

文章编号 1000-5013(2005)03-0263-04

有机活性绢云母填充量对尼龙 6 力学性能的影响

赵 煌 张敬阳 吴伟端

(华侨大学材料科学与工程学院,福建 泉州 362011)

摘要 采用硅烷偶联剂对绢云母表面进行化学处理,并将其作为尼龙 6 的填充剂,通过改变活性绢云母填充量,研究增强尼龙 6 的力学性能.探讨硅烷偶联剂对绢云母的影响机理,分析活性绢云母填充量对尼龙 6 力学性能的影响规律.实验结果表明,活性绢云母填充绢云母填充尼龙 6 后的力学性能有显著的改善,活性绢云母填充尼龙 6 的数量存在着一个最佳值.

关键词 尼龙 6, 绢云母, 力学性能, 增强改性, 填充量

中图分类号 TQ 323.677⁺.4; TD 877⁺.3

文献标识码 A

聚己内酰胺又称尼龙 6(Nylon 6),其改性研究内容丰富、方法多样.尼龙 6 的增强改性^[1,2]主要有物理改性和化学改性两种方法,在保证其原有性能的基础上,使其力学性能得到提高.改性后的尼龙 6 作为一种性能优良的工程塑料广泛应用于机械、电子、交通、建筑和包装等领域.绢云母为单斜晶系、层状结构的铝硅酸盐矿物,是白云母的亚种,化学式 $K\{Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2\}$ 与白云母相同,其晶体结构、物理性质也与白云母相似,莫氏硬度为 2.5,密度为 $2.76\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,呈化学惰性.云母作为塑料的增强材料已有 20 多年的历史^[3],但增强对象大多数集中在通用塑料的聚丙烯(PP)和聚乙烯(PVC)上.本文以福建南安绢云母作为在尼龙 6 中的增强剂,采用不同活性绢云母的填充量对尼龙 6 进行增强,研究改性前后尼龙 6 力学性能的变化规律.

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器设备

尼龙 6(湖南岳阳石油化工总厂),硅烷偶联剂(KH540,江苏南京曙光化工厂),绢云母(福建南安),配合剂. GH-10 DQ 高速混合机(北京塑料机械厂),SK-160B 双辊筒炼胶机(160 mm ×320 mm 上海橡胶机械厂),QLB-D 400 ×400 ×2 平板硫化机(山东青岛机床厂),XCJ-500 冲击试验机(河北承德市仪表机床厂),5569 万能材料试验机(美国英斯特朗公司),NEXUS470 傅立叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司),S-3500N 扫描式电子显微镜(日本日立公司),模具一套(自加工).

1.2 实验样品制备

(1) 绢云母的制备.原矿物经粉碎、精选、分级、复配等工序加工制成绢云母矿粉.(2) 活性绢云母的制备.绢云母矿粉经分离提取一定粒级的浆液后,加入硅烷偶联剂,经过干燥、粉碎制成微米级活性绢云母.经测定,该活性绢云母的白度大于等于 95,水的质量分数小于等于 0.005.其化学成分(质量分数 w)如表 1 所示.(3) 绢云母尼龙 6 复合材料制备.按照一定比例对绢云母、尼龙 6 进行混合,在双辊筒炼胶机上加热塑炼.然后,在平板硫化机中热压成型,放置 24 h 以备力学性能测试.

收稿日期 2004-11-16

作者简介 赵 煌(1968-),男,实验师,主要从事无机非金属材料在橡塑材料中应用的研究. E-mail: huangzao @hqu.edu.cn

基金项目 福建省自然科学基金资助项目(E0110024)

表 1 主要化学成分表

| 化学组成 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | K ₂ O | Na ₂ O | 烧失量 |
|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|---------|------------------|-------------------|---------|
| | 0.723 6 | 0.223 7 | 0.004 5 | 0.002 1 | 0.003 6 | 0.035 8 | 0.003 8 | 0.002 9 |

1.3 绢云母尼龙 6 复合材料力学性能测试

将热压成型后的试样冲片裁剪.按照 GB/ T 16419 - 1996 ,GB/ T 16420 - 1996 ,GB/ T 16421 - 1996 ,GB/ T1634 - 1979 等标准分别进行抗弯、抗冲、抗拉强度及热变形等性能测试.

