

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.01.001

MC 尼龙 6/聚砜原位复合材料的性能研究^{*}

林现水,王继领,林志勇,钱浩,陈珺

(华侨大学材料科学与工程学院,福建厦门 361021)

摘要:采用阴离子聚合法制备了 MC 尼龙 6 (MCPA6)/聚砜 (PSU) 原位复合材料。利用差示扫描量热、热重分析等方法表征了复合材料的热性能,利用 X 射线衍射研究了复合材料中 MCPA6 基体的晶型变化,并对复合材料的力学性能进行了表征。结果表明,随着 PSU 含量的增加,原位复合材料中 MCPA6 的结晶温度下降,但复合材料的热分解温度不断增加;纯 MCPA6 和复合材料中的 MCPA6 均呈现典型的 α 晶型衍射峰;当 PSU 质量分数为 2% 时, MCPA6 的结晶度最小,为 30.99%,复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量均达最大值,分别为 84.78 MPa 和 830.50 MPa。

关键词: MC 尼龙 6; 聚砜; 原位复合材料; 性能

中图分类号: TQ323.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)01-0004-04

Study on Properties of MC Nylon 6/Polysulfone in Situ Formed Composite

Lin Xianshui, Wang Jiling, Lin Zhiyong, Qian Hao, Chen Jun

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: MC nylon 6 (MCPA6)/ polysulfone (PSU) in-situ formed composite was prepared by anionic polymerization. The crystal transformation and thermal properties were investigated by means of X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimeter and thermo gravimetric analysis respectively, and the mechanical properties were investigated. The results showed that the crystallizing point of MCPA6 in the in-situ formed composite decreased, while thermal decomposition temperature of the composite increased with increasing the content of PSU. The diffraction peak in XRD indicated that both pure MCPA6 and MCPA6 in the composite appeared in α crystal form. When the content of PSU was 2% in the composite, the crystallinity of MCPA6 reached the minimum value of 30.99%, while the tensile strength and tensile module reached the maximum value of 84.78 MPa and 830.50 MPa respectively.

Keywords: MC nylon 6; polysulfone; in situ formed composite; property

MC 尼龙 6 (MCPA6) 是一种性能优异的工程塑料,其结晶性较高,耐腐蚀性强,在某些方面可取代铜、钢、铝等金属材料用于制造轴承、螺旋桨等。但纯 MCPA6 尺寸稳定性和耐热性较差,所以,未经改性的 MCPA6 不能充分满足应用的需求^[1]。

为得到较高综合性能的复合材料,将两种或者两种以上的聚合物进行物理共混是一种常用的方法,这种方法具有工艺简单、效果明显、周期短等优点。相比 MCPA6 而言,聚砜 (PSU) 具有较高的尺寸稳定性、热稳定性和刚性,此外, PSU 大分子链中含有的大量砜基有可能与尼龙分子链相互作用形成氢键,能在一定程度上改善两相之间的相容性。为此,笔者采用原位阴离子聚合法制备了 MCPA6/PSU 原位复合材料,研究了复合材料的热性能和力

学性能^[2-3]。

1 实验部分

1.1 原材料

己内酰胺:聚合级,湖南岳阳石油化工厂;

PSU:特性黏度 0.45 dL/g,中国科学院长春应用化学研究所徐州工程塑料厂。

1.2 仪器与设备

差示扫描量热 (DSC) 仪:2910 型,美国 TA 公司;

粉末 X 射线衍射 (XRD) 仪:D8 Advance 型,德国 Bruker 公司;

^{*} 国家自然科学基金项目 (50673030)

联系人:林志勇,教授,主要从事聚合物复合体系研究

收稿日期:2011-10-13

热重(TG)分析仪:SDT 2960型,美国TA公司;
电子万能试验机:CMT-6104型,深圳新三思
计量技术有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3500型,日本
Hitachi公司。

1.3 试样制备^[4]

