

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.021

NMA 与纳米 SiO₂ 复配对 PA6 热性能及力学性能的影响*

张丽^{1,2}, 何敏^{1,3}, 刘一春^{1,3}, 黄涛^{1,2}, 刘阳夫^{1,2}, 鲁圣军^{1,2}

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014;
3. 贵州凯科特材料有限公司, 贵阳 550014)

摘要: *N*-苯基马来酰亚胺与马来酸酐的共聚物 (NMA) 对尼龙 (PA)6 具有良好的耐热改性作用, 纳米 SiO₂ 能够较好地改善 PA6 的力学性能。采用自制的 NMA 与纳米 SiO₂ 以不同质量配比复配, 对 PA6 进行共混改性, 利用差示扫描量热法、热重分析、热变形温度和力学性能等表征方法研究了不同复配比例对 PA6 热性能及力学性能的影响。结果表明, 随着纳米 SiO₂ 含量增加, PA6/NMA/纳米 SiO₂ 复合材料的熔融温度、结晶温度、结晶度及熔融焓均呈现先上升后下降的趋势; 当 NMA 与纳米 SiO₂ 的质量比为 10:0 时, 复合材料的热稳定性最好; 当 NMA 与纳米 SiO₂ 的质量比为 8:2 时, 复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量、拉伸强度和热变形温度均达到最大值, 分别为 108.3, 2989, 77.6 MPa 以及 68.4℃, 较纯 PA6 分别提高了 19.0%, 25.3%, 11.7% 和 19.2%。随着纳米 SiO₂ 含量的增加, 复合材料的熔体流动速率呈现先增加后减小的趋势。

关键词: 尼龙 6; 纳米 SiO₂; *N*-苯基马来酰亚胺与马来酸酐的共聚物; 复配; 热性能; 力学性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)11-0097-05

Effect of Thermal and Mechanical Properties on PA6 Modified by Nano-SiO₂ and NMA

Zhang Li^{1,2}, He Min^{1,3}, Liu Yichun^{1,3}, Huang Tao^{1,2}, Liu Yangfu^{1,2}, Lu Shengjun^{1,2}

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;
2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China;
3. Guizhou Kumkuat Materials Ltd., Guiyang 550014, China)

Abstract: *N*-phenylmaleimide-maleic anhydride copolymer (NMA) has a good heat modification for nylon (PA)6, nano-SiO₂ can improve mechanical properties of PA6, PA6 was modified by self-made modifier of NMA and nano-SiO₂. The effects of different compound proportion of NMA and nano-SiO₂ on PA6 thermal and mechanical properties were studied by differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, and test of heat distortion temperature and mechanical properties. The results show that the melting temperature, crystallization temperature, crystallinity and melting enthalpy of PA6/NMA/nano-SiO₂ composites first increase and then decrease with the increment of nano-SiO₂ content. When mass ratio of NMA and nano-SiO₂ is 10:0, thermal stability of the composite is best. Moreover, when mass ratio of NMA and nano-SiO₂ is 8:2, the flexural strength, flexural modulus, tensile strength and heat distortion temperature of the composite is 108.3 MPa, 2989 MPa, 77.6 MPa and 68.4℃, and increase by 19.0%, 25.3%, 11.7% and 19.2% compared with the pure PA6, respectively. Melt flow rate of the composites first increase and then decrease with the increment of nano-SiO₂ content.

Keywords: PA6; nano-SiO₂; *N*-phenylmaleimide-maleic anhydride copolymer; complexing; thermal property; mechanical property

尼龙 (PA) 作为一种性能优异的工程塑料, 在各行业中得到广泛的应用。但 PA 存在热变形温度较低, 耐热性能较差等缺点, 因而限制了其在一些高热要求领域中的应用^[1]。将 PA 与耐热改性剂^[2]或无机纳米填料^[3]共混是提高其耐热性能最简单有效的方法。笔者自制了 *N*-苯基马来酰亚胺 (NPMI) - 马来酸酐 (MAH) 二元共聚物 (NMA), 其分子链中具有酰亚胺和马来酸酐的五元环及苯环 3 种刚性基团, 对 PA6 分子链的移动和旋转具有阻碍作用; 此

外, NMA 中的马来酸酐基团具有较强的极性, 可以增加 NMA 与 PA6 分子链间的相互作用力, 并且能与 PA6 分子链的端氨基发生原位扩链反应, 产生微交联作用, 提高 PA6 的分子量和黏度, 从而达到提高 PA6 复合材料热性能和力学性能的目的。纳

