

尼龙 6/纳米钛合金复合材料的性能研究^{*}

李跃文^{1,2} 苏胜培¹ 陈如意¹ 刘 燕² 陈兴华²

(1. 湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081; 2. 湖南科技职业学院高分子工程与技术系, 长沙 410118)

摘要 将尼龙 6 和经有机化处理的纳米钛合金熔融共混制得复合材料, 对该复合材料的力学性能、耐化学药品性和热性能进行了研究。结果表明, 纳米钛合金可使复合材料的拉伸强度、拉伸屈服强度和拉伸弹性模量有所提高, 但使复合材料的冲击强度和断裂伸长率降低; 纳米钛合金可改善复合材料的耐化学药品性并使其分解残留量增加。

关键词 尼龙 6 纳米钛合金 复合材料 改性

尼龙 6(PA6) 强度高、耐磨、耐溶剂、使用温度范围广, 是一种重要的工程塑料。但 PA6 刚性不够、耐化学药品性不好, 这使其应用范围受到一定程度的限制^[1]。PA6 的改性方法很多, 将其与纳米级无机填料复合进行改性是其中最引人注目的方法之一^[2]。PA6 与蒙脱土^[3]、碳纳米管^[4]、石墨^[5]、CaCO₃^[6]、SiO₂^[7,8]、TiO₂^[9] 的纳米复合材料已有报道, 所有的研究都显示, 在纳米填料含量很小的情况下, 复合材料的性能即有明显的改善。笔者从尝试一种新的改性途径出发, 将 PA6 和经有机化处理的纳米钛合金熔融共混制得复合材料, 对其力学性能、耐化学药品性和热性能进行了研究, 并对复合材料进行调湿处理, 考察了其吸湿后的性能变化。结果表明, 复合材料的力学性能和耐化学药品性得到了明显的改善。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6: Grade M32400, 新会美达 - DSM 尼龙切片有限公司;

纳米钛合金乳液: 粒径 21 nm, 钛合金含量 50%, 分散剂为有机溶剂, 长沙科星纳米工程技术有限公司;

抗氧剂: AO1084, 自制;

石油醚、甲酸: 分析纯, 市售;

H₂SO₄、HCl、HNO₃、NaOH、ZnCl₂: 化学纯, 市售。

1.2 主要仪器、设备

同向双螺杆挤出机: SHJ - 20 型, 南京杰恩特机电有限公司;

电热真空干燥箱: ZK - 82BB 型, 上海市实验仪器总厂;

注塑机: SZY - 300 型, 杭州华达塑料机械有限公司;

电子万能试验机: WDT 型, 石家庄开发区中实检测设备有限公司;

冲击试验机: X CJ - 40 型, 河北省承德市材料试验机厂;

同步热分析仪: STA409PC 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 试样制备

原料配比见表 1。将 PA6 于 100℃真空干燥 12 h 后冷却至室温, 加入一定量的钛合金乳液, 混合均匀; 加入抗氧剂时, 先将其配制成 6% 的石油醚溶液, 再定量加入到上述混合物中混合均匀。混合物在抽风柜中放置 0.5 h, 再于 80℃真空干燥 2 h。将上述混合物加入到双螺杆挤出机中挤出造粒, 挤出过程中通氮气保护。将挤出粒料在 100℃真空干燥 12 h, 用注塑机按表 2 的工艺条件注塑成试样。将试样在 40℃水浴中放置 48 h 进行调湿处理。

表 1 原料配比 份

原 料	编 号						
	0	1	1'	2	2'	3	4
PA6	100	100	100	100	100	100	100
纳米钛合金 ¹⁾	0	1	1	2	2	3	4
抗氧剂	0	0	0.3	0	0.3	0	0

注: 1) 按乳液用量一半折算。

表 2 注塑工艺条件

料筒温度 /℃			注塑压力 /MPa	保压时间 /s	模具冷却温度 /℃
一段	二段	三段			
250	240	198	100	10	室温

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 16421 - 1996 测试, 试样的状态调节按 GB 2819 - 1989 进行, 拉伸弹性模量取拉伸前 10 s 的应力应变值计算。采用 I 型试样, 拉伸

