

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.11.022

蛭石/PA46 复合成核剂对 PA66 性能的影响

何素芹,梁雯娜,刘玉坤,牛景新,辛建泉,刘文涛,朱诚身

(郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450052)

摘要:通过熔融共混法制备了尼龙(PA)66/蛭石/PA46 复合材料,透射电镜(TEM)观察表明,蛭石以纳米尺寸均匀分散于 PA66 基体中。用差示扫描量热(DSC)分析仪和正交偏光显微镜(PLM)研究了复合材料的结晶行为和结晶形态,结果表明,蛭石/PA46 是 PA66 有效的复合成核剂,其可使 PA66 的结晶温度升高约 20℃,非等温结晶峰半高宽和过冷度均为原来的 50%左右,半结晶时间缩短,结晶速率大幅提高,并使 PA66 的球晶尺寸明显细化和均匀。力学性能测试表明,PA66/蛭石/PA46 复合材料的强度和韧性均得到改善。蛭石/PA46 的加入缩短了 PA66 的注射成型周期,复合材料的注射成型速率比纯 PA66 提高了 30%。流变行为研究表明,蛭石/PA46 使 PA66 在高剪切速率下的黏度下降较快,非牛顿指数降低,黏流活化能降低,使 PA66 对温度的敏感性降低。

关键词: PA66; 蛭石; PA46; 结晶行为; 成型性能; 流变性能

中图分类号: TQ323.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)11-0090-05

Effect of Vermiculite / Nylon 46 Nucleating Agent on Property of Nylon 66

He Suqin, Liang Wenna, Liu Yukun, Niu Jingxin, Xin Jianquan, Liu Wentao, Zhu Chengshen

(College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Nylon 66 nanocomposites containing vermiculite and nylon46 were prepared using wet melt blending method. Transmission electron microscope (TEM) image of composites exhibited that vermiculites were exfoliated to approximate 100 nm in length, less than 10 nm in width, dispersed uniformly in nylon66 matrix. The results of differential scanning calorimetry (DSC) and polarizing microscope (PLM) measurements showed that vermiculite / nylon 46 was effective nucleating agent. The crystallization peak of the composite shifted 20℃ to higher temperature with the addition of vermiculite / nylon 46, both full width at half maximum and super-cooling degree reduced by 50%, the half crystallization time reduced, the crystallization rate increased largely. The photos of PLM showed that the nucleation of vermiculite / nylon 46 made the spherulite size thinning and uniform. The strength and toughness of composite were enhanced in comparison with the pure nylon66. The injection molding experiment and mechanical properties measurements indicated that the molding time of the composite shortened significantly, the molding speed was 130% of that of pure nylon 66. The melting viscosity of the composite at high speed of shear lowered rapidly more than that pure nylon66. The non-Newtonian index decreased with addition of vermiculite / nylon 46, and the apparent viscous activation energy reduced, which characterized that the influence of temperature on apparent viscosity was weaker.

Keywords: nylon 66; vermiculite; nylon 46; crystallization behavior; moldability; rheology behavior

尼龙(PA)66 以其优良的综合性能,在工程塑料和纤维等领域得到了广泛的应用,产量和需求量一直稳步增长,但 PA66 在使用过程中也存在不足之处,如成型周期长、脱模性能差、尺寸不稳定、吸水率大等。为了满足不同市场需求,需要开发 PA66 新品种,因此对 PA66 的改性受到广泛关注^[1-5]。对 PA66 改性多集中于力学性能、透明性、阻燃性能、耐磨性能等方面,但未涉及快速成型方面。

在对蛭石填充 PA66 复合材料的研究中,发现蛭石对 PA66 具有有效的异相成核作用^[6]。PA46 有很高的熔点,是一种理想的高分子成核剂,尤其是

作为 PA 类的成核剂,具有良好的相容性。前期实验表明,当 PA46 的质量分数为 0.4% 时,其对 PA66 具有成核作用。笔者将蛭石/PA46 作为 PA66 的复合成核剂,研究复合成核剂对 PA66 结晶行为的影响,并进一步考察成核剂的加入对基体成型性能的影响,旨在通过成核剂及其成核技术的研究,制备出一种成型周期短、综合性能好的快速成型 PA66,从而缩短 PA66 的成型周期,提高生产效率。

* 河南省科技攻关项目(102101210100)

联系人: 刘玉坤,主要从事高聚物结构与性能研究

收稿日期: 2012-08-20

1 实验部分

1.1 主要原料

PA66 切片:熔点为 262.7℃,河南平顶山神马集团;

