

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.05.007

MCPA6 / 气相 SiO₂ 复合材料的制备及性能研究

李跃, 王艳红, 韦俊侃, 肖茹

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 材料科学与工程学院, 上海, 201620)

摘要: 以氢氧化钠为催化剂, *N*-乙酰己内酰胺为活化剂, 通过阴离子原位聚合法制备浇铸尼龙 6 (MCPA6) / 气相 SiO₂ 复合材料, 并利用扫描电子显微镜、差示扫描量热、热重分析、力学性能测试等方法研究了气相 SiO₂ 用量对复合材料的微观形态、结晶性能、吸水率、热稳定性及拉伸和冲击性能的影响。结果表明, 经硅烷偶联剂 (KH550) 处理的气相 SiO₂ 能均匀分布在 MCPA6 中; 气相 SiO₂ 可促进 MCPA6 的结晶, 降低吸水率, 当气相 SiO₂ 用量为己内酰胺质量的 0.5% 时, 复合材料的吸水率最低, 比 MCPA6 降低 16%; 复合材料的热稳定性提高, 当气相 SiO₂ 用量为己内酰胺质量的 2.5% 时, 复合材料起始分解温度和失重速率最大时分解温度分别比 MCPA6 提高 98.8℃ 和 38℃; 随着气相 SiO₂ 用量增加, 复合材料的拉伸和冲击性能均呈先升高后降低的趋势, 当气相 SiO₂ 用量为己内酰胺质量的 0.5% 时, 拉伸强度、断裂伸长率及缺口冲击强度较 MCPA6 分别提高 10%、6% 和 81%。

关键词: 浇铸尼龙 6; 气相 SiO₂; 原位聚合; 复合材料

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)05-0034-04

Preparation and Properties of Monomer Casting Polyamide 6 / Fumed Silica by In Situ Polymerization

Li Yue, Wang Yanhong, Wei Junkan, Xiao Ru

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, DongHua University, Shanghai 201620, China)

Abstract : MCPA6 / fumed silica composites were prepared via in situ anionic ring-opening polymerization with sodium hydroxide as catalyst and *N*-acetylcaprolactam as activator. The microcosmic morphology, crystalline characteristic, water absorption, thermostability, tensile and impact properties of the composites were studied by means of SEM, DSC, TG and mechanical properties. The results indicate that the fumed silica treated by silane coupling agent (KH550) is homogeneously dispersed in MCPA6 matrix. The addition of the fumed silica can facilitate crystallization of MCPA6 matrix and decrease the water absorption, when the content of the fumed silica is 0.5% of caprolactam mass, the water absorption of the composite is lowest and decreases by 16%. Thermostability of the composites is also improved, as the initial decomposition temperature and the maximum decomposition temperature of the composites is 98.8 °C and 38 °C higher than MCPA6 respectively when the content of the fumed silica is 2.5% of caprolactam mass. Tensile and impact properties of the composites increase firstly and then decrease with the increase of the fumed silica content, when the content of the fumed silica is 0.5% of caprolactam mass, the tensile strength, elongation at break and notched impact strength increases by 10%, 6% and 81% separately compared with MCPA6.

Keywords : MCPA6 ; fumed silica ; in situ polymerization ; composite

浇铸尼龙 6 (MCPA6) 是一种综合性能优异的工程塑料, 广泛应用于机械、石化、纺织等领域, 但抗冲击性、尺寸稳定性、耐热性不足以及吸水率较大限制了其应用范围^[1]。因此, 常将性能突出的有机或无机组分经聚合、混合的方法引入 MCPA6 以提高性能或实现功能化^[2-5]。目前, 纳米级 TiO₂、蒙脱土、氮化硼、碳纳米管、石墨烯等^[6-10] 均曾引入至 MCPA6 中制备纳米复合材料。

气相 SiO₂ 是经化学气相沉积法制备的多孔性、高比表面纳米无机填料, 具有优越的稳定性、补强性

及触变性, 很少的添加量就能使聚合物的性能发生显著变化^[11]。气相 SiO₂ 在聚合物基体中的分散性及相容性是制备聚合物基纳米复合材料的关键因素。为提高气相 SiO₂ 在 MCPA6 基体中的分散性及界面相容性, 笔者将采用偶联剂 (KH550) 对气相 SiO₂ 表面进行改性, 通过阴离子聚合的方法原位制备 MCPA6 / 气相 SiO₂ 复合材料, 研究气相 SiO₂ 对复合材料结构与性能的影响。

