

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.04.001

PA6 / EP / LiCl / SiO₂ 复合材料的结构与性能^{*}

刘典新^{1,2},王彩红^{1,2},李诚^{1,2},张敏^{1,2},鲁圣军^{1,2}

(1. 贵州大学材料与冶金学院,贵阳 550003; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心,贵阳 550014)

摘要:采用熔融挤出工艺制备了尼龙(PA)6 / 环氧树脂(EP) / LiCl / SiO₂ 复合材料。研究了 EP 的含量对 PA6 / EP / LiCl / SiO₂ 复合材料的结晶行为、力学及加工性能的影响。研究发现,随着 EP 含量的增加,复合材料的结晶度降低、结晶不完善程度增大、PA6 结晶受限,PA6 / EP / LiCl / SiO₂ 复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度总体上表现出先增大后减小的趋势,而熔体流动速率呈先减小后升高的趋势。当 EP 含量为 3 份时复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度和弯曲强度均达到最大值,分别为 94.68 MPa,11.5 kJ/m² 和 135.36 MPa。

关键词: 尼龙; SiO₂; 环氧树脂; 力学性能; 结晶行为

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)04-0001-04

Structure and Properties of PA6 / EP / LiCl / SiO₂ Composites

Liu Dianxin^{1,2}, Wang Caihong^{1,2}, Li Cheng^{1,2}, Zhang Min^{1,2}, Lu Shengjun^{1,2}

(1. College of Materials Science and Metallurgy Engineering, Gui Zhou University, Guiyang 550003, China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract : PA6 / EP / LiCl / SiO₂ composites were prepared through melting extrusion process. The effect of EP contents on the crystallization behavior, mechanical and processing properties of the composite were studied. The results show that with the increase of EP content, crystallinity of the composite decreases, incomplete crystallization degree increases, the crystallization of PA6 is restricted, and tensile strength, notched impact strength, bending strength of the composite first increase then decrease, melt flow rate of the composite first decreases then increases. When EP content reaches 3 phr, the tensile strength, notched impact strength and bending strength of the composite reach maximum(94.68 MPa, 11.5 kJ/m² and 135.36 MPa).

Keywords : polyamide; SiO₂; epoxy resin; mechanical property; crystallization behavior

低熔点尼龙(PA)6 因具有较低的熔点,且容易取向拉伸而得到广泛的应用,如作为收缩包装袋、汽车输油管及护套管等产品。另外,它也可以添加到聚丙烯、聚碳酸酯、聚氯乙烯等聚合物中制备出力学性能优良、阻隔性能较好的功能材料。现在市面上关于低熔点 PA 的产品主要有 3 种(美国 DUPONT 公司的无定型 PA、瑞士 Ems-Grivory 公司的无定型 PA 共聚物、日本东丽公司的低熔点共聚 PA)。目前,国内外学者对 PA 与金属离子的络合研究也主要采用的是合成法^[1-3],由于合成量少及工艺条件复杂而限制了低熔点尼龙在市场上的应用。本课题组利用易加工处理的熔融挤出法成功地制备了低熔点 PA^[4-7],但它在力学性能、耐热性能等方面还有待提高。

笔者采用较高活性的环氧树脂(EP)改性低熔点 PA6,利用硅烷偶联剂处理后的 SiO₂ 改善 EP 在 PA6 中的分散性和低熔点 PA6 的力学性能。研究

了 EP 的含量对 PA6 / EP / LiCl / SiO₂ 复合材料的结晶行为、力学及加工性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6 : 1013B,日本宇部公司;

无水 LiCl : 分析纯,成都金山化学试剂有限公司;

EP : 上海树脂厂有限公司;

纳米 SiO₂ : VK-SP30S,杭州万景新材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆挤出机: TSSK-3540 型,张家港市普瑞塑胶机械有限公司;

^{*} 贵州省自然科学基金项目(黔科合 J 字[2012]2123 号),贵阳市工业振兴科技计划项目([2012]1012-11)

联系人: 王彩红,硕士,高级实验师,主要研究聚合物合成及改性

收稿日期: 2014-01-18

注塑机: PL860 / 290 型, 无锡海天机械有限公司;

