,拉伸强度、弹性模量、弯曲强度和弯曲模量普遍提高,其中拉伸强度最高可提高 15.1%,弹性模量最高可提高 71.7%,弯曲强度最高可提高 15.2%,弯曲模量最高可提高 21.2%。其原因是蛭石粉体的本身具有片状形态,能在 PA66 中显示其增强作用,形成了致密而强度高的聚合物填充剂堆积结构,使 PA66 的弹性模量和弯曲模量提高明显。

复合材料的冲击强度稍稍下降,这是由于 PA66 添加蛭石粉体后,复合物的硬度和刚性提高,同时脆性增加,从而造成冲击强度的下降,但是由于蛭石矿物为片状形态,因此,冲击强度下降幅度不大。复合材料的断裂伸长率下降幅度较大,这说明 PA66 复合材料添加了蛭石粉体后其韧性下降。矿物填料与聚合物基体之间界面结合粘合度较低。

由不同改性蛭石粉体聚合物力学性能比较,钛酸酯与硬脂酸混合改性的 D₄B 试样综合指标相对较好,拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量各项指标为最优,因此选择 D₄B 试样进行 PA66 不同添加用量试验。

3 改性蛭石粉体不同用量填充 PA66 试验

3.1 结果

改性蛭石粉体不同用量填充 PA66 力学性能检测结果见表 2。编号 E 试样为纯 PA66,编号 D₄B₁、D₄B₂、D₄B₃ 试样,其改性蛭石粉体填充量分别为 6%、16%、26%。

表2 改性蛭石粉体不同用量填充 PA66 的力学性能(MPa)

样品 编号	拉伸 强度	弹性 模量	弯曲 强度	弯曲 模量	冲击 强度 (J/m ²)	断裂 伸长率 (%)
E	72.95	3210.9	84.38	2374.4	4.78	47.69
D ₁ B ₁	82.58	4634.4	95.63	2690.3	4.27	3.78
D ₁ B ₂	80.71	6126.9	102.41	3077.4	3.30	2.83
D ₁ B ₃	79.90	6932.1	110.97	3686.4	3.66	2.37

3.2 讨论

3.2.1 对拉伸强度的影响

目前,大部分常规填料直接添加到 PA66 中,会引起拉伸强度的下降^[3],但是,由结果分析,少量改性蛭石粉体加入 PA66 后,不但不引起拉伸强度的下降,反而在一定程度上提高了复合材料的拉伸性能。随着改性蛭石粉体添加量继续增加,PA66 复合材料的拉伸强度稍稍下降,逐渐趋于平稳,说明改性蛭石粉体添加量的改变对 PA66 的拉伸强度性能影响不大。

3.2.2 对弹性模量、弯曲强度和弯曲模量的影响

由结果分析,复合材料的弹性模量与改性蛭石粉体用量成正相关关系,当添加量达 26% 时,弹性模量指标可达未添加 PA66 的 2.16 倍。由此可见,蛭石粉体用量的增加对复合材料的弹性模量性能影响很大。

随着改性蛭石粉体用量的增加,PA66 的弯曲强度和弯曲模量相应提高,当添加量为 26% 时,弯曲强度提高量达 31.5%,弯曲模量提高量达 55.3%。因此,改性蛭石粉体对 PA66 的弯曲强度和弯曲模量力学性能改善良好。

3.2.3 对冲击强度和断裂伸长率的影响

PA66 加入改性蛭石粉体后,冲击强度有所下降,并且变化平稳。

由表 2 分析,蛭石粉体含量在 6% 时,断裂伸长率迅速下降,然后伸长率的变化趋于平稳。由此说明,PA66 加入填料后,其本身的韧性变化很大,使断裂伸长率大幅度下降。

4 改性蛭石粉体填充 PA66 复合材料的微观结构分析

4.1 SEM 观察前期处理

取冲击试样新鲜断面,先用丙酮清洗干净,再在断口表面喷镀金膜,然后观察其断口形貌,并拍照。

4.2 SEM 图片及图中质点元素分析结果

纯 PA66 放大 3 000 倍的 SEM 照片见图 2,编号 D₁B₃ 试样放大 3 000 倍的 SEM 照片见图 3。对应图 2 中各质点的元素分析结果见表 3,对应图 3 中各质点的元素分析结果见表 4。

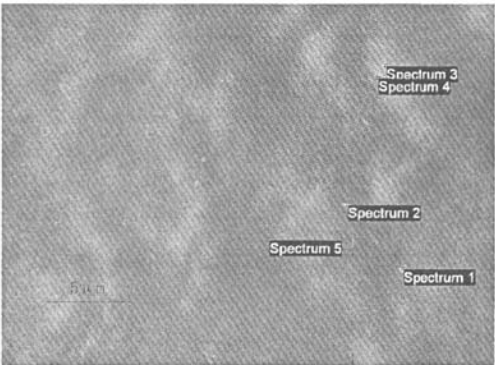


图2 纯 PA66 放大 3 000 倍的 SEM 照片

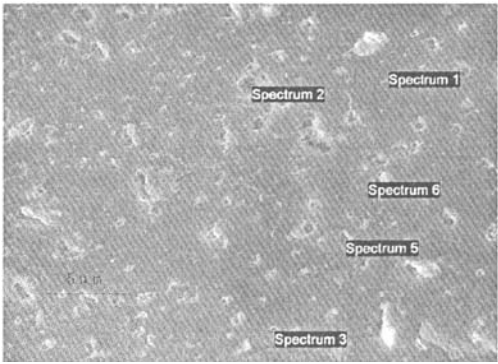


图3 D₁B₃ 样品放大 3 000 倍的 SEM 照片

表3 对应图2中点的元素分析(%)

