

云母在尼龙 6 中的增强作用

王庭慰, 张 军, 邵英光

(南京工业大学材料学院, 江苏 南京 210009)

摘 要: 研究了云母作为尼龙 6 改性剂的应用。采用硅烷类偶联剂和白油处理云母, 填充在尼龙 6 中, 改性后的尼龙 6, 表现出良好的力学性能。通过对偶联剂种类、用量、云母细度、用量和填料种类等变量的研究, 发现改性尼龙的力学性能的变化规律。使改性 PA6 的力学性能有一定的提高, 热变形温度得到明显的提高, 具有一定的实用价值。

关 键 词: 云母; 尼龙; 增强

中图分类号: TQ322.6 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9278(2002)08-0040-04

尼龙 6(PA6)作为工程塑料中开发最早的品种, 目前是聚酰胺塑料中产量最大的品种之一。近 50 年来, 尼龙 6 由于其耐磨性、耐化学药品性、高强度、热稳定性及良好的加工性能, 已经进入许多应用领域。国内外通过共聚、共混、填充、增强、阻燃、分子复合等各种方法对 PA6 进行了研究开发, 从而使某些原来的通用型品种向高性能化和高功能化改性新品种方向发展。

PA6 树脂的改性主要从两个方面着手: 一是采用化学改性方法, 即通过接枝或嵌段共聚、交联或降解等化学方法, 使其具有更好的性能和新的功能; 二是采用物理改性方法, 即通过采用无机材料填充和增强、与其他树脂共混及加入各种助剂等方法来提高和改进 PA6 的综合性能。

云母作为塑料的增强材料已有 20 多年的历史^[1,2], 20 世纪 70 年代初期国外一些研究机构即对云母作为塑料的增强材料的基本特性进行了探讨, 确认它与玻璃纤维增强塑料相似, 但其特点是使塑料在二维方向得到增强, 而与玻纤或石棉之类纤维状填充剂那样只沿着轴向增强不同, 根据 J. Lusis 等的初步研究, 用高形态比的云母可制得性能优良的增强塑料。同期国外即有一些公司将适宜于增强塑料的云母开发出售, 不久美国 DuPont 公司、GE 公司、西欧及日本的一些公司相继有云母增强塑料品级投入市场, 国内自 20 世纪 80 年代开始对云母在塑料中进行增强改性的开发研究, 至今也有一些增强级云母投入工业化生产以满足应用领域的需求^[3~5]。

本文以滁州格锐矿业公司绢云母作为在尼龙 6 中的增强剂, 制得综合性能良好、低生产成本的新型工业复合材料——绢云母增强尼龙 6。

1 实验部分

1.1 原材料及助剂

实验中采用主要原料为:

尼龙 6, B 010, 南京聚隆实业有限公司;

绢云母, 滑石粉(800 目);

重质碳酸钙(800 目), 滁州格锐矿业公司;

活性轻质碳酸钙(1 000 目), 淄博华信化工集团;

钛酸酯偶联剂 NDZ-101、NDZ-102, 南京曙光化工厂;

硅烷偶联剂 KH550、KH570, 南京曙光化工厂;

白油(工业品), 市售。

1.2 实验仪器、设备

实验中主要仪器设备为:

双螺杆挤出机, SHL-35, 上海化工机械四厂;

注塑机, ZT-400, 浙江震达机械有限公司;

高速搅拌机, 自制;

熔体流动速率仪(XNR-400A), 长春市第二试验机厂;

材料试验机(Dly-6), 长春材料试验机厂;

电子万能试验机(WD-10), 长春市第二试验机厂;

冲击试验机(XCJ-500), 河北承德市仪表机床厂;

电子显微镜, SX-40 型扫描电子显微镜。

1.3 试样的制备

1.3.1 混料

称取定量的云母在鼓风干燥箱中, 于 100 ~ 115 烘 5 ~ 6 h, 然后和定量的偶联剂及白油, 在高速混合机中混合 5 ~ 6 h。将尼龙 6 在于 90 ~ 95 下干燥 8 ~ 10 h, 以除去表面水分, 将物料加入高速搅拌器中混合。

1.3.2 双螺杆挤出机挤出造粒^[6]

