

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.11.006

POE-g-MAH 对低熔点 PA6 结构与性能的影响^{*}

刘典新^{1,2},何敏^{1,2},甘华华^{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:采用一步熔融挤出工艺制备了尼龙(PA)6/CaCl₂/马来酸酐接枝聚烯烃弹性体(POE-g-MAH)复合材料,研究了不同 POE-g-MAH 含量对 PA6/CaCl₂/POE-g-MAH 复合材料的结晶熔融行为及力学性能的影响。结果表明,随着 POE-g-MAH 含量的增加,PA6/CaCl₂/POE-g-MAH 复合材料的冲击强度显著提高,拉伸强度下降,当 POE-g-MAH 的质量分数为 25% 时,PA6/CaCl₂/POE-g-MAH 复合材料的冲击强度达到 75.2 kJ/m²,比 PA6/CaCl₂(7.4 kJ/m²)提高了 10.2 倍,且随 POE-g-MAH 含量的增加,复合材料的熔融温度先升高后降低。POE-g-MAH 的加入降低了复合材料的结晶完善程度。

关键词:尼龙 6; POE-g-MAH; 氯化钙; 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(2013)11-0031-04

Effect of POE-g-MAH on Structure and Properties of Low Melting Point PA6

Liu Dianxin^{1,2}, He Min^{1,2}, Gan Huahua^{1,2}, Zhang Min^{1,2}, Lu Shengjun^{1,2}

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

Abstract: The effects of the POE-g-MAH contents on the crystallization behavior and the mechanical properties of PA6/CaCl₂/POE-g-MAH composites which were prepared through a step melting extrusion process were researched. The results show that as the POE-g-MAH content increasing, the impact strength of PA6/CaCl₂/POE-g-MAH composites increases significantly, but tensile strength decreases. When the mass fraction of POE-g-MAH reaches 25%, the impact strength of the composite reaches 75.2 kJ/m², which increases 10.2 times than that of PA6/CaCl₂ (7.4 kJ/m²). With the increase of the POE-g-MAH content, the melting temperature of PA6/CaCl₂/POE-g-MAH composites increase firstly and decreases lastly. Besides, the crystallization complete degree decreased by POE-g-MAH.

Keywords: polyamide 6; POE-g-MAH; calcium chloride; property; crystallization behavior

现在市场上低熔点尼龙(PA)6 改性聚合物主要有 3 种,一种是美国 DUPONT 公司生产的无定型阻隔 PA SELAR PA3426,另一种为瑞士 Ems-Grivory 公司新开发出的无定型 PA 共聚物,改性后的 PA 由于容易拉伸取向,可以用于制备香肠外包装、收缩包装袋等高收缩率的产品,还有一种是日本一家公司生产的低熔点 PA,它主要用于生产汽车输油管、护套管等产品。但这些产品都是采用合成方法生产的,价格昂贵。在国内 PA6 低熔点的研究还停留在实验室阶段,并且他们所用的方法也主要是熔融密炼法与溶液反应法,然而这些方法都不适合材料的加工和大规模生产^[1-3]。笔者^[4-6]用可调控、可规模化生产、容易加工处理的熔融挤出法,在挤出机中采用 CaCl₂ 对 PA6 络合改性制备出低熔点的 PA6,但是低熔点 PA6 在干态及低温下的冲击性能较差,因而限制了它的应用。

笔者用马来酸酐接枝聚烯烃弹性体(POE-g-MAH)改性低熔点 PA6,研究了 POE-g-MAH 的用量对低熔点 PA6 的结晶行为和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6(粒料): 1013B, 日本宇部公司;

无水 CaCl₂: 分析纯, 成都金山化学试剂有限公司;

POE-g-MAH: 南京德巴高分子材料有限公司。

1.2 仪器及设备

同向双螺杆混炼挤出机: TSE-40A 型, 南京瑞

^{*} 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([2012101]2-11)

联系人: 鲁圣军, 教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事聚合物结构与性能研究

收稿日期: 2013-08-16

亚高聚物制备有限公司;

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;

差示扫描量热(DSC)仪: PEDSC-2C型,美国Thermo公司;

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

熔体流动速率(MFR)仪: XRL-400型,广东震德塑料机械有限公司。

1.3 试样制备

无水 CaCl_2 在高速混合机上混合 40 min 后用 150 μm 筛子过筛得到 CaCl_2 粉末,并在 120 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中放置 8 h, PA6 则在 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干 12 h。PA6, CaCl_2 , POE-g-MAH 配比为 94/6/0, 94/6/5, 94/6/10, 94/6/15, 94/6/20, 94/6/25。将在同向双螺杆挤出机上挤出造粒(各区温度在 200~240 $^{\circ}\text{C}$), 制得 PA6/ CaCl_2 /POE-g-MAH 复合材料。烘干后的 PA6/ CaCl_2 /POE-g-MAH 复合材料经注塑成标准试样。