* 贵州省科学技术基金项目 ([2013]2122), 贵州省科技计划项目 (科特派 CQY[2013]4007 号), 贵州省科技计划项目 ([2010]5005)

联系人: 何敏, 副教授, 硕士生导师, 从事聚合物研究

收稿日期: 2014-08-17

米二氧化硅 (SiO_2) 粒子具有尺寸小、比表面积大、弹性模量高、稳定性好等优点,将其加入到 PA6 中,不仅能改善 PA6 的热性能,而且对 PA6 的力学性能也有较大提高。徐翔民等^[4]将经过硅烷偶联剂改性后的纳米 SiO_2 添加到 PA66 中,能够明显提高 PA66 复合材料的热性能及力学性能。相较于自制的 NMA,纳米 SiO_2 更廉价且容易获得。因此,笔者采用自制的 NMA 与经硅烷偶联剂处理过的纳米 SiO_2 复配对 PA6 进行共混改性,研究了不同配比的 NMA 与纳米 SiO_2 对 PA6/NMA/纳米 SiO_2 复合材料热性能及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: YH-800, 岳阳石油化工有限公司;

纳米 SiO_2 : 经硅烷偶联剂处理, 杭州万景新材料有限公司;

NMA: 自制。

1.2 主要仪器与设备

同向双螺杆挤出机: TSE-40A 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: CJ80MZ-NC II 型, 广东震德塑料机械厂有限公司;

液晶式摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

万能制样机: ZHY-W 型, 承德试验机有限责任公司;

微机控制电子万能试验机: WDW-10C 型, 上海华龙测试仪器公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q2000 型, 美国 TA 公司;

热重 (TG) 分析仪: Q50 型, 美国 TA 公司;

热变形温度 (HDT) 测试仪: RRHDV4, 英国 Ray-Ran 公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: XRL-400 型, 广东震德塑料机械有限公司。

1.3 试样制备

将 PA6, NMA 及纳米 SiO_2 置于 100°C 烘箱中干燥 12 h。按照表 1 配方, 将干燥后的 PA6, NMA 与纳米 SiO_2 混合均匀, 用双螺杆挤出机挤出、造粒, 制得 PA6/NMA/纳米 SiO_2 复合材料粒料, 从加料段到口模各区的温度分别为 $195, 200, 205, 210, 215, 220, 225, 230, 235, 240^\circ\text{C}$, 用注塑机将烘干后的复合材料粒料注塑成标准测试试样。

表 1 PA6/NMA/纳米 SiO_2 复合材料配方 份

PA6	NMA	纳米 SiO_2
100	10	0
100	9	1
100	8	2
100	7	3

1.4 性能测试

DSC 测试: 在氮气氛围下, 先将 PA6/NMA/纳米 SiO_2 复合材料粒料的温度迅速升至 250°C , 恒温 5 min, 消除复合材料的热历史, 然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降至 40°C , 再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 250°C , 记录降温与升温过程中热焓随时间的变化关系。

TG 测试: 在氮气氛围下, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率测试 PA6/NMA/纳米 SiO_2 复合材料的质量随温度的变化关系。

力学性能测试: 弯曲性能与拉伸性能分别按 GB/T 9341-2008 和 GB/T 1040-2006 测试。

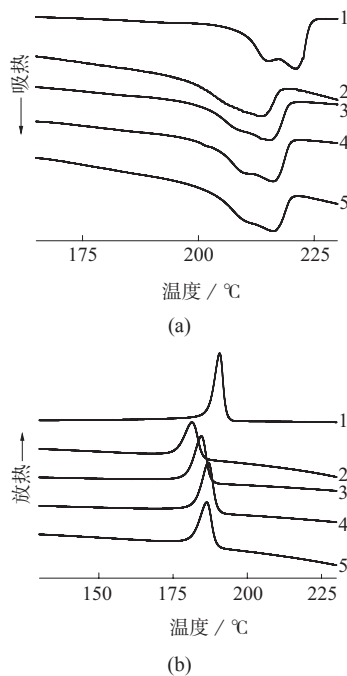
HDT 测试: 按 GB/T 1634.2-2004 测试, 试样尺寸为 $80\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 。

MFR 测试: 按 GB/T 3682-2000 测试, 砝码质量为 2.16 kg, 温度为 230°C 。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

