

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.12.012

熔融挤出温度对 PA6/LiCl 复合材料结构与性能的影响^{*}张敏^{1,2}, 许恩惠^{1,2}, 李诚^{1,2}, 王彩红^{1,2}, 鲁圣军^{1,2}

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 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: 通过傅里叶变换红外光谱仪、差示扫描量热仪、X射线衍射仪研究了熔融挤出温度对聚酰胺(PA)6/LiCl 复合材料结晶行为和力学性能的影响。结果表明, 熔融挤出温度越高, LiCl 与 PA6 的络合反应程度越大, PA6/LiCl 复合材料的结晶不完善程度增大, 结晶度减小; 随着熔融挤出温度的提高, PA6/LiCl 复合材料的弯曲强度、拉伸强度均先减小后增大, 分别在 260℃ 和 240℃ 时出现最小值 90.19 MPa 和 46.82 MPa, 缺口冲击强度则先增大后减小, 在 250℃ 时达最大值 2.30 kJ/m²。

关键词: 聚酰胺 6; LiCl; 熔融挤出温度; 结构; 性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)12-0054-04

Effect of Melt Extrusion Temperature on Structure and Properties of PA6/LiCl Composites

Zhang Min^{1,2}, Xu Enhui^{1,2}, Li Cheng^{1,2}, Wang Caihong^{1,2}, Lu Shengjun^{1,2}

(1. College of Material and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: The effect of melt extrusion temperature on crystallization and mechanical properties of PA6/LiCl composites were investigated by FTIR, DSC and XRD. Results show that the higher the processing temperature, the deeper the complex degree of PA6 and LiCl, at the same time, the crystallinity of PA6/LiCl composites is smaller, the crystal degree is more imperfect. As the extrusion temperature increase, the tensile strength and bending strength of composites decrease firstly and then increase, and they reach the minimum of 46.82 MPa and 90.19 MPa respectively at 240℃ and 260℃. The notched impact strength of the composites increase firstly and then decrease, and it reach the maximum of 2.30 kJ/m² at 250℃.

Keywords: polyamide 6; lithium chloride; melt extrusion temperature; structure; property

聚酰胺(PA)6分子链中含有大量的酰胺基团,同时分子链末端有羧基和氨基,是一种强极性、分子间能形成氢键的结晶性聚合物^[1]。金属离子能与高分子侧链上的极性基团作用,大幅度改善高分子体系的各种性能,为改进高分子材料的性能提供了一个新途径^[2]。M. G. Wyzgoski等^[3]在用DMF为溶剂配制的PA6溶液中加入LiCl,发现PA6与LiCl形成四面体结构的络合物,随着LiCl含量增大,PA6的应力裂变越来越敏感,拉伸强度明显下降,玻璃化转变温度(T_g)增大。N. Vasanthana等^[4]研究发现路易斯酸与PA的氢键发生络合反应,破坏PA分子链间的氢键。LiCl和CaCl₂都属于路易斯酸,因而成煦、鲁圣军等^[5-7]研究了CaCl₂对PA6结晶、流变等性能和力学性能的影响,并证实了Ca²⁺能与PA6分子链上的酰胺基团发生络合反应,使PA6的结晶不完善程度增加,直至无定型态。目前有关路易斯酸改性PA的研究主要是采用CaCl₂,而对LiCl

和其反应挤出的工艺条件研究较少。笔者选用络合反应能力更强的LiCl用熔融反应挤出的方法制备低熔点PA6^[8-10]。固定LiCl含量和螺杆转速,在PA6的可加工温度范围内改变熔融挤出温度制备PA6/LiCl复合材料,研究了熔融挤出温度对PA6/LiCl复合材料结构与性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: 1013B, 粒料, 日本宇部公司;

无水LiCl: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆挤出机: TSE-40A型, 南京瑞亚高

^{*} 贵州省自然科学基金项目([2012]2123号)、贵阳市工业振兴科技计划项目([2012101]2-11)

联系人: 王彩红, 硕士, 实验师, 主要从事聚合物结构与性能研究

收稿日期: 2013-09-17

聚物装备有限公司;