联系人: 肖茹, 教授, 主要从事多组分聚合物的物理与化学研究

收稿日期: 2015-03-10

1 实验部分

1.1 原材料

己内酰胺:南京帝斯曼东方化工有限公司;

氢氧化钠:平湖化工试剂厂;

N-乙酰己内酰胺:梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;

3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550):阿拉丁试剂有限公司;

疏水性气相 SiO₂:表面修饰有单层有机物,赢创工业集团。

1.2 主要设备及仪器

集热式搅拌器:DF-101S型,金坛市科析仪器有限公司;

真空干燥箱:DZF-6050型,上海精宏实验设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):SU8010型,日本Hitachi公司;

万能材料试验机:WDW2型,长春科新实验仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20型,美国TA公司;

热重(TG)分析仪:TG029F1型,德国NETZCH公司。

1.3 试样制备

称取定量的己内酰胺置于三口烧瓶中,在氮气保护时加热搅拌至熔融状态,140℃时抽真空30 min以除去体系中的微量水及杂质;加入0.6%(占己内酰胺摩尔分数)催化剂氢氧化钠,搅拌溶解;添加疏水性气相 SiO₂(气相 SiO₂用量分别为己内酰胺质量的0%,0.5%,1%,1.5%,2%和2.5%,以下均用气相 SiO₂用量简称)及KH550,充分搅拌,继续真空脱水30 min;解除真空,氮气保护时加入0.3%活化剂N-乙酰己内酰胺,迅速混合均匀,将熔体注入预热的模具中,移至烘箱保温0.5 h后取出,室温下冷却开模制得标准试样。

1.4 测试与表征

形貌表征:采用SEM观察试样冲击断面形貌及气相 SiO₂在MCPA6中的分散情况。

结晶性测试:采用DSC仪测试干燥后试样的结晶行为,以40℃/min升温速率升温至250℃,恒温5 min消除热历史;再以10℃/min降温至130℃;最后以10℃/min升温至250℃。MCPA6及MCPA6/气相 SiO₂的结晶度 X_c 计算公式如下:

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_m^*) \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m ——试样的熔融焓;

ΔH_m^* ——试样完全结晶时的熔融焓,PA6的 ΔH_m^* 为190 J/g^[12]。

热稳定性能测试:采用TG仪测试,在N₂气氛下以20℃/min的升温速率升至650℃。

吸水率按GB/T 1034-2008测试。

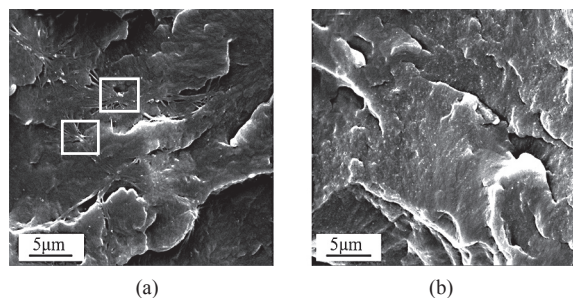
拉伸性能按GB/T 1040-2006测试。

缺口冲击强度按GB/T 1843-2008测试。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

图1为不同气相 SiO₂用量的MCPA6/气相 SiO₂复合材料SEM照片。由图1看出,气相 SiO₂用量为0.5%时,其在MCPA6中均匀分散,图中白框显示,断面上MCPA6基体包裹着气相 SiO₂颗粒,以气相 SiO₂为中心向四周发散,这是由于KH550在体系中微量水作用下发生水解,与气相 SiO₂表面羟基脱水结合形成类“球链”结构,表面短链和基体分子链缠结,且KH550分子链与MCPA6分子链间存在氢键作用,进而改善了气相 SiO₂与MCPA6的相容性。当气相 SiO₂用量增至2.5%时,气相 SiO₂分布较密集且局部出现团聚现象,断面粗糙,表明气相 SiO₂用量过大容易使材料发生脆性断裂。



