

PA6/长玻纤/氯化钙复合材料结构与性能研究

李 杨^{1,2} 罗 筑^{1,2} 鲁圣军^{1,2} 何 敏^{1,2} 于 杰²

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 国家聚合物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/长玻璃纤维(LGF)/氯化钙复合材料,研究了LGF含量对复合材料力学性能、维卡软化点、结晶性能的影响。结果表明,LGF的加入可以提高PA6的结晶速率和结晶度;当LGF质量分数为30%时结晶度最大,达到33.1%。随着LGF含量的增加,复合材料的力学性能及维卡软化点温度均大幅提高,当LGF质量分数为50%时复合材料的拉伸强度达到159.8 MPa,弯曲强度达到193.5 MPa,缺口冲击强度达到9.3 kJ/m²,维卡软化点温度达到69.2℃。

关键词 PA6 氯化钙 长玻璃纤维 结构 性能

尼龙(PA)6的酰胺基团是极性基团,分子排列规整,因而PA6具有较高的结晶度。PA分子链逆向平行排列,分子间氢键作用力较强,形成 α 晶型;分子链同向排列,氢键作用力较弱,形成 γ 晶型。因而PA6具有优良的尺寸稳定性、阻隔性、耐溶剂性及力学性能等^[1]。近年来对PA6的改性成为热点,通过接枝反应^[2]、金属离子^[3-4]、共聚等^[5]化学方法,改变PA分子链之间的作用力对其进行改性,从而降低PA的熔点。本课题组选用容易工业化生产的熔融反应挤出的方法制备PA6/玻璃纤维(GF)/氯化钙复合材料^[6-8],研究发现,PA在熔点降低的同时维卡软化点温度和缺口冲击强度大幅度下降。王丽娥等^[9]研究发现,玻璃微珠、硫酸钙晶须、短切玻璃纤维在大幅度提高低熔点PA6力学性能的同时也提高了维卡软化点温度。R Krenzbergers^[10]、Yan Weixia^[11]、Wang Xiao等^[12]研究发现,长玻璃纤维(LGF)能够大幅度提高复合材料的力学性能。郑玉婴等^[13]研究发现Kevlar纤维诱导PA在纤维表面产生横晶。崔新宇等^[14]研究发现LGF在大幅提高PA6力学性能的同时可以诱导横晶的生成从而提高PA6的结晶度。谭凤宜^[15]、林志勇等^[16]研究发现,镁盐晶须、碳纤维都能够诱导PA在其表面结晶。笔者采用熔融挤出工艺制备了PA6/LGF/氯化钙复合材料,研究LGF加入量对PA6/LGF/氯化钙复合材料力学性能的影响,同时研究了GF的诱导结晶作用对PA6/LGF/氯化钙复合材料中氯化钙络合作用的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6: 1013B, 日本宇部公司;

LGF: ER5305A-2400, 重庆国际复合材料有限

公司;

无水氯化钙: 分析纯, 成都金山化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

同向双螺杆挤出机: TSE-40A型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: CJ80MZ-NC型, 广东震德塑料机械有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): KYKY-2008B型, 北京中科科仪技术发展有限责任公司;

维卡软化点温度测试仪, RRHDV4型, 英国RAY-RAN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;

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责任公司;

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。

1.3 试样制备

将无水氯化钙在120℃的烘箱中烘4 h, PA6在100℃的烘箱中烘10 h; 将PA6和氯化钙混合均匀, 然后在双螺杆挤出机挤出造粒的过程中加入LGF。试样1配方为PA6/LGF/氯化钙(质量比, 下同)=100/0/6; 试样2为PA6/LGF/氯化钙=100/10/6; 试样3为PA6/LGF/氯化钙=100/20/6; 试样4为PA6/LGF/氯化钙=100/30/6; 试样5为PA6/LGF/氯化钙=100/40/6; 试样6为PA6/

LGF/氯化钙=100/50/6, LGF 含量通过调节进料速度与螺杆转速来控制。温度控制在 200~250℃。用注塑机制成标准试样。

1.4 性能测试

缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试,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,在摆锤冲击试验机上进行测试。

拉伸强度和弯曲强度按 GB/T 1040-1992 和 GB/T 9341-1988 测试;