将一定量的己内酰胺于150℃下抽真空,然后将干燥的PSU树脂按表1配方加入到己内酰胺中,溶解后再加入一定量的NaOH和TDI,继续抽真空1h,在其黏度未变大时倒入170℃模具中恒温0.5h后即可得到MCPA6/PSU原位复合材料。然后制成测试用标准试样。

表1 试样配方

试样编号	MCPA6 质量分数/%	PSU 质量分数/%
1 [#]	100	0
2 [#]	99	1
3 [#]	98	2
4 [#]	96	4
5 [#]	94	6

1.4 性能测试

DSC测试:温度和热焓用金属钢标样校正,在氮气保护下,将样品由室温迅速升温至250℃,恒温5min以消除热历史,然后以10℃/min的冷却速率降温至30℃,记录非等温结晶曲线,恒温5min后以10℃/min的速率升温至250℃,记录对应的熔融曲线。

XRD测试:Cu K_α辐射,波长0.154 nm,管电压40 kV,电流40 mA,试样尺寸为20 mm×10 mm×1 mm,扫描范围为5°~35°,扫描速率为2.0°/min。

TG测试:在氮气保护下,将样品以10℃/min的升温速率由室温扫描至700℃,记录样品的热失重曲线。

拉伸性能按GB/T 1040-2006测试,拉伸速率10 mm/min,每组7条试样,取平均值。

磨损面SEM分析:样品喷金后,在SEM下观察其表面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

图1示出纯MCPA6和MCPA6/PSU原位复合材料的DSC放热曲线。从图1可以看出,随着PSU含量的增加,原位复合材料中MCPA6的结晶温度逐渐下降,这主要是由于PSU能与MCPA6中的酰胺键形成氢键,这样酰胺键之间形成的氢键减少,同时PA6分子链的运动变得更加困难,在一定

程度上阻碍了PA6的结晶,所以PA6的结晶温度会下降。

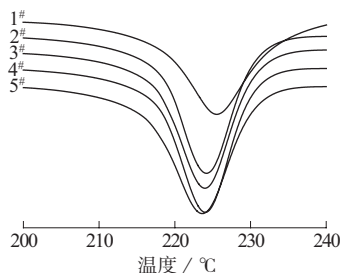


图1 纯MCPA6和MCPA6/PSU原位复合材料的DSC放热曲线

2.2 XRD 分析

纯MCPA6及MCPA6/PSU原位复合材料的XRD曲线如图2所示。从图2可以看出,纯MCPA6及其原位复合材料中MCPA6均呈现典型的 α 晶型衍射峰,即 α_1 和 α_2 ,它们分别是(200)和(002+202)两个晶面的衍射峰。与MCPA6的谱图相比,原位复合材料两个衍射峰均往低角度方向移动。

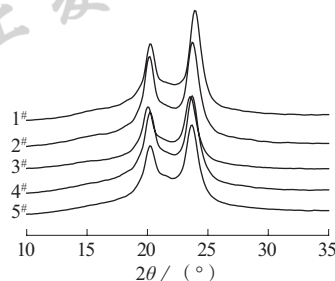


图2 纯MCPA6和MCPA6/PSU原位复合材料的XRD曲线

表2示出纯MCPA6和MCPA6/PSU原位复合材料中MCPA6的晶型参数。由表2可看出,PSU的加入使得MCPA6基体的结晶度减小,同时使得(200)和(002+202)的晶面间距变大。

表2 MCPA6的晶型参数¹⁾

试样编号	HKL	$2\theta / (^\circ)$	d / nm	CI/%	A
1 [#]	200	20.25	0.438 54	34.34	0.385 6
	002+202	23.98	0.371 10		
2 [#]	200	20.17	0.440 26	32.58	0.550 5
	002+202	23.78	0.374 17		
3 [#]	200	20.05	0.442 87	30.99	0.558 6
	002+202	23.59	0.377 16		
4 [#]	200	20.23	0.438 90	31.20	0.525 3
	002+202	23.70	0.375 42		
5 [#]	200	20.25	0.438 58	31.76	0.461 2
	002+202	23.74	0.374 80		

