

MCPA6/聚酯型 PUR-T 原位复合材料的制备及表征^{*}

杨光耀 林志勇 钱浩 赵杨 黄颖 林军超

(国立华侨大学材料科学与工程学院, 厦门 361021)

摘要 采用阴离子原位聚合法制备了单体浇铸尼龙 6(MCPA6) / 聚酯型热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T) 复合材料, 考察了其性能及结构。力学性能测试表明, 当 PUR-T 质量分数为 1.1% 时, 复合材料的断裂伸长率达到 214.5%, 相比 MCPA6 提高了 147%, 随着 PUR-T 含量的增加, 复合材料的缺口冲击强度逐渐提高。扫描电子显微镜观察发现, 复合材料的拉伸断口表现出明显的韧性断裂特征; 广角 X 射线衍射测试结果表明, 复合材料只存在 α 晶型, 而且随着 PUR-T 的加入, 降低了 MCPA6 的结晶温度和玻璃化转变温度, 表明 PUR-T 的加入, 有效削弱了 PA6 分子链之间的相互作用。

关键词 MC 尼龙 6 聚酯型热塑性聚氨酯弹性体 阴离子原位聚合 氢键 韧性

单体浇铸尼龙 6(MCPA6) 作为一种性能优异的工程塑料, 在很多领域得到了广泛应用, 但未经改性的 MCPA6 材料低温和干态韧性较差, 特别在制作大型制品时这种缺点更加突出。因此, 很多学者针对这一不足对其进行了增韧改性, 目前主要采用的方法有: 增塑剂改性^[1], 通过削弱分子链间作用力进行物理改性; 研制开发新的催化剂^[2] 或选用多官能团助催化剂^[3], 从而改变分子结构; 共聚改性^[4-5]; 添加聚合物弹性体改性^[6-9]。

聚酯型热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T) 的分子链由软段和硬段交替组成, 由于软段与硬段之间发生相分离, 导致其内部存在复杂的多相结构^[10]。一方面, 软段微区使得 PUR-T 具有良好的柔韧性和低温韧性; 另一方面, PUR-T 分子链上软段的酯基以及硬段的氨基甲酸酯基团都能够与 PA6 分子链上的酰胺基团形成氢键, 有望充分提高两者的相容性, 进而实现对 MCPA6 的增韧作用。已有文献报道^[11], 利用阴离子原位聚合法制备了 MCPA6/聚酯型 PUR-T 共混物, 结果表明随着聚酯型 PUR-T 含量的增加, MCPA6 的韧性有了较大程度的提高, 但所需 PUR-T 的添加量较大。

笔者采用聚酯型 PUR-T 来改善 MCPA6 的韧性, 力图在添加少量(0.2% ~ 1.4 %) PUR-T 时, 就能够有效提高 MCPA6 的韧性, 并保持其本身的强度。

1 实验部分

1.1 主要原材料

己内酰胺: 聚合级, 湖南岳阳石油化工厂;

2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI): 分析纯, 天津市化学试剂研究所, 经减压蒸馏后备用;

氢氧化钠(NaOH): 分析纯, 市售;

聚酯型 PUR-T: 注塑级, 福建晋江 361° 体育用品有限公司。

1.2 仪器与设备

扫描电子显微镜(SEM): HITACHI S-4800 型, 日本日立公司;

差示扫描量热(DSC) 仪: DSC 200F3 型, 德国 Netzsch 公司;

广角 X 射线衍射(WAXD) 仪: D8-ADVANCE 型, 德国 Bruker 公司;

动态热机械分析(DMA) 仪: DMA 242 型, 德国 Netzsch 公司;

电子万能材料试验机: MT6000 系列普通型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

摆锤冲击试验机: ZBC-4 型, 深圳市新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

将等量的己内酰胺分别装在两个烧瓶中(编号为 I、II 瓶), 在 160℃ 下保持真空 20 min 后, 将定量的蓬松 PUR-T 粉末加入到 I 瓶中, 在搅拌作用下继续保持真空, 同时向 II 瓶中加入 NaOH, 并减压除去反应生成的水, 待 PUR-T 完全溶解后, 将 II 瓶中的溶液倒入 I 瓶中, 并迅速加入 TDI, 混合均匀后, 迅速倒入 170℃ 的模具中并保温 30 min, 冷却模具, 取出样品。将所制得的样品在沸水中浸泡煮 5 h, 除去残余的单体和低聚物, 最终在 80℃ 的真空烘箱中充分干燥。