图 1 为不同质量比的 NMA 与纳米 SiO_2 复配对 PA6 复合材料的 DSC 曲线, 相关数据见表 2。



NMA 与纳米 SiO_2 质量比: 1—0:0; 2—10:0; 3—9:1; 4—8:2; 5—7:3

图 1 不同质量比的 NMA 与纳米 SiO_2 复配对 PA6 的 DSC 曲线

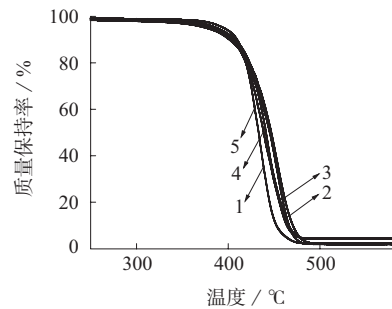
表 2 不同质量比的 NMA 与纳米 SiO₂ 复配改性 PA6 的 DSC 数据

NMA 与纳米 SiO ₂ 质量比	低温熔融峰 温度 / °C	高温熔融峰 温度 / °C	结晶温 度 / °C	熔融焓 / (J · g ⁻¹)	结晶 度 / %
0 : 0	215.26	220.99	190.65	59.15	24.65
10 : 0	--	212.48	183.73	45.95	21.06
9 : 1	--	215.22	184.54	47.40	21.73
8 : 2	210.74	216.34	186.79	50.74	23.25
7 : 3	--	216.08	186.35	49.92	22.88

从图 1a 熔融曲线可以看出,在升温过程中,当 NMA 与纳米 SiO₂ 的质量比为 10 : 0 和 9 : 1 时,改性 PA6 复合材料的曲线 2、曲线 3 的低温熔融峰消失,为单一熔融峰;当 NMA 与纳米 SiO₂ 的质量比为 8 : 2 时,改性 PA6 的曲线 4 出现双熔融峰;继续增加纳米 SiO₂ 的含量,当 NMA 与纳米 SiO₂ 的质量比为 7 : 3 时,改性 PA6 的曲线 5 的低温熔融峰消失,转变成单一的熔融峰。随着纳米 SiO₂ 含量的增加,PA6 / NMA / 纳米 SiO₂ 复合材料的熔融峰先向高温方向移动,然后又向低温方向移动。PA6 出现双重熔融峰是因为 PA6 中存在混合晶型以及在升温过程中结晶不完善的晶体发生重组造成的^[5]。由表 2 数据可知,随着纳米 SiO₂ 含量的增加,改性 PA6 的熔融焓、结晶度以及结晶温度均呈先增加后降低的趋势。这是因为纳米 SiO₂ 的加入起到了异相成核的作用,同时由于 NMA 中的酸酐基团可与 PA6 中的端氨基发生原位扩链反应,随着 NMA 含量的降低,原位扩链反应程度降低,分子链移动容易,使得 PA6 的结晶过程更容易发生,从而导致 PA6 的低温熔融峰生成,且熔融峰向高温方向移动。而当 NMA 与纳米 SiO₂ 的质量比为 7 : 3 时,纳米 SiO₂ 粒子的含量过高,过多的无机填料会增加体系的黏度,阻碍 PA6 分子链的移动与规则排列,即阻碍混合晶型的生成或升温过程中的重组,从而导致 PA6 的低温熔融峰消失,且熔融峰向低温方向移动。从图 1b 和表 2 可以看出,相比纯 PA6,添加 NMA 与纳米 SiO₂ 后,复合材料的结晶峰整体都向低温方向移动,结晶度降低。这说明 NMA 与纳米 SiO₂ 的加入阻碍了 PA6 的结晶。随着纳米 SiO₂ 含量的增加,结晶峰先向高温移动,然后又向低温方向移动。当 NMA 与纳米 SiO₂ 的质量比为 8 : 2 时,结晶温度和结晶度达到最高值。这是因为适量的纳米 SiO₂ 粒子具有异相成核作用,有助于 PA6 的结晶;而当 NMA 与纳米 SiO₂ 的质量比为 7 : 3 时,结晶温度和结晶度又降低。这是因为过量的纳米 SiO₂ 会在 PA6 分子链中形成缠结点,使分子链移动困难,阻碍 PA6 的结晶。