^{*} 国家自然科学基金资助项目(50362002)

收稿日期: 2006-04-29

速率为 20 mm/min。

冲击性能按 GB/T 1043 - 1993 测试, 采用 3 型试样, 缺口类型 C, 支撑线间距 70 mm。

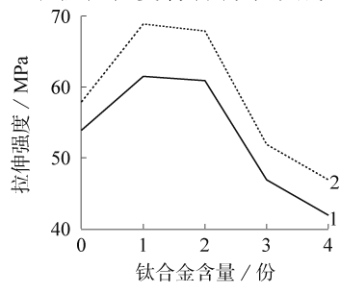
耐化学药品性按 GB 11547 - 1989 测试, 试样尺寸 10 mm × 10 mm × 5 mm, 试液取 1 M ZnCl₂、6 M HNO₃、2 M HCl、3 M H₂SO₄、6 M NaOH 5 种。

热性能测试用同步热分析仪进行差热 (DTA) 和热重 (TG) 分析, 氮气氛围, 流量 20 mL/min, 升温速率 20 °C/min。

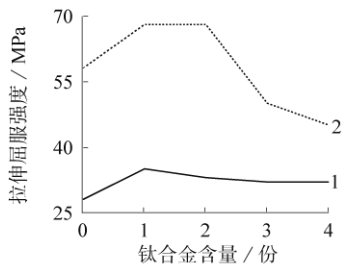
2 结果与讨论

2.1 纳米钛合金含量对复合材料力学性能的影响

图 1 示出纳米钛合金含量对复合材料拉伸强度和拉伸屈服强度的影响。从图 1 可以看出, 复合材料的拉伸强度和拉伸屈服强度开始时均随纳米钛合金含量增加而提高, 但纳米钛合金含量超过 2 份后, 拉伸强度和拉伸屈服强度均开始降低。所不同的是经过调湿处理后, 复合材料拉伸屈服强度的变化趋势较为平缓。这是由于纳米钛合金颗粒的大比表面积和强界面作用使得其与周围的 PA6 分子链产生较强的作用力^[2], 起到了物理交联点的作用。在受外力作用时, 这些物理交联点会向四周传递应力, 从而提高了材料抵御破坏的能力。当纳米钛合金含量超过 2 份后, 复合材料的拉伸强度和拉伸屈服强度均降低是由于纳米钛合金含量增大后团聚现象加重, 粗大的团聚颗粒在复合材料中形成了应力集中



(a)



(b)

1—经过调湿处理; 2—未经调湿处理

a—拉伸强度; b—拉伸屈服强度

图 1 纳米钛合金含量对复合材料拉伸强度和拉伸屈服强度的影响

点, 降低了其力学强度。

图 2 示出纳米钛合金含量对复合材料拉伸弹性模量的影响 (试样经过调湿处理)。从图 2 可以看出, 加入纳米钛合金后, 复合材料的拉伸弹性模量显著提高, 这也是由于纳米钛合金颗粒的物理交联作用。从图 2 还可以看出, 纳米钛合金含量超过一定程度后复合材料的拉伸弹性模量仍在提高, 说明纳米钛合金团聚现象对拉伸弹性模量影响较小。

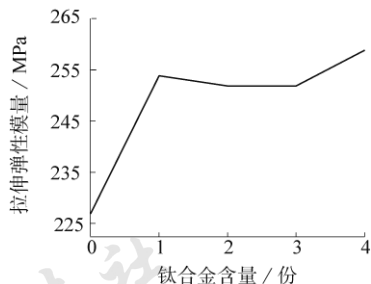
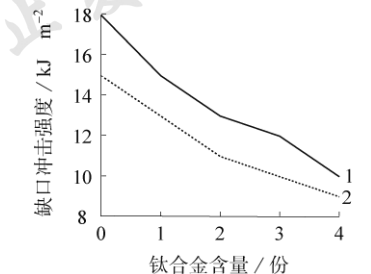
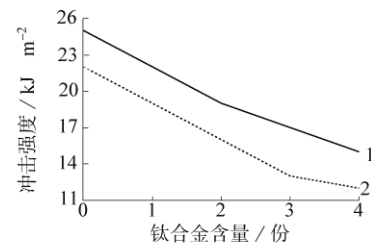