谱图	在状态	C	O	总的
S ₁	是	77.45	22.55	100.00
S ₃	是	76.52	23.48	100.00
S ₄	是	77.38	22.62	100.00
S ₅	是	78.27	21.73	100.00

注:S₁ - S₅ 分别代表图 2 中质点 Spectrum 1 - Spectrum 5。

表 4 对应图 3 中点的元素分析 (%)

谱图在状态	C	O	Mg	Al	Si	P	K	总的
S ₁ 是	77.63	17.95	1.60	0.53	1.85		0.43	100.00
S ₂ 是	76.78	15.66	1.78	0.77	2.51	2.51		100.00
S ₃ 是	70.06	25.14	1.99	0.74	2.06			100.00
S ₃ 是	62.74	32.09	2.23	0.67	1.97		0.29	100.00
S ₆ 是	68.71	29.76	0.70	0.27	0.57			100.00

注: S₁ - S₆ 分别代表图 3 中质点 Spectrum 1 ~ Spectrum 6。

4.3 SEM 图片分析

由图 2 观察, 纯 PA66 的 SEM 照片中, 未见颗粒填充剂, 整体分散均匀同质同相。

一般而言, 矿物填料颗粒越细, 则其在聚合物中的增强作用也越大。但是, 由于超细无机矿物颗粒之间存在有较强的相互作用力, 因此在聚合物体系中大多出现团聚现象, 即假分散性, 只有少数原生颗粒在填充体系中呈现真分散状态, 从而影响矿物填料在填充聚合物基体中的分散性, 尤其是填充量较高时, 这种团聚现象更为明显^[4,5]。由图 3 观察, D₄B₃ 试样均匀分散于 PA66 中, 没有出现团聚, 粉体表面明显, 清晰可见, 边缘呈现白色光圈, 填充剂与聚合物的接触界限较模糊, 存在明显的粘连。这说明填充剂与聚合物大分子之间的亲和力良好, 交联紧密。

与图 3 中 5 μm 标尺比较, 粉体的粒径全部小于 5 μm, 大部分在 2 μm 以下, 没有颗粒结团现象, 粉体分散性良好。这说明 D₄B₃ 试样聚合物具有良好的流动性, 在填充体系中体现出颗粒的本质粒径, 即原生颗粒粒径。

4.4 SEM 图片中质点分析

图 2 SEM 图片中各质点为纯 PA66 切面随机点, 表 3 为图 2 对应的各质点的元素分析结果。由结果可见, 纯 PA66 各质点的 C 和 O 的含量基本均平衡相近, 未见 Si、Mg、Al 三种元素。

图 3 SEM 图片中的 Spectrum 1、2、3、5 四个质点为可见蛭石粉体的质点, 由表 4 对应的各质点的元

素分析结果可见, 各点除含 C 和 O 外, 还含有 Si、Mg、Al 三种元素, 说明图 3 中填料确为蛭石粉体。选取的 Spectrum 6 质点为照片中的阴影部位, 由表 4 相应的元素分析结果可见, 该点同样含有 Si、Mg、Al 三种元素, 但在照片中该点未见粉体。由此说明, 蛭石粉体的细度部分已经达到纳米级。

5 结论

(1) 改性蛭石粉体加入 PA66 后, 与纯 PA66 力学性能相比, 其弹性模量由 3 210.9 MPa 提高到 6 932.1 MPa, 弯曲强度由 84.38 MPa 提高到 110.97 MPa, 弯曲模量由 2 374.4 MPa 提高到 3 686.4 MPa, 拉伸强度没有下降, 反而由 72.95 MPa 提高到 79.90 MPa。由此说明, 改性蛭石粉体对 PA66 的某些力学性能具有补强的作用。

(2) 由复合材料 SEM 照片显示, 粉体粒径大部分在 2 μm 以下, 没有颗粒结团现象, 粉体分散性良好。同时, 填充剂与聚合物的接触界限较模糊, 存在明显的粘连, 说明填充剂与聚合物大分子之间交联紧密。

(3) 试验结果表明, 改性蛭石粉体既可以作为 PA66 的填充剂, 也可以作为 PA66 的补强剂, 是一种十分有前途的无机填料。

参考文献:

- [1] 刘相果, 彭晓东, 等. 偶联剂对短玻纤增强 PA66 微观结构及性能影响研究[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(7): 1.
- [2] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2003. 1-6.
- [3] 孙向东, 孙旭东, 张慧波, 等. 空心玻璃微珠填充 MC 尼龙复合材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(1): 7.
- [4] 李国祿, 刘金海, 王昆林, 等. SiC 微粒填充铸型尼龙复合材料的研究[J]. 河北工业大学学报, 2000, (6): 38.
- [5] 叶帮格, 姜俊, 胡萍, 等. 超细滑石粉改性 MC 尼龙的研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(10): 23-25.