用广角 XRD 仪对复合材料进行 X 射线衍射分析,管电压 40 kV,管电流 30 mA, $K=0.154\ 32\ \text{nm}$,扫描范围 $10^\circ\sim 40^\circ$,扫描速率 $2^\circ/\text{min}$ 。

在氮气保护下,采用 DSC 测量 PA6/LGF/氯化钙复合材料的等速升温 and 降温的熔融结晶行为,测试中先将试样迅速升温至 250℃,恒温 5 min 以消除材料的热历史,然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至室温,再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 250℃,记录降温 and 升温过程中热焓 (ΔH) 随时间 (t) 的变化。结晶度 (X_c) 计算公式为^[14]:

$$X_c = \frac{\Delta H}{\omega \times \Delta H_m^0} \times 100\%$$

式中:PA6 完全结晶时的焓值是 $\Delta H_m^0=230\ \text{J/g}$, ω 是 PA6 的质量分数。

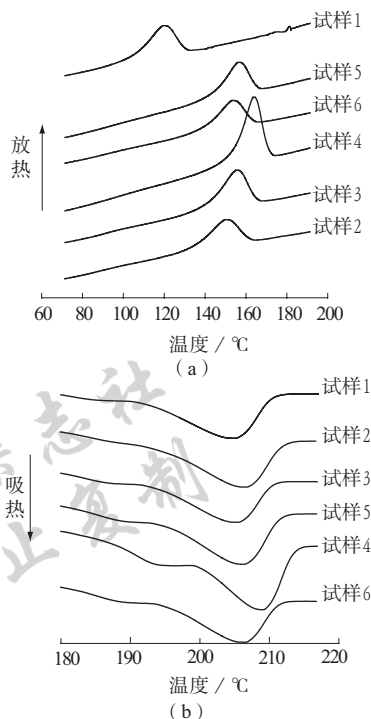
维卡软化点温度按 GB/T 1633-2006 测试,砝码质量 5 kg,升温速率 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

图 1 是加入不同含量 LGF 的 PA6/LGF/氯化钙复合材料的 DSC 升温曲线图,表 1 为相应的 DSC 数据。从图 1 可以看出,当 LGF 质量分数由 10% 递增至 30% 时,复合材料表现出双重熔融行为,出现低温熔融峰。高温熔融峰温大致在 205°C 附近,且逐渐向高温偏移,当 LGF 质量分数为 30% 时,复合材料的熔融温度最大,达到 208°C ,且复合材料的熔程减小,说明复合材料的结晶逐渐完善。低温熔融峰在 LGF 质量分数由 10% 递增至 30% 的过程中开始减弱,该低温熔融峰基本对应于 PA 亚稳态 γ 晶型^[1],且逐渐向高温熔融峰(对应 PA6 α 晶型)方向移动,但是 γ 晶型熔程大幅减小。这说明 PA 晶型中不完善的 γ 晶型含量减少, LGF 的诱导结晶作用越来越强^[18-19],促使 PA 生成完善的 α 晶型,使复合材料结晶度增加。当 LGF 质量分数大于

30% 时,低温熔融峰又开始变强,并向低温方向移动,结合结晶曲线,结晶峰减弱,结晶度开始下降,这说明当 LGF 质量分数大于 30% 时,其诱导结晶作用大大减弱。结晶峰宽的增加也说明晶型逐渐变得不完善。



a—结晶曲线; b—熔融曲线

图 1 不同 LGF 含量的 PA6/LGF/氯化钙复合材料的 DSC 曲线

从图 1 和表 1 的对比可看出,加入 LGF 后,复合材料结晶温度明显提高,过冷度明显降低,当 LGF 质量分数为 10% 时,复合材料的结晶温度提高了 12°C ,过冷度降低了 5.96°C 。从表 1 还可看出,加入 LGF 后,复合材料的结晶度明显提高,当 LGF 质量分数为 10% 时,PA6 的结晶度提高了 3.6 倍以上;当 LGF 质量分数为 30% 时,结晶度提高了 8.7 倍以上。

表 1 不同 LGF 含量下 PA6/LGF/氯化钙复合材料的 DSC 数据

LGF 质量 分数/%	$\Delta H_c^{(1)}/$ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_p^{(2)}/$ $^\circ\text{C}$	$T_m^{(3)}/$ $^\circ\text{C}$	$\Delta T^{(4)}/$ $^\circ\text{C}$	$X_c^{(5)}/$ %
0	7.72	137.9	201.8	49.76	3.4
10	31.67	149.90	205.92	43.80	15.9
20	39.89	155.21	205.62	40.21	22.1
30	52.39	163.88	208.51	37.36	33.1
40	32.43	155.25	205.70	39.97	28.7
50	29.93	153.16	204.68	40.76	22.3