微机控制电子万能试验机: WDW-10 型, 济南耐而试验机有限公司;

万能制样机: ZHY-W 型, 承德试验机有限责任公司;

悬臂梁冲击试验机: XJUD-5.5 型, 厦门崇达智能科技有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: SRZ-400E 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

差热扫描量热 (DSC) 仪: Q2000 型, 美国 TA 公司;

广角 X 射线衍射 (WAXD) 仪: D / MAX-2200 型, 日本理学电机株式会社。

1.3 试样的制备

将无水 LiCl 及 EP 在 100℃ 的烘箱中烘 10 h, PA6 在 80℃ 烘箱中烘 12 h。之后将 PA6, LiCl, SiO₂, EP 分别按质量比 100 / 3 / 2 / 1, 100 / 3 / 2 / 3, 100 / 3 / 2 / 5, 100 / 3 / 2 / 7, 100 / 3 / 2 / 9 混合均匀, 在同向双螺杆挤出机上挤出造粒 (温度为 210 ~ 240℃), 制得 PA6 / LiCl / SiO₂ / EP 复合材料。将烘干后的物料注塑成标准试样。

1.4 性能测试

DSC 测试: 在氮气保护下, 将 PA6 / EP / LiCl / SiO₂ 复合材料快速升温至 250℃, 并恒温 5 min, 然后以 10℃ / min 降至 40℃, 再以 10℃ / min 升温到 250℃ 熔融, 记录降温 and 升温过程中热焓 (ΔH) 随温度的变化。

WAXD 分析: 测试条件为 CuK α 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 记录 $2\theta=10^\circ \sim 40^\circ$ 的连续扫描谱。

拉伸强度与弯曲强度分别按照 GB / T 1040-2006 和 GB / T 9341-2008 进行测试, 缺口冲击强度按照 GB / T 1843-2008 测试, 试样的缺口为 V 型缺口试样, 缺口深 2 mm。

MFR 按 GB / T 3682-2000 测试, 温度为 230℃, 负荷 2.16 kg。

2 结果与讨论

2.1 DSC

图 1、图 2 是不同 EP 含量下 PA6 / EP / LiCl / SiO₂ 复合材料的熔融和结晶曲线, 相关数据见表 1。由图 1、图 2 和表 1 可见, 随着 EP 含量的增加, 复合材料的熔融峰温度 (T_m)、结晶温度 (T_c) 均向低温方

向移动, 当 EP 含量超过 5 份后, 复合材料的 T_m , T_c 变化不大。当 EP 含量为 1 份和 3 份时, 复合材料有双重熔融峰出现, 双重熔融峰的出现可能是因为 PA6 中存在 α 和 γ 两种晶型, 也可能是因为 PA6 中不同完善程度的晶体在升温过程中发生了重新组合, 而在熔融曲线上有多重熔融峰^[8]。复合材料加入 EP 后, EP 中的环氧基团与 PA6 分子中的端氨基、端羧基及分子链中的酰胺基团发生交联反应, 限制了 PA6 分子链的运动, 导致 PA6 结晶不完善程度增大, T_m , T_c 向低温方向移动, ΔH , X_c 减小。当 EP 含量为 3 份时, 复合材料没有熔融峰出现, 这可能是因为 EP 与 PA6 扩链反应程度达到最大, 使得 PA6 结晶受限严重, 在 DSC 测试中热流较小检测不到引起的。当 EP 含量大于 5 份后, 复合材料的 T_m 和 T_c 变化不大, 这主要是因为一方面 SiO₂ 不能将 EP 均匀分散在 PA6 中, 聚集的 EP 本身发生均聚, EP 与 PA6 不能充分地交联。另一方面, PA6 与 EP 发生扩链反应有限, 多余的 EP 将不再参与反应。