塑料切粒机: PQ100/200 型, 化工部晨光化工研究院塑料机械研究所;

注塑机: CJ80MZ-NC II 型, 震德塑料机械厂有限公司;

微机控制电子万能试验机: WDW-10C 型, 上海华龙测试仪器公司;

万能制样机: ZHY-W 型, 承德试验机有限责任公司;

液晶式摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: NEXUS670 型, 美国 Thermo 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q20 型, 美国 TA 公司;

广角 X 射线衍射 (XRD) 仪: X'Pert Pro MPD 型, 荷兰帕纳科公司。

1.3 试样制备

将 PA6 在 80℃ 的鼓风干燥箱中干燥 8 h, 备用。无水 LiCl 在 120℃ 鼓风干燥 8 h, 用可控温高速搅拌机粉碎后, 再过 100 目筛制得 LiCl 粉末备用。

将 PA6 与 LiCl 按 95.5:4.5 的比例混合均匀后, 在双螺杆挤出机中反应挤出, 螺杆转速为 240 r/min, 加料速度 20 r/min, 挤出机最高温度分别设为 230, 240, 250, 260, 270℃。将挤出粒料用注塑机注塑成标准试样。

1.4 性能测试与表征

缺口冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试;

DSC 分析: 在氮气保护下, 以 5℃/min 升、降温速率测量材料的等速升温 and 降温的熔融、结晶过程;

FTIR 分析: 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描 32 次;

XRD 分析: Cu K_α 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, K=0.02(nm), 2θ=2°~40°, 连续扫描记谱。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为不同熔融挤出温度下 PA6/LiCl 复合材料的 FTIR 图谱。由图 1 可见, 在 1640 cm⁻¹ 和 3300 cm⁻¹ 处分别是 C=O 和 N—H 伸缩振动吸收峰, 两个特征吸收峰的存在依赖于 PA6 分子链间的氢键^[4]。但随着挤出温度的增加, 3300 cm⁻¹ 处的伸缩振动峰强度逐渐减弱^[11], 并发生峰的漂移,

3400 cm⁻¹ 处的峰逐渐明显。主要是由于 Li⁺ 和 C=O 发生络合反应, 释放了 N—H 从而向高频移动。挤出温度为 270℃ 时 N—H 基本消失。红外分析结果说明, 提高熔融挤出温度, LiCl 与 PA6 之间更易发生络合反应, 使 PA6 分子间的氢键破坏。

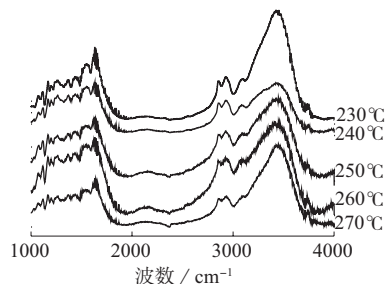
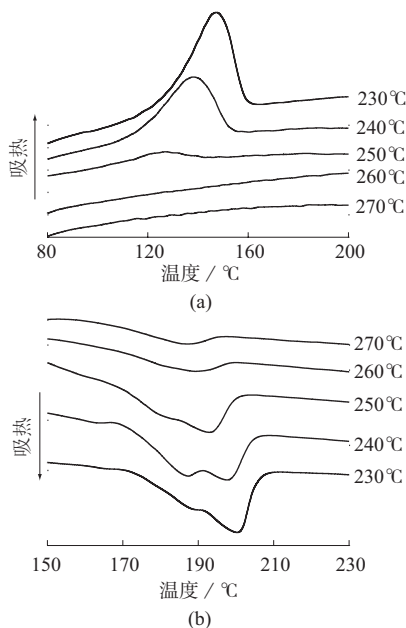


