

PA66 / TLCP / HNTs 纳米管复合材料的制备与性能

甘典松 宁 平 冉进成 俞 飞 王 维

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要 采用熔融共混方法制备了尼龙(PA) 66/热致液晶聚合物(TLCP) /埃洛石纳米管(HNTs) 复合材料, 研究了其热性能、微观形态及力学性能。结果表明, 当 TLCP 的质量分数为 4%、HNTs 的质量分数为 15% 时, 复合材料的综合性能最佳。其拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度及弯曲弹性模量相比纯 PA66 分别提高了 30.4%、76.9%、34.4%、91.7%。熔体的加工流动性得到改善, PA66/TLCP/HNTs 复合材料的吸水性能明显降低。少量的 TLCP 有利于提高 PA66/TLCP 复合材料的结晶性能和熔融温度; HNTs 的加入能提高复合材料的结晶温度, 与基体有较好的界面结合; TLCP 及 HNTs 能在基体中均匀地分散, TLCP 在 PA66/TLCP/HNTs 复合材料中形成微纤结构, 且沿纤维轴方向取向。

关键词 尼龙 66 热致性液晶聚合物 埃洛石纳米管 原位复合材料

尼龙(PA) 66 具有优异的综合性能, 在汽车制造业、电子工业、航空工业等许多领域有着广泛的应用。但由于其具有强极性的特点, 吸水率高、尺寸稳定性和电性能差。由于 PA66 在干态和低温下具有脆性大、冲击强度差的缺点, 导致其使用寿命缩短, 这些缺陷极大地限制了它的应用。近年来, 关于 PA66/热致性液晶(TLCP) 原位复合材料的研究已有很多报道。实验证明, TLCP 的加入能大幅度提高复合材料的力学性能, 但其价格昂贵成为实现 TLCP 增强 PA66 工业化的主要瓶颈。在降低 TLCP 含量的同时获得高性能复合材料成为目前研究的重点。

埃洛石(HNTs) 是一种天然的多壁纳米管状材料, 由硅氧四面体和铝氧八面体组成, 属高岭石类。目前 HNTs 已作为一种新型的聚合物增强材料得到研究^[1~2]。其外壁含有一定的羟基, 具有极性, 故能与极性 PA66 相互作用形成氢键, 而且 HNTs 之间相互作用力不强, 易于分散。笔者在 PA66/TLCP 原位复合材料体系的基础上引入 HNTs, 期望通过 HNTs 纳米管, 提高 PA66/TLCP/HNTs 复合材料的综合性能, 降低成本, 加速实现 TLCP 增强 PA66 工业化的步伐。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66: A3401, 德国巴斯夫公司;

TLCP: Vectra A - 950, 日本宝理塑料公司;

HNTs: 100 μm, 使用前于 100℃下真空干燥 10 h, 自制。

1.2 主要仪器、设备

双螺杆挤出机: Haake 型, 德国 Thermo Scientific

公司;

单螺杆注塑机: JPH50 型, 广东泓利机器有限公司;

熔体流动速率(MFR) 仪: CE ST 型, 意大利西斯特科学仪器公司;

拉伸试验机: ZwickZ010 型, 德国 Zwick/Roell 公司;

弯曲试验机: ZwickZ010 型, 德国 Zwick/Roell 公司;

冲击试验机: Zwick5113 型, 德国 Zwick/Roell 公司;

差示扫描量热仪(DSC): DSC 204F1 型, 德国 Netzsch 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM - 6380 型, 日本电子株式会社。

1.3 试样制备

PA66 和 TLCP 在 110℃下真空干燥 12 h, HNTs 在 100℃下真空干燥 10 h。按表 1 配比将 PA66、TLCP、HNTs 混合均匀, 然后共混挤出, 切粒。将粒料在 110℃真空烘箱中干燥 8 h, 然后注射成标准试样。挤出机温度依次为 190、275、285、290、290、285、280、280、280、280℃。注射温度依次为 220、275、285、290、280℃。

