

PA6/海泡石复合材料的制备及性能研究

于海美 戴文利

(湘潭大学化学学院,湘潭 411105)

摘要 将海泡石酸活化后经熔融共混制备了聚酰胺(PA)6/海泡石复合材料,研究了复合材料的微观结构、吸湿性能、结晶行为及力学性能。结果表明,海泡石在PA6树脂中分散均匀;当海泡石质量分数为25%时,复合材料的饱和吸水率由纯PA6的11.0%下降到8.3%,吸湿性能得到改善,拉伸强度和弯曲强度则分别提高了13.5%和35.0%;复合材料中PA6的晶体尺寸变小,结晶温度升高,海泡石起到了异相成核的作用。

关键词 海泡石 聚酰胺6 复合材料 吸湿性能 结晶行为

聚酰胺(PA)6是一种综合性能优异的工程塑料,但也存在吸水性高等缺点。为了满足和扩大应用需求,有必要进一步改善和提高PA6的性能。海泡石的化学结构式可以表示为 $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O$,是一种含水纤维状的镁硅酸盐粘土矿物,由于其具有较大的比表面积,从而具有强的吸附性^[1-2],可以用来改善聚合物的性能。将海泡石加入PA6中,利用它与PA6分子之间产生的相互作用阻碍水分子的进入,可改善PA6的吸湿性能,为PA6的应用开辟更广阔的空间。笔者对海泡石进行酸活化处理,然后采用双螺杆挤出机熔融共混制备了PA6/海泡石复合材料,并研究了复合材料的微观结构、吸湿性能、结晶行为和力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: 相对粘度3.8,中国石化巴陵分公司;

海泡石:50 μm ,湘潭海泡石厂。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机:SHJ30A型,长径比25,南京橡塑机械厂;

注塑机:HTB80型,宁波海天机械有限公司;

偏光显微镜(PLM):DM LM/P型,德国莱卡公司;

电子万能试验机:RGT-5A型,深圳市瑞格尔仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-Q10型,美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6390型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

(1) 海泡石的酸活化^[3]

取一定量海泡石放入容器中,按液固比10:1

(mL/g)加入1 mol的HCl溶液,在70℃慢速搅拌下处理4 h,然后洗涤至无 Cl^- 存在。

(2) PA6/海泡石复合材料的制备

PA6于90℃下干燥24 h,将酸活化后的海泡石分别按质量分数5%、10%、15%、20%、25%与PA6在高速混合机中充分混合,用双螺杆挤出机挤出、造粒,在100℃下干燥24 h,然后注塑成标准试样。

1.4 性能测试

利用SEM观察海泡石在PA6中的分散情况并拍照;

吸水率按GB/T 1462-2005测试;

PLM分析:将纯PA6及PA6/海泡石复合材料在250℃下熔融制成薄膜,保温3 min后,放入180℃的干燥箱中等温结晶24 h,冷却至室温,利用PLM观察其结晶行为并拍照;

DSC分析^[4]:取5~10 mg试样,在 N_2 气氛中以20℃/min的升温速率升温至240℃并保温10 min以消除热历史,再以20℃/min的降温速率降至室温,然后以20℃/min的升温速率升温至240℃,记录熔融和结晶曲线;

拉伸性能按GB/T 1042-1992测试;

弯曲性能按GB/T 9341-2000测试。

2 结果与讨论

2.1 海泡石在PA6中的分散性

经酸活化改性的海泡石表面有许多羟基,为亲水疏油性^[5],与PA6树脂基体有很好的相容性,分散性较好。图1为海泡石质量分数为25%时PA6/海泡石复合材料冲击断裂面的SEM照片。

从图1可以看出,试样的冲击断口不规则,大部分海泡石以细小颗粒较均匀地分散在PA6树脂中。

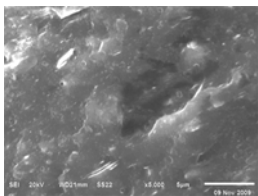


图1 海泡石在 PA6 树脂中的分散情况

2.2 复合材料的吸湿性能及水分扩散动力学研究

材料吸湿初期阶段水的扩散行为可以用 Fick 第二定律来描述,用式(1)表述^[3]:

∂M / ∂t = D ∂²M / ∂²h (1)

式中: M——吸水率, %;
t——吸湿时间, h;
D——扩散系数, mm²/h;
h——试样厚度, mm。

由此可得到扩散系数 D 的公式, 如式(2)所示:

D = π(h / 4M∞)² (Mᵢ₂ - Mᵢ₁)² / (√t₂ - √t₁)² (2)