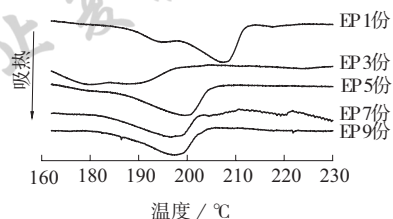


图 1 不同 EP 含量下 PA6 / EP / LiCl / SiO₂ 复合材料熔融曲线

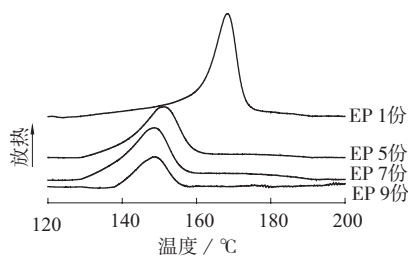


图 2 不同 EP 含量下 PA6 / EP / LiCl / SiO₂ 复合材料结晶曲线

表 1 不同 EP 含量下 PA6 / EP / LiCl / SiO₂ 复合材料的 DSC 数据

EP 含量 / 份	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
1	207.35	168.24	42.85	18.9
5	198.64	151.26	30.68	14.1
7	196.68	148.58	29.20	13.6
9	196.97	148.79	17.77	8.4

注: ΔH —熔融焓; X_c —结晶度。

2.2 XRD

图 3 和图 4 分别是不同 EP 含量下 PA6 / EP / LiCl / SiO₂ 复合材料和 LiCl 的 WAXD 图。表 2 是图 3 进行分峰拟合后的数据^[9]。从图 3 可以看出, 复合材料中未出现 LiCl 的特征衍射峰, 表明 LiCl

与 PA6 完全反应,形成了新的配位结构。另外, EP 的加入对 PA6 的结晶程度及晶体结构都有很大的影响,从表 2 可以看出,当 EP 含量为 1 份和 3 份时,复合材料存在 γ 和 α 两种晶型,这说明 DSC 中的双重熔融峰是因为这两种晶型引起的。随着 EP 含量的增加,复合材料的结晶度表现出下降的趋势,这与 DSC 表现的规律相一致。

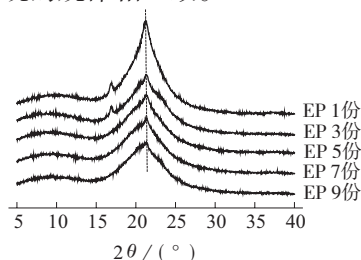


图 3 不同 EP 含量下 PA6/EP/LiCl/SiO₂ 复合材料 WAXD 图

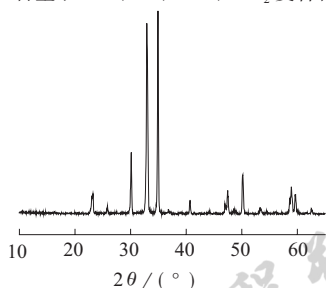


图 4 LiCl 的 WAXD 图

表 2 不同 EP 含量下 PA6/EP/LiCl/SiO₂ 复合材料的

WAXD 分峰拟合数据

EP 含量 / 份	$X_{c\gamma} / \%$	$X_{c\alpha} / \%$	$X_c / \%$
1	10.5	2.6	13.1
3	6.5	3.1	9.6
5	6.7	0	6.7
7	4.1	0	4.1
9	3.9	0	3.9

注: $X_{c\gamma}$ — γ 晶型结晶度; $X_{c\alpha}$ — α 晶型结晶度; X_c —总结晶度。

2.3 力学性能

图 5 是 PA6/EP/LiCl/SiO₂ 复合材料的拉伸强度随 EP 含量变化的曲线。由图 5 看出,随着 EP 含量的增加,复合材料的拉伸强度呈先增大后减小的趋势,当 EP 含量达到 3 份时,拉伸强度达到最大值 94.68 MPa。这主要是因为 EP 含量较少时, SiO₂

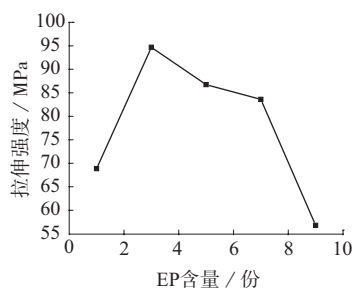


图 5 PA6/EP/LiCl/SiO₂ 复合材料拉伸强度随 EP 含量变化曲线

可以较好地分散 EP, EP 与 PA6 能充分地扩链交联,复合材料的拉伸强度也随着 EP 含量的增加而增大,但当 EP 含量大于 3 份后, EP 不能得到充分的分散而聚集在一起,并且以小分子的形式存在体系中,而起到增塑的作用。另外,也因 PA6 与 EP 的扩链反应有限,当 EP 含量过多时,过多的 EP 不再与 PA6 发生反应,复合材料的拉伸强度降低。