^{*} 国家自然科学基金项目(50673030)、福建省自然科学基金项目(E0710014)、福建省发改委发明创造基金项目(FJFGW2010011)

收稿日期: 2010-12-16

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试;
弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试;
简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试;

SEM 观察: 将拉伸后的样品断口进行真空镀金, 通过 SEM 观察并拍照;

DSC 分析: 在 N₂ 气氛下将样品以 10℃ /min 由室温升温至 250℃, 保持 5 min 以消除热历史, 然后以 10℃ /min 降温至室温, 恒温 5 min 后, 最后再以 10℃ /min 升温至 250℃;

DMA 测试: 频率为 1 Hz, 升温速率为 3℃ /min, 扫描范围为 - 70 ~ 180℃, 试样尺寸为 50 mm × 10 mm × 4.0 mm;

WAXD 测试: CuKα 辐射, 波长 15.4 nm, 管电压 40 kV, 电流 40 mA, 以 2° / min 在 5° ~ 35° 进行扫描。

2 结果与讨论

2.1 MCPA6/PUR-T 复合材料的制备方法

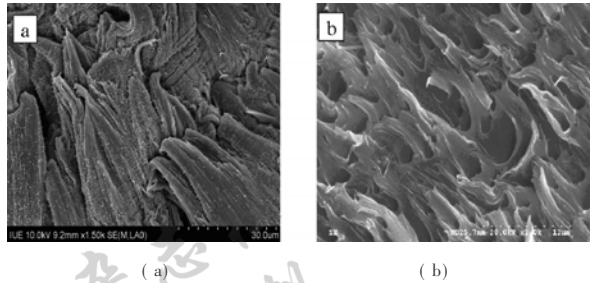
在考察聚合物之间相容性时, 一般认为, 当两者之间的溶解度参数差小于 2.04 时, 即可认为彼此具有良好的相容性。MCPA6 的溶解度参数为 21.1, PUR-T 的软段溶解度参数为 19.8, 硬段溶解度参数为 23.9。其中软段与 MCPA6 的差值为 1.3, 小于 2.04; 硬段与 MCPA6 的差值为 2.8, 大于 2.04。

由此可认为, MCPA6 与 PUR-T 之间, 特别是与软段存在较好的相容性。选择聚酯型 PUR-T 来增韧 MCPA6 时, 有望实现 MCPA6 与 PUR-T 的良好相容性。

不同的加工方法会导致复合材料中各相的相容性, 有很大差异。图 1 为不同加工方法制备的 PA6/PUR-T 复合材料的拉伸断面。从图 1a 基本看不到明显的两相分离; 从图 1b 可以看出, 通过机械共混制备的 PA6/PUR-T 复合材料拉伸断面上出现许多 PUR-T 颗粒被拔出后留下的孔洞。说明原位聚合法所制备的复合材料中两相之间表现出良好的相容性, 而单纯的机械共混很难实现 PA6 与 PUR-T 的充分相容。

这是因为, 采用原位聚合时体系具有以下明显的特点: ①己内酰胺熔体粘度低(< 1 Pa · s), 且极性极强, 对 PUR-T 具有较强的溶解和分散能力, 可以实现 PUR-T 在己内酰胺熔体中的有效分散, 并保持较小的相区; ②在己内酰胺的阴离子聚合过程中, 部分 PUR-T 可以实现大分子引发剂的作用, 生成部

分 PA6-co-PUR-T 共聚物, 从而提高两相的相容性; ③己内酰胺引发阴离子开环聚合后, 聚合反应很快完成, 聚合体系的粘度于短时间内显著增加, 保持了 PUR-T 在 MCPA6 中良好的分散性, 避免出现 PUR-T 相的相互团聚。由此可见, 尽管机械共混可以借助螺杆的强剪切作用使物料进行混合, 但这种简单的机械力作用很难达到原位聚合的分散效果。而通过己内酰胺阴离子原位聚合可以有效实现 PUR-T 与 MCPA6 之间良好的相容性。



