

doi : 10.3969/j.issn.1001-3539.2013.04.001

PA / POE / OMMT 复合材料的制备及性能研究^{*}

张彦飞^{1,2}, 刘昭特¹, 李迎春^{1,2}, 胡国胜^{1,2}

(1. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051; 2. 中北大学高分子与生物工程研究所, 太原 030051)

摘要: 分别以三种常用的尼龙 (PA6, PA1010, PA11) 为基体树脂, 以乙烯 - 辛烯共聚物 (POE) 和有机改性蒙脱土 (OMMT) 为增韧增强改性剂, 采用熔融共混方法制备了 PA / POE / OMMT 复合材料, 并研究了复合材料的力学性能。结果表明, 当 OMMT 的添加量为 3% 时, 三种复合材料 (PA6 / POE / OMMT, PA1010 / POE / OMMT, PA11 / POE / OMMT) 的综合力学性能最佳, 复合材料的冲击强度达到 56.14, 53.15, 59.09 kJ/m², 分别为纯 PA 树脂的 10.3, 6.5, 6.0 倍。

关键词: PA / POE / OMMT; 复合材料; 力学性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)04-0005-04

Study on Preparation and Properties of PA / POE / OMMT Composites

Zhang Yanfei^{1,2}, Liu Zhaote¹, Li Yingchun^{1,2}, Hu Guosheng^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering of North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Institute of macromolecules and Bioengineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract : PA / POE / OMMT composites were prepared through melt blending by three kinds of common Nylon (PA6, PA1010 and PA11), POE and OMMT as flexibilizer and intensifier, aiming to study the mechanical properties of the nanocomposites. The testing results show that the three composites reach to the best mechanical properties when the content of OMMT is 3%, and the impact strength of the composites is 56.14, 53.15 and 59.09 kJ/m² respectively, which are 10.3, 6.5 and 6.0 times more than that of pure Nylon.

Keywords : PA / POE / OMMT; composite; mechanical properties

尼龙 (PA) 是一类综合性能优良的工程塑料, 具有优良的耐磨性、自润滑性和耐热性, 而且耐油性优良, 力学强度高, 易加工成型。但是 PA 也存在吸水率高、热变形温度低和缺口冲击强度差等缺点^[1-4]。通常采用添加弹性体的方法提高 PA 的韧性, 但这种方法通常会导致材料强度、刚度、热变形温度的损失, 而纳米蒙脱土则可以有效地弥补上述损失^[5-6]。

目前关于 PA / 弹性体 / 纳米蒙脱土三元复合材料的研究报告不多。笔者分别以三种常用的 PA 材料 (PA6, PA11, PA1010) 为研究对象, 以乙烯 - 辛烯共聚物 (POE) 和有机改性蒙脱土 (OMMT) 为增韧增强改性剂, 采用一步熔融共混方法制备了 PA / POE / OMMT 复合材料, 并对不同 OMMT 含量的 PA / POE / OMMT 复合材料进行力学性能测试和研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6 : 1013B, 挤塑级, 日本宇部株式会社;

PA1010 : 挤塑级, 上海赛璐璐厂;

PA11 : BESNO-TL, 挤塑级, 法国阿托菲纳化工有限公司;

POE : Engage 8200, 熔体流动速率 5 g / 10 min, 杜邦 Dow 弹性体公司;

PA / POE 共混物: PA、POE 的质量比为 70 : 30, 马来酸酐 (MAH)、2,5- 二甲基双叔丁基过氧己烷 (L101) 的质量分数分别为 1%, 0.1%, 自制;

OMMT : 十一氨基十一酸改性蒙脱土, 2 θ =5.01°, 自制。

1.2 设备及仪器

平行双螺杆挤出机: SHJ-36 型, 南京诚盟机械有限公司;

^{*} 山西省科技攻关资助项目 (052032)、山西省青年科技研究基金资助项目 (2008011016)