式中: M∞——饱和吸水率, %;
Mᵢ₁、Mᵢ₂——t₁、t₂ 时刻试样吸水率, %。

由式(2)作出的吸湿曲线的斜率即是吸湿速率常数 K, 即

K = (Mᵢ₂ - Mᵢ₁) / (√t₂ - √t₁) (3)

表1 示出不同海泡石含量的 PA6/海泡石复合材料在 25℃下的 M∞、D 和 K 值。

表1 PA6/海泡石复合材料的 M∞、D 和 K 值

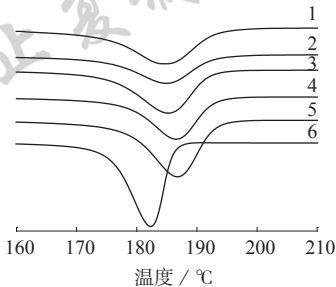
项 目	海泡石质量分数/%					
	0	5	10	15	20	25
M∞ / %	11.0	9.5	9.3	8.8	8.6	8.3
D × 10⁻³ / mm² · h⁻¹	3.4	3.4	3.3	2.9	2.9	3.0
K / h⁻¹/²	3.6	3.1	3.0	2.7	2.6	2.6

PA6 具有较大的吸水率, 而海泡石的吸水率也较大, 可达 15%。但由表 1 可以看出, 海泡石的加入降低了复合材料的 M∞、D 和 K, 且当海泡石质量分数为 25% 时, 复合材料的 M∞ 为 8.3%, 与纯 PA6 相比下降了约 3%。这是因为 PA6 分子链中的酰胺基团与水中的羟基相互结合形成氢键, 导致材料的吸水率较高, 而海泡石表面存在三类活性中心^[6], 这些活性中心及酸活化后新生成的羟基等基团与 PA6 中的酰胺基团吸附产生氢键, 并且随着海泡石含量的增加而增加, 从而降低了水中羟基与 PA6 酰胺基团形成氢键的数量, 复合材料吸水率降低, 同时

也影响了吸湿速率, 使水分在复合材料中的扩散系数有所降低。

2.3 PA6/海泡石复合材料的结晶行为

图 2 为 PA6/海泡石复合材料的等速降温结晶 DSC 曲线, 表 2 列出相关 DSC 分析数据。从图 2、表 2 可以看出, 海泡石对 PA6 的结晶起始温度 T_{onset} 和结晶温度 T_c 有较大影响, 它使 PA6 的 T_{onset} 和 T_c 向高温方向移动, 这说明海泡石可使 PA6 在较高温度下结晶, 起到了异相成核作用。(T_{onset} - T_c) 值可以用来表征结晶速率, 其值越小, 结晶速率越大^[7]。由表 2 可知, 与纯 PA6 相比, 随着海泡石含量的增加, 复合材料的(T_{onset} - T_c) 值变大, 结晶速率减小, 这可能是因为海泡石限制了 PA6 分子链的运动, 从而造成结晶速率变小。较低的结晶速率会使生成的球晶体积变小, 晶粒尺寸规整性减小, 结晶程度不完善。这也由 PA6/海泡石复合材料的结晶度随海泡石的含量的增加而减小得到证明。



海泡石质量分数: 1—25%; 2—20%; 3—15%; 4—10%; 5—5%; 6—0

图2 PA6/海泡石复合材料的等速降温结晶 DSC 曲线

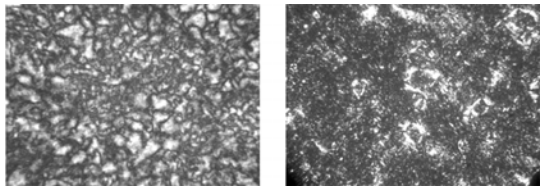
表2 PA6/海泡石复合材料的 DSC 分析数据

海泡石质量分数 / %	T _{onset} / °C	T _c / °C	(T _{onset} - T _c) / °C	结晶度(X _c) / %
0	189.1	182.3	6.8	25.5
5	197.9	186.8	11.1	25.1
10	198.6	186.6	12.0	21.0
15	198.2	185.3	12.9	21.8
20	200.5	184.9	15.6	18.4
25	199.5	184.9	14.6	19.1

图 3 为纯 PA6 和 PA6/海泡石复合材料(海泡石质量分数为 25%) 在 180℃ 等温结晶 24 h 后的 PLM 照片。由图 3 可以看出, PA6 的晶体尺寸较大, 而加入海泡石后, 试样内部分布着许多尺寸大小不同的不完善晶粒, 结晶性能和结晶形态发生很大的变化, PA6 在海泡石纤维周围成核形成横晶区^[8]。