注:1) ΔH_c 表示结晶焓;2) T_p 表示结晶温度;3) T_m 表示熔融温度;4) ΔT 表示过冷度;5) X_c 表示结晶度。

由表 1 可以看出,在 LGF 质量分数从 10% 到 30% 递增的过程中,过冷度 ΔT 大幅度降低。这是

由于高模量的 LGF 与 PA 熔体间热膨胀系数不同,复合材料熔体冷却过程中,由于热膨胀系数的不同,使 PA 熔体与 LGF 之间产生应力,从而诱导 PA 在 LGF 表面结晶,说明 LGF 在复合材料中起到了异相成核的作用从而提高了复合材料的结晶度。结晶速率的提高可能是由于 LGF 的加入使 PA 分子沿着 LGF 取向排列,其结果是 PA6 分子链形成规整结构,从而诱导产生界面横晶,使结晶度变大^[20-21]。LGF 质量分数从 10% 递增到 30% 时,半峰宽减小,说明相对于 PA6,复合材料晶粒完整性变好。但是当多根纤维处于比较近的距离甚至交叉的情况下,由于每根纤维表面都有形成横晶的趋势从而产生竞争。纤维表面晶体生长受到限制。因而生成的晶体分散且不太规整。但是仍然有诱导结晶的作用,这与复合材料的结晶度的变化也是一致的。

2.2 XRD 分析

图 2 给出了不同 LGF 含量的 PA6/LGF/氯化钙复合材料 XRD 图。

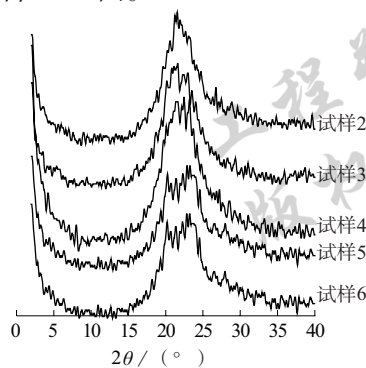


图 2 不同 LGF 含量的 PA6/LGF/氯化钙复合材料的 XRD 图

由图 2 可看出, LGF 的加入对复合材料的晶型有较大影响。PA 的晶型构成以 γ 晶型为主,加入氯化钙后 PA6 在 21° 主衍射峰旁出现了两个肩峰,与 PA6 的 α 晶型特征衍射峰相对应。当 LGF 质量分数由 10% 递增到 30% 时, X 衍射非晶区弥散峰增强,特征衍射峰逐渐向双峰转变。当 LGF 质量分数为 50% 时,特征衍射峰已完全成为双峰。这是由于 LGF 诱导 PA 产生界面横晶,PA 分子链会沿着 LGF 方向取向,从而使结晶部分分子链趋于更紧密的排列,促使 PA 生成更完善的 α 晶型, γ 晶型质量分数减小,其结果是晶面间距不断减小,这与 DSC 也是一致的。

表 2 列出了纯 PA6 和 PA6/LGF/氯化钙复合材料 PA6 在 200 (α 晶型)、110 (γ 晶型) 和 002 (α 晶型) 各晶面的特征峰对应的晶面间距。由表 2 可

看出,与纯 PA 相比, LGF 质量分数从 10% 增加到 50% 的过程中,各晶面间距总体上先减小再变大,这可能是由于加入的氯化钙 离解成强极性的离子,由于钙离子和羰基,以及氯离子与氨基间的强烈相互作用,且 LGF 的加入,诱导 PA 分子链在 LGF 表面生成横晶,所以 PA6 分子链间距减小^[21]。总之, LGF 质量分数为 30% 时, PA 各晶面间距最小,晶型最完善。但当多根玻璃纤维处于比较近的距离甚至交叉的情况下,由于每根玻璃纤维表面都有形成横晶的趋势从而产生竞争,玻璃纤维表面晶体生长受到限制,生成的晶体分散且不太规整。从而使得 XRD 中测得的晶面间距变大。

