

PA6/5-SSIPPA 复合材料的微观结构及性能研究

郑云龙 戴文利 邓 鑫

(湘潭大学化学学院高分子材料与工程系,湘潭 411105)

摘要 用双螺杆挤出机制备了尼龙 6 (PA6) /5-(钠代磺基) 间苯二甲酸 (5-SSIPPA) 复合材料。变温红外光谱 (FTIR) 研究结果显示,5-SSIPPA 能与酰胺基团形成分子间氢键,其强度、热稳定性均好于 PA6 中原有的分子间氢键。新的分子间氢键的形成使分子链间的作用力增大,有利于分子链排列整齐,提高了复合材料的结晶温度与结晶度。同时材料的拉伸性能和弯曲性能也有明显提高,且随着 5-SSIPPA 用量的增加而提高。

关键词 尼龙 6 5-(钠代磺基) 间苯二甲酸 分子间氢键 复合材料

PA6 是一种综合性能优良的工程塑料,分子链之间存在大量的分子间氢键,链间作用力较大,排列较规整,具有较高的结晶性能,可以说分子间氢键的存在是 PA6 具有优良性能的根本原因^[1,2]。

5-(钠代磺基) 间苯二甲酸 (5-SSIPPA) 外观为白色晶体粉末,无味,具有熔点高(大于 300℃)、挥发度低的特点,适合用作高加工温度的 PA6 的改性助剂^[3,4]。5-SSIPPA 分子中有两个羧基及钠代磺基,在苯环上呈 1,3,5 的间位取代,具有较强的极性,能与多个极性酰胺基团同时形成较强的相互作用^[5]。笔者希望利用 5-SSIPPA 的这一特点加强 PA6 分子链间的作用力,进一步提高其综合性能,探索出一种工艺简单可行、成本低廉的改性方法,为此用一步熔融挤出法制备了 PA6/5-SSIPPA 复合材料,并通过变温红外光谱、DSC 及力学性能测试等手段研究了 5-SSIPPA 加入后 PA6 的微观结构及性能的变化。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6: 相对粘度 3.8, 中国石化股份有限公司巴陵分公司;

5-SSIPPA: 市售。

1.2 仪器与设备

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;

微机控制万能试验机: RGT-5A 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司;

简支梁冲击试验机: XJJ-50 型, 承德实验机有限责任公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: PE-1710 型, 美国 PE 公司;

差示扫描量热分析 (DSC) 仪: DSC-Q10 型, 美

国 PE 公司。

1.3 试样制备

将 5-SSIPPA 与 PA6 按不同配比混合均匀, 用双螺杆挤出机造粒。挤出机各段温度为 210、220、225、230、230℃, 机头温度为 215℃。制得的共混粒料用鼓风干燥箱于 90℃干燥 8 h, 然后注射成标准试样。

1.4 性能测试

将制得的标准试样在 110℃的鼓风干燥箱中干燥 24 h(干态), 然后在真空干燥箱中冷却至室温 (23℃), 随后测试干态条件下拉伸、弯曲和简支梁冲击性能。

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;

简支梁缺口冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试;

FTIR 分析: 共混物用甲酸溶解, 在载玻片上涂膜后用 FTIR 仪进行测试;

DSC 分析: 取 10 mg 左右干燥样品, 在 DSC 仪上以 20℃/min 的升温速率进行测定, 温度范围为 0~250℃。

2 结果与讨论

2.1 加入 5-SSIPPA 前后 FTIR 谱图的对比

氢键的形成使正常的共价键键长伸长, 键能降低。对于伸缩振动来说, 氢键形成后谱带可能发生三种变化: 吸收峰加宽, 吸收强度加大, 且向低频率方向位移^[6~11]。图 1 示出 PA6 与 PA6/5-SSIPPA 的 FTIR 谱图主要吸收峰的变化情况。