a—原位聚合法; b—机械共混法

图 1 不同加工方法制备的 PA6/PUR-T 复合材料的拉伸断面

2.2 PUR-T 含量对复合材料力学性能的影响

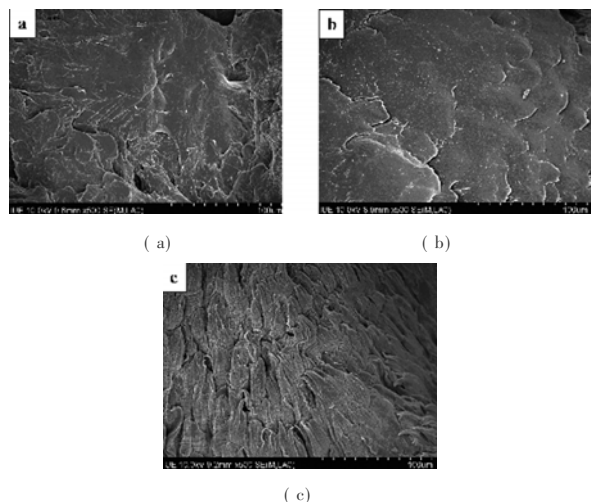
表 1 示出不同 MCPA6/PUR-T 复合材料的力学性能。从表 1 可以看出, 加入少量 PUR-T 就能有效提高复合材料的缺口冲击强度, 当 PUR-T 质量分数为 1.4% 时, 缺口冲击强度为 30.6 kJ/m², 比纯 MCPA6 提高了近 0.5 倍。由于 PUR-T 和 MCPA6 之间能形成良好相容性的界面, 使应力可以通过两相界面传递给橡胶相, 分散在 MCPA6 基体中的 PUR-T 相可以有效引发银纹并产生剪切屈服, 吸收大量的冲击能量, 进而充分提高材料的冲击韧性。

表 1 MCPA6 及 MCPA6/PUR-T 复合材料的力学性能

项 目	PUR-T 质量分数 / %					
	0	0.2	0.5	0.8	1.1	1.4
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	19.9	19.8	20.0	27.8	28.3	30.6
拉伸强度 / MPa	63.1	58.3	54.9	54.6	57.2	58.1
断裂伸长率 / %	86.7	120.7	144.9	128.6	214.5	155.0
弯曲弹性模量 / MPa	2621.3	2386.4	2482.8	2249.4	2084.7	2046.7
弯曲强度 / MPa	71.2	71.1	69.3	63.2	59.3	53.9

图 2 为 MCPA6 及 MCPA6/PUR-T 复合材料拉伸断面的 SEM 照片。从图 2 可看出, 复合材料拉伸断面上基本看不到明显的两相分离, 说明体系中 MCPA6 基体与分散相 PUR-T 之间的相容性较好。从图 2 还可以看出, 纯 MCPA6 的拉伸断面呈岩石层状的脆性断裂形貌; 当 PUR-T 质量分数为 0.2% 时, 拉伸断面仍较光滑, 相比 MCPA6 并没有太大的变化; 而当 PUR-T 质量分数增加到 1.1% 时, MCPA6

基体被拉伸断裂后发生收缩、打卷,这是典型的韧性断裂形貌,这与复合材料断裂伸长率随着 PUR-T 含量增加而升高的变化趋势相一致。



PUR-T 质量分数: a—0; b—0.2%; c—1.1%

图2 MCPA6 及 MCPA6/PUR-T 复合材料的拉伸断面 SEM 照片

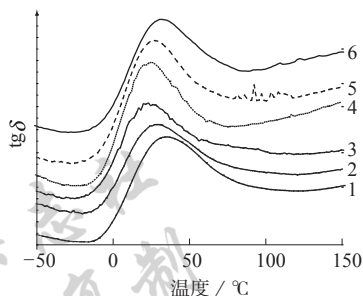
MCPA6/PUR-T 复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量随着 PUR-T 含量的增加都呈下降的趋势,这是由于 PUR-T 的加入阻碍了基体 MCPA6 结晶,这与 DSC 分析结果一致,使得基体 MCPA6 的结晶不完善和晶粒尺寸变小,从而削弱了晶区“物理交联点”的作用,在宏观上表现为复合材料强度下降。尽管 MCPA6/PUR-T 复合材料的拉伸强度与纯 MCPA6 相比有所下降,但变化幅度不大。而随着 PUR-T 含量的增加复合材料的断裂伸长率总体呈先上升后下降的趋势,当 PUR-T 质量分数为 1.1% 时,复合材料的断裂伸长率达到 214.5%,比纯 MCPA6 提高了 147%,说明少量 PUR-T 的加入就可以有效地改善 MCPA6 的延展性。