表 2 纯 PA6 和 PA6/LGF/氯化钙复合材料晶胞的晶面间距

项 目	LGF 质量分数/%					
	0	10	20	30	40	50
$d(200)(\text{Å})$	4.4295	4.3420	4.2809	4.3168	4.3515	4.3682
$d(110)(\text{Å})$	4.1721	4.1734	4.1503	4.1051	4.1276	4.1503
$d(002)(\text{Å})$	3.7679	3.3934	3.8734	3.3796	3.3834	3.3815

注: d 表示 PA6 晶胞的晶面间距。

2.3 SEM 分析

图 3 是不同 LGF 含量下 PA6/LGF/氯化钙复合材料的 SEM 照片。

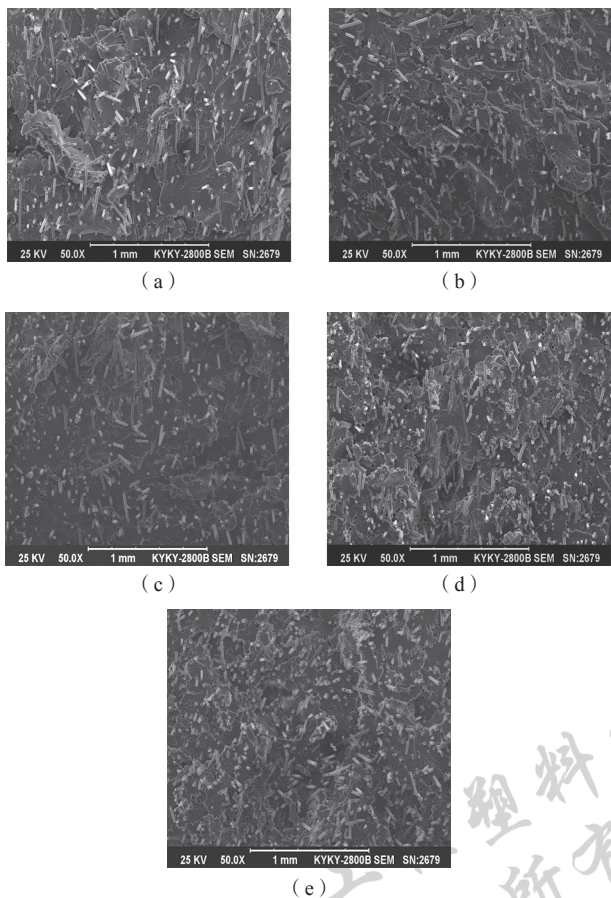
由图 3 可以看出,随着 LGF 含量的增加,其在基体中分布越来越密集。但是 LGF 是相互交织在一起无规排列,与短切 GF 相比,正是 LGF 的这种无序排列状态和纤维长度的增加使 LGF 复合材料表现出较高的力学性能、优异的耐热性、耐疲劳性、耐磨性和各向同性等。

2.4 力学性能分析

图 4 给出了 LGF 含量对 PA6/LGF/氯化钙复合材料缺口冲击强度的影响。

由图 4 可以看出,随 LGF 含量的增加复合材料的缺口冲击强度随之增加, LGF 质量分数大于 20% 以后增加的幅度变大,当 LGF 质量分数为 50% 时,复合材料缺口冲击强度达 9.3 kJ/m^2 。由于基体 PA6 与刚性 GF 在冲击载荷作用下变形能力的差异,树脂基体较大的变形导致沿纤维弯曲方向产生间隙而吸收部分冲击能;另一方面, LGF 含量的增加,在冲击载荷作用下, LGF 的抽出或断裂可吸收大量冲击能,从而使 PA6/LGF/氯化钙复合材料的缺口冲击强度明显提高。另外, LGF 的端部是裂纹增长的引发点,在其含量相同的情况下, LGF 端头数量相对较少,也使缺口冲击强度提高。