图 2 纳米钛合金含量对复合材料拉伸弹性模量的影响

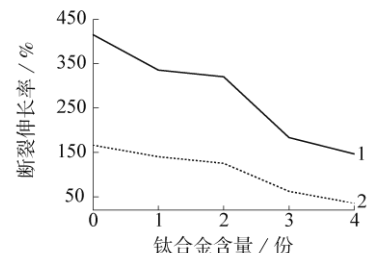
图 3 示出纳米钛合金含量对复合材料冲击性能和断裂伸长率的影响。从图 3 可以看出, 随着纳米



(a)



(b)



1—经过调湿处理; 2—未经调湿处理

a—缺口冲击强度; b—冲击强度; c—断裂伸长率

图 3 纳米钛合金含量对复合材料冲击强度和断裂伸长率的影响

钛合金含量的增加, 复合材料的冲击强度和断裂伸长率均下降, 这主要是因为纳米钛合金与周围 PA6 分子链强的相互作用限制了 PA6 分子链和链段的运动, 使复合材料吸收冲击能的能力下降。另外, 在纳米钛合金含量较高时, 其团聚后产生的应力集中也会降低复合材料的冲击强度和断裂伸长率。

2.2 调湿处理对复合材料力学性能的影响

从图 1、图 3 可以看出, 经过调湿处理后, 无论是 PA6 还是其复合材料, 拉伸强度、拉伸屈服强度均降低, 冲击强度、断裂伸长均提高。这是因为调湿处理后, 复合材料所吸收的水分削弱了其分子链间的作用力, 使得拉伸强度和拉伸屈服强度降低; 与此同时, 分子链间作用力削弱后, 分子链及链段的运动能力增强, 吸收冲击能的能力提高, 水分起到增塑剂的作用。

2.3 抗氧剂对复合材料力学性能的影响

PA6 是一种在高温下极易氧化降解的聚合物, 降解后材料的力学性能降低。加入抗氧剂可有效地减缓 PA6 的高温氧化降解, 从而改善其力学性能。表 3 列出加抗氧剂和未加抗氧剂的复合材料力学性能比较。从表 3 可以看出, 加入抗氧剂后, 复合材料的拉伸弹性模量、拉伸强度、拉伸屈服强度均有所提高。

表 3 加抗氧剂和未加抗氧剂的复合材料力学性能比较					
项 目		试样编号			
		1	1'	2	2'
拉伸弹性模量 /MPa	调湿	254	264	252	273
	未调湿	62	67	61	66
拉伸强度 /MPa	调湿	69	74	68	74
	未调湿	35	37	32	37
拉伸屈服强度 /MPa	调湿	68	74	68	74
	未调湿	340	330	325	320
断裂伸长率 /%	调湿	145	146	130	142
	未调湿	15	14	13	14
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	调湿	13	12	11	12
	未调湿	22	22	19	20
冲击强度 /kJ · m ⁻²	调湿	19	19	16	17
	未调湿				

2.4 PA6/ 纳米钛合金复合材料的耐化学药品性

某些稀土金属化合物加入到聚合物中之后, 与聚合物中的活性基团产生作用, 形成交联结构, 能有效地改善聚合物的耐化学药品性, 如漆酚钛防腐涂料在工业上已有应用。PA6 的耐化学药品性不好, 易被酸和碱腐蚀, 在一些无机盐中也会发生腐蚀, 其中危害最大的无机盐为 ZnCl₂^[1]。为了考察纳米钛合金对复合材料耐化学药品性的影响, 研究了 PA6 及其复合材料在 HNO₃、H₂SO₄、HCl、NaOH 溶液和