控制挤出机各段温度, 在一定的螺杆转速下进行

混合挤出造粒,切粒,然后在烘箱中于 100 左右烘 5 ~ 6 h。

1.3.3 注射机注塑制样^[6]

将粒料在注射机中按规定尺寸注塑,有关尺寸按国标执行。

1.3.4 材料性能测试

将试条放置 24 h 后进行测试。按有关国标进行材料拉伸强度(GB 1040—79)、弯曲强度(GB 1042—79)和缺口冲击强度(GB 1043—79),以及熔体流动速率(GB 3682—83),热变形温度(GB 1634—79)等性能的测试。

1.3.5 微观形态表征

将试样在液氮中冷冻脆断,表面喷金后,在电子显微镜下观察其断面形态。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂种类对增强尼龙 6 体系的影响

以 1 % 白油和 1 % 偶联剂 101(1[#])、偶联剂 201(2[#])、KH550(3[#])、KH570(4[#]) 分别加入云母中混合,然后再与尼龙进行熔融共混造粒,其性能变化和对尼龙的影响效果如表 1。

表 1 不同偶联剂改性尼龙的性能比较

| 项 目 | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] |
|---------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| PA6/g | 640 | 640 | 640 | 640 |
| 处理后云母/g | 160 | 160 | 160 | 160 |
| 拉伸强度/MPa | 75.3 | 75.0 | 78.6 | 81.3 |
| 弯曲强度/MPa | 127.6 | 133.3 | 140.4 | 141.0 |
| 缺口冲击强度/kJ·m ⁻² | 7.4 | 6.9 | 7.1 | 8.6 |
| 断裂伸长率/% | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 2.0 |

由上述实验结果可看出,在云母和白油含量相同时,使用偶联剂 KH570 所得到的增强 PA6 的拉伸、弯曲、缺口冲击强度较其他三种高,其材料的断裂伸长率也较低。这是由于 KH570 为硅烷类偶联剂,其分子的一端含有机官能基团,而另一端为无机官能基团,能对无机云母材料起到很好的连接作用,使两相体系界面有较好的结合力。从而提高复合材料的性能。

2.2 白油的用量对增强尼龙 6 体系的性能影响

以 1 % KH 570 加入量、白油作为润滑剂加入量依次为 1 % (1[#])、2 % (2[#])、3 % (3[#])、4 % (4[#]),其影响效果见表 2。

当白油与偶联剂比为 1:1 使用,且含量为体系的 1 % 时,弯曲强度最高,其他性能也较好,原因是润滑剂含量的增加,使得体系的流动性有所改善。因此选择用白油含量 1 % 作为最佳助剂填料量。

表 2 不同白油加入量对改性尼龙的性能比较

Tab. 2 Compare for nylon added to different oil

| 项 目 | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| PA6/g | 800 | 800 | 800 | 800 |
| 处理后云母/g | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 拉伸强度/Pa | 78.0 | 78.5 | 79.3 | 79.8 |
| 弯曲强度/MPa | 142.4 | 146.4 | 142.7 | 139.2 |
| 缺口冲击强度/k·m ⁻² | 7.7 | 7.6 | 7.9 | 7.8 |
| 断裂伸长率/% | 1.8 | 2.0 | 2.2 | 1.8 |
| 热变形温度/ | 74.0 | 114.0 | 102.2 | 90.4 |

2.3 偶联剂 KH570 的用量对增强体系的影响

以 1 % 白油,偶联剂 KH570 的用量依次为云母的 0(1[#])、0.5 % (2[#])、1 % (3[#])、1.5 % (4[#])、2 % (5[#])。其对增强体系的影响见表 3。

表 3 KH570 加入量对改性尼龙的性能影响

Tab. 3 Compare for nylon added by different KH570 amount

| 项 目 | 1 [#] | 2 [#] | 3 [#] | 4 [#] | 5 [#] |
|---------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| PA6/g | 800 | 800 | 800 | 800 | 800 |
| 处理后云母/g | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 拉伸强度/MPa | 78.8 | 82.5 | 82.3 | 83.7 | 84.7 |
| 弯曲强度/MPa | 134.0 | 141.5 | 146.1 | 145.3 | 143.2 |
| 缺口冲击强度/kJ·m ⁻² | 5.9 | 5.4 | 5.8 | 5.4 | 5.5 |
| 断裂伸长率/% | 1.6 | 1.3 | 1.1 | 1.7 | 1.4 |