不同 LGF 含量对 PA6/LGF/氯化钙复合材料



a—试样 2; b—试样 3; c—试样 4; d—试样 5; e—试样 6

图3 不同 LGF 含量的 PA6/LGF/氯化钙复合材料的 SEM 照片

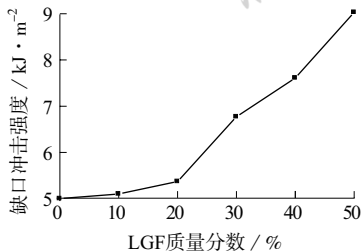


图4 LGF 含量对 PA6/LGF/氯化钙复合材料缺口冲击强度的影响

由图 5 可看出,随着 LGF 含量的增加,PA6/LGF/氯化钙复合材料的弯曲强度和拉伸强度均有较大幅度的提高,当 LGF 质量分数为 50% 时,复合材料的拉伸强度为 159.8 MPa,弯曲强度达到了 193.5 MPa。这是因为随着 LGF 含量的增加,PA6/LGF/氯化钙复合材料的任一截面上有更多数量的纤维承载,这些纤维的抽出或断裂,需要施加更大的载荷,因而提高了 PA6/LGF/氯化钙复合材料的弯曲强度和拉伸强度。同时,由于 LGF 含量的增加,即纤维与纤维间的树脂层变薄,作用于 LGF 上的应力很容易通过薄的树脂层而在纤维之间传递,同时

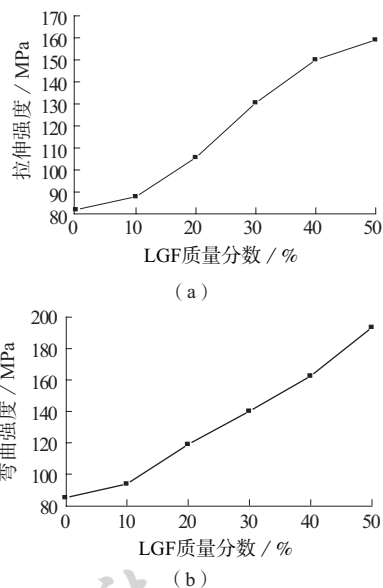


图5 LGF 含量对 PA6/LGF/氯化钙复合材料拉伸强度和弯曲强度的影响

树脂的形变也受到纤维的约束。因而拉伸强度和弯曲强度均随 LGF 含量的增加而大幅度提高。同时, LGF 在基体中的分布也是影响复合材料的重要因素。LGF 质量分数达到 40%~50% 时,其已均匀分布在基体中,这与复合材料的拉伸与弯曲强度大幅提高也是一致的。

2.5 维卡软化点温度测试

图 6 是 LGF 含量对 PA6/LGF/氯化钙复合材料维卡软化点温度的影响。由图 6 可以看出,随 LGF 含量的增加复合材料的维卡软化点温度大幅度提高,当 LGF 质量分数为 50% 时,复合材料维卡软化点温度达 69.2℃。这说明 LGF 含量的大幅度增加有利于材料维卡软化点温度的提高,同时结晶度的增加也是复合材料维卡软化点温度提高的关键因素。

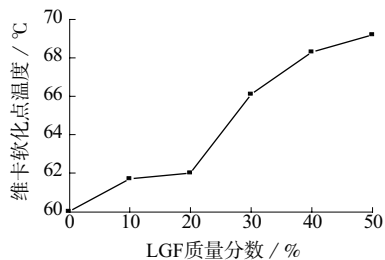


图6 LGF 含量对 PA6/LGF/氯化钙复合材料维卡软化点温度的影响

3 结论

(1) 氯化钙的络合作用能够降低 PA 的熔点, LGF 的加入对 PA6/氯化钙复合材料起到了异相成

核的作用,诱导 PA 横晶的生成,一定程度上阻止了氯化钙的络合作用。

(2) LGF 的加入能够提高复合材料的结晶度,但是 LGF 含量太高对结晶有负面影响,当 LGF 质量分数为 30% 时复合材料的结晶度最大,达到 33.1% ;

(3) LGF 含量增加, PA6/LGF/氯化钙复合材料的弯曲强度、拉伸强度、缺口冲击强度均大幅提高。复合材料结晶度增加的同时也促使了维卡软化点温度提高。当 LGF 质量分数为 50% 时,复合材料的拉伸强度为 159.8 MPa,弯曲强度达到了 193.5 MPa,缺口冲击强度达 9.3 kJ/m²,维卡软化点温度达到 69.2℃。