从图 1 可看出, 5-SSIPPA 加入后, PA6 的 FTIR 谱图中主要吸收峰(如 3300 cm⁻¹ 的 N—H 伸缩振动

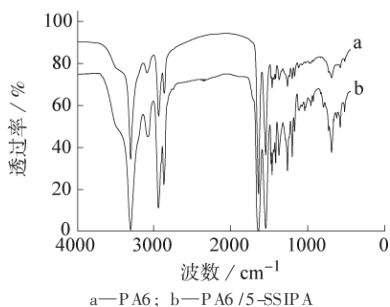


图1 PA6 和 PA6/5-SSIPa 的 FTIR 谱图

峰和 1640 cm^{-1} 的 C=O 伸缩振动峰) 的强度都有明显增加, 谱带宽度加大; N—H 的弯曲振动和 C—N 伸缩振动的偶合峰从 3087 cm^{-1} 位移到 3069 cm^{-1} , 这些变化与氢键形成后 FTIR 谱图的变化情况相吻合, 可以初步证明 5-SSIPa 与酰胺基团之间有氢键存在。

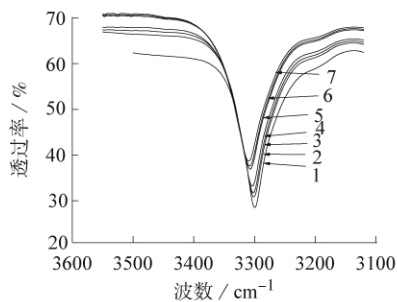
2.2 分子间氢键的变温红外谱图

氢键是一种键能小于化学键的分子间相互作用, 受温度的影响明显。变温红外光谱法是用来研究分子间氢键强弱及热稳定性的一种较准确的方法^[12,13]。N—H 伸缩振动峰是 PA6 光谱最强的吸收峰之一, 也是最容易与 5-SSIPa 形成氢键的基团, 其吸收峰的位置、强度及宽度与温度有着密切的关系。图 2 为 PA6 与 PA6/5-SSIPa 从 30°C 到 190°C 在 $3550\sim3120\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外光谱。

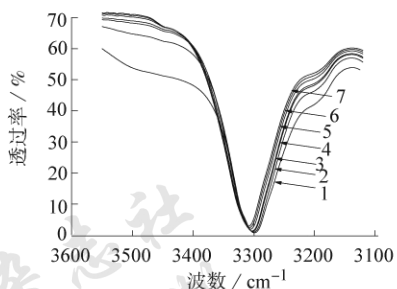
对比分析图 2a、图 2b 可以看出, 随着温度的升高, PA6 和 PA6/5-SSIPa 中 N—H 伸缩振动的吸收峰有相同的变化趋势: 吸收峰向高波数漂移, 吸收强度变小, 峰宽增大。但图 2b 中显示的变化程度远远小于图 2a, 当温度从 30°C 上升到 190°C 后, 图 2b 中 N—H 吸收峰的强度变化率仅为图 2a 的 21%, 说明 PA6/5-SSIPa 中的 N—H 键参与形成了一种新的分子间氢键, 这种氢键的热稳定性好于酰胺基团之间形成的氢键, 其原因可能是前者的键能高于后者, 削弱甚至破坏它所需要的能量较高。

有资料显示 N—H 吸收峰的宽度变化率与 N—H 参与形成氢键的强弱密切相关^[14]。图 3 示出 N—H 振动峰的半高宽变化与温度的关系。

从图 3 可以看出, 随着温度的升高, N—H 峰的宽度也随之增大, 这一点不论 PA6 还是 PA6/5-SSIPa 都是一样的, 但是 PA6/5-SSIPa 在每一温度点的半高宽变化都要小于 PA6, 且随着温度的升高, 这种差异更加明显。在升温过程后期 PA6/5-SSIPa 的半高宽变化基本保持稳定, 这说明 5-SSIPa 与酰



1— 30°C ; 2— 70°C ; 3— 90°C ; 4— 110°C ;
5— 150°C ; 6— 170°C ; 7— 190°C



(b)
a—PA6; b—PA6/5-SSIPa

图2 PA6 和 PA6/5-SSIPa 的变温红外光谱

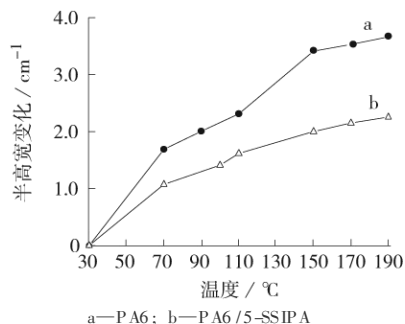


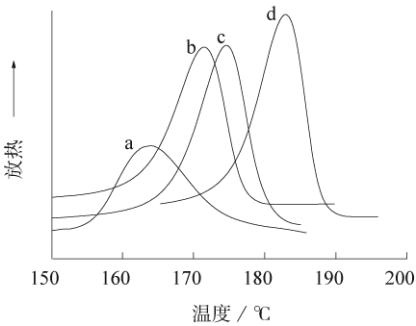
图3 PA6 和 PA6/5-SSIPa 中 N—H 振动峰的
半高宽变化与温度的关系

