

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.07.024

PA6 / 石墨烯复合材料制备及拉伸性能

田银彩, 李江涛

(河南工程学院材料与化学工程学院, 郑州 450007)

摘要:采用双螺杆挤出机和注塑机制备哑铃形尼龙6(PA6)/石墨烯复合材料样条,研究不同石墨烯含量对PA6晶体结构、热行为、断面形貌和力学性能的影响。研究表明,添加石墨烯诱导PA6由 γ 晶型向 α 晶型转变,在216℃和221℃附近出现分别归属于 γ 晶型和 α 晶型的熔融峰,随着石墨烯含量的增加,PA6的结晶度和结晶温度均出现先升高后降低的趋势;石墨烯质量分数低时,分散均匀,当石墨烯质量分数高于0.03%时,出现团聚现象;当石墨烯质量分数为0.03%时,拉伸强度和断裂伸长率均最大,分别为116.26 MPa和333.34%,与纯PA6样条相比,分别提高了25%和30.68%。

关键词: 尼龙6; 石墨烯; 共混; 拉伸性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)07-0128-04

Preparation and Tensile Properties of PA6 / Graphene Composite

Tian Yincui, Li Jiangtao

(Department of Material and Chemical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 450007, China)

Abstract : Polyamide(PA)6 / graphene composite dumbbell splines were prepared by twin-screw extruder and injection molding machine. The effects of different graphene contents on the crystal structure, thermal behavior, cross-sectional morphology and mechanical properties of PA6 were studied. The results show that the addition of graphene induces the crystal transition of PA6 from γ -crystalline form to α -crystalline form, and the melting peaks belonging to the γ -crystalline form and α -crystalline form appear at around 216℃ and 221℃, respectively. The crystallinity and crystal temperature of PA6 tend to increase firstly and then decrease with the increase of graphene content. When the mass fraction of the graphene is low, the dispersion is uniform, and when the mass fraction of the graphene is higher than 0.03%, agglomeration occurs. When the mass fraction of the graphene is 0.03%, the tensile strength and elongation at break are the largest, which are 116.26 MPa and 333.34%, respectively. Compared with pure PA6 spline, they increase by 25% and 30.68%, respectively.

Keywords : polyamide 6 ; graphene ; blending ; tensile property

尼龙6(PA6)作为常用的工程塑料之一,由于具有吸水率高、尺寸稳定性差、耐光性差等缺点大大限制其应用范围^[1-2]。因此,对PA6塑料进行功能化和高性能化改性成为目前研究的热点^[3]。

石墨烯具有高的比表面积、优异的力学、电学、热学等性能,尤其是拉伸强度高达130 GPa^[4-6],可以作为理想的纳米增强填料。

目前,制备聚合物/石墨烯复合材料的方法主要有原位聚合法、溶液共混法和熔融共混法,其中熔

融共混法由于不使用溶剂,所以该方法更加经济、环保,利于工业化生产^[7-8]。因此,笔者采用熔融共混法制备PA6/石墨烯复合材料,研究石墨烯不同含量对PA6晶体结构、热行为、断面形貌及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6粒料: B3EG7, 德国巴斯夫有限公司;

增强型石墨烯: SE1340, 常州第六元素材料科

通讯作者: 田银彩, 博士, 讲师, 研究方向为高性能纤维及复合材料 E-mail: ianyincui@126.com

收稿日期: 2020-04-19

引用格式: 田银彩, 李江涛. PA6 / 石墨烯复合材料制备及拉伸性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(7): 128-131.

Tian Yincui, Li Jiangtao. Preparation and tensile properties of PA6 / graphene composite[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(7): 128-131.