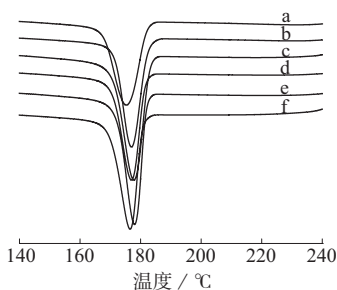
a—0.5%; b—2.5%

图1 不同气相 SiO₂用量的复合材料SEM照片

2.2 结晶性能

图2为不同气相 SiO₂用量的复合材料降温结晶曲线,相应的结晶温度和结晶度数据列于表1。从图2和表1可以看出,气相 SiO₂的引入使得MCPA6结晶温度和结晶度大体呈现出先升高后降低的趋势。当气相 SiO₂用量为2%时,复合材料结晶度由MCPA6的23.6%提高到27.0%,这是由于气相 SiO₂在MCPA6中起到成核剂作用,使其在较高温度下结晶,结晶度变大。当气相 SiO₂用量为2.5%时,结晶温度和结晶度略有下降,此时气相 SiO₂对基体分子链运动的阻碍作用占据主导,过多的气相 SiO₂则扰乱MCPA6分子链规整有序的排

列,不利于结晶^[13]。



a—0% ; b—0.5% ; c—1% ; d—1.5% ; e—2% ; f—2.5% ;

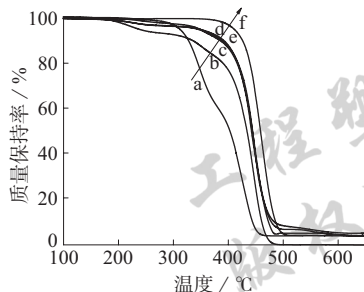
图2 不同气相 SiO₂ 用量的复合材料降温结晶曲线

表1 不同气相 SiO₂ 用量的复合材料结晶温度和结晶度

项 目	气相 SiO ₂ 用量 / %					
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
结晶温度 / °C	175.3	177.0	177.8	177.0	178.0	176.5
结晶度 / %	23.6	24.8	25.2	26.3	27.0	24.3

2.3 热稳定性能

图3为不同气相 SiO₂ 用量的复合材料 TG 曲线,相应的分解起始温度和失重速率最大时分解温度列于表2。



a—0% ; b—0.5% ; c—1% ; d—1.5% ; e—2% ; f—2.5% ;

图3 不同气相 SiO₂ 用量的复合材料 TG 曲线

表2 不同气相 SiO₂ 用量的复合材料热分解起始温度 ($T_{5\%}$) 和失重速率最大时分解温度 (T_{max})

项 目	气相 SiO ₂ 用量 / %					
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
$T_{5\%}$	312.2	238.8	348.7	345.7	349.3	411.0
T_{max}	424.7	444.4	448.7	442.2	446.1	462.7

结合图3和表2可以看出,当气相 SiO₂ 用量达到1%以上, MCPA6 / 气相 SiO₂ 热分解起始温度较 MCPA6 明显提高,但当气相 SiO₂ 用量为0.5%时,体系的起始分解温度降至238.8℃,且在335.4℃失重率达到10%,这是因为体系中存在的少量未参与聚合的己内酰胺单体及低聚物在较低温度下首先热失重^[2]。MCPA6 / 气相 SiO₂ 复合材料的失重速率最大时分解温度也较 MCPA6 有所提高,气相 SiO₂ 用量为2.5%时,起始分解温度和失重速率最大时分解温度分别达411.0℃和462.7℃,相比 MCPA6 分别提高98.8℃和38℃,这主要是由于气相 SiO₂ 与 MCPA6 分子链间存在强烈的相互作用,阻碍了