笔者认为由于 PUR-T 分子链能够与 PA6 分子链间形成氢键交错,这种氢键交错使 PA6 分子链间的氢键密度和规整性下降,导致 PA6 分子链的运动能力增强,特别是导致 MCPA6 的无定形区增加。当复合材料受到外界应力作用时,柔性的 MCPA6 无定形区率先发生形变,从而诱导 MCPA6 基体发生塑性形变,这在宏观上表现为复合材料的韧性显著提高。

2.3 MCPA6 及 MCPA6/PUR-T 复合材料的动态力学性能

图3是 MCPA6 及 MCPA6/PUR-T 复合材料损耗角正切值($\tan \delta$)与温度之间的关系曲线,以 $\tan \delta$ 峰值所对应的温度作为玻璃化转变温度(T_g)^[12]。从

图3可以看出,在所研究体系中所有样品都只显示出单个 T_g ,这进一步证实了所研究的体系相容性较理想。随着 PUR-T 含量的增加,在 MCPA6/PUR-T 体系中,基体 MCPA6 的 T_g 先下降之后又小幅上升,但相比纯 MCPA6 的 T_g (35.7℃) 都移向了较低温度,这说明 PA6 分子链与 PUR-T 分子链之间形成氢键,使 MCPA6 非晶区中分子链间的氢键密度降低,导致 PA6 分子链的运动能力增强。这与设计思路相一致,说明 PUR-T 能有效降低 PA6 分子链之间的氢键密度,为提高 MCPA6 的韧性提供了基础。

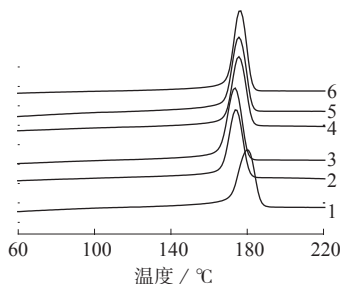


PUR-T 质量分数: 1—0; 2—0.2%; 3—0.5%; 4—0.8%; 5—1.1%; 6—1.4%

图3 MCPA6 及 MCPA6/PUR-T 复合材料的 $\tan \delta$ -温度谱图

2.4 MCPA6 及 MCPA6/PUR-T 复合材料的结晶行为和晶型结构

图4为不同 PUR-T 含量的 MCPA6/PUR-T 复合材料降温结晶的 DSC 曲线。由图4可知,与纯 MCPA6 相比,复合材料中 MCPA6 基体起始结晶温度和结晶温度均明显降低,由于 PA6 分子链上含有大量的酰胺基团,导致分子链间具有很强的氢键作用,而 PUR-T 为多嵌段共聚物,硬段与硬段、硬段与软段都可以呈现特殊的相互作用(氢键和强极性键相互作用)。一方面,基于 MCPA6 和 PUR-T 结构上的相似性,它们很可能发生氢键交错,干扰了 PA6 分子链间氢键的组合和分子链的规整排列,从而阻碍了 MCPA6 的结晶;另一方面,由于 PUR-T 和 MCPA6

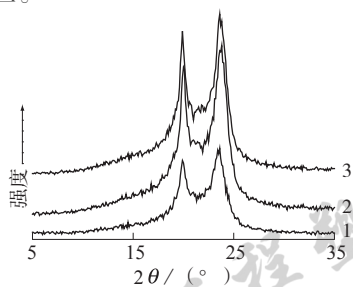


PUR-T 质量分数: 1—0; 2—0.2%; 3—0.5%; 4—0.8%; 5—1.1%; 6—1.4%

图4 MCPA6 及 MCPA6/PUR-T 复合材料降温结晶的 DSC 曲线

之间相容性较好, PUR-T 分散细化, 使得 MCPA6 的结晶活化能增加。以上因素的共同作用使 MCPA6 球晶的生长速率慢、晶粒不均一和不完善, 结晶峰温下降。

图 5 为 MCPA6 及 MCPA6/PUR-T 复合材料的 WAXD 谱图。从图 5 可以看出, MCPA6 及其复合材料的特征衍射峰均出现在 20° 和 23.7° 左右, 这分别是 MCPA6 在 (200) 和 (002, 202) 晶面的 α 和 α_2 晶特征衍射峰, 且峰位置基本保持不变, 说明在所研究的体系中, 加入少量 ($<1.5\%$) 的 PUR-T 组分, 并没有改变 MCPA6 基体的晶型。由此可知, 即使 PUR-T 与 MCPA6 之间可以发生良好的相互作用, 也很难形成共晶, 因此, PUR-T 在复合材料中只能存在于非晶区。