技股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

真空干燥箱: DZF-6020 型, 上海三发科学仪器有限公司;

双螺杆挤出机: SJSZ-10A 型, 武汉瑞鸣塑料机械制造公司;

微型注塑机: SZS-15 型, 武汉瑞鸣塑料机械制造公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D8ADVANCE 型, 德国 Bruker 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q20 型, 美国 TA 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Quanta 250 型, 捷克 FEI 公司;

电子万能试验机: 5965 型, 美国 Instron 公司。

1.3 试样制备

在真空烘箱中将 PA6 粒料 80℃ 下干燥 12 h, 然后采用高速搅拌机将不同比例的 PA6 粒料、石墨烯混合均匀, 为了改善 PA6 粒料与石墨烯的混合效果, 适当向体系中加入一定量的液体石蜡, 其中石墨烯质量分数分别为 0%, 0.01%, 0.03% 和 0.05%, 由于所用石墨烯为增强型石墨烯, 所以添加少量石墨烯就可以显著改善 PA6 的力学性能, 当石墨烯含量高时, 由于纳米填料容易团聚, 反而使其改性效果下降。

通过双螺杆挤出机将混合物熔融挤出再采用注塑机进行注射成型得到哑铃形试样, 其中双螺杆的料口温度、塑化温度、熔融温度分别为 200, 220, 235℃, 螺杆转速为 20 r/min, 注射筒温度为 235℃, 注塑压力为 0.8 MPa, 时间为 4 s, 保压温度为 40℃, 保压压力为 0.4 MPa, 保压时间为 20 s。

1.4 性能测试

采用 XRD 表征样品的晶体结构。将样品切成 2 cm × 2 cm 的方块粘到样品台上, 其中测试电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 采用 Cu 靶, 扫描步长 0.02°/s, 扫描的范围 10°~40°。

采用 DSC 表征样品的熔融和结晶行为。取样品 3~5 mg 放于坩埚中, 在氮气气氛下以速率 10℃/min 在温度范围为 40~250℃ 下进行升降温扫描。

样品结晶度 (X_c) 计算公式如式 (1):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0(1-\alpha)} \quad (1)$$

式中: ΔH_m ——各样品的熔融焓, J/g;

ΔH_m^0 ——PA6 理论上 100% 完全结晶时的

熔融焓, 为 230 J/g^[9];

α ——试样中石墨烯的质量分数。

采用 SEM 对样品的断面形貌进行测试。首先将样品在液氮中淬断, 然后将断面用导电胶将其贴到样品台上, 最后喷金处理后将样品台放入测试室, 抽真空 20 min, 测试电压为 15 kV, 放大倍数为 5000 倍。

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试。拉伸速率为 20 mm/min, 夹具间距 40 mm, 每个配方试样测试 5 个样条取平均值。

2 结果与讨论

2.1 PA6/石墨烯复合材料晶体结构

图 1 为 PA6/石墨烯复合材料的 XRD 谱图。PA6 常见的晶型有两种, 分别在 $2\theta=20^\circ$ 和 24° 处归属于 α 晶型和 $2\theta=21.5^\circ$ 处归属于 γ 晶型^[10-11]。由图 1 可知, 纯 PA6 样条在 21.6° 处出现归属于 γ 晶型的衍射峰, 添加石墨烯后, 除了 γ 晶型的衍射峰外, 在 $2\theta=23.2^\circ$ 处出现归属于 α 晶型的衍射峰, 且随着石墨烯含量的增加, γ 晶型衍射峰的强度逐渐降低, 而 α 晶型衍射峰强度逐渐增强, 表明随着石墨烯含量的增加, PA6 的晶体结构由 γ 晶型向 α 晶型转变。另外, 与 γ 晶型相比, 由于 α 晶型的结构相对稳定^[12-13], 说明石墨烯作为异相成核剂, 易于使 PA6 分子链运动形成更稳定的 α 晶型。当石墨烯含量高于 0.03% 时, α 晶型衍射峰的强度降低, 主要是因为石墨烯含量高时, 由于团聚现象的发生, 阻碍了 PA6 分子链运动排入晶格, 使其结晶度降低。