表 1 PA66 / TLCP 配比 份

试样	PA66	TLCP	试样	PA66	TLCP
1 [#]	100	0	4 [#]	93	7
2 [#]	99	1	5 [#]	90	10
3 [#]	96	4	6 [#]	85	15

1.4 测试与表征

冲击性能按 GB/T 1843 - 1996 测试;
拉伸性能按 GB/T 1040 - 2006 测试;
弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试;

DSC 测试: 在 N₂ 保护下, 以 10℃/min 的升温速率从 0℃ 加热到 300℃, 恒温 3 min, 消除热历史。然后以 10℃/min 的降温速率从 280℃ 降到 20℃, 记录降温曲线, N₂ 流量为 20 mL/min。DSC 法测定复合材料的结晶度 X_c 计算方法如式(1)。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \tag{1}$$

式中: ΔH_m——实验测得并经换算的 PA66 的熔融热,

ΔH_m⁰——100% 结晶的 PA66 的熔融热, 194.69 J/g。

MFR 按 GB/T 3682 - 1983 测试;
吸水率按 GB/T 1034 - 1986 测试;

SEM 分析: 将液氮中淬断的挤出试样, 加速电压为 10 kV, 经喷金处理 60 s 后观察断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 PA66/TLCP 复合材料分析

(1) 力学性能及加工性能

PA66/TLCP 复合材料的力学性能及 MFR 数据如表 1 所示。由表 1 可知, PA66/TLCP 复合材料的各项力学性能均随着 TLCP 含量的增加呈先增大后减小的趋势: 当 TLCP 质量分数为 4% 时, 复合材料的缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量均达到最大值, 分别为 9.67 kJ/m²、79.03 MPa、112 MPa、2 280 MPa, 较纯 PA66 分别提高了 27.4%、13.1%、11%、11%; 继续增加 TLCP 含量, PA66/TLCP 复合材料的各项力学性能逐渐下降, 当 TLCP 质量分数达 10% 时, 复合材料的缺口冲击强度与纯 PA66 相当。TLCP 的加入使复合材料的流动性得到改善, 且随着 TLCP 含量的增加, MFR 逐渐增大。

表 1 PA66/TLCP 复合材料力学性能及 MFR 参数

试样	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa	MFR / g · (10 min) ⁻¹
1 [#]	7.59	69.87	22	101	2 060	21.73
2 [#]	7.78	71.08	23.7	109	2 180	24.24
3 [#]	9.67	79.03	21.8	112	2 280	28.75
4 [#]	8.07	77.8	18	111	2 250	29.73
5 [#]	7.26	77.4	17.5	110	2 220	30.52

(2) 热性能

图 1 为 PA66/TLCP 复合材料的 DSC 升温曲

线。从图 1 可以看出, TLCP 的加入对复合材料的 T_m 具有一定的影响, 复合材料的 T_m 随 TLCP 含量的增加稍有下降。图 2 为 PA66/TLCP 复合材料的 DSC 降温曲线。从图 2 可以看出, TLCP 的加入, 能提高 PA66/TLCP 复合材料的结晶峰温度(T_c); 从峰形上看, 降温曲线只出现一个结晶峰, 说明 PA66 与 TLCP 同时同步掺入结晶过程, 形成共晶。