联系人: 张彦飞, 博士, 副教授, 主要从事高分子及其复合改性研究

收稿日期: 2013-02-03

高速混合机:SHR-10A 型,张家港市宏基机械有限公司;

注塑机:SZ-100/80 型,上海塑料机械厂;

电子万能试验机:CMT6104 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

电子悬臂梁缺口冲击试验机:XC-2.75D 型,承德精密试验机有限公司。

1.3 试样制备

将三种 PA 在 80℃ 真空烘箱内连续干燥 24 h,后将 PA, POE, MAH 和引发剂 L101 按照预先设定的比例 (PA : POE : L101 : MAH=70 : 30 : 0.1 : 1) 与 OMMT 在高速混合机上混合均匀,然后在 200 ~ 240℃ 条件下利用双螺杆挤出机挤出造粒,螺杆转速为 80 ~ 100 r/min,以制备 PA/POE/OMMT 复合材料 (OMMT 质量分数分别为 0%, 1%, 3%, 5%, 7%),再经注塑机注塑成型各种标准试样。试样配方见表 1。

表 1 试样配方

试样编号	组分	OMMT 质量分数/%
1 [#]	PA	0
2 [#]	PA/POE	0
3 [#]	PA/POE/OMMT	1
4 [#]	PA/POE/OMMT	3
5 [#]	PA/POE/OMMT	5
6 [#]	PA/POE/OMMT	7

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试;弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试;冲击韧性按 GB/T 1843-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 PA, PA/POE 及 PA/POE/OMMT 复合材料的拉伸性能

PA, PA/POE 以及 PA/POE/OMMT 复合材料的拉伸性能、断裂伸长率以及应力 - 应变曲线分别如图 1 ~ 3 所示。

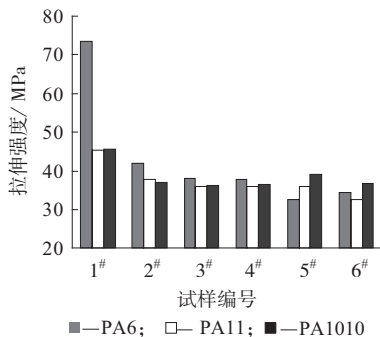


图 1 PA, PA/POE 及 PA/POE/OMMT 复合材料的拉伸强度

由图 1 可看出,与纯 PA 的拉伸强度相比, PA

/POE 和 PA/POE/OMMT 复合材料的拉伸强度均下降。PA6/POE/OMMT 体系和 PA11/POE/OMMT 体系在 OMMT 质量分数为 3% 时达到最大拉伸强度。PA1010/POE/OMMT 体系则是在 OMMT 质量分数为 5% 时达到最大拉伸强度。

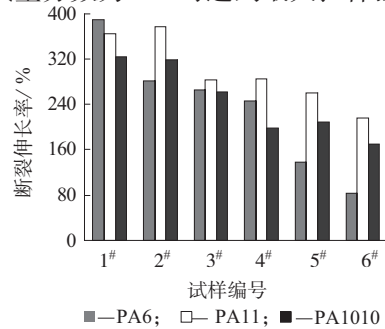
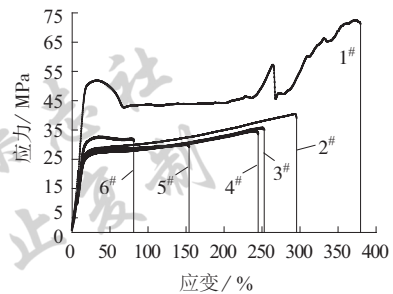
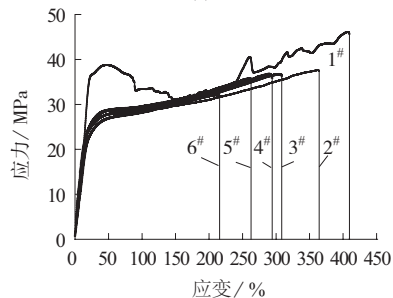