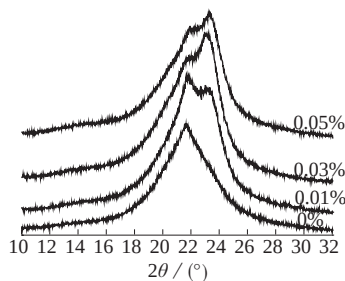


图 1 PA6/石墨烯复合材料的 XRD 谱图

2.2 PA6/石墨烯复合材料热行为

图 2 为 PA6/石墨烯复合材料的熔融和结晶曲线。由图 2a 的熔融曲线和表 1 可知, 纯 PA6 试样在 216.53℃ 出现一熔融峰, 添加石墨烯后除 216℃ 附近的熔融峰外, 在 221℃ 附近也出现一熔融峰。由于 α 晶型结构比 γ 晶型稳定, 所以 216℃ 附近的熔融峰属于 γ 晶型, 而 221℃ 附近的熔融峰属于

α 晶型^[14],这与 XRD 的结果相一致。随着石墨烯含量的增加,PA6 的熔融焓先增加后降低,根据结晶度的计算公式得出,随着石墨烯添加量的增加,PA6 的结晶度先增加后降低。与纯 PA6 样品相比,添加石墨烯后样品的熔限变窄,说明添加石墨烯后 PA6 的结晶完善程度增加。由图 2b 的结晶曲线和表 1 可知,随着石墨烯添加量的增加,PA6 的结晶温度 (T_c) 先升高后降低,表明石墨烯添加较少时作为异相成核剂,利于 PA6 在较高温度下分子链运动排入晶格形成结晶。当石墨烯含量高时,由于石墨烯的团聚阻碍了 PA6 分子链运动排入晶格,使其结晶度降低。

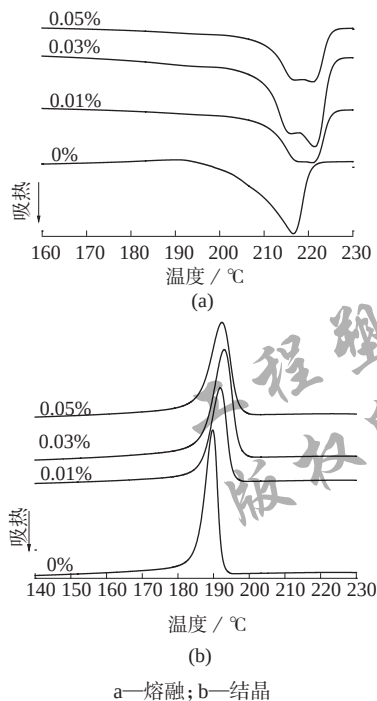


图 2 PA6/石墨烯复合材料的 DSC 曲线

表 1 PA6/石墨烯复合材料的 DSC 数据

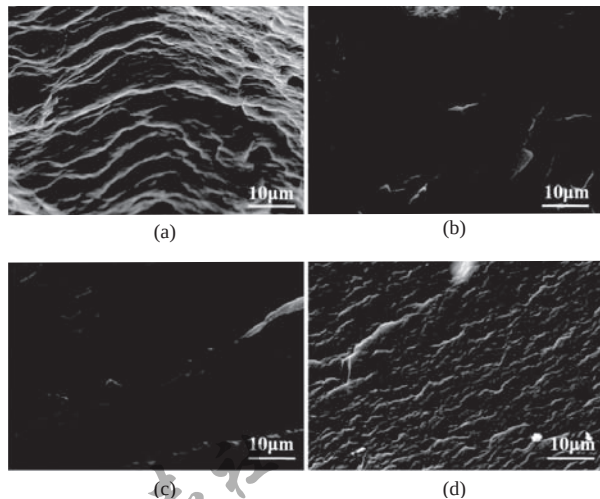
试样中石墨烯质量分数/%	$T_m^{(1)}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c/\%$	$T_c/^{\circ}\text{C}$
0	216.53	45.63	19.84	189.74
0.01	221.08	61.40	26.70	191.88
0.03	221.41	78.65	34.21	193.01
0.05	221.06	69.95	30.44	192.35