注:1) HKL为晶面类型; d 为晶面间距;CI为结晶度; A 为衍射峰 α_1 、 α_2 的强度比。

造成这种现象的可能原因是,原位复合材料中PSU的O=S=O与MCPA6中的N—H产生氢键作

用,在一定程度上减少了 MCPA6 分子链之间氢键的数量,同时 PSU 与 MCPA6 大分子链之间有物理缠绕,两种作用同时发生,使得 MCPA6 分子链运动变得困难,在一定程度上影响了 MCPA6 分子链的规整排列,使得 MCPA6 结晶度和结晶完善程度降低。

从图 2 还可以发现,所有样品中两个衍射峰的强度比有所不同。根据 MCPA6 的结晶结构和晶胞参数值^[5-6],MCPA6 中 α 晶型分子链的氢键在 a 轴方向形成,结晶时分子链有利于在 a 轴方向排列,因此 $(002 + 202)$ 晶面的衍射峰强度大于 (200) 晶面的衍射峰强度。从表 2 中可以看出,PSU 的加入不利于 MCPA6 在 $(002 + 202)$ 的规整排列,原因就是 PSU 与 MCPA6 之间强的氢键作用,部分屏蔽了 PA6 分子链之间的氢键作用,从而减少了 $(002+202)$ 晶面的规整排列。

2.3 TG 分析

图 3 示出纯 MCPA6 和 MCPA6/PSU 原位复合材料的 TG 曲线。从图 3 可以看出,原位复合材料的热失重温度均大于纯 MCPA6,并随着 PSU 含量的增加,复合材料的热分解温度逐渐提高,表明原位复合材料的耐热性得到提高。

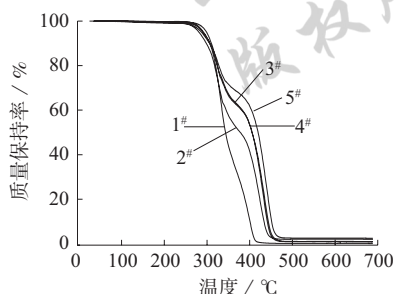


图 3 纯 MCPA6 和 MCPA6/PSU 原位复合材料的 TG 曲线

相关研究^[7]指出,添加组分与基体之间较强的相互作用力阻碍了基体大分子的运动,从而提高基体大分子的热稳定性。黄丽丹^[1]的研究表明 PSU 与 MCPA6 基体之间存在较强的氢键相互作用,因此 PSU 的加入可提高 MCPA6 的热稳定性。S. V. Levchik 等^[8-9]认为, MCPA6 在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率且氮气保护下,化学键的断裂首先发生在键能较小的烷基酰胺键 ($\text{C}-\text{N}$) 处,此后生成的自由基引发尼龙热降解。笔者认为, MCPA6/PSU 原位复合材料热性能的提高是由于 PSU 的 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 与 MCPA6 的 $\text{N}-\text{H}$ 存在氢键作用,对 MCPA6 中的酰胺键起到了保护或屏蔽作用,从而提高了复合材料

的耐热性;随着 PSU 含量的增加,PSU 与 MCPA6 分子之间相互作用的点就增多,PSU 在更大程度上对 PA6 中的酰胺键起到保护作用,故 MCPA6/PSU 原位复合材料的热降解温度越来越高。如果进一步增加 PSU 含量,PSU 自身会发生团聚,对酰胺键屏蔽作用不再增加,因而分解温度不再提高。