蛭石:粒径 $< 40\ \mu\text{m}$,阳离子交换容量为 102 mmol/(100 g),河北灵寿天山矿产品加工厂;

PA46 切片:熔点为 290℃,荷兰 DSM 公司。

1.2 主要仪器、设备

高速混合机:SHR-SA 型,张家港瑞达机械制造有限公司;

双螺杆挤出机:TE-34 型,南京科亚化工装备有限公司;

注射成型机:HTF80-W2 型,宁波海天股份有限公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪:DSC204 型,德国 Netzsch 公司;

电子式万能实验机:CM5104 型,深圳新三思实验设备有限公司;

冲击实验机:XJD-22 型,河北承德实验机厂;

高压毛细管流变仪:HAAKE-II 型,德国 HAAKE 公司;

透射电子显微镜(TEM):Tecnai G220 S-twin 型,荷兰 FEI 公司;

正交偏光显微镜(PLM):59XC 型,上海光学仪器六厂。

1.3 PA66/蛭石/PA46 复合材料的制备

蛭石经钠化后,用十六烷基三甲基溴化铵进行有机化^[7],得到有机改性蛭石。采用 *N*-甲基甲酰胺(DMF)作溶剂溶解 PA66 和 PA46,以制备 PA 粉末,PA66 的溶解温度为 220℃,PA46 的溶解温度为 260℃,压力为 1 MPa,溶剂用量为 20 mL/g,保温保压 1.5 h,冷却干燥,得到 PA66 和 PA46 粉末。

按配比称取干燥的 PA46 粉末,与适量 PA66 粉末混合。按配比称取有机蛭石,将其加入去离子水中配制成浓度为 40% 的悬浮液,搅拌 3 min 后置于超声波清洗器中超声振荡 1 h,再与 PA66/PA46 混合物料在高速混合机中混合均匀,将混合物料置于 90℃ 烘箱中真空干燥 24 h。烘干后的物料在双螺杆挤出机上挤出,切粒,制得 PA66/蛭石/PA46 复合材料(PA46 的质量分数为 0.4%,蛭石的质量分数为 1%)。所得复合材料记为 PA66-RM。挤出机各段温度为 260~285℃,螺杆转速为 30 r/min。

将 PA66 和 PA66-RM 分别在不同的注射保压时间和冷却时间下注射成标准试样,考察两者的成型性能。保压时间和冷却时间均为 1~20 s,总注射时间均为 2~40 s。

1.4 性能测试

DSC 测试: N_2 气氛,以 10℃/min 的升温速率从室温升温至 295℃,然后以相同的速率降温至 40℃,再升至 295℃。

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试,测试速率为 10 mm/min,温度为 18℃,相对湿度为 36%;弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试,测试速率为 2 mm/min,温度为 17℃,相对湿度为 42%;冲击性能按 GB/T 1843-1996(V 型缺口)测试,温度为 17℃,相对湿度为 52%。

流变性能测试:将试样在 90℃ 下真空干燥 24 h,取适量在高压毛细管流变仪上进行测试, $D=1.0\ \text{mm}$, $L/D=40$,剪切应力为 10~2500 Pa,测试温度为 275,278,281,283℃。

TEM 观察:将复合材料试样进行冷冻、超薄切片,观察蛭石在复合材料中的分散情况。

PLM 观察:分别取少量 PA66 和 PA66-RM 试样,置于 285℃ 的恒温热台上充分熔融,压片,之后置于 235℃ 的热台上,等温结晶 10 min,用 PLM 观察各试样的结晶形态并拍照。

2 结果与讨论

2.1 结晶过程和结晶形态

图 1 是 PA66 及 PA66-RM 的降温结晶 DSC 曲线。

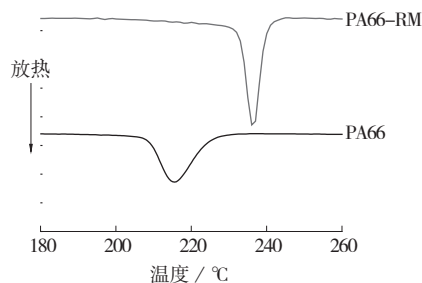


图 1 PA66 及 PA66-RM 的降温结晶 DSC 曲线

由图 1 可以看到,PA66-RM 的结晶温度显著高于 PA66,峰形明显变窄,由结晶峰得到的结晶过程参数列于表 1。由表 1 可知,加入蛭石/PA46 后,PA66 的起始结晶温度 T_{ci} 、结晶峰值温度 T_c (结晶速率最快时的温度)和结晶终止温度 T_{cf} 分别升高了 15,20.5,24℃,结晶温度区间 ΔT_c 、结晶峰半高