2 实验结果与讨论

2.1 硅烷偶联剂对绢云母的影响

图 1 为用硅烷偶联剂对绢云母进行有机活化后,其活性绢云母和绢云母原矿的红外光谱图.图 1 中图谱 a 为为绢云母原矿,图谱 b 为偶联剂质量分数为 0.02 的活性绢云母.活性绢云母和绢云母原矿在扫描电镜下的形态,分别如图 2,3 所示.由图 1~3 的 IR 吸收谱和 SEM 形态上可以看出,活性绢云母和

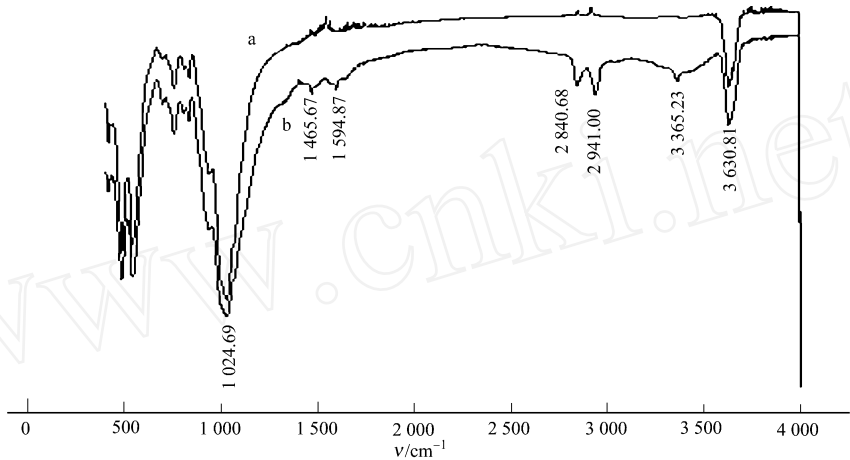


图 1 活性绢云母原矿 IR 图谱

绢云母原矿存在着较大的差异.图 1 中的图谱 b 出现羟基(3 630.81 cm⁻¹)、氨基(3365.23 cm⁻¹)、甲基(2 941.00 cm⁻¹)和亚甲基(2 840.68 cm⁻¹)伸缩振动吸收峰,甲基(1 594.87 cm⁻¹)、亚甲基(1 465.67 cm⁻¹)的对称吸收峰,以及 Si - O - Si(1 024.69 cm⁻¹)的伸展振动吸收峰.这表明硅烷偶联剂已经包

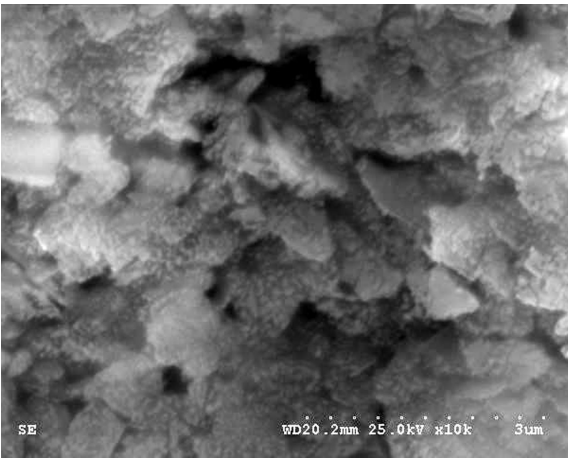


图 2 活性绢云母扫描电镜图(×10 000)

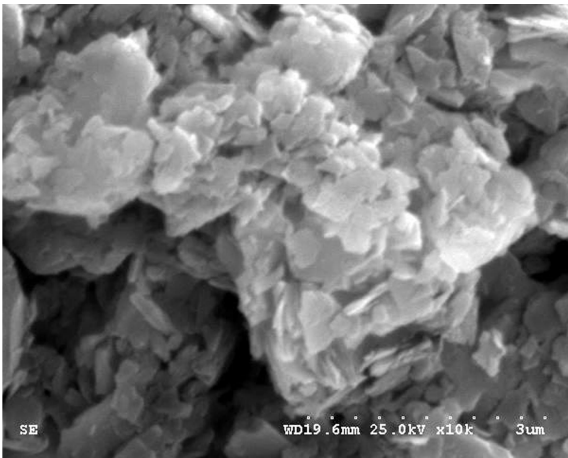


图 3 绢云母原矿扫描电镜图(×10 000)

在绢云母粉体表面上,绢云母已被有机化.而且,改性后的 Si - O - Si 伸展振动强吸收区变宽,表明硅烷偶联剂在绢云母表面吸附牢固.硅烷与绢云母表面的 Si 形成 R - Si - O - Si (R 为硅烷偶联剂的氨基),与绢云母内的 Si - O - Si 的伸展振动吸收带重合,形成化学吸附.这是由于硅烷偶联剂先在一定 pH 值下发生水解,继而脱水缩合成为多聚体,再与无机表面的羟基发生水合.通过加热干燥,使无机物表面脱水,从而最终被硅烷偶联剂所覆盖^[4].所以,利用硅烷偶联剂的这种特性,由图 2 可以看到,硅烷偶联剂

经水解后的多聚体均匀分散在绢云母表面上,而图 3 绢云母原矿则无此现象.覆盖在绢云母上的硅烷偶联剂,一端与绢云母表面形成牢固的键合作用,另一端则具有活跃的有机官能团.这为和尼龙 6 的连接提供了基本条件.