图 1 不同熔融挤出温度下 PA6/LiCl 复合材料的 FTIR 谱图

2.2 DSC 分析

图 2 为不同熔融挤出温度下 PA6/LiCl 复合材料的 DSC 结晶和熔融曲线。由图 2a 可知, 在等速降温结晶过程中, PA6/LiCl 复合材料的结晶峰面积随熔融挤出温度的提高而逐渐降低, 当温度为 260℃ 时, PA6/LiCl 复合材料的结晶曲线上已没有明显的结晶峰。由图 2b 可知, 当温度为 230℃ 时熔融曲线上出现明显的双熔融峰, 当温度达到 250℃ 时, 低温的熔融峰基本消失, 变为单一的熔融峰。



a—结晶曲线; b—熔融曲线

图 2 不同熔融挤出温度下 PA6/LiCl 复合材料的 DSC 曲线

对 DSC 结晶曲线数据进行分析, 结果如表 1 所示。熔融挤出温度从 230℃ 升高到 270℃ 时, 熔融温度从 200.31℃ 降低到 187.07℃, 结晶度从 14.19% 减少到 1.06%。

表1 不同熔融挤出温度下 PA6/LiCl 复合材料的 DSC 数据

熔融挤出温度 / °C	熔融温度 / °C	熔融热 / (J · g ⁻¹)	结晶度 / %	结晶温度 / °C
230	200.31	25.87	14.19	158.34
240	197.65	21.13	11.59	151.88
250	192.91	15.04	8.25	
260	189.26	2.59	1.42	
270	187.07	1.93	1.06	

DSC 分析结果表明,随着熔融挤出温度的提高,增加了复合材料的自由体积从而减小了分子链之间的缠结,使黏度降低,有利于 LiCl 均匀分散到 PA6 分子链间并与酰胺基团发生络合反应,破坏了 PA6 分子链间的氢键,降低了复合材料的结晶度和熔点,同时使 PA6 的熔融峰从双峰变为单峰,并且向低温方向移动。

2.3 XRD 分析

图3为不同熔融挤出温度下复合材料和 LiCl 的 XRD 曲线。图3a中没有明显的 LiCl 特征峰,说明加入 LiCl 后发生了化学反应,而不是简单的共混,这与红外分析结果一致。随着熔融挤出温度的提高,峰面积稍有下降,而复合材料的结晶度逐渐减小,和 DSC 结果一致。在图3a中 X 射线特征峰中有明显的晶型转变,随着温度的提高,PA6 的 α 晶型 (2θ 角度分别为 20° 和 23.7°) 和 γ 晶型 (2θ 角为 21.4°)^[12] 两种晶型逐渐变为一种晶型—— γ 晶型。

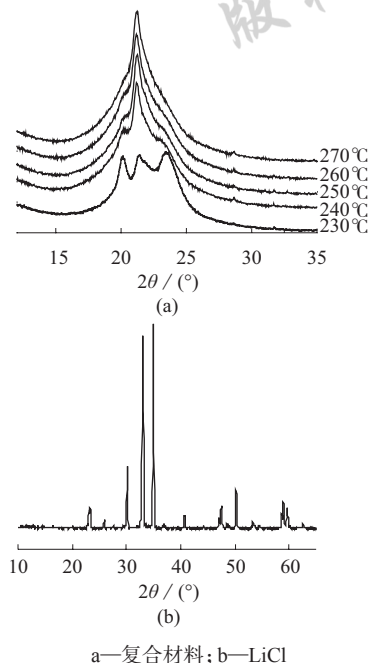


图3 不同熔融挤出温度下 PA6/LiCl 复合材料和 LiCl 的 XRD 曲线

2.4 力学性能分析

图4示出不同熔融挤出温度下 PA6/LiCl 复合

材料的拉伸强度、弯曲强度。从图4可以看出,温度从 230°C 升高到 240°C 时, PA6/LiCl 复合材料的拉伸强度从 93.76 MPa 降低到 46.82 MPa ,随后当温度继续升高,复合材料的拉伸强度变化不大。PA6/LiCl 复合材料的弯曲强度随温度的提高先减小再增大,在 260°C 时, PA6/LiCl 复合材料的弯曲强度达最小值,为 90.19 MPa 。当熔融挤出温度提高时 LiCl 和 PA6 络合反应程度增大,导致聚合物结晶度下降导致力学性能降低。当温度继续升高时络合反应程度较大,络合反应使分子间产生比氢键更强的作用力,而使力学性能稍有提高。