2.2 TG 分析

图 2 为不同质量比的 NMA 与纳米 SiO₂ 复配改性 PA6 的 TG 曲线,相关数据见表 3。



NMA 与纳米 SiO₂ 质量比: 1—0 : 0 ; 2—10 : 0 ; 3—9 : 1 ;
4—8 : 2 ; 5—7 : 3

图 2 不同质量比的 NMA 与纳米 SiO₂ 复配改性 PA6 的 TG 曲线

表 3 不同质量比的 NMA 与纳米 SiO₂ 复配改性 PA6 的 TG 数据

NMA 与 纳米 SiO ₂ 质量比	失重 5% 时的温 度 / °C	失重 50% 时的温 度 / °C	失重 95% 时的温 度 / °C	最大分解 温度 / °C
0 : 0	395.25	433.15	463.11	433.90
10 : 0	387.74	447.01	477.75	454.38
9 : 1	381.60	445.31	472.22	454.69
8 : 2	384.00	441.23	476.58	443.99
7 : 3	376.12	438.66	476.47	439.59

由图 2 与表 3 可知,与未改性 PA6 相比,PA6 复合材料失重 5% 时的温度下降。这可能是由于添加的 NMA 与纳米 SiO₂ 为复合材料提供了较多的氧原子,致使复合材料中的氢原子与碳原子容易与氧气结合,生成小分子气体,从而使复合材料失重 5% 时的温度下降^[6];但复合材料失重 50%,95% 以及最大分解温度都较纯 PA6 有大幅度提高,且随着纳米 SiO₂ 含量的增加,复合材料的热稳定性下降,当 NMA 与纳米 SiO₂ 的质量比为 10 : 0 时,其热稳定性能最好,分别较纯 PA6 提高 13.86,14.64,20.48 °C。这是由于一方面,NMA 分子链中的酸酐基团与 PA6 的端氨基发生原位扩链反应,增加了 PA6 的分子量,且 NMA 中的 N-苯基马来酰亚胺含有刚性酰亚胺五元环和苯环,阻碍了分子链间的相对移动,增大了分子间的作用力,受热时需要更高的温度才能使其运动、断裂乃至分解,因此,降低 NMA 的含量,复合材料的热稳定性下降;另一方面,纳米 SiO₂ 表面经过硅烷偶联剂改性后,硅烷偶联剂在高温时不稳定,易分解,因此,增加纳米 SiO₂ 的含量,复合材料的热稳定性下降。

2.3 力学性能分析

图 3 为不同质量比的 NMA 与纳米 SiO₂ 复配改性 PA6 的弯曲性能。

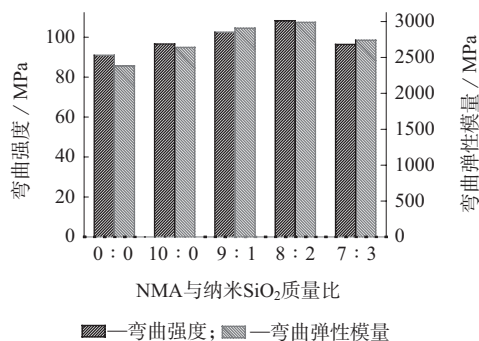


图3 不同质量比的NMA与纳米SiO₂复配改性PA6的弯曲性能

由图3可以看出,随着纳米SiO₂含量的增加,PA6/NMA/纳米SiO₂复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量呈现先增加后减小的趋势。当NMA与纳米SiO₂的质量比为8:2时,复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量均达到最大值,分别为108.3, 2989 MPa,较纯PA6分别提高了19.0%和25.3%。这是由于刚性的纳米SiO₂粒子具有较高的弹性模量和强度,且少量的纳米SiO₂可以起到异相成核剂和交联点的作用,能够增加纳米SiO₂粒子与PA6分子间的相互作用力,对PA6/NMA/纳米SiO₂复合材料起到增强的作用。另外,当复合材料在受到载荷应力时,纳米SiO₂粒子能够吸收部分能量,并起到阻止和钝化微裂纹进一步扩展的作用,从而使复合材料的弯曲性能得到提高^[7]。但当纳米SiO₂粒子的含量较多时,容易团聚,导致应力集中,致使微裂纹很容易发展成宏观开裂,导致弯曲性能下降。