注: 1) T_m 为熔融温度。

2.3 PA6/石墨烯复合材料断面形貌

图 3 为 PA6/石墨烯复合材料的 SEM 照片。由图 3 的断面形貌可知,断面比较光滑,说明在液氮中属于脆性断裂,当石墨烯质量分数低于 0.03% 时,未观察到石墨烯发生团聚现象,当石墨烯质量分数为 0.05% 时,在断面上出现有亮度增强区域,这主要是因为石墨烯属于导电材料,而 PA6 作为基体属

于绝缘材料,当石墨烯分布少的地方由于导电性不好易引起电荷聚集,则该区域较亮。另外,石墨烯质量分数为 0.05% 时,断面上有一些小孔和白色颗粒,也说明石墨烯含量高时,发生团聚现象。



石墨烯质量分数: a—0%; b—0.01%; c—0.03%; d—0.05%

图 3 PA6/石墨烯复合材料的 SEM 照片

2.4 PA6/石墨烯复合材料拉伸性能

表 2 为 PA6/石墨烯复合材料的拉伸性能。由表 2 可知,随着石墨烯含量的增加,PA6/石墨烯复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均先增加后降低,当石墨烯质量分数为 0.03% 时,拉伸强度为 116.26 MPa,断裂伸长率为 333.34%,与纯 PA6 试样相比,拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 25% 和 30.68%,这主要是两方面的原因,一方面石墨烯含量少时作为异相成核剂提高了 PA6 的结晶度,另一方面由于石墨烯的添加 PA6 晶体结构由 γ 晶型转变为更稳定的 α 晶型。当石墨烯质量分数大于 0.03% 时,由于石墨烯含量较高,团聚现象的发生,拉伸时其作为缺陷而发生断裂。

表 2 PA6/石墨烯复合材料的拉伸性能

石墨烯质量分数/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
0	93.04 ± 2.39	255.08 ± 3.77
0.01	107.52 ± 7.71	263.94 ± 2.99
0.03	116.26 ± 6.30	333.34 ± 1.08
0.05	91.82 ± 3.19	254.58 ± 4.13

3 结论

(1) 石墨烯的添加诱导 PA6 由 γ 晶型转变为更稳定的 α 晶型,在 216 $^{\circ}\text{C}$ 和 221 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现两个分别归属于 γ 晶型和 α 晶型的熔融峰,且熔限变窄,随着石墨烯含量的增加,PA6 的结晶度和结晶温度均先升高后降低。

(2) PA6/石墨烯试样在液氮中的断裂属于脆

性断裂,石墨烯质量分数低于 0.03% 时,分散均匀,当其质量分数大于 0.03% 出现团聚现象。

(3) 当石墨烯质量分数为 0.03% 时,拉伸强度和断裂伸长率均最大,分别为 116.26 MPa 和 333.34%,与纯 PA6 相比,拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 25% 和 30.68%。