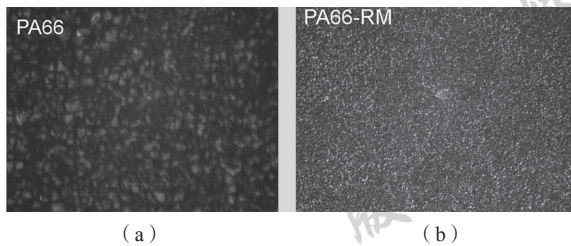
宽 FWHM 和过冷度 ΔT 均约为原来的 50%。对图 1 的结晶峰进行分峰,作结晶过程中结晶转化率与结晶时间的关系曲线,由此求得半结晶时间 $t_{1/2}$,列于表 1。由表 1 可知,PA66-RM 的 $t_{1/2}$ 比 PA66 小得多。

表 1 PA66 及 PA66-RM 的降温结晶参数

试样	$T_{ci}/$ ℃	$T_c/$ ℃	$T_{ct}/$ ℃	$\Delta T_c/$ ℃	FWHM/ ℃	$\Delta T/$ ℃	$t_{1/2}/$ s
PA66	224.9	215.5	208.6	16.3	9.5	50.6	164.3
PA66-RM	239.9	236.0	232.6	7.3	4.5	26.2	49.3

由以上结果可知,蛭石/PA46 是 PA66 很好的复合成核剂,可使 PA66 在更高的温度下结晶,结晶速率大幅提高,这为 PA66 的快速成型提供了可能和基础。

图 2 是 PA66 及 PA66-RM 的结晶形态的 PLM 照片。由图 2 可知,同样条件下纯 PA66 生成几十微米的球晶,而 PA66-RM 的晶粒尺寸明显减小,未形成明显的球晶。这是由于蛭石/PA46 的异相成核作用所致,晶核增多,且晶粒大小均匀。



a—PA66 ; b—PA66-RM

图 2 PA66 及 PA66-RM 的 PLM 照片

2.2 力学性能

表 2 列出 PA66 及 PA66-RM 的力学性能。由表 2 可以看出,蛭石/PA46 不同程度地改善了 PA66 的力学性能,其拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高了 17.3% 和 20.4%,弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高了 12.7% 和 9.6%,冲击强度略有提高。PA66-RM 的强度和韧性同时得到改善,归因于蛭石/PA46 在 PA66 基体中的均匀分散和有效成核作用。

表 2 PA66 及 PA66-RM 的力学性能

试样	拉伸强度/ 度/MPa	拉伸弹性 模量/GPa	弯曲强度/ 度/MPa	弯曲弹性 模量/GPa	冲击强度/ kJ·m ⁻²
PA66	67.5	2.65	66.3	2.51	3.39
PA66-RM	79.2	3.19	74.7	2.75	3.51

图 3 为 PA66-RM 的 TEM 照片。由图 3 可见,蛭石片层在 PA66 基体中已被插层并剥离,形成了长 100 nm 左右、厚度小于 10 nm 的片层,并较均匀地分散于基体中。

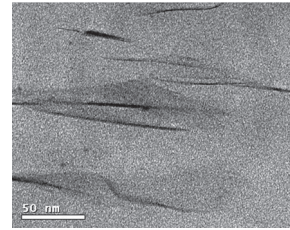


图 3 PA66-RM 的 TEM 照片

2.3 注射成型性能

为了考察蛭石/PA46 对 PA66 成型性能的影响,分别改变保压时间和冷却时间,把 PA66 和 PA66-RM 分别注射成型为标准试样,观察成型试样的形状,结果如表 3 所示。

表 3 PA66 及 PA66-RM 注射成型试样的形状

保压时间/s	冷却时间/s	总注射时间/s	成型试样现象	
			PA66	PA66-RM
20	20	40	良好	良好
20	10	30	良好	良好
20	1	21	翘曲变形	良好
15	20	35	良好	良好
15	15	30	良好	良好
15	10	25	良好	良好
15	5	20	翘曲	良好
15	1	16	翘曲	良好
10	20	30	良好	良好
10	10	20	良好	良好
10	5	15	翘曲	良好
10	1	11	翘曲变形	良好
5	20	25	翘曲变形	良好
5	15	20		良好
5	10	15	翘曲变形	良好
5	5	10	翘曲变形	良好
5	1	6		良好
1	20	21	翘曲变形大	良好
1	10	11	翘曲变形大	良好
1	1	2	翘曲变形大	翘曲变形