胺基团形成的分子间氢键的键能更高, 受温度的影响小。

2.3 改性前后材料结晶性能的比较

5-SSIPa 与 PA6 大分子链上的酰胺基团能形成强度更高、热稳定性更好的分子间氢键, 但它的加入也在一定程度上破坏了 PA6 中原有的酰胺基团形成分子间氢键。结晶度及结晶温度的变化可以反映出复合材料内部分子间氢键的变化状况。图 4 是 PA6 和不同配比的 PA6/5-SSIPa 复合材料的结晶曲线图。

从图 4 可以看出, 加入 5-SSIPa 后, 复合材料的



a—PA6; b—PA6/5-SSIPa(99/1);
c—PA6/5-SSIPa(97/3); d—PA6/5-SSIPa(95/5)

图4 PA6 与 PA6/5-SSIPa 的结晶曲线

起始结晶温度及最大结晶温度明显提高,且随着 5-SSIPa 用量的增加而提高,根据熔融焓计算出的结晶度也有相同的变化趋势,各项数据见表 1。

表 1 PA6 和不同配比 PA6/5-SSIPa 的结晶性能

材料	起始结晶温度 /℃	最大结晶温度 /℃	结晶焓 / J · g ⁻¹	结晶度 /%
PA6	175.17	164.1	52.0	27.2
PA6/5-SSIPa(99/1)	180.00	174.6	53.6	28.1
PA6/5-SSIPa(97/3)	183.45	179.4	60.9	31.9
PA6/5-SSIPa(95/5)	187.74	182.9	67.7	35.5

注:结晶度按 $X_c = (\Delta H / \Delta H_c) \times 100\%$ 计算,其中 $\Delta H_c = 190.88$ J/g,是结晶度为 100% 的 PA6 的熔融焓。

综合分析以上变化可知,加入 5-SSIPa 后,复合材料结晶性能的提高表明分子链间的作用力增大,分子链较容易规整排列。因此可以推测 5-SSIPa 加入后形成的分子间氢键的数目大于 PA6 中原有氢键被破坏的数目,其强度也有所增加,分子间氢键的整体状况得到了提高。

2.4 PA6 与 PA6/5-SSIPa 的力学性能

高分子材料在力的作用下,当分子链之间的相互作用受到破坏时,就发生宏观断裂。对 PA6 来说,这种被破坏的分子链间作用力主要指分子间氢键^[15]。PA6 及其复合材料力学性能变化是分子链间作用力变化的宏观体现。表 2 为 PA6 和不同配比的 PA6/5-SSIPa 力学性能的对比。

表 2 PA6 和 PA6/5-SSIPa 的力学性能

项目	纯 PA6	PA6/5-SSIPa		
		(99/1)	(97/3)	(95/5)
拉伸强度 /MPa	74.0	74.6	85.5	87.6
拉伸弹性模量 /MPa	785.0	767.9	833.9	865.6
弯曲强度 /MPa	110.1	116.1	134.8	140.2
弯曲弹性模量 /MPa	1854.1	1923.8	2043.5	2225.9
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	21.4	10.5	10.0	6.0

从表 2 可以看出,5-SSIPa 的加入提高了 PA6 的拉伸性能和弯曲性能,且随着 5-SSIPa 用量的增

加,共混物的拉伸性能和弯曲性能也随之提高。当 5-SSIPa 的用量为 3% 时,共混物的拉伸强度较纯 PA6 提高了 15.5%,弯曲强度提高了 22.4%;5-SSIPa 用量增加到 5% 后,共混物的拉伸性能和弯曲性能进一步提高,但提高的幅度较小。而 PA/5-SSIPa 的冲击性能降低较多,当 5-SSIPa 用量分别为 3% 和 5% 时,其缺口冲击强度下降为纯 PA6 的 46.7% 和 28.0%。