2.2 绢云母原矿与活性绢云母填充尼龙 6 的力学性能比较

表 2 为绢云母原矿和活性绢云母填充尼龙 6 的力学性能表,表中 ρ 为密度, σ_t , σ_f , σ_i 分别为拉伸、弯曲、冲击强度, ϵ_b 为断裂伸长率, T_d 为热变形温度.从表 2 的结果可以看到,在相同的实验条件下,经过硅

表 2 绢云母原矿和活性绢云母填充尼龙 6 的力学性能

| 项 目 | $\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | σ_t / MPa | σ_f / MPa | $\sigma_i / \text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ | $\epsilon_b / (\%)$ | $T_d / (^\circ\text{C})$ |
|--------------------|--|-------------------------|-------------------------|--|---------------------|--------------------------|
| 绢云母原矿/尼龙 6(20 100) | 1.31 | 47.74 | 68.52 | 3.3 | 4.6 | 85 |
| 活性绢云母/尼龙 6(20 100) | 1.33 | 88.63 | 139.30 | 9.3 | 3.1 | 95 |

烷偶联剂有机活化的绢云母,其填充尼龙 6 的力学性能明显高于绢云母原矿.这种现象主要是硅烷偶联剂在绢云母和尼龙 6 之间架构一层“分子桥”,将这两种极性截然不同、相溶性很差的物质偶联在一起,从而改善了高聚物尼龙 6 和无机非金属矿物绢云母之间的力学性能.

2.3 KH-540 偶联剂对尼龙 6 复合材料界面形态的影响

图 4、5 为绢云母原矿和活性绢云母与尼龙 6 复合材料试样冲击断面的 SEM 照片.从图 4 照片可看

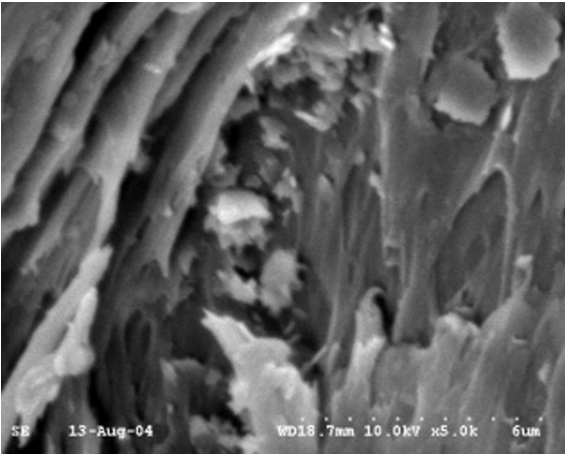


图 4 绢云母原矿/尼龙 6 的 SEM 图

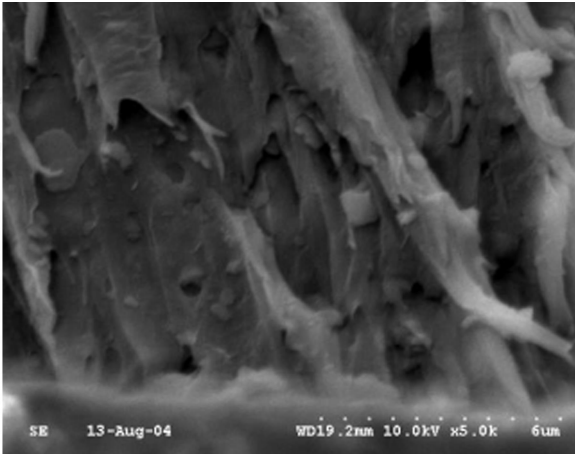


图 5 活性绢云母/尼龙 6 的 SEM 图

出,绢云母原矿体系试样的断面上有很多片状的绢云母颗粒,以及绢云母颗粒被拉脱后留下的长而窄的空洞.这些绢云母颗粒的界面很清晰,空洞的壁面也很光滑.从图 5 可以观察到,片状的活性绢云母颗粒的界面变得很不清晰,颗粒的尺寸也较小.这说明经过偶联剂 KH-540 处理后,绢云母与树脂基体的界面结合力增大,绢云母附聚体的尺寸变小,分散状态有所改善.在相同的填充量下,活性绢云母粒子团的体积得到缩小.当材料受到冲击时,将有更多的粒子团来承受冲击,此时应力得到更均匀的分散,结果将有利于提高材料的冲击性能^[5].