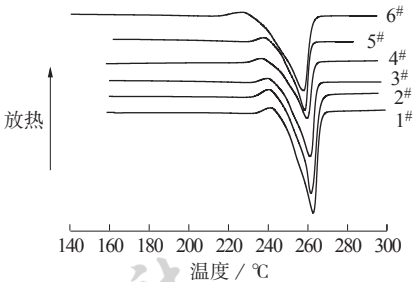


图 1 PA66/TLCP 复合材料的 DSC 升温曲线

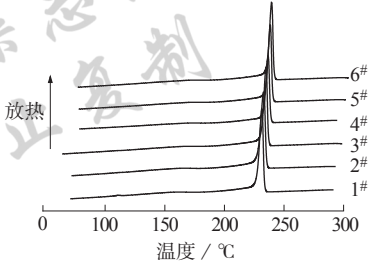


图 2 PA66/TLCP 复合材料的 DSC 降温曲线

表 2 为从 DSC 升、降温曲线中得到的信息。由表 2 可以看出, 结晶焓(ΔH_c)与 TLCP 含量的关系整体呈先增大后减小趋势, 当 TLCP 质量分数为 1%~4% 时, ΔH_c 增加; 继续增加 TLCP 含量, ΔH_c 开始下降, 可见少量的 TLCP 有利于 PA66 的结晶。TLCP 质量分数大于 15% 时, PA66/TLCP 复合材料的 ΔH_c 开始小于纯 PA66 的 ΔH_c。

这是由于在结晶过程中随着复合材料粘度的增加, 分子链的活动范围受到限制, 不利于后期 PA66 的结晶。随着 TLCP 的加入, 共混物结晶峰的半高宽(W_{1/2})下降, 即晶体的分布变窄, 晶体的均匀性更好, 表明 TLCP 的加入提高了 PA66 晶体的完善程度。

表 2 PA66/TLCP 复合材料的 DSC 曲线参数

试样	T _c / °C	ΔH _c / J · g ⁻¹	T _m / °C	W _{1/2} / °C	ΔH _m / J · g ⁻¹	X _c / %
1 [#]	231.44	59.98	262.67	3.70	65.83	33.81
2 [#]	231.88	65.15	262.79	4.42	64.24	32.99
3 [#]	232.49	65.33	262.71	3.45	66.42	34.12
4 [#]	232.32	60.78	262.59	3.48	62.20	31.94
5 [#]	232.70	60.38	262.34	3.41	60.87	31.27
6 [#]	232.79	59.32	262.21	3.45	59.7	30.66

(3) 吸水率

TLCP对复合材料吸水率的影响见图3。由图3可以看出,TLCP的加入能明显降低复合材料的吸水率。一方面是因为TLCP分散在合金的表面,具有阻隔性,降低了PA66与空气的接触机会,阻碍了水分子向基体材料内部扩散;另一方面是因为TLCP的酯基与PA66的酰胺基可以发生交换反应,减少了PA66的极性基团,从而使复合材料的吸水率大大减少。

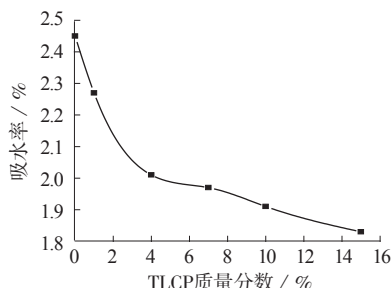


图3 TLCP含量对PA66/TLCP复合材料吸水率的影响

(4) 微观形态

3[#]试样SEM照片如图4所示。从图4a可明显看出,TLCP以直径100~200 nm左右的微纤均匀地分布在PA66连续相中,且微纤沿纤维轴方向取向。由图4b可以看出,微纤在基体发生脆断时形成次级微纤,说明PA66与TLCP能够较好的相容,TLCP的加入能够提高复合材料的力学性能。

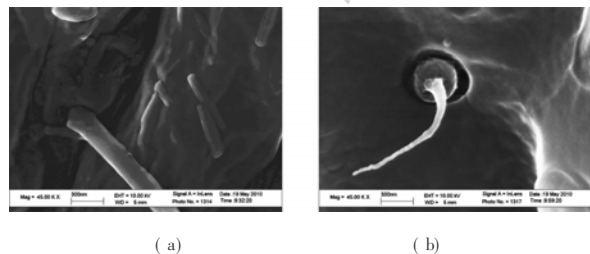


图4 3[#]试样的SEM照片(×45000)