很明显,加入 5-SSIPa 后,复合材料结晶度的提高及分子链间相互作用力的增大提高了共混物的拉伸性能和弯曲性能,但同时由于大分子链的相对运动受阻,柔顺性降低,使共混物的冲击性能降低。

3 结论

(1) PA6 与 5-SSIPa 共混过程中,5-SSIPa 扩散进入 PA6 大分子链之间并与酰胺基团形成分子间氢键,其键能较原有的酰胺基团之间的氢键键能高,强度及热稳定性更好。

(2) 5-SSIPa 的加入使分子间氢键的整体状况得到提高,PA6 大分子链之间的相互作用力增大,复合材料的结晶度、结晶温度及拉伸、弯曲性能提高,且随 5-SSIPa 用量的增加而提高。

(3) 5-SSIPa 用量为 3% 时,复合材料的综合性能较好,其拉伸强度提高了 15.5%,弯曲强度提高了 22.4%,冲击强度保持率为 46.7%。

参考文献

1 Sessa Sainath A V, Inouue T, Yonetake L, et al. Thermal behaviour of poly(acyloyloxybenzoic acid) /nylon 6 blends. Polymer, 2001, 43: 9859

2 Holland B J, Hay J N. The dependence of non-volatile residue formation in nylon 6 and nylon 6,6 during thermal degradation on hydrogen bonding in the melt. Polymer, 2001, 42: 4759

3 石万聪. 磺酰胺类化合物及其应用. 塑料助剂, 2003, 40(4): 12

4 赵信义, 施长溪. 增塑剂 N-乙基苯磺酰胺的合成及应用. 口腔材料器械, 1997, 6(1): 31

5 Zhou Yong, Yu Sanchuan, Liu Meihong, et al. Polyamide thin film composite membrane prepared from m-phenylenediamine and m-phenylenediamine-5-sulfonic acid. Journal of Membrane Science, 2005, 53(6): 1

6 王海燕, 曾艳丽, 孟令鹏, 等. 有关氢键理论研究的现状及前景. 河北师范大学学报(自然科学版), 2005, 29(2): 177

7 Yi-Che Su, Shiao-Wei Kuo, Ding-Ru Yei, et al. Thermal properties and hydrogen bonding in polymer blend of polybenzoxazine/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone). Polymer, 2003, 44: 2187

8 Wu Qiuju, Liu Xiaohui, Berglund Lars A. FT-IR spectroscopic study of hydrogen bonding in PA6/clay nanocomposites. Polymer, 2002, 43: 2445

9 Maillou J, Pages P, Vallejo E, et al. FTIR spectroscopy study of the interaction between fiber of polyamide 6 and iodine. *European Polymer Journal*, 2005, 41: 753

10 王正熙. 聚合物红外光谱分析和鉴定. 成都: 四川大学出版社, 1989. 7 178

11 孙凤霞. 仪器分析. 北京: 化学工业出版社, 2004.

12 田颜清, 赵英英, 汤心颐. 氢键诱导液晶化合物的变温红外光谱研究. *吉林大学自然科学学报*, 1996(1): 103

13 陈弦, 宣平. PA6 与 EAA 共混物分子间相互作用的研究. *塑料工业*, 2001, 29(4): 29

14 Lu Yonglai, Zhang Guobao, Feng Meng, et al. Hydrogen bonding in polyamide 66 /clay nanocomposite. *Journal of Polymer Science: part B*, 2003, 41: 2 313

15 Tien Y I, Wei K H. Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite /polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios. *Polymer*, 2001, 42: 2 113

STUDY ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF NYLON 6/M-PHTHALIC-5-SULFONIC ACID SODIUM COMPOSITES

Zheng Yunlong, Dai Wenli, Deng Xin

(Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

ABSTRACT Nylon 6/m-phthalic-5-sulfonic acid sodium(PA6/5-SSIPa) composites were prepared by a twin-screw extruder. FTIR results indicated that the interaction between 5-SSIPa and amide group on PA6 was proved to be intermolecular hydrogen bond whose intensity and thermal stability was better than that of PA6. New intermolecular hydrogen bond enhanced the interaction of chains, and it was of great advantages to regular arrangement of chains, the crystallinity and crystalline temperature of PA6/5-SSIPa were increased. The tensile strength, yield strength and modulus of the composites increased with increasing of the content of 5-SSIPa.