2.4 MCPA6/PSU 原位复合材料的力学性能

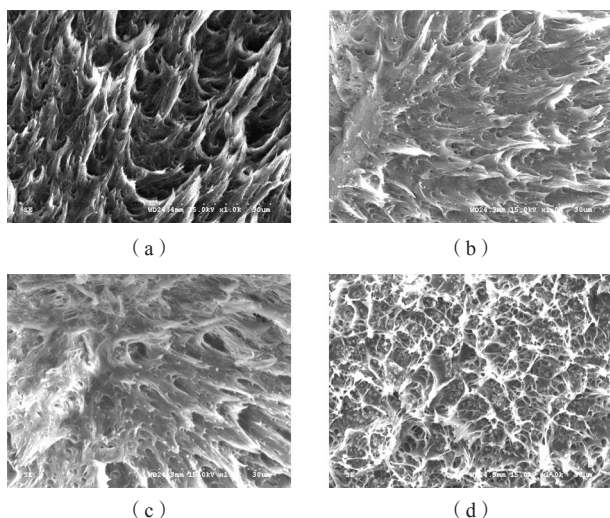
表 3 示出纯 MCPA6 及 MCPA6/PSU 原位复合材料的力学性能参数。从表 3 可以看出,复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量均随着 PSU 含量的增加而略有提高,并且均在 2.0% 处达到最大值,拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高了 5.7% 和 0.5%,而后则逐渐降低;而复合材料的断裂伸长率一直呈下降趋势。这主要是当 PSU 含量低时,由于 PSU 中的磺基与 MCPA6 中的胺基能形成氢键,所以 PSU 在 MCPA6 基体中分散比较好,但是当 PSU 含量高时,PSU 发生团聚,与 MCPA6 的界面粘结性下降,导致了复合材料的性能下降。

表 3 纯 MCPA6 及 MCPA6/PSU 原位复合材料的力学性能参数

样品编号	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	拉伸弹性模量/MPa
1 [#]	80.18	77.49	826.73
2 [#]	84.39	53.24	836.50
3 [#]	84.78	51.48	830.50
4 [#]	82.14	37.85	818.80
5 [#]	82.84	26.84	821.20

图 4 为纯 MCPA6 及 MCPA6/PSU 原位复合材料拉伸断面的 SEM 照片。由图 4 可看出,纯 MCPA6 的拉伸断面呈现“针束”状,说明 MCPA6 具有一定的韧性。随着 PSU 含量的增加,断口表面愈发光滑,说明原位复合材料脆性断裂的成分增加。这是由于 MCPA6 是结晶性聚合物,存在晶区和非晶区,在外力作用下,晶区不容易发生形变,吸收的功转化为弹性势能,而非晶区能够在外力作用下发生滑移,产生形变,把吸收的功转化为位移能,不可恢复到原来的状态,所以,纯 MCPA6 具有一定的韧性;同时,由于 MCPA6 的玻璃化转变温度(约为 50°C)远高于室温,链段运动较困难,再加上结晶晶区的存在,使 MCPA6 具有较高的拉伸强度和拉伸弹性模量;当加入适量的 PSU ($\leq 2\%$) 后,PSU 能与 MCPA6 分子间发生物理缠绕作用,使得分子链运动更加困难,致使材料的拉伸强度和刚性增加,但韧性下降,在外加载荷的作用下材料发生脆断。但是,当 PSU 含量进一步增加时,由于 PSU 自身会发生团聚,使得与 MCPA6 之间的粘结性变差,导致

MCPA6/PSU 原位复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量均有所下降,同时,韧性也进一步下降,表现出明显的脆性断裂。



a—1[#] 试样; b—3[#] 试样; c—4[#] 试样; d—5[#] 试样

图4 纯 MCPA6 及 MCPA6/PSU 原位复合材料拉伸断面 SEM 照片

3 结论

PSU 中由于含有 O=S=O, 能与 MCPA6 中的 N—H 形成氢键, 同时与 MCPA6 分子相互缠绕, 这两种作用导致 MCPA6 的结晶温度随 PSU 含量的增加而下降; PSU 的加入并没有改变 MCPA6 的晶型, 但却使 MCPA6 的结晶度及结晶完善程度降低; MCPA6/PSU 原位复合材料的热分解温度随 PSU 含量的增加而上升; 当 PSU 质量分数小于等于 2% 时, 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量均有所