2.4 活性绢云母的不同填充量对尼龙 6 力学性能影响

表 3 为活性绢云母的不同填充量对尼龙 6 力学影响的测试结果表.从表 3 可以看到,活性绢云母的

表 3 活性绢云母的不同填充量对尼龙 6 力学性能影响

| 项 目 | 0 # | 1 # | 2 # | 3 # | 4 # | 5 # | 6 # | 7 # |
|--|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 尼龙 6/活性绢云母 | 100 0 | 100 10 | 100 15 | 100 20 | 100 25 | 100 30 | 100 35 | 100 40 |
| $\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | 1.14 | 1.22 | 1.28 | 1.33 | 1.36 | 1.40 | 1.43 | 1.47 |
| σ_t / MPa | 68.83 | 79.32 | 84.42 | 88.63 | 94.23 | 87.35 | 71.58 | 50.14 |
| σ_f / MPa | 84.25 | 125.0 | 134.8 | 139.3 | 145.2 | 133.6 | 118.1 | 70.5 |
| $\sigma_i / \text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ | 5.3 | 12.1 | 10.9 | 9.3 | 8.4 | 7.5 | 6.4 | 5.8 |
| $\epsilon_b / (\%)$ | - | 7.4 | 5.3 | 3.1 | 2.1 | 1.6 | 1.4 | 0.7 |
| $T_d / (^\circ\text{C})$ | 58 | 75 | 84 | 95 | 158 | 166 | 173 | 185 |

填充量对尼龙 6 的力学性能影响具有一定的规律性.随着活性绢云母填充量的增加,尼龙 6 的拉伸强

度、弯曲强度有所增加。但活性绢云母填充量在增加到 25 份时,尼龙 6 的这两个性能达到最高值。随着活性绢云母填充量的继续增加,尼龙 6 的拉伸强度、弯曲强度开始下降;同时,随着活性绢云母填充量的增加,尼龙 6 的冲击强度、断裂伸长率也不断下降。这种现象是由于活性绢云母和尼龙 6 两相界面的问题引起的,界面对复合材料的性能有着重要影响。一般认为,界面区域的强度与两相复合材料的拉伸强度直接有关。复合材料破坏时,有两种主要类型的破坏。即一种是填充物与基体相界面粘着破坏,另一种是填充物从基体中抽出或者基体的断裂。材料的破坏类型取决于界面区内填充物与基体的粘结强度。当界面上不存在强烈的相互作用时,基体基质在低应力的情况下从填充物上撕开,因而失去补强作用^[6]。由表 2 可知,在活性绢云母填充量为 25 份,活性绢云母和尼龙 6 两相的粘着能力最强。活性绢云母填充量超过 25 份时,活性绢云母和尼龙 6 两相的粘着能力逐渐下降,这时两相作用力也随之下降。在受到外力作用时,应力从活性绢云母上破坏,所以性能下降。冲击强度、断裂伸长率随活性绢云母填充量增加而降低。这是由于填充量的增加,活性绢云母和尼龙 6 整个体系的粘度增加,流动性能下降所引起的。

3 结束语

采用硅烷偶联剂对绢云母的有机活化处理后,活性绢云母填充尼龙 6 所表现的力学性能优越于绢云母原矿。活性绢云母的不同填充量对尼龙 6 力学性能有明显的变化规律,活性绢云母填充尼龙 6 的数量存在着一个最佳值。

参 考 文 献

- 1 张士华,熊党生,崔 崇. 国内尼龙 6 增强改性研究进展[J]. 塑料科技,2003,(4):57~63
- 2 张敬阳,赵 煌,吴伟端. 高径厚比超细改性绢云母鳞片的研制[J]. 华侨大学学报(自然科学版),2005,26(1):51~53
- 3 王庭慰,张 军,邵英光. 云母在尼龙 6 中的增强作用[J]. 中国塑料,2002,(8):40~43
- 4 朱春玲,陈祖耀,张立祥等. 硅烷偶联剂对制备纳米 SiO_2 粒子形态的影响[J]. 电子显微学报,2003,(2):168~171
- 5 陈民杰,张 军. PA66/EVA-g-MAH/绢云母复合材料的研究[J]. 中国塑料,2003,(12):23~27
- 6 朱玉俊. 弹性体的力学改性——填充补强及共混[M]. 北京:科学技术出版社,1992. 191~197

Effect of the Filling Amount of Sericite on the Mechanical Performance of Nylon 6

Zhao Huang Zhang Jingyang Wu Weiduan

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract Filling nylon 6 with sericite that had been activated by silane coupling agent superficially, the authors observed the correlation between the filling amount and the mechanics performance of nylon 6. In this article, the authors discuss how silane coupling agent affects sericite and analyses the way sericite filling amount affects the mechanics performance of nylon 6. The experimental result shows that, nylon 6 filled with activated sericite performs remarkably better and the optimized filling amount can be reached.

Keywords nylon 6, sericite, mechanics performance, reinforcement, filling amount