MCPA6 分子链的运动,使聚合物分子链热分解时需要克服更大的能垒^[14]。说明气相 SiO₂ 可以显著提高 MCPA6 的热稳定性能。

2.4 吸水性能

图4为不同气相 SiO₂ 用量的复合材料吸水率曲线。从图4可以看出,气相 SiO₂ 的引入降低了 MCPA6 的吸水率,当气相 SiO₂ 用量为0.5%时,吸水率最低,为3.3%,较 MCPA6 降低16%,随着气相 SiO₂ 含量进一步增加,复合材料的吸水率增大,但仍低于 MCPA6。究其原因可能是低含量的气相 SiO₂ 可促进聚合物结晶,降低非晶区比例,非晶区分子链构象呈无规状,分子链上的氨基和羰基易与水分子形成氢键,而晶区分子链以平面锯齿状规整紧密排列,通过酰胺键在链与链之间形成氢键减少与水分子相互作用。随着气相 SiO₂ 用量进一步增加,气相 SiO₂ 阻碍 MCPA6 的聚合及团聚作用会破坏基体结构,导致复合材料吸水率有所增加。

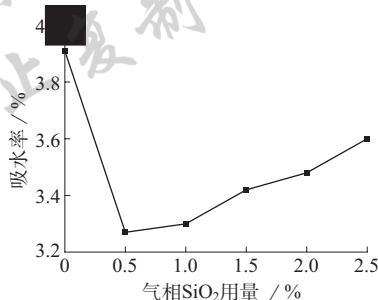


图4 不同气相 SiO₂ 用量的复合材料吸水率曲线

2.5 力学性能

表3为不同气相 SiO₂ 含量的复合材料拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度。由表3可以看出,复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度随着气相 SiO₂ 用量的增加先升高后降低,当气相 SiO₂ 用量为0.5%时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率最大,较 MCPA6 分别提高10%和6%,同时缺口冲击强度提高81%;当气相 SiO₂ 用量为1%时,缺口冲击强度最高,为17.5 kJ/m²,比 MCPA6 提高108%。这可能是由于多孔结构气相 SiO₂ 的比表面积较大,通过量子隧道效应在粒子表面形成活性点,易与 MCPA6 基体发生更多的物理化学作用;其次,气相 SiO₂ 通过异相成核作用使结晶速率加快,导致结晶度增大,晶粒尺寸减小,从而使缺口冲击强度提高;此外, KH550 能够改善气相 SiO₂ 在 MCPA6 中的分散性并提高界面相容性,在外力作用下气相 SiO₂ 可引发大量银纹,通过活性表面与 MCPA6 分子链作用形成“丝状连接”结构阻碍微裂

纹的扩展,吸收较多能量,实现了同时增强增韧效果^[15]。但气相 SiO₂ 用量过多会导致团聚程度提高,其在 MCPA6 基体中形成缺陷,内部作用力较弱的团聚体在外力作用下形成应力集中点,以致拉伸和冲击性能下降。

表 3 不同气相 SiO₂ 用量的复合材料拉伸和冲击性能

气相 SiO ₂ 用量 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
0	71.5	232.9	8.4
0.5	78.8	246.5	15.2
1.0	73.2	240.0	17.5
1.5	66.0	222.5	15.0
2.0	64.6	220.3	12.5
2.5	54.9	213.2	11.3

3 结论

(1) 通过原位聚合的方法,并采用 KH550 对气相 SiO₂ 表面进行改性,可以实现气相 SiO₂ 在 MCPA6 基体中均匀分散。

(2) 气相 SiO₂ 的引入能促进 MCPA6 结晶,进而降低吸水率,当气相 SiO₂ 用量为己内酰胺质量的 0.5% 时, MCPA6 / 气相 SiO₂ 复合材料的吸水率最低,为 3.3%;复合材料的热稳定性能也大幅提高,当气相 SiO₂ 用量为己内酰胺质量 2.5% 时,复合材料的起始分解温度和失重速率最大时分解温度分别为 411.0℃ 和 462.7℃,比 MCPA6 分别提高 98.8℃ 和 38℃。

(3) 随气相 SiO₂ 用量增加,拉伸和冲击性能均先升高后降低;当气相 SiO₂ 用量为己内酰胺质量 0.5% 时,复合材料的综合力学性能最佳,拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度较 MCPA6 分别提高 10%、6% 和 81%。