提高, 在 PSU 质量分数为 2% 时达到最大, 分别为 84.78 MPa 和 830.50 MPa; 当 PSU 质量分数大于 2% 时, PSU 自身的团聚导致与 MCPA6 的粘结性变差, 使 MCPA6/PSU 原位复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率均下降。

参考文献

- [1] 黄丽丹. 聚砒/MC 尼龙 6 原位共混体系研究[D]. 福建: 华侨大学, 2005.
- [2] 江明. 高分子合金的物理化学[M]. 成都: 四川教育出版社, 1988.
- [3] Zhang Jun, He Jiasong. Interfacial compatibilization for PSF / TLCP blends by a modified polysulfone [J]. Polymer, 2002, 43 (4): 1437-1446.
- [4] 林志勇. 聚砒类/MC 尼龙 6 复合材料的阴离子原位制备方法: 中国, 200610040173.2 [P]. 2006-10-11.
- [5] Aurimemma F, Petraccone V, Parravicini L, et al. Mesomorphic form (β) of nylon 6 [J]. Macromolecules, 1997, 30: 7554-7558.
- [6] Holmes D R, Bunn C W, Smith D J. The crystal structure of polycapromide: Nylon 6 [J]. Journal of Polymer Science, 1955, 17: 159-177.
- [7] Yano K, Usuki A, Okada A, et al. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31: 2493-2497.
- [8] Levchik S V, Weil E D, Lewin M. Thermal decomposition of aliphatic nylons [J]. Polymer International, 1999, 48: 532-557.
- [9] Pramoda K P, Liu Tianxi, Liu Zhehui, et al. Thermal degradation behavior of polyamide 6 / clay nanocomposites [J]. Polymer Degradation and stability, 2003, 81: 47-56.

松原推出两种聚合物抗氧化剂新品

日前, 日本松原产业株式会社宣布其抗氧化剂产能从 5.5 万 t 扩大至 7 万 t 的扩产计划提前完成, 同时将推出两种新型改进产品, 即半颗粒和结晶粉末形态产品。

两种新产品强度更高, 操作也更为简便。松原拥有一体化的异丁烯和烷基酚等关键中间体的生产工艺, 现在同时形成了规模化生产优势。 (中化网)

道达尔计划在宁波兴建 40 万 t 聚苯乙烯新工厂

日前, 道达尔石化宣布正研究在位于宁波镇海区的国家级石化经济技术开发区内, 兴建一座新的聚苯乙烯工厂, 年产能预计达 40 万 t。道达尔石化近日已与宁波石化经济技术开发区管委会签订了谅解备忘录, 计划于 2012 年上半年确定此次投资项目。

道达尔石化是全球大型的聚苯乙烯生产商之一, 在佛山和新加坡分别拥有年产能达 20 万 t 和 10 万 t 的聚苯乙烯工厂。新项目能让道达尔石化在中国积极投入高端聚苯乙烯市场, 以及加强其在亚洲市场的领先地位。 (雅式橡塑网)

日本帝人研发新型碳纤维复合材料

日本新材料生产商帝人株式会社宣布已研发出碳纤维复合材料批量生产技术, 将于 2012 年夏季开始进入汽车用碳纤维复合材料试验生产阶段。

碳纤维材料的密度约是一般钢板的 1/4, 而强度却能达到钢板的 10 倍。2011 年 10 月开始商业运行的波音 787 机体采用碳纤维复合材料, 可节省约 2 成燃油费。通常的碳纤维复合材料采用热硬化性树脂, 生成复合材料需要 10 min, 因所需时间较长无法实现量产, 只能应用于价格高于 1000 万日元的雷克萨斯等高级车。新型碳纤维复合材料是通过混合热可塑性树脂和碳素纤维制成中间体材料, 成功地把模塑循环时间缩短至不到 1 min, 为碳纤维复合材料的量产提供了技术保障。

与此同时, 东丽与戴姆勒合作共同设立碳纤维新材料公司, 2012 年发售的新款奔驰汽车将采用碳纤维配件; 三菱丽阳计划 2013 年开始向宝马提供碳纤维复合材料汽车配件。

(色母粒网)