图 6 所示 PA6/EP/LiCl/SiO₂ 复合材料的缺口冲击强度随 EP 含量变化的曲线。由图 6 看出, PA6/EP/LiCl/SiO₂ 复合材料的缺口冲击强度随 EP 含量的增加表现出先增大后减小的趋势,当 EP 含量为 3 份时,缺口冲击强度达到最大值 11.5 kJ/m²。这是因为一方面由于纳米 SiO₂ 粒子比表面积很大,与 EP 的界面粘接作用强,可以吸收大量冲击能,而起到增韧的效果,另一方面,经过亲 EP 的偶联剂处理的 SiO₂ 有较好的分散,使液体 EP 与 PA6 分布均匀,能够更好地进行扩链使缺口冲击强度增大,但当 EP 含量过多后,多余的 EP 不能参与扩链而是以小分子形式存在于体系中,使缺口冲击强度降低。

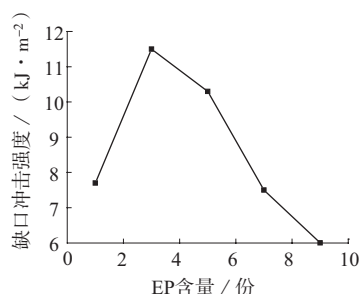


图 6 PA6/EP/LiCl/SiO₂ 复合材料的缺口冲击强度随 EP 含量变化的曲线

图 7 是 PA6/EP/LiCl/SiO₂ 复合材料的弯曲强度随 EP 含量变化的曲线。由图 7 看出,当 EP 含量小于 5 份时,随着 EP 含量的增加,复合材料的弯曲强度表现出先增大后减小的趋势,当 EP 含量为 3 份时,复合材料的弯曲强度达到最大为 135.36

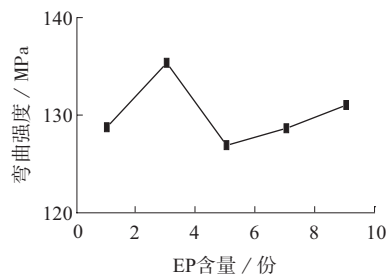


图 7 PA6/EP/LiCl/SiO₂ 复合材料的弯曲强度随 EP 含量变化的曲线

MPa。而当 EP 含量大于 5 份后复合材料的弯曲强度略有增加。这主要是因为复合材料加入适量 EP 时, EP 与 PA6 发生扩链交联反应,复合材料的弯曲强度增大,当 EP 含量达到一定时, PA6 分子内没有可以和 EP 发生扩链反应的基团,此时复合材料交联达到最大,弯曲强度达到最大值,这与复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度表现的规律一致,而 EP 含量过多时,多余 EP 反而在复合材料中起到小分子增塑的作用,而导致弯曲强度下降。

2.4 MFR

图 8 是 PA6/EP/LiCl/SiO₂ 复合材料的 MFR 随 EP 含量变化的曲线。随着 EP 含量的增加,复合材料的 MFR 呈先减小后增大的趋势,当 EP 含量为 3 份时,达到最小值 1.74 g/10 min,这主要是因为少量 EP 加入后,它与 PA6 发生扩链反应使 PA6 分子量增大,交联密度增大,导致复合材料的分子链段运动受到限制, MFR 下降,当 EP 含量大于 3 份后,多余的 EP 小分子又使得复合材料的 MFR 增大。

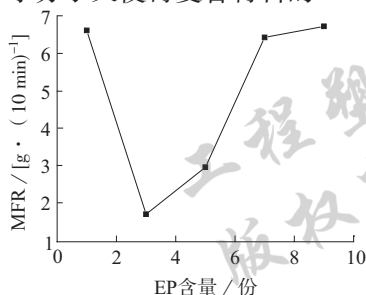


图 8 PA6/EP/LiCl/SiO₂ 复合材料的 MFR 随 EP 含量变化的曲线

3 结论

(1) 通过 DSC 和 WAXD 测试表明, EP 与 PA6 的扩链交联反应可以破坏 PA6 分子链间的结构,使 PA6 的结晶度下降,结晶不完善程度增大, PA6 的结晶受到限制。