1.4 性能测试

缺口冲击强度按照 GB/T 1843-2008 测试。

拉伸强度按照 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速率为 50 mm/min,在万能制样机上制得 V 型缺口试样,缺口深 2 mm,缺口尖角半径为 0.25 mm。

DSC 分析: 在氮气保护下,测量 PA6/ CaCl_2 /POE-g-MAH 复合材料在等速升温 and 降温过程中的熔融结晶行为,先快速升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,恒温 5 min 消除复合材料的热历史,之后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降至 40 $^{\circ}\text{C}$,再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

XRD 分析: 测试参数为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射,管电压 40 kV,管电流 30 mA, $K=0.15432$ nm,记录 $2\theta=10^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 的连续扫描谱。

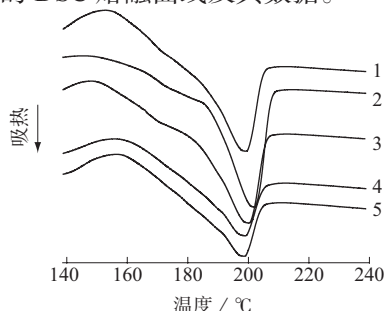
MFR 按 GB/T 3682-2000 测试,测试温度为 230 $^{\circ}\text{C}$,砝码质量为 2.16 kg。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

图 1 和表 1 是 CaCl_2 质量分数为 6% 时不同

POE-g-MAH 含量下的 PA6/ CaCl_2 /POE-g-MAH 复合材料的 DSC 熔融曲线及其数据。



POE-g-MAH 质量分数: 1—5%; 2—10%; 3—15%; 4—20%; 5—25%

图 1 不同 POE-g-MAH 含量下 PA6/ CaCl_2 /POE-g-MAH 复合材料的 DSC 熔融曲线

表 1 不同 POE-g-MAH 含量下 PA6/ CaCl_2 /POE-g-MAH 复合材料的 DSC 数据

POE-g-MAH 质量分数/%	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
5	198.09	—	22.04	12.9
10	201.44	143.69	24.87	15.2
15	199.39	—	21.54	13.8
20	197.51	—	16.12	10.8
25	197.45	—	22.76	15.7

注: T_m —熔融峰温; T_c —结晶峰温; ΔH —熔融焓; X_c —结晶度。

从图 1 和表 1 可看出,在等速升温熔融过程中,随着 PA6/ CaCl_2 /POE-g-MAH 复合材料中 POE-g-MAH 含量的增加,熔融温度呈先增大后减小的趋势,在熔融过程中一方面 Ca^{2+} 与 PA6 的酰胺基团的络合配位作用导致 PA6 的熔融温度降低,另一方面是 Ca^{2+} 也与 POE-g-MAH 发生配位反应,两方面相互竞争。随 POE-g-MAH 加入量增多 Ca^{2+} 与 POE-g-MAH 发生配位反应的量变多,致使 Ca^{2+} 与 PA6 的酰胺基团的络合配位作用减弱,所以熔融峰右移,但 POE-g-MAH 加入一定量后,POE-g-MAH 在基体的分布以及与 PA6 反应接枝也破坏了 PA6 的结晶结构,从而导致复合材料的熔融温度又向低温方向移动,另外 POE-g-MAH 的引入对复合材料的结晶度的影响并不显著,主要源于 POE-g-MAH 的加入对 PA6 氢键破坏的同时,它与 Ca^{2+} 配位作用也阻止了 Ca^{2+} 对 PA 氢键的破坏,并且 POE-g-MAH 与 PA 的接枝反应在一定程度上也起到了架桥的作用,减少了 POE-g-MAH 对 PA6 结构的破坏,所以复合材料表现出结晶度变化不显著的趋势。另外,在 POE-g-MAH 质量分数为 5%~20% 时随着 POE-g-MAH 含量的增加,熔融焓也表现出先增大后减小的趋势,质量分数为 0~15% 时,熔融曲线均有双重

熔融峰, POE-g-MAH 质量分数为 20% 时低温熔融峰消失。目前对于双重熔融峰有两种解释: 一是认为两种不同的晶型, PA6 熔融曲线上的双重熔融峰分别对应 α 晶型和 γ 晶型, 而另一种则认为双重熔融峰代表了不同完善程度的晶体, 由于在升温过程中发生了重组, 导致熔融曲线上出现多重熔融峰^[7]。