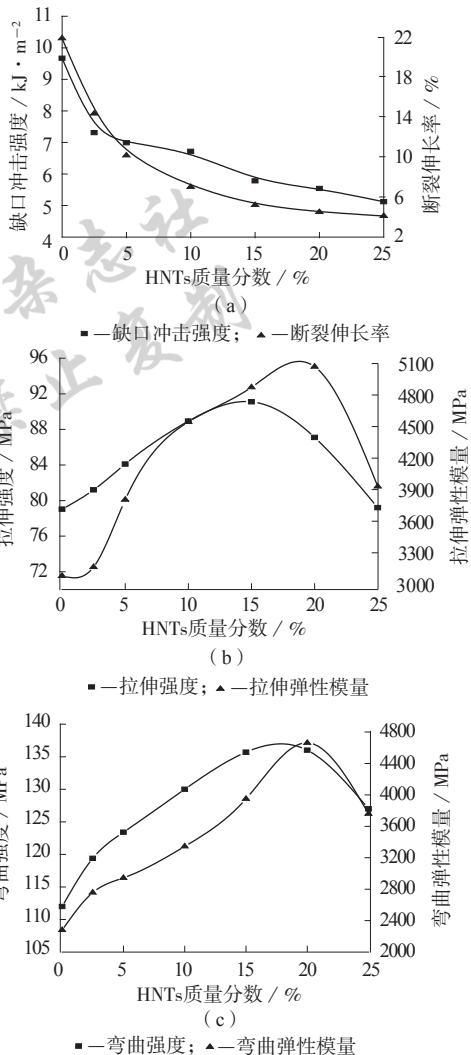
综上可知,当TLCP的质量分数为4%时,PA66/TLCP复合材料的综合性能最优,故以下研究TLCP质量分数为4%时,PA66/TLCP/HNTs复合材料的性能。

2.2 PA66/TLCP/HNTs复合材料

(1) 力学性能

PA66/TLCP/HNTs复合材料的力学性能如图5所示。从图5a可以看出,加入HNTs后复合材料的缺口冲击强度及断裂伸长率均随HNTs含量的增加逐渐下降,符合HNTs刚性增强机理^[4]。从图5b、图5c可以看出,HNTs的加入对复合材料的强度及模

量提高显著,当HNTs质量分数为15%时,复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度及弯曲弹性模量相对纯PA66分别提高了30.4%、76.9%、34.4%、91.7%。一方面,HNTs表面的羟基能与PA66的酰胺基之间形成氢键,强化两者之间的相互作用达到增强效果;另一方面,HNTs纳米管能在基体中均匀分布,其较大的长径比使其在基体中起到传递载荷的作用,从而增加PA66/TLCP/HNTs复合材料的强度和模量。



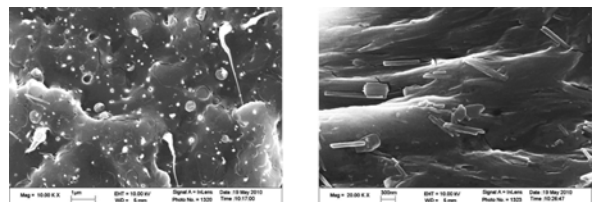
a—冲击性能和断裂伸长率;b—拉伸性能;c—弯曲性能

图5 PA66/TLCP/HNTs复合材料力学性能曲线

(2) 微观形态

图6为PA66/TLCP/HNTs复合材料挤出试样SEM照片。由图6可以看出,当HNTs的质量分数分别为5%、15%时,TLCP及HNTs能在PA基体中均匀分散,且TLCP形成微纤,基体在受到外力作用时,微纤沿受力方向形成次级微纤,这是复合材料力

学性能明显提高的一个原因;此外,大部分 HNTs 被冲断而极少被拔出,说明 HNTs 与 PA66 基体间有着较强的界面相互作用,从而增加了复合材料的强度和模量。



(a)

(b)

a—PA66/TLCP/HNTs (91/4/5) (×10000);

b—PA66/TLCP/HNTs (81/4/15) (×20000)

图6 PA66/TLCP/HNTs 复合材料的 SEM 照片

3 结论

(1) TLCP 的加入能够明显提高 PA66/TLCP 复合材料的力学性能。当 TLCP 的质量分数为 4% 时, PA66/TLCP 复合材料的综合力学性能最佳,熔体的加工流动性得到改善, PA66/TLCP 复合材料的吸水性能明显降低。