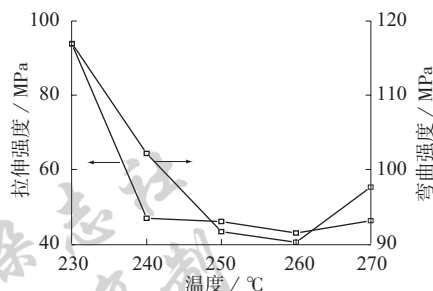


图4 不同熔融挤出温度下 PA6/LiCl 复合材料的拉伸和弯曲强度

图5示出不同熔融挤出温度下 PA6/LiCl 复合材料的缺口冲击强度。从图5可以看出,随着温度的提高, PA6/LiCl 复合材料的缺口冲击强度先增大再减小, 250°C 时达最大值 2.30 kJ/m^2 。这主要是由于加入 LiCl 后导致氢键破坏,结晶度下降的同时由于络合反应产生了分子间作用力,从而使冲击强度提高产生极值。

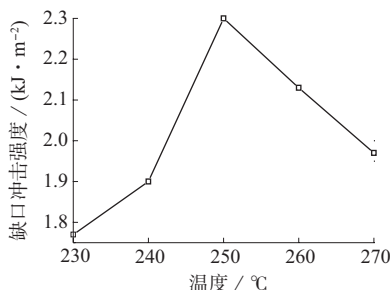


图5 不同熔融挤出温度下 PA6/LiCl 复合材料的缺口冲击强度

2.5 MFR 分析

图6示出不同熔融挤出温度下 PA6/LiCl 复合材料的 MFR。由图6可看出,随着熔融挤出温度的提高,复合材料的熔体流动性能逐渐下降, MFR 从 230°C 时的 9.15 g/10 min 降低到 270°C 时的 5.68 g/10 min 。一般认为 LiCl 加入到 PA6 中主要起两方面作用:一方面起到了络合交联作用,另一方面络合交联作用降低了分子链的运动能力,使 PA6 结晶不完善,从而降低其结晶度。当熔融温

度提高时,一方面分子链运动能力增大,另一方面 LiCl 的加入增强了 PA6 分子间相互移动时的摩擦力,阻碍了 PA6 分子链的运动,此时络合作用起主导作用,因而使复合材料的 MFR 降低;复合材料中的锂离子越多,对 PA6 分子链运动的阻碍作用就越强, MFR 也就越低。

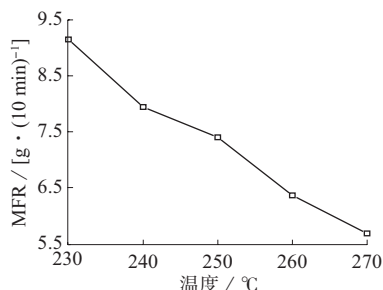


图6 不同熔融挤出温度下 PA6 / LiCl 复合材料的 MFR

3 结论

(1) 提高熔融反应挤出温度,有利于 LiCl 分散到 PA6 分子间发生络合反应,破坏 PA6 分子间的氢键,降低 PA6 的熔点、结晶度,使结晶不完善;

(2) 当熔融挤出温度提高时, PA6 / LiCl 复合材料的拉伸强度和弯曲强度均呈先减小后增大的趋势,而缺口冲击强度呈先增大后减小的趋势,熔体流动性能则逐渐降低。

参考文献

- [1] Shi Jing, Wang Yong, Gao Yao, et al. Effects of coupling agents on the impact fracture behaviors of T-ZnO_w / PA6 composites[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68: 1338–1347.
- [2] Lantman C W, MacKnight W J. Structural properties of ionomers[J]. Annual Reviews in Materials Science, 1989, 19(8): 295–317.
- [3] Wyzgoski M G, Novak G E. Stress cracking of nylon polymers in aqueous salt solution[J]. Journal of Materials Science, 1987, 22(5): 1715–1723.
- [4] Vasanthana N, Kotekb R, Jungb D W, et al. Lewis acid–base complexation of polyamide 66 to control hydrogen bonding,

extensibility and crystallinity[J]. Polymer, 2004, 45: 4077–4085.