参考文献

- [1] 贺小华,王霞瑜. 聚酰胺 6 共混改性的新进展 [J]. 合成树脂及塑料,2000,17(1):58-59.
He Xiaohua, Wang Xiayu. Recent advances in blending modification of polycaprolactam[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2000, 17(1):58-59.
 - [2] 杨超. 高强聚酰胺纤维的结构与性能研究 [D]. 北京:北京服装学院,2012.
Yang Chao. Relationship between structure and properties of high tenacity polyamide 6[J]. Beijing:Beijing Institute of Fashion Technology, 2012.
 - [3] 黄欢,陈林,肖文强,等. PA6/石墨烯纳米复合材料的研究进展 [J]. 塑料工业,2018,46(10):1-6.
Huang Huan, Chen Lin, Xiao Wenqiang, et al. Research progress on PA6 / graphene nanocomposites[J]. China Plastics Industry, 2018,46(10):1-6.
 - [4] 樊玮,张超,刘天西. 石墨烯 / 聚合物复合材料的研究进展 [J]. 复合材料学报,2013,30(1):14-21.
Fan Wei, Zhang Chao, Liu Tianxi. Recent progress in graphene / polymer composites[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2013, 30(1):14-21.
 - [5] 戚梦雨,李树慧,杜育芝,等. 石墨烯基纳米复合材料的研究进展 [J]. 功能材料信息,2017,14(3):10-18.
Qi Mengyu, Li Shuhui, Du Yuzhi, et al. Research progress of the graphene-based nano-composites[J]. Functional Materials Information, 2017, 14(3):10-18.
 - [6] 邓智鹏,郝雅鸣,陈丹青,等. 石墨烯在塑料改性领域中的应用 [J]. 工程塑料应用,2019,47(12):139-144.
Deng Zhipeng, Hao Yaming, Chen Danqing, et al. Application of graphene in the field of plastics modification[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12):139-144.
 - [7] 王冬华. 石墨烯 / 聚合物纳米复合材料制备方法及性能研究进展 [J]. 合成材料老化与应用,2017,46(3):104-107.
Wang Donghua. Research progress of preparation technology and properties on polymer / graphene nanocomposite[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2017, 46(3):104-107.
 - [8] 李爱元,孙向东,张慧波,等. 尼龙 / 石墨烯复合材料研究进展 [J]. 工程塑料应用,2017,45(4):140-145.
Li Aiyuan, Sun Xiangdong, Zhang Huibo, et al. Research advances on nylon / graphene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(4):140-145.
 - [9] 田银彩,梁欠倩,林秋虎,等. 静电纺丝聚酰胺 6 / 离子液体复合膜的制备和性能研究 [J]. 高分子通报,2017(12):39-44.
Tian Yincui, Liang Qianqian, Lin Qiuhu, et al. Preparation and study of polyamide 6 / ionic liquids composite membrane by electrospinning[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2017(12):39-44.
 - [10] 文健. 氧化石墨烯 / 尼龙 6 复合材料结晶动力学及增韧改性研究 [D]. 广州:华南理工大学,2019.
Wen Jian. Crystallization kinetics and toughening modification of graphene oxide / nylon 6 composites[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2019.
 - [11] 田银彩, 秦惠林, 迟长龙, 等. Influence of Ionic Liquids on the structure of polyamide 6[J]. Materials Letters, 2016, 180:200-202.
 - [12] Lin L, Argon A S. Deformation resistance in oriented nylon 6[J]. Macromolecules, 1992, 25:4 011-4 015.
 - [13] Sreekanth M S, Panwar A S, Bhattacharyya A R, et al. Influence of hybrid nano-filler on the crystallization behavior and interfacial interaction in polyamide 6 based hybrid nano-composites[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17:9 410-9 419.
 - [14] Wu Tzongming, Chen Erhchiang, Liao Chienshiun. Polymorphic behavior of nylon 6 / seponite and nylon 6 / montmorillonite nanocomposites[J]. Polymer Engineering Science, 2002, 42:1 141-1 149.
- (上接第 120 页)
- Hong Zhen, Wang Changsong, Liang Bing, et al. Research and development of amine curing agents for epoxy resin[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(8):12-15.
- [13] 白向鸽,陈连喜,黄世帅. 阻燃型胺类环氧树脂固化剂的研究进展 [J]. 粘结,2011(5):73-76.
Bai Xiangge, Chen Lianxi, Huang Shishuai. Recent developments on flame retarded amines curing agents of epoxy resin[J]. Adhesion, 2011(5):73-76.
- [14] Jirasutsakul I, Paosawatyanong B, Bhanthumnavin W. Aromatic phosphorodiamidate curing agent for epoxy resin coating with flame-retarding properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(1):1738-1746.
- [15] 厉安昕,毛萍莉,梁兵. 用于环氧树脂磷-氮阻燃固化剂的合成及应用 [J]. 现代塑料加工应用,2020,32(1):8-11.
Li Anxin, Mao Pingli, Liang Bing. Synthesis and application of phosphorus-nitrogen flame retardant curing agent for epoxy resin[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2020, 32(1):8-11.