图4为不同质量比的NMA与纳米SiO₂复配改性PA6的拉伸强度。

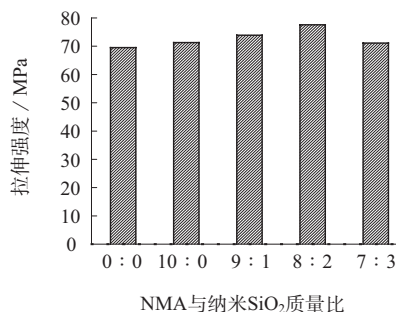


图4 不同质量比的NMA与纳米SiO₂复配改性PA6的拉伸强度

由图4可知,当NMA与纳米SiO₂的质量比为8:2时,PA6/NMA/纳米SiO₂复合材料的拉伸强度达到最大值,为77.6 MPa,较纯PA6提高了11.7%。这是因为经过硅烷偶联剂处理过的纳米SiO₂与PA6基体树脂相容性变好,且由于纳米SiO₂粒子尺寸小,比表面积大,与PA6基体的粘接作用

增强。当添加量较少时,纳米SiO₂粒子能够较均匀地分散在PA6基体中,复合材料在受到外力作用时,刚性的纳米SiO₂粒子能随PA6基体一起发生形变,并能引发银纹从而吸收部分能量,所以复合材料的拉伸强度增大^[7];然而当纳米SiO₂含量过高时,由于纳米SiO₂粒子表面存在羟基,使其容易在PA6基体中发生团聚,从而失去对复合材料应有的增强作用^[8],因此,复合材料的拉伸强度又会降低。

2.4 HDT 分析

图5为不同质量比的NMA与纳米SiO₂复配改性PA6的HDT。

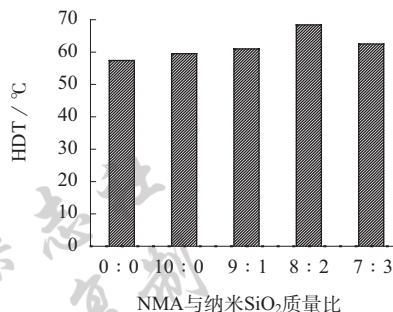


图5 不同质量比的NMA与纳米SiO₂复配改性PA6的HDT

由图5可以看出,当NMA与纳米SiO₂的质量比为8:2时,PA6/NMA/纳米SiO₂复合材料的HDT达到最大值,为68.4 °C,较纯PA6提高了19.2%。这是因为当纳米SiO₂含量较低时,分散性较好,且纳米SiO₂粒子具有较高的弹性模量,它能起到约束PA6分子链运动的作用,使复合材料的HDT提高,从而提高其耐热性能。但当纳米SiO₂含量较高时,易导致纳米SiO₂粒子团聚,在PA6基体中分散不均匀,且由于NMA含量的减少,扩链反应的下降,致使复合材料的耐热性下降。

2.5 MFR 分析

图6为不同质量比的NMA与纳米SiO₂复配改性PA6的MFR。

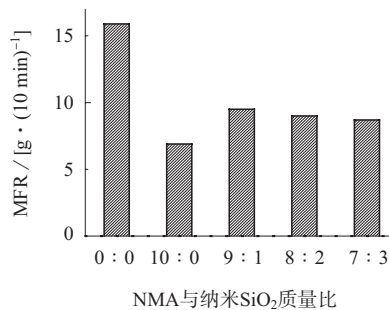


图6 不同质量比的NMA与纳米SiO₂复配改性PA6的MFR

由图6可以看出,当NMA与纳米SiO₂的质量

比为10:0时,复合材料的MFR最小,由纯PA6的15.9 g/(10 min)降至6.9 g/(10 min)。说明添加NMA增加了复合材料的黏度。这是由于NMA中含有酸酐基团,它能与PA6分子链的端氨基发生反应,产生扩链接枝作用,使分子链间的作用力增强,且NMA中的苯环具有刚性作用,使得分子链运动困难,从而使复合材料的MFR减小。当加入纳米SiO₂后,随着纳米SiO₂含量的增加和NMA含量的减少,PA6/NMA/纳米SiO₂复合材料的MFR呈现先增加后减小的趋势。一方面是由于NMA含量减少,导致了NMA与PA6的扩链接枝反应程度降低,分子链间的缠结减少,相互作用力减弱,使复合材料的MFR稍有增加;另一方面,随着纳米SiO₂含量的增加,纳米SiO₂颗粒限制了PA6大分子链的移动,且纳米SiO₂能在PA6中形成缠结点,加剧了分子链的缠结,使复合材料的MFR逐渐减小。

3 结论

(1) 随着纳米SiO₂含量的增加,PA6/NMA/纳米SiO₂复合材料的熔融温度、结晶温度、结晶度及熔融焓均呈现先上升后下降的趋势。当NMA与纳米SiO₂的质量比为10:0时,复合材料的热稳定性最好,失重50%、失重95%及最大分解温度分别较纯PA6提高13.86、14.64、20.48℃。