2.4 PA6/海泡石复合材料的力学性能

表 3 为海泡石含量对 PA6/海泡石复合材料力学性能的影响。由表 3 可知, 随着海泡石含量的增



(a) (b)
a—纯 PA6; b—PA6/海泡石复合材料

图3 纯 PA6 及 PA6/海泡石复合材料的 PLM 照片

加,复合材料的拉伸性能和弯曲性能呈上升的趋势,当海泡石质量分数达到 25% 时,复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度和弯曲弹性模量分别增加了约 13.5%、15.7%、35.0% 和 39.5%,这说明海泡石对 PA6 有较好的增强作用。

表3 海泡石含量对 PA6/海泡石复合材料力学性能的影响

项 目	海 泡 石 质 量 分 数 / %					
	0	5	10	15	20	25
拉伸强度 /MPa	71.9	73.3	77.0	79.1	79.9	81.5
拉伸弹性模量 /MPa	670.5	684.3	712.8	734.2	775.7	790.1
弯曲强度 /MPa	88.8	105.8	115.1	117.7	118.1	112.0
弯曲弹性模量 /MPa	1399.3	1596.2	1680.8	1818.2	1916.1	1952.4

海泡石晶体结构中具有包括贯穿整个结构的孔道和大的比表面积^[1],在晶体表面有受镁离子束缚而发生配位作用的水分子^[6],孔道中吸附有极性物质,这类水和极性物质含有羟基,同时硅氧四面体沿表面层方向也有许多羟基或氧的活性点^[6]。当酸活化后,部分 Mg^{+} 被 H^{+} 所置换,其结构中的 $Si-O-Mg-O-Si$ 键变成 $Si-OH$ 键。上述海泡石的羟基和活性中心与 PA6 分子中的酰胺基团在两相界面处存在氢键等作用,从而对复合材料有较强的

增强作用。

3 结论

(1) 海泡石经酸活化后与 PA6 有较好的相容性,在 PA6 中分散均匀。

(2) PA6/海泡石复合材料的饱和吸水率随着海泡石含量的增加有所下降,海泡石改善了 PA6 树脂的吸湿性能。

(3) 海泡石使 PA6 在更高温度下结晶,起到异相成核作用,但使 PA6 结晶速率下降,晶体尺寸变小,结晶不完善。

(4) 酸活化后的海泡石对 PA6 有较强的增强作用。

参 考 文 献

[1] 张琦. 海泡石吸附性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2002.

[2] 王春智, 高玉杰. 海泡石的性质、活化及其在造纸中的应用[J]. 上海造纸, 2004, 38(20): 44 - 48.

[3] 丁远蓉. 丙烯酸-丙烯酰胺共聚纤维及其吸水性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2006.

[4] 冯钠, 黄锐, 徐德增, 等. 纳米碳酸钙填充尼龙 6 体系结晶行为的研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(5): 45 - 48.

[5] Tartaglione G, Tabuani D, Camino G. Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 107(1): 161 - 168.

[6] Lemić J, Tomašević-Čanović M, Djurić M, et al. Surface modification of sepiolite with quaternary amines[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 292(1): 11 - 19.

[7] 吴人杰. 现代分析技术在高聚物中的应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.

[8] 权慧, 李忠明, 杨鸣波, 等. 半晶聚合物复合材料中的横晶[J]. 高分子通报, 2005(3): 9 - 20.

STUDY ON PREPARATION AND PROPERTIES OF PA6/SEPIOLITE COMPOSITE

Yu Haimei, Dai Wenli

(College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

ABSTRACT PA6/sepiolite composites were prepared by melt blending after the acid-activation of sepiolite. The microstructure, water absorption behaviors, crystallization behaviors and mechanical properties of composites were studied. The results showed that sepiolite was dispersed uniformly in the PA6 matrix, when the mass fraction of sepiolite was 25%, the saturation water absorption rate of PA6/sepiolite composites reduced from 11.0% (pure PA6) to 8.3% and the water absorption property of composites was improved, and the tensile strength and bending strength of composite were improved about 13.5% and 35.0%. The crystal size of PA6 became smaller with the addition of sepiolite, the crystallization temperature of PA6 was increased and sepiolite had the function of heterogeneous nucleating.

KEYWORDS sepiolite, PA6, composite, water absorption property, crystallization behavior

亚什兰高性能树脂成就世博会主题馆建设

世博会建筑物设计旨在推广生态学和环境保护的理念。以这个理念为基础,昆山艾珀耐特复合材料有限公司使用了亚什兰 AropolG299C 聚酯树脂来生产顶板,这种顶板的透光

度达 90%。白天,自然光可反射到主题馆,从而节约了用电量。

Aropol 树脂用来生产半透明的玻璃钢屋顶面板,覆盖面积达 1.6 万 m²。(慧聪网)