从上述实验结果可看出,当偶联剂与白油比为 1:1,且含量为体系的 1 % 时,拉伸、冲击强度较好,弯曲强度先增加后降低。这是因为偶联剂的加入存在一个最佳值,在这里是 1 % 的用量,用量过少会造成部分云母不能与 PA6 很好地结合;偶联剂用量过多,会造成偶联剂作为无效填料,使体系性能降低。所以在以后的实验中确定使用偶联剂 KH570 与白油比 1:1,含量为 1 %。

2.4 比较不同目数、相同比例的云母对增强尼龙 6 的性能影响

本次实验采用相同比例的云母,在白油和 KH570 为云母加入量 1 % 下,依次观察 600 目(1[#])、800 目(2[#])、1 000 目(3[#])、1 500 目(4[#])云母对体系性能的影响,其结果见表 4。

表 4 云母细度对改性尼龙的性能影响

Tab. 4 Effect of mica fineness on nylon

| 项 目 | 600 目 | 800 目 | 1 000 目 | 1 500 目 |
|--------------------------------|-------|-------|---------|---------|
| PA6/g | 800 | 800 | 800 | 800 |
| 处理后云母/g | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 拉伸强度/MPa | 69.1 | 76.5 | 76.0 | 80.4 |
| 弯曲强度/MPa | 129.6 | 136.1 | 138.2 | 139.1 |
| 缺口冲击强度/kJ·m ⁻² | 8.8 | 8.8 | 9.8 | 9.2 |
| 断裂伸长率/% | 1.2 | 1.0 | 0.7 | 1.1 |
| 热变形温度/ | 80.7 | 90.9 | 119.2 | 146.5 |
| 熔体流动速率/g·(10min) ⁻¹ | 1.764 | 1.736 | 1.702 | 1.286 |

由上述结果可看出,云母细度增加会使得增强体系的综合性能得到提高。这是因为云母目数的增加,

云母的厚径比增加,而云母的厚径比越大它的增强效果越好。由此可见1500目的云母增强效果最佳。

2.5 相同目数、不同含量的云母增强 PA6 的性能比较

采用1500目云母,在白油和KH570为云母加入量1%下,云母加入量为体系的1#为0、2#10%、3#20%、4#30%,其性能影响的结果见表5。

表5 云母加入量对改性尼龙的性能影响

Tab. 5 Effects of mica amount on nylon properties

| 项 目 | 1# | 2# | 3# | 4# |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| PA6/g | 1 000 | 900 | 800 | 700 |
| 处理后云母/g | 0 | 100 | 200 | 300 |
| 拉伸强度/MPa | 67.0 | 75.0 | 80.4 | 85.6 |
| 弯曲强度/MPa | 134.1 | 141.2 | 135.5 | 131.9 |
| 缺口冲击强度/kJ·m ⁻² | 5.3 | 6.2 | 4.4 | 4.2 |
| 断裂伸长率/% | — | 9.3 | 2.0 | 0.5 |
| 热变形温度/ | 57.1 | 72.2 | 127.5 | 161.6 |
| 熔体流动速率/g·(10min) ⁻¹ | 2.228 | 1.914 | 1.704 | 1.224 |

从实验结果可看出,随着云母含量的增加,其拉伸强度、热变形温度都逐渐上升,冲击强度随着云母填料增加而下降;弯曲强度时先增加后逐渐减小。这是因为云母含量的增加,体系的粘度增加,流动性能下降。无机填料过多,使得缺口冲击强度明显下降。因此对于改性后的PA6,云母含量有一个最佳值。