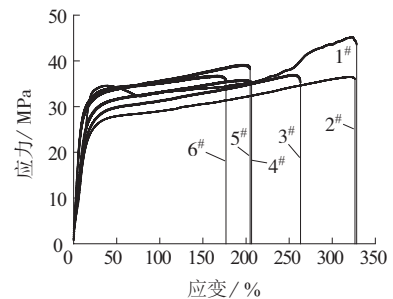
图 2 PA, PA/POE 及 PA/POE/OMMT 复合材料的断裂伸长率



(a)



(b)



(c)

a—PA6 及其复合材料; b—PA11 及其复合材料;
c—PA1010 及其复合材料

图 3 PA, PA/POE 及 PA/POE/OMMT 材料的应力 - 应变曲线

由图 2 及图 3 可知,随着 OMMT 用量的增加, PA/POE/OMMT 复合材料的断裂伸长率呈下降趋势。由于 OMMT 为刚性颗粒,随着少量 OMMT

的加入,导致共混体的断裂伸长率呈较大幅度的降低。而在 PA11/POE/OMMT 体系中,随着少量 OMMT 的加入,材料的断裂伸长率几乎没有改变,这是由于 PA11/POE 共混物和 OMMT 之间“协同作用”的结果^[7]。拉伸过程中,存在于基体中呈剥离状态的纳米 OMMT 片层,能够随分子链沿拉伸方向取向,起到搭接分子链之间或分子链上裂纹的作用,从而使断裂伸长率提高。但当 OMMT 质量分数大于 2% 以后形成的是插层型的纳米复合材料,分子之间的交联点数量随 OMMT 含量的增加而增加幅度较小,在 OMMT 质量分数为 3% 时达到了最大值。之后,随着 OMMT 含量的继续增加,断裂伸长率随之而降低,产生这种现象的原因是 OMMT 片层限制了 PA11 大分链子的运动,在拉伸过程中 PA11 分子不能沿拉伸方向有效的取向,而变得易于断裂。

结晶性聚合物的应力-应变曲线分三个区域:

①直线区,属普弹性变形;②由于结晶聚合物的取向,到达屈服点后,出现“细颈”现象,应力变小,并基本保持恒定,但变形增加很大;③应力随应变的增大而增大,直到断裂。对比图 3 中纯 PA 与 PA/POE 共混物以及 PA/POE/OMMT 复合材料的拉伸曲线可知,PA 在拉伸过程中发生明显的应力屈服,细颈稳步扩展直至最后断裂,断裂伸长率约在 320%~400% 范围内;而在 POE 加入后,体系的拉伸曲线向无定形聚合物的拉伸曲线转变,即拉伸屈服行为变得越来越弱,由于 PA/POE 体系中部分结晶结构 PA 的存在,在拉伸的过程中虽然也出现细颈现象,但这时的应力随应变的增加也呈上升趋势,几乎不存在应力恒定区。

2.2 PA, PA/POE 及 PA/POE/OMMT 复合材料的弯曲性能

增韧剂在起到增加材料韧性的同时,常常会导致材料力学性能下降,其中最突出的是刚性的下降。因此,在研究材料强度的同时,还应考察影响聚合物刚度的弹性模量。图 4 和图 5 分别示出 PA, PA/POE 共混物以及 PA/POE/OMMT 复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量。

由图 4 和 5 可知,材料的弯曲强度和弯曲弹性模量与纯 PA 相比都有一定程度降低,在 PA6/POE/OMMT 和 PA1010/POE/OMMT 共混体系中,随着 OMMT 含量的增加,材料的弯曲强度和弯曲弹性模量逐渐增加。但在 PA11/POE/OMMT 共