参考文献

- [1] 蒋英,杨桂生,吴玉程. 阴离子聚合聚酰胺 6 改性研究的新进展[J]. 塑料科技,2013,41(12):96-100.
Jiang Ying, Yang Guisheng, Wu Yucheng. Recent progress in modification of PA6 via anionic polymerization[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(12):96-100.
- [2] Xia Housheng, Zhao Xingke, Yang Guisheng. Double in situ synthesis of Fe₃O₄ / polyamide 6 magnetic nanocomposite[J]. Materials Letters, 2013, 98:90-93.
- [3] 李枫,张家山,邱桂学. 聚丁二烯嵌段共聚改性 MC 尼龙的研究[J]. 工程塑料应用,2012,40(6):17-20.
Li Feng, Zhang Jiashan, Qiu Guixue. Study on the properties of monomer cast nylon modified by block copolymerized polybutadiene[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(6):17-20.
- [4] 黄伯芬,王俊杰,杨桂生,等. 硅灰石晶须 / MCPA6 复合材料的

结构与性能[J]. 塑料工业,2011,39(12):34-36.

Huang Bofen, Wang Junjie, Yang Guisheng, et al. Structure and properties of wollastonite whisker / MCPA6 composites[J]. China Plastic Industry, 2011, 39(12):34-36.

- [5] Yan Chun, Li Hongzhou, Zhang Xiaoqing, et al. Preparation and properties of continuous glass fiber reinforced anionic polyamide-6 thermoplastic composites[J]. Materials & Design, 2013, 46:688-695.
- [6] Rusu G, Rusu E. Nylon 6 / TiO₂ composites by in situ anionic ring-opening polymerization of ϵ -caprolactam: Synthesis, characterization, and properties[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2011, 16(8):561-583.
- [7] Wu Tongfei, Liu Andong, Xie Tingxiu, et al. Evaluation of polymethacrylic ionomer as compatibilizers for MCPA6 / clay composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(5):2 727-2 732.
- [8] Pan Bingli, Li Ning, Chu Guangcheng, et al. Tribological investigation of MCPA6 reinforced by boron nitride of single layer[J]. Tribology Letters, 2014, 54(2):161-170.
- [9] Yan Dongguang, Yang Guisheng. A novel approach of in situ grafting polyamide 6 to the surface of multi-walled carbon nanotubes[J]. Materials Letters, 2009, 63(2):298-300.
- [10] Zhang Xiaoqing, Fan Xinyu, Li Hongzhou, et al. Facile preparation route for graphene oxide reinforced polyamide 6 composites via in situ anionic ring-opening polymerization[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(45):24 081-24 091.
- [11] 胡卿,周俊虎,程军,等. 四甲基硅烷燃烧法制备气相白炭黑的研究[J]. 能源工程,2014 (2):12-15.
Hu Qing, Zhou Junhu, Cheng Jun, et al. Research on fumed silica preparing by combustion of tetramethylsilane[J]. Energy Engineering, 2014 (2):12-15.
- [12] Cartledge H C Y, Baillie C A. Studies of microstructural and mechanical properties of nylon / glass composite: Part I-The effect of thermal processing on crystallinity, transcrystallinity and crystal phases[J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(20):5 099-5 111.
- [13] Sun Li, Yang Jintao, Lin Genyao, et al. Crystallization and thermal properties of polyamide 6 composites filled with different nanofillers[J]. Materials Letters, 2007, 61(18):3 963-3 966.
- [14] 王峥,潘庆华,李江,等. 尼龙 6 / 氯化锂复合材料的性能研究[J]. 杭州师范大学学报:自然科学版,2013(3):197-201.
Wang Zheng, Pan Qinghua, Li Jiang, et al. On the properties of PA6 / LiCl composites[J]. Journal of Hangzhou Normal University: Natural Science Edition, 2013(3):197-201.
- [15] 张以河,付绍云,李国耀,等. 聚合物基纳米复合材料的增强增韧机理[J]. 高技术通讯,2004,14(5):99-105.
Zhang Yihe, Fu Shaoyun, Li Guoyao, et al. Strengthening and toughening mechanisms of polymer based nanocomposites[J]. Chinese High Technology Letters, 2004, 14(5):99-105.