2.6 不同填料对 PA6 性能的影响

实验中采用重钙、轻钙、滑石、云母四种填料,白油和KH570的加入量为1%,考察填料种类对尼龙6性能的影响,其影响结果见下表6。

表6 不同填料对改性尼龙的性能影响

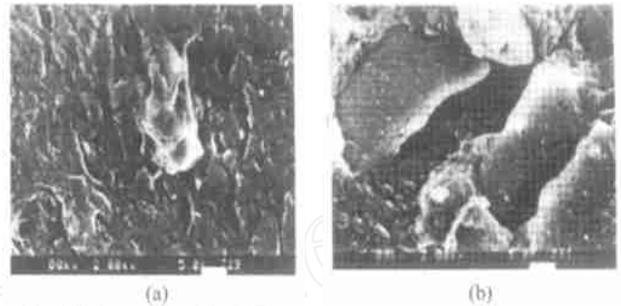
Tab. 6 Effects of different filler on nylon

| 项 目 | 1# | 2# | 3# | 4# |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| PA6/g | 800 | 800 | 800 | 800 |
| 重钙,800目/g | 200 | — | — | — |
| 轻钙,1000目/g | — | 200 | — | — |
| 滑石,800目/g | — | — | 200 | — |
| 云母,1500目/g | — | — | — | 200 |
| 拉伸强度/MPa | 75.2 | 74.3 | 77.1 | 80.4 |
| 弯曲强度/MPa | 129.1 | 129.4 | 134.0 | 135.5 |
| 缺口冲击强度/kJ·m ⁻² | 6.5 | 5.6 | 8.7 | 4.4 |
| 断裂伸长率/% | 2.0 | 0.3 | 1.1 | 2.0 |
| 热变形温度/ | 65.0 | 90.8 | 107.9 | 127.5 |
| 熔体流动速率/g·(10min) ⁻¹ | 1.280 | 1.302 | 1.530 | 1.704 |

从实验结果可看出:使用相同的助剂,云母作为PA6的填料能得到力学性能相对较好的改性尼龙6的复合材料。这是因为云母鳞片平面的力学性能均匀,在一个平面上可以自由弯曲,弯曲模量高;而碳酸钙、滑石作为增强尼龙6的无机改性填料只能使尼龙6在单维方向上得到增强,而且他们的力学性能也不够均匀。所以云母增强效果较好。

2.7 改性尼龙6的微观结构分析

偶联剂在增强PA6体系中作用见图1。



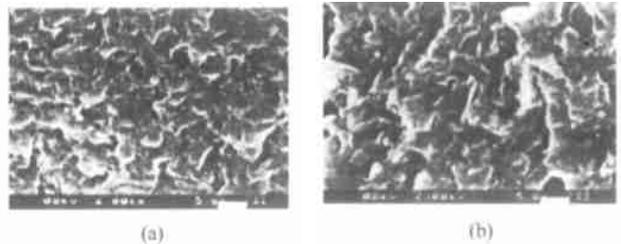
(a) KH570、白油含量均1% (b) 不含偶联剂

图1 云母20%时的SEM

Fig. 1 SEM graphs of the blend with 20% Mica

在使用偶联剂处理填料时,从电镜照片图1中可明显看出,用KH570硅烷类偶联剂处理过的云母而得到的增强PA6,其云母鳞片的边缘与尼龙主体结合得很好,没有明显的界面空隙,起到了较好粘合作用。

相同偶联剂,不同云母含量的增强PA6的体系见图2。



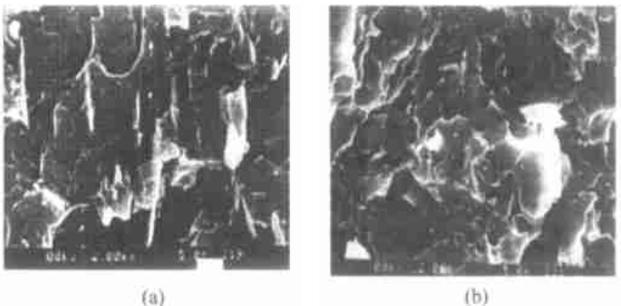
(a) 云母0% (b) 云母10%

图2 KH570、白油含量均1%时的SEM

Fig. 2 SEM graphs of the blend with 1% KH570, 1% Oil

在用KH570作为偶联剂,使用不同云母含量而得到的增强PA6,其微观结构表明随云母含量的增加,云母鳞片在机体中被包裹得越来越不理想,从图2、3中,看出,当云母含量过高时可能会造成机体包裹填料不充分,从而降低材料的力学性能