2.2 XRD 分析

图 2 是 CaCl_2 质量分数为 6% 时不同 POE-g-MAH 含量下的 PA6 / CaCl_2 / POE-g-MAH 复合材料的 XRD 图。考虑到 CaCl_2 在 2θ 为 14.5° , 29.0° 和 31.5° 等处都有很显著的特征衍射峰, 而在图 2 中并没有出现 CaCl_2 的衍射峰, 这表明 CaCl_2 在与 PA6 和 POE-g-MAH 混合中不是简单的物理机械混合, 而是既与 PA6 发生络合反应又与 POE-g-MAH 发生配位, 并且在添加 CaCl_2 的所有复合体系中, CaCl_2 与 PA6 都完全反应, 没有 CaCl_2 剩余。在图 2 中加入 POE-g-MAH 后特征衍射峰的位置没有发生多大的变化, 这表明 POE-g-MAH 的加入没有使 PA6 产生新的晶型, 那么在 DSC 中分析的双重熔融峰应是不同完善的晶体, 这与熔融焓降低表现的行为是一致的。另外, 随着 POE-g-MAH 含量的递增, 图 2 中特征衍射峰高呈先增大后减小的趋势, 当 POE-g-MAH 质量分数为 15% 时, PA6 / CaCl_2 / POE-g-MAH 复合材料的特征衍射峰高达到最大, 且为明显的双峰, 可能因为 POE-g-MAH 的增加使 PA6 的晶型或不完善程度发生急剧变化而产生的。

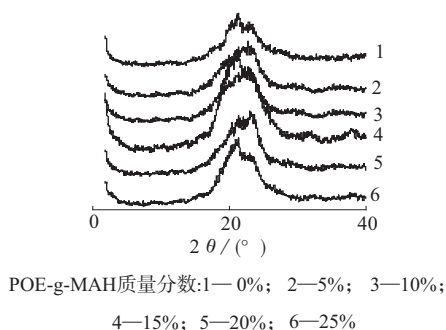


图 2 不同 POE-g-MAH 含量下 PA6 / CaCl_2 / POE-g-MAH 复合材料的 XRD 图

2.3 力学性能分析

图 3 为 POE-g-MAH 含量对 PA6 / CaCl_2 / POE-g-MAH 复合材料的缺口冲击强度的影响曲线。由图 3 可知, 随着 POE-g-MAH 含量的增加, PA6 的缺口冲击强度呈逐渐上升的趋势, 当 POE-g-MAH 的质量分数小于 20% 时, PA6 / CaCl_2 / POE-

g-MAH 复合材料的缺口冲击强度增加得比较缓慢, 当 POE-g-MAH 的质量分数为 20% 和 25% 时, PA6 / CaCl_2 / POE-g-MAH 复合材料的缺口冲击强度提高到 26.7 kJ/m^2 和 75.2 kJ/m^2 , 比 PA6 / CaCl_2 (7.4 kJ/m^2) 提高了 3.6 倍和 10.2 倍。这可能是因为虽然添加弹性体可以改善 PA6 / CaCl_2 复合材料的韧性, 但是需要橡胶相在 PA6 / CaCl_2 复合材料的基体中达到一定的分散且弹性体聚集相控制在一定尺寸时才能达到有效的增韧。当 POE-g-MAH 含量比较低时, 它还没有形成有效的聚集相尺寸和分散, 因而表现为缺口冲击强度增加得比较缓慢。

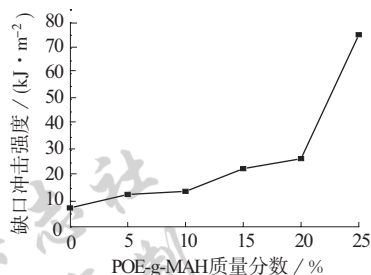


图 3 POE-g-MAH 含量对复合材料缺口冲击强度的影响

图 4 和图 5 是 PA6 / CaCl_2 / POE-g-MAH 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率随 POE-g-MAH 含量的变化曲线。

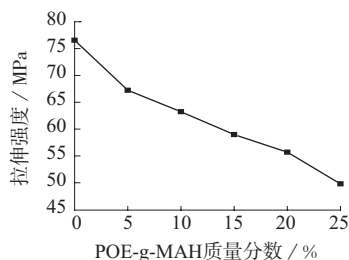


图 4 POE-g-MAH 含量对复合材料拉伸强度的影响

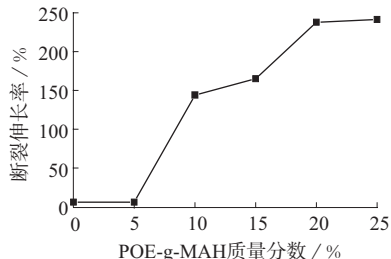


图 5 POE-g-MAH 含量对复合材料断裂伸长率的影响

由图 4 可看出, 随着 POE-g-MAH 含量的增多, PA6 / CaCl_2 / POE-g-MAH 复合材料的拉伸强度呈降低趋势, 这个现象与材料的增韧是依靠损失材料强度的机理是一致的。由图 5 可以发现, 当 POE-g-MAH 的质量分数在 5% 以下时, PA6 / CaCl_2 / POE-g-MAH 复合材料的断裂伸长率几乎不变化, 而当