- [5] 成煦,何其佳,张爱民. 氯化钙对尼龙 6 无定形转变过程的原位红外研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2004(3): 295–298.
Cheng Xu, He Qijia, Zhang Aimin. Time-resolved FTIR study of amorphous process of nylon 6 with calcium chloride[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004(3): 295–298.
- [6] 鲁圣军,李飞,何敏,等. CaCl₂ 含量对 PA6 / CaCl₂ 复合材料结构与性能的影响 [J]. 塑料, 2012, 41(1): 39–41.
Lu Shengjun, Li Fei, He Min, et al. The effect of content of CaCl₂ on the structure and properties of PA6 / CaCl₂ composite[J]. Plastics, 2012, 41(1): 39–41.
- [7] 鲁圣军,甘华华,何敏,等. 熔融挤出温度对 PA6 / CaCl₂ 复合材料结构与性能的影响 [J]. 中国塑料, 2011, 25(11): 70–73.
Lu Shengjun, Gan Huahua, He Min, et al. Effect of processing temperature on structure and properties of PA6 / CaCl₂ composites[J]. China Plastics, 2011, 25(11): 70–73.
- [8] 于杰,钱志军,洪升,等. 剪切强度对 PA6 / CaCl₂ 复合材料结构与性能的影响 [J]. 中国塑料, 2008, 22(6): 62–66.
Yu Jie, Qian Zhijun, Hong Sheng, et al. Effect of shear intensity on structure and properties of PA6 / CaCl₂ composites[J]. China Plastics, 2008, 22(6): 62–66.
- [9] 罗筑,洪升,钱志军,等. CaCl₂ 的粒度分布对 PA6 / CaCl₂ 复合材料结构与性能的影响 [J]. 塑料, 2009, 38(1): 89–92.
Luo Zhu, Hong Sheng, Qian Zhijun, et al. Effect of particle size of calcium chloride on the structure and properties of PA6 / CaCl₂ composites[J]. Plastics, 2009, 38(1): 89–92.
- [10] 王彩红,洪升,钱志军,等. 均匀设计在低熔点尼龙 6 制备中的应用 [J]. 塑料, 2009, 38(6): 53–55.
Wang Caihong, Hong Sheng, Qian Zhijun, et al. Application of uniform design in preparation of low melting point polyamide 6[J]. Plastics, 2009, 38(6): 53–55.
- [11] Rotter C, Ishida H. FTIR separation of nylon-6 chain conformations: clarification of the mesomorphous and γ -crystalline phases[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1992, 30: 489–495.
- [12] Fornes T D, Paul D R. Crystallization behavior of nylon 6 nano-composites[J]. Polymer, 2003, 44: 3945–3961.

拜耳高科技塑料提升智能手机拍照性能

拜耳材料科技的一种高性能塑料有助于满足智能手机的需求,使手机拍摄出高品质的照片。公司已经研发出一种材料解决方案,能够在提升图像质量的同时,使闪光灯透镜更持久耐用。该技术以 Apec 为基础, Apec 是一种特殊的聚碳酸酯,集轻质、高透明度和高耐热性等属性于一身。

这些属性的组合能够提升 LED 透镜的耐冲击性。Apec 的使用使得拍出的照片更清晰、颜色更真实。

拜耳材料科技新加坡技术销售经理 Wilfredo Aguilar 表

示,“我们的材料已经应用于汽车大灯的透镜上。目前,我们正在转向另一个应用领域。” Aguilar 谈到, Apec 能够完全符合制造商的要求。“通过与制造商密切合作,我们能够确保全新的解决方案精确满足行业和客户的需求。”

这种材料特别适用于要求高耐热性的应用,因此被广泛应用于汽车、电子、医疗技术等领域。除了高透明度和较大的冲击强度之外,该材料还具备良好的尺寸稳定性和耐候性。此外, Apec 还可通过多种方式进行成型和加工处理。

(慧聪塑料网)