参考文献

- [1] 杜强国,王荣海,陈文杰,等. 增韧尼龙 6 的结晶、热行为和加工性能[J]. 高分子材料科学与工程,1991,3(5): 28-32.
- [2] 刘安祥,王文才,宋国君. EVA-g-MAH 对 PA6/EVA 共混合金原位反应增容作用的研究[J]. 高分子材料科学与工程,2000,16(4): 88-91.
- [3] 姚辉梅,涂逢樟,项小燕,等. 氯化钾对尼龙 66 的聚集态结构的影响[J]. 龙岩学院学报,2010,28(4): 61-63.
- [4] 成煦,何其佳,张爱民. 氯化钙对尼龙 6 无定形转变过程的在位红外研究[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(3): 295-297.
- [5] 连永肖,张勇,彭宗林,等. 聚氯乙烯/三元共聚尼龙共混物的形态结构[J]. 上海交通大学学报,2001,35(4): 582-585.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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(1): 89-92.
- [9] 王丽娥,于杰,何敏,等. 短玻璃纤维增强低熔点尼龙 6 复合材料的性研究[J]. 胶体与聚合物,2010,28(3): 29-31.
- [10] Krenzbergers R, Hingichsen G. Manufacture of aramid fiber reinforced nylon-12 by dry powder impregnation process [J]. Appl Scimanuf, 1998, 29(8): 933-938.
- [11] Yan Weixia, Han Keqing, Zhou Hongmei. Study on the grafting of PET onto the glass fiber surface during in situ solidstate polycondensation [J]. J Appl Polym, 2006, 99(3): 775-781.
- [12] Wang Xiao, Xu Jiarui, Mai Kancheng. A aqueous impregnation process for preparation of short glass fiber reinforced poly (phenylene sulphide) composites [J]. Plast Rubber Compos Process Appl, 1997(6): 264-270.
- [13] 郑玉婴,傅明连,王灿耀. Kevlar 纤维表面改性对 PA6/Kevlar 纤维复合材料非等温结晶与熔融行为的影响[J]. 航空材料学报,2006,26(1): 51-54.
- [14] 崔新宇,周晓东,戴干策. 玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的界面结晶行为[J]. 塑料科技,2000(3): 14-18.
- [15] 谭凤宜,杨小燕,贾艳秋,等. 镁盐晶须改性尼龙 6 的研究[J]. 塑料助剂,2004(3): 27-30.
- [16] 林志勇,林金清,曾汉民. 高含量碳纤维对尼龙 6 多重熔融行为的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(7): 131-135.
- [17] 高志秋,陶伟,金文兰. 长玻纤增强尼龙 6 复合材料的研究[J]. 工程塑料应用,2001,29(7): 2-5.
- [18] 郑玉婴,王灿耀,傅明连,等. Kevlar 纤维增强尼龙 6 复合材料的界面结晶效应[J]. 高分子材料科学与工程,2005,21(6): 142-145.
- [19] 邱亮,蔡芳昌,周勤. 氯化钙对尼龙 6/硫酸钙晶须增强材料结构与力学性能的影响研究[J]. 胶体与聚合物,2010,28(2): 81-84.
- [20] Hoffman J D. Regime crystallization in melt-crystallized polymers: the variable cluster model of chain folding [J]. Polymer, 1983, 24(1): 10-15.
- [21] 肖丹,崔晓文,李卫华,等. 尼龙-6 18 的晶型转变研究[J]. 高等学校化学学报,2006,27(2): 389-393.

STUDY ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF PA6/LGF/CaCl₂ COMPOSITES

Li Yang^{1,2}, Luo Zhu^{1,2}, Lu ShengJun^{1,2}, He Min^{1,2}, Yu Jie²

(1. College of Materials Science and Metallurgy Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China ;

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

ABSTRACT The PA6 / long galss fiber(LGF) / CaCl₂ composites were prepared by melting extrusion process and the effects of LGF content on mechanical properties, vicat softening temperature and crystallization process of PA6 / LGF / CaCl₂ composites were studied. The results showed that LGF was helpful to improve the crystallization rate and the crystallinity of PA6. When the mass fraction of LGF was 30%, the crystallinity of the blends was maximum and reached to 33.1%. With the increase of LGF content, the mechanical properties of the PA6/LGF/CaCl₂ composites, as well as vicat softening temperature were rapidly improved. When the mass fraction of LGF was 50%, the tensile strength, bending strength, notch impact strentgh and vicat softening temperature of the PA6/LGF/CaCl₂ composites reached to 159.8 MPa, 193.5 MPa, 9.3 kJ/m² and 69.3℃.

KEYWORDS PA6, CaCl₂, long glass fiber, structure, property