(2) 当NMA与纳米SiO₂的质量比为8:2时,PA6/NMA/纳米SiO₂复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量、拉伸强度和HDT均达到最大值,分别为108.3、2989、77.6 MPa以及68.4℃,较纯PA6分别提高了19.0%、25.3%、11.7%和19.2%。

(3) 当NMA与纳米SiO₂的质量比为10:0时,PA6/NMA/纳米SiO₂复合材料的MFR最小,由纯PA6的15.9 g/(10 min)降至6.9 g/(10 min);随着纳米SiO₂含量的增加,复合材料的MFR呈现先增加后减小的趋势。

参考文献

[1] 何敏,张景中,鲁圣军,等.PA6/SMA/N-PMI共混物的制备及

其性能研究[J].塑料工业,2014,42(7):86-89.

He Min, Zhang Jingzhong, Lu Shengjun, et al. Preparation and properties of PA6/SMA/N-PMI blend[J]. China Plastics Industry, 2014,42(7):86-89.

[2] 李又兵,孙珍珍,王恒兵,等.正交实验法研究液晶聚合物/尼龙共混体系的转矩流变特性[J].工程塑料应用,2010,38(12):46-48.

Li Youbing, Sun Zhenzhen, Wang Hengbing, et al. Study on torque rheological behavior of liquid crystal polymer/nylon blends by orthogonal test[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(12):46-48.

[3] 张玲,杨建民,冯超伟,等.表面复合纳米SiO₂和碳纳米管玻璃纤维增强尼龙6的结构与性能[J].高分子学报,2010(11):1333-1339.

Zhang Ling, Yang Jianmin, Feng Chaowei, et al. Structure and performance of polyamide 6 composites reinforced by glass fiber compounded with nano-SiO₂ or carbon nanotubes[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010(11):1333-1339.

[4] 徐翔民,胡修池,张予东,等.不同表面修饰纳米SiO₂/尼龙66复合材料的热性能[J].复合材料学报,2011,28(6):71-79.

Xu Xiangmin, Hu Xiuchi, Zhang Yudong, et al. Thermal properties of different surface modified nano-SiO₂/PA66 composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011,28(6):71-79.

[5] Arup R B, Petra P, Liane H, et al. Reactive compatibilization of melt mixed PA6/SWNT nanocomposites: Mechanical properties and morphology[J]. Macromol Chem Phys, 2005,206(20):2084-2095.

[6] 王文同,曹春雷,曲森,等.增容剂P(MMA-co-GMA)对PA6热稳定性及热氧化稳定性的影响[J].高分子材料科学与工程,2014,30(1):78-81.

Wang Wentong, Cao Chunlei, Qu Miao, et al. Effect of compatibilizer P(MMA-co-GMA) on the thermal and thermooxidative stability of PA6[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014,30(1):78-81.

[7] 何新快,吴璐焯,袁志庆,等.改性纳米SiO₂/尼龙复合塑料性能的研究[J].包装工程,2010(5):1-4.

He Xinkuai, Wu Luyue, Yuan Zhiqing, et al. Studies on properties of modified nano-SiO₂/PA6 composite plastics[J]. Packaging Engineering, 2010(5):1-4.

[8] Fu X, Qutubuddin S. Polymer-clay nanocomposites: Exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene[J]. Polymer, 2001,42(2):807-813.

德瑞克国内首台尼龙柱鞋强度试验机成功交付长矿公司

近日,国内首台高强度MC尼龙柱鞋强度试验机在德瑞克试制成功,并交付长城矿山机械配件有限公司(简称长矿公司)使用。

高强度MC尼龙柱鞋是长矿公司最新研制的特殊异形高科技产品,专门满足煤矿使用,由于它的不规则样式,检测项目如柱鞋腔体压缩实验、柱鞋边孔抗拉强度实验在传统万能试验机上根本无法实现。可以说该检测项目在国内仍属

空白。该高强度MC尼龙柱鞋强度试验机采用伺服控制系统,高强度滚珠丝杠传动,大屏液晶显示,智能菜单式操作,配高速微型打印机。一台机器可实现柱鞋腔体压缩实验、柱鞋边孔抗拉强度两种实验。

近些年,德瑞克已为众多客户量身定做特殊产品的质量检测解决方案,先后为山东科力、河南安阳中盈、澳大利亚Autofab公司、英国Intertek集团等国内外500多家客户定做专用产品。

(李宝志)