KEYWORDS nylon 6, m-phthalic-5-sulfonic acid sodium, intermolecular hydrogen bond, composite

二季度亚洲己内酰胺供应将趋紧

日本宇部兴产实业公司近日称, 由于中国尼龙终端用户需求不断增加以及原料纯苯和氨价格不断上涨, 亚洲 1 月份己内酰胺合同价较去年 12 月份上涨了 110 ~170 美元/t。大宗产品合同价为 1800 ~1850 美元/t, 小批量产品价格可能略高于 1850 美元/t。据悉, 日本宇部兴产实业公司已经停止 1 月合同供货, 开始商谈 2 月份合同价格问题。

据生产商和贸易商分析, 由于宇部兴产实业将在 3 月中旬开始对日本 Sakai 市的 9 万 t/a 装置停工检修一个月, 预计 3、4 月己内酰胺供应将相对紧张, 检修期间出口到中国的产品数量将有所减少。有些贸易商认为, 3、4 月将是中国需求的最高峰季节, 因为许多尼龙产品生产商将满负荷开工生产, 4 ~5 月份也将是中国纺织品对美国出口的旺季。

大多数韩国和日本的己内酰胺生产商都会考虑在 9、10 月份进行停工检修, 国为中国自 10 月 1 日开始国庆长假。日本住友化学和宇部实业已计划在 9 月进行大修。住友化学将在 9 月份关闭位于 Niihama 的 9.5 万 t/a 和 8.5 万 t/a 两套装置, 宇部实业则计划在 10 月份关闭位于 Ube 的 10 万 t/a 装置。韩国 Capro 公司将在 9 月份对蔚山的两套 12 万 t/a 装置进行一个月的检修。(周平)

中国 PET 市场年均增速将达 13%

PCI 公司最新出版的《亚太地区聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 包装材料树脂供求报告》指出, 未来 10 年中国 PET 市场预计将以年均 13% 的速度增长, 从而带动整个亚太地区在未来 10 年保持 11% 的年增长速度, 到 2014 年, 中国 PET 市场份额将进一步增至 44%。

亚洲地区目前 PET 年产量为 700 万 t, 较过去 10 年增长

近 7 倍。仅中国的 PET 生产能力就在 5 年内增长了 420%。同时, 世界 PET 市场排名前 5 名公司的亚洲市场份额在过去 5 年中从 39% 降低至 30%。PCI 公司表示, 这一数据显示, 该行业的集中度正日益降低, 同时该报告对于近期出现的中国产能过剩表现出担忧。

报告认为, 从 20 世纪 90 年代初该产业兴起以来, 亚洲地区 PET 的生产能力一直大大超过该地区的需求, 这些企业已不同程度地向出口转型并进行了相应投资。近几年, 由于生产能力的增加, 亚洲地区产能过剩日趋严重, 在中国表现得更为明显。

据 PCI 公司最新统计, 亚洲最大的 10 家 PET 企业占该地区需求量的 31%。同时, 亚洲 PET 出口遭到反倾销和出口能力投资不足的双重威胁。报告认为, 自 2000 年欧盟、美国、马来西亚、南非和土耳其等国家亚洲出口企业进行反倾销调查和加征关税以来, 亚洲企业的出口能力已被削弱。

(立人)

2005 年中国台湾省塑机市场平稳增长

我国台湾省塑料机械市值 2005 年约 247.1 亿元新台币, 比 2004 年增长 5.51%。

业内人士分析, 台湾主要生产成熟稳定的中低价位塑料机械, 大部分产品外销, 尤其是销往祖国内地市场。2005 年台湾销到祖国内地的塑料机械占其出口总量的 41.23%, 较 2004 年减少 5.48%, 这主要是由于祖国内地实施宏观调控政策, 对塑料设备需求下降。由于台湾塑料机械质量难以充分满足当地市场需求, 因此目前仍有一部分产业, 例如半导体业、电子信息产业所需的塑料配件机械必须依赖进口。

(苏楠)