(2) HNTs 对 PA66/TLCP 复合材料的力学性能贡献显著。HNTs 质量分数为 15% 时, PA66/TLCP/HNTs 复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度及弯曲弹性模量比纯 PA66 分别提高了 30.4%、76.9%、34.4%、91.7%。

(3) HNTs 与基体界面结合较好, TLCP 及 HNTs 能在基体中均匀分散, TLCP 在复合材料中形成微纤结构,且沿纤维轴方向取向。

参考文献

- [1] Liu Minxian, Guo Baochun, Du Minliang, et al. Properties of halloysite nanotube-epoxy resin hybrids and the interfacial reactions in the systems [J]. Nanotechnology, 2007, 18 (45): 455 703 - 455 710.
- [2] Du Minliang, Guo Baochun, Liu Minxian, et al. Thermal decomposition and oxidation ageing behaviour of polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites [J]. Polymer Composite, 2007, 15 (4): 321 - 328.
- [3] 赵永红, 邓清田, 张发尧, 等. (PE/POE)-g-MAH 增韧尼龙 6 的研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2003, 15 (6): 4 - 6.
- [4] 黄志方, 贾志欣, 郭宝春, 等. PBT/埃洛石纳米管复合材料的结构与性能 [J]. 塑料工业, 2008, 36 (5): 29 - 31.

PREPARATION AND PROPERTIES OF PA66/TLCP/HALLOYSITE NANO-TUBES COMPOSITES

Gan Diansong, Ning Ping, Ran Jincheng, Yu Fei, Wang Wei

(College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT PA66/TLCP/Halloysite Nano-Tubes (HNTs) composites were prepared by means of melt blending. The mechanical properties, the morphologies and the thermal properties of the composites were investigated. The results showed that the comprehensive properties of the composites were maximal as the content of TLCP and HNTs was 4% and 15% respectively. Compared with pure PA66, the tensile strength, tensile modulus, flexural strength and flexural modulus of the composites were increased by 30.4%, 76.9%, 34.4% and 91.7% respectively. The melt index and the water absorption properties of the composites were improved obviously. The results of DSC test showed that small part of TLCP would promote composites crystallization. The crystallization temperature was increased with the addition of HNTs. SEM showed that HNTs dispersed well in PA66/TLCP composites. The impact fracture surface was broken in toughness. TLCP micro-fibrils were well dispersed.

KEYWORDS PA66, TLCP, HNTs, in-situ composite

道达尔石化扩大在华 PS 产能

道达尔石化 10 月 12 日宣布,将扩大该公司位于中国广东省佛山市的聚苯乙烯 (PS) 工厂产能。扩产项目将于 2010 年年底正式投产,届时佛山工厂年设计产能将达到 20 万 t。

此项目是为了满足中国 PS 快速增长的市场需求,特别是华南及华东地区对于包装、电视机、影音产品、电冰箱、办公室器材等方面的高端 PS 的需求。新增产能将会给道达尔石化佛山公司带来更高的销售额,并增强其市场竞争力。扩产项目还将推动道达尔石化在亚洲的进一步发展。此外,为配合佛山工厂的扩产,其原料供应商三星道达尔石化也计划扩产苯乙烯单体产量,以适应佛山工厂新产能的原料需求增长。

(中聚网)

赢创聚氨酯添加剂 10 月 15 日提价

自 2010 年 10 月 15 日起,赢创将在全球范围内对其所有聚氨酯添加剂提价 0.35 欧元/kg。其中包括 TEGOSTAB 硅稳定剂、GORAPUR 脱模剂、TEGOAMIN 催化剂和 OR-TEGOL 等产品。基于锡的催化剂 (KOSMOS) 价格将另行决定。

赢创一直致力于减小由于原材料短缺、交通运输不畅、劳动力成本上升等因素造成的成本提高问题,以确保可靠的产品供应和公司的可持续发展。此次价格调整是为了避免这些因素对产品供应所造成的不良影响,并确保赢创在未来能够持续地为客户提供高质量的产品和服务。

(工程塑料网)