PUR-T 质量分数: 1—0; 2—0.8%; 3—1.4%

图 5 MCPA6 及 MCPA6/PUR-T 复合材料的 WAXD 谱图

3 结论

(1) 少量 PUR-T 就可以显著提高 MCPA6 的韧性和延展性, MCPA6/PUR-T 复合材料的缺口冲击强度达到 28.3 kJ/m^2 , 断裂伸长率达到 214.5% 。

(2) SEM 和 DMA 结果表明, PUR-T 分子链与 PA6 分子链间形成氢键交错使 PUR-T 与 MCPA6 之间的相容性提高, 为利用 PUR-T 来提高 MCPA6 的韧性和延展性的设想提供了可能性。

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MCPA6/PUR-T IN-SITU COMPOSITE

Yang Guangyao, Lin Zhiyong, Qian Hao, Zhao Yang, Huang Ying, Lin Junchao

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

ABSTRACT Composites of nylon 6 and thermoplastic polyester-based urethane elastomer (MCPA6/PUR-T) were synthesized with ϵ -caprolactam via in-situ anionic ring-opening polymerization. When compounding with 1.1% PUR-T, the breaking elongation of the composite was greatly increased and reached 214.5% (which was 247% higher than that of the pure MCPA6). Moreover, the notched izod impact strength of the composite was also enhanced with the increase of the PUR-T content. Ductile fracture was found during the SEM characterization process, and only α -form crystal of nylon 6 existed in the composite detected by wide-angle X-ray diffraction. Furthermore, the crystallization temperature and glass-transition temperature were decreased with increasing PUR-T content, which indicated that the interaction between polyamide 6 chains was weakened by PUR-T.

KEYWORDS MCPA6, thermoplastic polyester-based urethane elastomer, in-situ anionic polymerization, hydrogen bond, toughness

(3) DSC 与 WAXD 测试结果表明, PUR-T 的加入并没有改变 MCPA6 的晶型, 说明 PUR-T 只能分布于 MCPA6 基体的非晶区。

参考文献

- [1] 王新华, 张清, 应特志, 等. 六甲基磷酰三胺增韧改性 MC 尼龙 [J]. 工程塑料应用, 1996, 24(3): 5-7.
- [2] 孙向东, 田桂芝, 张建中, 等. 甲醇钠催化制取 MC 尼龙 [J]. 工程塑料应用, 2002, 30(12): 24-25.
- [3] 王新华, 邹宇知. MC 尼龙轴瓦的改性 [J]. 塑料工业, 1992(6): 38-42.
- [4] Mateva R, Filyanova R, Dimitrov R, et al. Structure, mechanical, and thermal behavior of nylon 6-polyisoprene block copolymers obtained via anionic polymerization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91: 3251-3258.
- [5] 程晓春, 姚成. 十二内酰胺改性铸型尼龙的研究 [J]. 南京师范大学学报: 工程技术版, 2004, 4(4): 61-63.
- [6] Hu Guohua, Cartier H. Reactive extrusion: Toward nanoblends [J]. Macromolecules, 1999, 32(14): 4713-4718.
- [7] Ji Yali, Ma Jinghong, Liang Borun. A novel approach to the preparation of nano-blends of PPO/PS/PA6 [J]. Polymer Bulletin, 2005, 54: 109-115.
- [8] Ji Yali, Li Wengang, Ma Jinghong, et al. A novel approach to the preparation of nanoblends of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/polyamide 6 [J]. Macromol Rapid Commun, 2005, 26: 116-120.
- [9] Li Yulin, Yang Guisheng. Studies on molecular composites of polyamide 6/polyamide 66 [J]. Macromol Rapid Commun, 2004, 25: 1714-1718.
- [10] 海普本. 聚氨酯弹性体 [M]. 阎家宾译. 辽宁: 辽宁科学技术出版社, 1985: 70-78.
- [11] Hou Lianlong, Liu Hongzhi, Yang Guisheng, et al. Preparation and characterization of thermoplastic polyurethane elastomer and polyamide 6 blends by in-situ anionic ring-opening polymerization of ϵ -caprolactam [J]. Polym Eng Sci, 2006, 46: 1196-1203.
- [12] 过梅丽. 聚合物与复合材料的动态力学热分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 34-37.