混体系中,随着 OMMT 含量的增加,材料的弯曲强度和弯曲弹性模量呈现先增大后减小的趋势,并且在 OMMT 质量分数为 5% 时达到最大值。OMMT 含量的增加使复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量增加,一方面可能是由于经有机处理的刚性 OMMT 与极性的 PA 之间具有很强的化学相互作用,提高了界面粘接力。OMMT 含量越高,复合材料的刚性越大,抵抗变形所需的外力也越大,故弯曲强度越强,弯曲弹性模量越大。另一方面 OMMT 在 PA 基体中无论是剥离型还是插层型,都限制了 PA 在受到弯曲应力时的运动,使其更难发生变形,从而表现为弯曲弹性模量的增加。

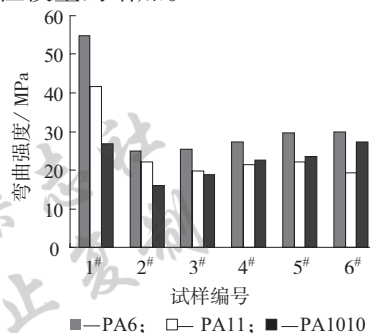


图4 PA, PA/POE 及 PA/POE/OMMT 复合材料的弯曲强度

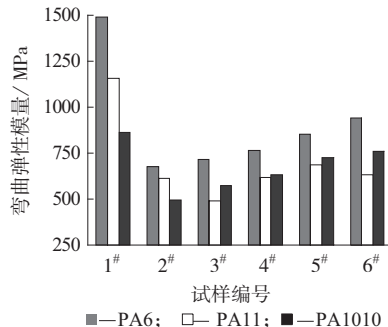


图5 PA, PA/POE 及 PA/POE/OMMT 复合材料的弯曲弹性模量

2.3 PA, PA/POE 及 PA/POE/OMMT 复合材料的冲击韧性

图 6 所示为 PA, PA/POE 共混物以及 PA/POE/OMMT 复合材料的冲击强度。由图 6 可知,与纯 PA 相比,PA/POE 以及 PA/POE/OMMT 材料的冲击强度出现了大幅度的提高。在 PA6 和 PA11 与 POE 共混物及其 OMMT 复合材料体系中,随着 OMMT 加入量的增加,材料的冲击强度呈现一定程度的下降;当 OMMT 质量分数在 1%~3% 之间时,冲击强度变化不大,其后随着 OMMT 含量的进一步加大,体系的冲击强度出现大幅度降低。而 PA1010/POE/OMMT 体系则呈现先增大后减小的趋势,在 OMMT 质量分数为 1% 时冲击强度达

到最大值。

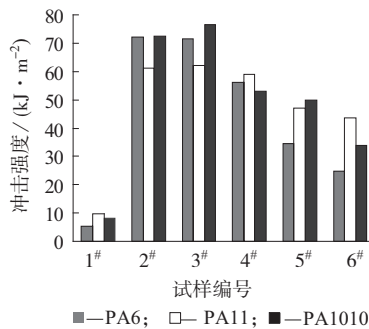


图 6 PA, PA/POE 及 PA/POE/OMMT 复合材料的冲击强度

OMMT 作为一种硬质硅酸盐填料,一般来讲,刚性无机填料的加入意味着冲击强度的很大减弱,但是对于 PA/POE/OMMT 复合材料,OMMT 的少量加入并未使冲击强度降低很多。这是由于,在复合材料中,当 OMMT 含量较小时,OMMT 能很好地分散于 PA/POE 中,甚至达到纳米尺度分散,并与 PA/POE 大分子链产生较强的相互作用。当受到外力作用时,OMMT 作为应力集中点能够产生银纹并带动聚合物基体屈服,一起抵抗外力。但如果 OMMT 与 PA/POE 大分子链段之间的相互作用过强,OMMT 片层会“束缚”PA/POE 大分子链段并使其刚性增加,表现为冲击强度大幅度降低。

3 结论

(1) 与纯 PA 相比,复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和弯曲弹性模量下降,冲击强度提高。随着 OMMT 含量的增加,复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量有所增加,而冲击强度则出现整体下降的趋势。