POE-g-MAH 质量分数大于 5% 时, PA6 / CaCl₂ / POE-g-MAH 复合材料的断裂伸长率表现为急速上升的趋势,并呈现出明显的韧性断裂特征。出现这个现象的原因,一方面是当 POE-g-MAH 含量较低时, POE-g-MAH 还不能形成较好的聚集相尺寸并达到很好的分散。另一方面钙离子不只与 PA6 中的酰胺基团发生络合反应,它还与 POE-g-MAH 中的羰基发生配位络合进而影响 POE-g-MAH 与 PA6 的接枝,从而导致在 POE-g-MAH 含量比较低时表现为断裂伸长率几乎不发生变化。

2.4 MFR 分析

图 6 是 POE-g-MAH 含量对 PA6 / CaCl₂ / POE-g-MAH 复合材料 MFR 的影响曲线。随着 POE-g-MAH 含量的增加,复合材料的 MFR 总体呈先减小后升高的趋势,在 POE-g-MAH 质量分数为 15% 时出现转折,这与 XRD 所表现出来的规律一致,当加入少量 POE-g-MAH 时, POE-g-MAH 与 PA6 的氨基的扩链反应,以及与酰胺基团 N—H 键的交联反应都限制了 PA6 链段的运动而引起复合材料的 MFR 降低,但 POE-g-MAH 加入一定量后,多余的 POE-g-MAH 不再与 PA6 反应,而起到小分子增塑的作用并使复合材料的 MFR 升高。

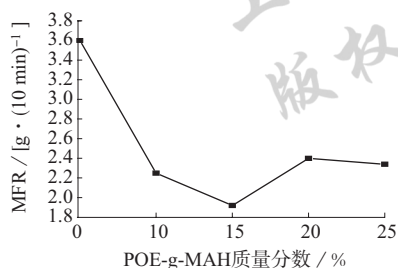


图 6 POE-g-MAH 含量对复合材料 MFR 的影响

2.5 应用

由于以前生产的低熔点 PA6 在韧性方面的不足,使得它在输油管、护套管等一系列产品中难以得到应用,另外也由于它的性能问题,使得它作为合金第二组分的应用受到限制,特别是在制备一些阻隔、耐磨及冲击韧性较好的功能材料时,经过此实验发现,当 POE-g-MAH 质量分数为 10%~15% 时,低熔点 PA6 的冲击韧性得到较好的改善,且拉伸强度下降不多,这可缩小与国外同类低熔点 PA6 产品的性能差距,这也使得它在降低生产成本的基础上并部分代替美国 DUPONT 公司和瑞士 Ems-Grivory 公

司的一些同类产品成为可能。

3 结论

(1) PA6 / CaCl₂ / POE-g-MAH 复合材料的缺口冲击强度随着 POE-g-MAH 含量的增加而增加,当 POE-g-MAH 质量分数为 25% 时,复合材料的缺口冲击强度达到 75.2 kJ / m²,而拉伸强度随 POE-g-MAH 含量的增加而降低,当 POE-g-MAH 质量分数大于 5% 后,复合材料的断裂伸长率大幅度增加,表现为明显的韧性断裂。

(2) DSC 和 XRD 结果显示, POE-g-MAH 的加入破坏了 PA6 / CaCl₂ 分子链的有序排列,使得 PA6 的结晶完善程度降低, POE-g-MAH 在破坏 PA6 分子中氢键作用的同时,也可能起到一定的架桥作用,减少了对 PA6 结晶的破坏作用,致使结晶度变化不很显著。

(3) POE-g-MAH 质量分数为 10%~15% 时,能得到韧性较好而拉伸强度损失较少的 PA6 / CaCl₂ / POE-g-MAH 复合材料,这为打破国外的技术封锁和降低生产成本取代一些同类产品具有重要的意义。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Sun Xiuwen, Hu Xianbo, Xu Yizhuang, et al. Acta Chimica Sinica[J]. Acta Chimica Sinica, 2000, 58(12): 1602-1607.
- [3] Wu Yanjie, Xu Yizhuang, Wang Dujin, et al. FT-IR spectroscopic investigation on the interaction between nylon 66 and lithium salts[J]. J Appl Polym Sci, 2004, 91(5): 2869-2875.
- [4] Lu Shengjun, Zhou Zhimin, Yu Jie, et al. Study on the influence of crystal structures on the performance of low melting polyamide 6[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2013, 52(2): 157-162.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Weng Wengui, Chen Guohua, Wu Dajun. Crystallization kinetics and melting behaviors of nylon 6 / foliated graphite nanocomposites[J]. Polymer, 2003, 44: 8119-8132.