不同种类的无机填料在尼龙6中的应用见图3。

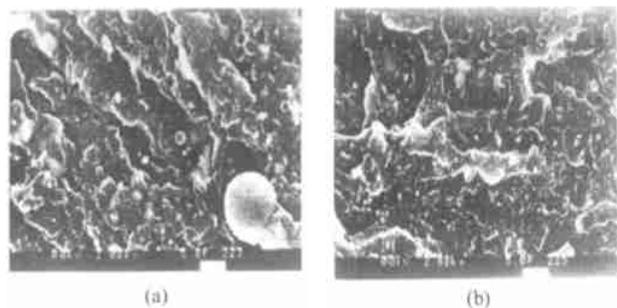


(a) 云母20% (b) 云母30%

图3 KH570、白油含量均1%时的SEM

Fig. 3 SEM graphs of the blend with 1% KH570, 1% oil

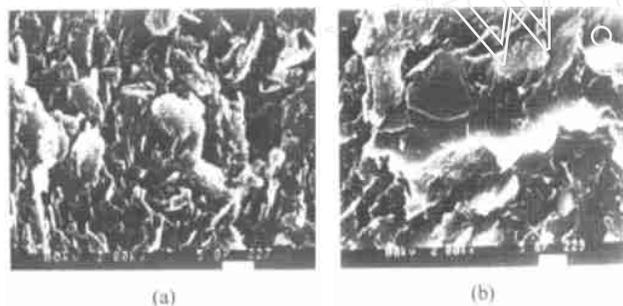
从图4、5使用不同种类的无机填料的增强PA6体系中,在图4中可看出和理论很一致的云母鳞片状结



(a) 重钙 20% (b) 轻钙含量 20%

图4 KH570、白油含量均为1%时的SEM

Fig. 4 SEM graphs of the blend with 1% KH570, 1% oil



(a) 滑石 20% (b) 云母 20%

图5 KH570、白油含量均为1%时的SEM

Fig. 5 SEM graphs of the blend with 1% KH570, 1% oil

构,均匀地分散在基体中间,界面处没有明显的界面线痕。片状结构使得材料的增强性能得以提高。

3 结论

通过四种不同偶联剂对云母的作用,表明硅烷类

偶联剂的偶联效果最佳,当云母填充含量为20%时,改性PA6具有较好的力学性能。增强后的PA6的拉伸强度提高20%,弯曲强度也有所改善,热变形温度得到明显提高,这是因为填料云母本身耐热性能好,云母鳞片在一个平面上可以自由弯曲,弯曲模量高;但缺口冲击强度和熔体流动速率随着云母含量的增加而有所下降,这是由于无机填料云母的加入,使得材料的韧性下降,体系粘度增加。

改性材料的微观结构分析说明用KH570偶联剂处理过的云母,其云母鳞片的边缘与尼龙基体结合得很好,可看出云母鳞片状结构,均匀地分散在机体中间,在界面处没有明显的界面线。

参考文献:

- [1] 于中振. 高岭土填充尼龙6的结晶行为. [J]. 高分子学报, 1994, (3): 36.
- [2] 张芳. 尼龙6阻燃抗静电体系的研究[J]. 塑料工业, 1999, (4): 13.
- [3] 黄德余. 塑料性能评定[M]. 北京: 中国标准出版社 1990, (1): 3.
- [4] 云母综合利用编辑组. 云母综合利用[M]. 北京: 地质出版社, 1984, (1): 9.
- [5] [美] H. S. 卡茨, J. V. 米路西凯, 塑料用填料及增强剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社 1992, (1): 249.
- [6] 孙大康. 塑料制品成型加工[J]. 塑料工业, 1987, (1): 114.

Reinforcement of Mica to Polyamide 6

WANG Ting-wei, ZHANG Jun, SHAO Ying-guang

(Institute of Materials, Nanjing University of Technology, Nanjing 21000, China)

Abstract: Mica as the polyamide6 modifier was studied. Coupling agent and mineral oil were used to treat mica. The variety and amount of coupling agent, the fineness and amounts of mica and various fillers were investigated. Experimental results show that modified PA6 has better mechanical properties, especially heat distortion temperature increased.

Key word: mica; nylon; reinforcement