ZnCl₂ 溶液中的外观变化情况, 结果列于表 4。从表 4 可以看出, 复合材料的耐化学药品性比 PA6 有所改善。除对 HNO₃ 外, 对其它试剂均有较好的抗腐蚀性性能。这与纳米钛合金与 PA6 分子链间较强的物理交联和部分化学键合有关。

表 4 纳米钛合金对 PA6 耐化学药品性的影响

化学介质	试样编号	浸泡时间 / d			
		2	7	14	21
ZnCl ₂	0	a	a	a	c
	1	a	a	a	a
	1'	a	a	a	a
	2	a	a	a	a
	2'	a	a	a	a
	3	a	a	a	a
HNO ₃	4	a	a	a	a
	0	b			
	1	b			
	1'	b			
	2	b			
	2'	b			
HCl	3	b			
	4	b			
	0	a	a	a	c
	1	a	a	a	a
	1'	a	a	a	a
	2	a	a	a	a
H ₂ SO ₄	2'	a	a	a	a
	3	a	a	a	a
	4	a	a	a	c
NaOH	0	a	a	a	c
	1	a	a	a	a
	1'	a	a	a	a
	2	a	a	a	a
	2'	a	a	a	a
	3	a	a	a	a

注: a 代表无变化; b 代表全部溶解; c 代表剖面发白, 稍变软。

2.5 PA6/ 纳米钛合金复合材料的热性能

纳米材料加入到聚合物中后, 与周围聚合物分子链产生强的相互作用, 这会对复合材料的热性能产生影响^[10, 11]。为了考察纳米钛合金对复合材料热性能的影响, 测试了 0、2、2'、4 号试样的 TG 曲线, 结果发现, PA6 及其复合材料的 TG 曲线基本相同, 其热性能没有明显区别。

为了定量地比较 PA6 及其复合材料的热性能, 表 5 列出了它们的熔点、起始分解温度及分解残留量。从表 5 可以看出, PA6 及其复合材料的熔点基本相同, 说明纳米钛合金的加入对 PA6 的结晶行为没有产生明显影响, 这和 XRD 结果是一致的; 复合材料的起始分解温度比 PA6 的要低 2 ~ 3℃; 复合材料的分解残留量比加入到复合材料中的纳米钛合金含量要多, 含有抗氧剂的复合材料的残留量更多, 这

说明纳米钛合金的加入促进了 PA6 的炭化,抗氧剂的加入能增强这种促进作用。

表 5 PA6 及其复合材料的热性能

项 目	试样编号						
	0	1	1'	2	2'	3	4
熔点 /℃	222.5	221.9	222.3	222.1	221.5	222.6	221.6
起始分解温度 /℃	421	419	419	419	419	419	418
残留量 /%	0	1.24	1.90	2.15	3.07	4.32	5.87

注:熔点指试样 DTA 曲线中熔融峰顶点对应温度,起始分解温度指试样 TG 曲线中分解 10% 时对应的温度,残留量指分解完全后 (710℃) 试样残余的质量百分比。

3 结论

(1) 纳米钛合金使复合材料的拉伸强度、拉伸屈服强度和拉伸弹性模量有所提高,但纳米钛合金含量超过 2 份时,拉伸强度和拉伸屈服强度开始降低;随着纳米钛合金含量的增加,复合材料的冲击强度、断裂伸长率降低;抗氧剂的加入有利于改善复合材料的拉伸性能。

(2) 纳米钛合金可改善复合材料的耐化学药品性。

(3) 纳米钛合金对复合材料的热性能没有明显影响,但使复合材料的分解残留量增加。

STUDY ON PROPERTY OF NYLON 6/NANO-TI-ALLOY COMPOSITES

Li Yuewen^{1,2}, Su Shengpei¹, Chen Ruyi¹, Liu Yan², Chen Xinghua²

(1. College of Chemistry Science & Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China;

2. Department of Macromolecule Engineering and Technology, Hunan Vocational College of Science & Technology, Changsha 410118, China)

ABSTRACT Nylon 6/nano-Ti-alloy composites were prepared by melt blending nylon 6 with organized nano-Ti-alloy. The mechanical property, anti-chemical rusting property and thermal stability of composites were studied. The experiment revealed that the tensile strength, yield strength and modulus of composites were increased by adding proper content of nano-Ti-alloy, while the impact strength and elongation at break were decreased; the anti-chemical rusting property was improved and decomposition residual quantity was increased by adding nano-Ti-alloy.