(2) PA6/EP/LiCl/SiO₂ 复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度都随 EP 含量的增加总体上表现出先增大后减小的趋势,当 EP 含量为 3 份时,复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度、

弯曲强度均达到最大值 (94.68 MPa, 11.5 kJ/m², 135.36 MPa), 而 PA6/EP/LiCl/SiO₂ 复合材料的 MFR 表现出先降低后升高的趋势。

参考文献

- [1] 黄保贵,陶栋梁,徐怡庄,等. 聚己内酰胺—锌盐相互作用的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(3): 506–508.
Huang Baogui, Tao Dongliang, Xu Yizhuang, et al. Interaction between polyamide and zinc salt[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, 23(3): 506–508.
- [2] 孙文秀,胡先波,徐怡庄,等. 聚酰胺和稀土离子相互作用的研究[J]. 化学学报, 2000, 58(12): 1602–1607.
Sun Wenxiu, Hu Xianbo, Xu Yizhuang, et al. Study on the interaction polyamide and lanthanide ions[J]. Acta Chimica Sinica, 2000, 58(12): 1602–1607.
- [3] Xiong Chuanxi, Lu Shengjun, Wang Tao, et al. Study on morphology of compatibilized poly (vinyl chloride) / ultrafine polyamide-6 blends by styrene-maleic anhydride[J]. J Appl Polym Sci, 2005, 97(3) : 850–854.
- [4] Lu Shengjun, Zhou Zhimin, Yu Jie, et al. Study on the influence of crystal structures on the performance of low melting polyamide6[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2013, 52(2): 157–162.
- [5] 鲁圣军,李飞,于杰,等. PA6/LiCl 复合材料结构分析与性能研究[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(9) : 71–74.
Lu Shengjun, Li Fei, Yu Jie, et al. The structure analysis and performance research of PA6/LiCl composites[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(9) : 71–74.
- [6] Lu Shengjun, Gan Huahua, He Min, et al. Effect of shear intensity on structure and properties of PA1010/CaCl₂ composites[J]. Advanced Materials Research, 2012, 476–478 : 2231–2238.
- [7] Lu Shengjun, Gan Huahua, Li Yang. Polymer blends of poly (vinyl chloride) and lower-melting point polyamide-6 compatibilized by epoxy[J]. Advanced Materials Research, 2012, 550–553 : 882–890.
- [8] Weng Wengui, Chen Guohua, Wu Dajun. Crystallization kinetics and melting behaviors of nylon 6 / foliated graphite nanocomposites[J]. Polymer, 2003, 44 : 8119–8132.
- [9] Ho Jiachong, Wei Kung-Hwa. Induced $\gamma \rightarrow \alpha$ crystal transformation in blends of polyamide 6 and liquid crystalline copolyester[J]. Macromolecules, 2000, 33 : 5181–5186.

英国启动二氧化碳基生物塑料研究

约克大学研究人员正着手于一项由政府全额拨款的重大科研项目。该项目旨在通过前沿科技将废弃生物质及二氧化碳转换成塑料原料。英国工程和物理科学研究委员会 (EPSRC) 已向约克大学绿色化学研究中心拨款 300 万欧元, 作为研究经费。EPSRC 项目的主要任务是以橘皮、松针、木屑等废弃生物质为原料, 研发出石油基聚合物替代物。

约克大学研究组负责人称, 为确保产品的成功问世, 他

们还将携手帝国理工学院及纽卡斯尔大学的特殊领域专家共同完成这个名为 EPSRC 的 5 年计划项目。此外, 乐天化学、英国 Plastica 以及化工巨头拜耳将成为该项目的三大重要战略伙伴。

传统的塑料均由不可再生资源生产而成, 无法实现二次利用。EPSRC 项目研制新型生物基材料一旦取得成功, 将为塑料行业的可持续发展注入新鲜血液, 同时还会推动整个英国制造业的繁荣发展。

(中聚网)