(2) 当 OMMT 添加量为 3% 时,三种纳米复合材料 (PA6/POE/OMMT, PA1010/POE/OMMT, PA11/POE/OMMT) 的力学性能最佳,复合材料的冲击强度分别为 56.14, 53.15, 59.09 kJ/m²,分别是纯 PA 树脂的 10.3, 6.5, 6.0 倍。

国外包装领域开发新型环氧树脂“木材”

为了提高包装工业的科技水平,世界各国均采用高科技手段大力研制开发新的包装材料,各种新颖材料应运而生。最近,国外包装领域内开发出了新型的环氧树脂“木材”。

加拿大研制出一种与钢铁硬度相似的特种包装结构木材。这种木材是把木材纤维经特殊工艺处理后,使纤维互相交结,再使用环氧树脂覆盖在木材表面上,然后经微波处理而成。这种新型木材不变形、不开裂、不伸缩,除用于包装制品外,其它用途也十分广泛。

日本研制出一种浇注木材,这种木材称作液体化学木

参考文献

- [1] 郝黎霞. 两步熔融共混法制备 PA6/POE/OMMT 纳米复合材料及其性能研究 [D]. 太原: 中北大学, 2010.
Hao Lixia. Investigation on the preparation of PA6/POE/OMMT ternary nanocomposites by two-step melting blend and its structure-properties relationship [D]. Taiyuan: North University of China, 2010.
- [2] 李齐方, 吕坤, 金东吉, 等. 超韧尼龙 11 合金的力学性能和相态研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5): 181-184.
Li Qifang, Lv Kun, Jin Dongji, et al. Mechanical properties and morphology of super tough nylon-11 [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2002, 18(5): 181-184.
- [3] 李迎春, 胡国胜. 尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料的研究 [J]. 工程塑料应用, 2004, 32(6): 11-13.
Li Yingchun, Hu Guosheng. Study on nylon 11/montmorillonite nanocomposite [J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(6): 11-13.
- [4] 张国胜. 长烷基链尼龙的合成、晶体结构及用插层聚合法制备尼龙与蒙脱土复合物 [D]. 上海: 上海交通大学, 2003.
Zhang Guosheng. Synthesis and crystalline structure of nylons with long alkane segments and preparation of nylon-montmorillonite composites by intercalating polymerization [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2003.
- [5] 李迎春. 纳米蒙脱土填充尼龙 11 共混复合体系系强韧化研究 [D]. 太原: 中北大学, 2010.
Li Yingchun. Study on the toughening and reinforcing effects of nanomontmorillonite-filled nylon 11 composites [D]. Taiyuan: North University of China, 2010.
- [6] 余小红. 尼龙 6/弹性体/蒙脱土三元复合材料的制备及结构与性能研究 [D]. 太原: 中北大学, 2011.
Yu Xiaohong. Preparation, structure and properties of nylon 6/elastomer/MMT ternary composites [D]. Taiyuan: North University of China, 2011.
- [7] Wu Zenggang, Zhou Chixing, Qi Rongrong. Synthesis and characterization of nylon 1012/clay nanocomposite [J]. Apply Polymer Science, 2002, 83: 2403-2410.

材,是由木渣、环氧树脂、聚氨酯浇铸成型。根据包装物的要求固定成型,不需作精细加工,其木纹和光泽与天然木材相似,而成本则大大低于天然木材。(中塑资讯)

普立万扩大 PVC 粉产能,用于汽车行业中的搪塑成型

普立万公司正在波兰和中国工厂扩大 PVC 粉的产能,用于汽车行业中的搪塑成型。扩能的工厂位于波兰 Kutno 和中国东莞,总部设在俄亥俄州的普立万公司发布新闻说。这种 PVC 粉帮助汽车原始设备制造商和一级供应商提高生产效率,降低废品率,并满足汽车内饰减重需要。(中塑机网)