KEYWORDS nylon 6, nano-Ti-alloy, composite, modification

高速精密注塑机研制成功

由广东泓利机器有限公司研制的 JPH100G 型高速精密注塑机最近通过广东省科技厅组织的科技成果鉴定。

据悉,这种高速精密注塑机是专为液晶显示器导光板、航空航天精密齿轮等薄壁且精密的塑料制品生产而研制的,此类制品对注塑机的注射速率和制品的内在质量要求都很高,而国内注塑机的注射速率一般为 350 mm/s 左右,制品质量重复精度最好的也只有 0.8% 左右,难以满足使用要求。泓利公司在拥有全液压四缸直锁二板式注塑机技术的基础上,克服了高速注射带来的震动、冲击等技术瓶颈,开发了该项目并取得成功,其注射速率和制品质量重复精度分别达到国际先进水平的 1 065 mm/s 及 0.14%,机器的噪音也只

参考文献

1 许健南. 塑料材料. 北京: 中国轻工业出版社, 1999. 177
2 黄锐, 王旭, 李志明. 纳米塑料——聚合物/纳米无机物复合材料研制、应用与进展. 北京: 中国轻工业出版社, 2002. 10
3 刘立敏, 乔放, 朱晓光, 等. 熔体插层制备尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的性能表征. 高分子学报, 1998(3): 304
4 贾志杰, 王正元, 徐才录, 等. 原位法制取碳纳米管/尼龙 6 复合材料. 清华大学学报(自然科学版), 2000, 40(4): 14
5 欧玉春, 于中振, 冯宇鹏, 等. 尼龙 6/石墨纳米导电复合材料的制备与性能. 高分子学报, 2001(1): 42
6 林轩, 张平民, 曾余平, 等. MC 尼龙/纳米 CaCO₃ 复合材料的制备及力学性能研究. 工程塑料应用, 2005, 33(7): 7
7 魏珊珊. 尼龙 6/SiO₂ 纳米复合材料的制备、结构及性能研究: [硕士学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2003.
8 蔡力峰. 纳米二氧化硅/MC 尼龙 6 原位复合材料的制备及其结构与性能研究: [硕士学位论文]. 泉州: 华侨大学, 2004.
9 黄丽丹, 林志勇, 钱浩, 等. MC 尼龙 6/纳米 TiO₂ 原位复合材料性能研究. 塑料工业, 2005, 33(1): 16
10 Jang B N, Wilkie C A. The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites. Polymer, 2005, 46(10): 3264
11 Su S P, Jiang D D, Wilkie C A. Study on the thermal stability of polystyryl surfactants and their modified clay nanocomposites. Polymer Degradation and Stability, 2004, 84(2): 269

有 78 dB, 远低于一般高速注塑机。(马辉)

春潮生物/光降解母料高效环保

山东春潮色母料有限公司与韩国 SK 公司合作开发出高效环保生物/光降解母料, 目前已形成 2 万 t/a 生产能力。

该产品通过技术创新, 提高了性能, 达到韩国 SK 公司的标准, 现已出口 400 t。这种生物/光降解母料对环境无影响, 可添加到塑料薄膜及一次性塑料制品中, 其废弃产品堆肥处理约 100 天可使塑料基体的相对分子质量降解到 2000 以下, 降解后与土壤融为一体, 对土壤无毒无害。这种生物/光降解母料具有分散性好、白度高、不影响塑料制品物理化学性能等特点, 经检测降解性能符合 GB/T 2641-1996 标准。(兴刚)