由表 3 可知,对于纯 PA66 试样,当保压时间为 10 s 时,还可得到较好的形状,当保压时间缩短到 5 s 时,试样发生翘曲变形,当保压时间继续减至 1 s 时,试样变形更严重,得不到正常形状的制品,即保压时间不能低于 10 s,冷却时间不能低于 5 s,所以注射 PA66 时,总注射时间不能低于 15 s。对于 PA66-RM 试样,只有当保压时间和冷却时间均为 1 s 时得到的试样才发生翘曲变形。

由此得知,PA66/蛭石/PA46 体系可在短时间内良好成型。图 4~图 6 示出经不同总注射时间得到的 PA66-RM 试样的力学性能。由图 4~图 6 可知,随总注射时间的改变,试样的拉伸强度有波动,但变化不大,总注射时间从 40 s 减少到 2 s 时,拉伸强度的变化不到 5%。总注射时间不低于 10 s

时,拉伸弹性模量没有变化,当总注射时间低于 10 s 时,拉伸弹性模量明显降低,总注射时间为 6 s 时,拉伸弹性模量下降了约 13.2%,总注射时间为 2 s 时,拉伸弹性模量更低。弯曲性能随总注射时间的变化趋势与拉伸弹性模量相似,总注射时间为 6 s 时,弯曲强度和弯曲弹性模量分别降低了 10.3% 和 13.5%。冲击强度基本不受注射时间的影响。由此可知,对于 PA66-RM 体系,总注射时间不能低于 10 s。这一时间比纯 PA66 短了 1/3,也就是说,通过添加蛭石/PA46,可以缩短 PA66 的注射成型时间,在实际生产中,可提高生产效率,并节约能源。

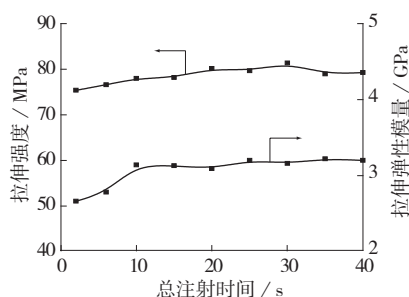


图4 PA66-RM 拉伸性能与注射时间的关系

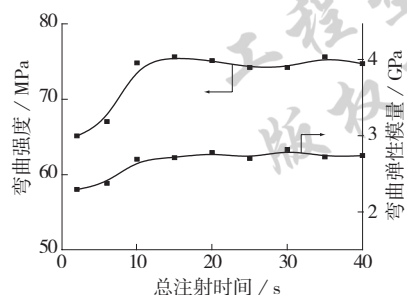


图5 PA66-RM 弯曲性能与注射时间的关系

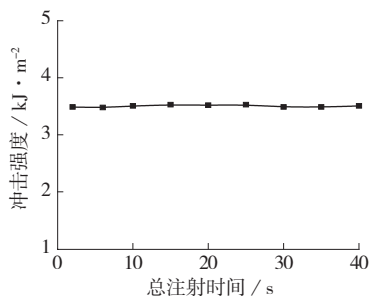
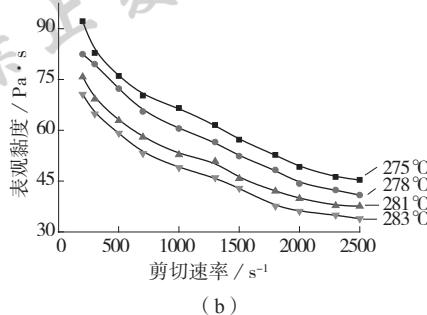
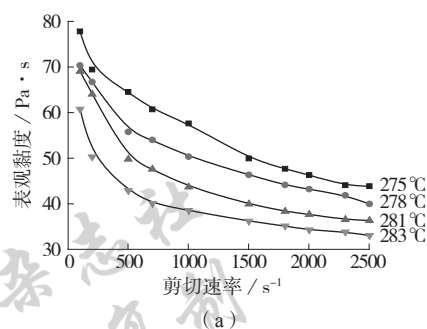


图6 PA66-RM 冲击强度与注射时间的关系

2.4 流变性能

图7是不同温度下 PA66 及 PA66-RM 熔体的表观黏度与剪切速率之间的关系曲线。由图7可以看出,在同一温度下,随剪切速率的增大,熔体黏度逐渐减小,表现为假塑性特征。在低剪切速率下,黏度随剪切速率的增大下降较快,高剪切速率时下降较缓。同一剪切速率下,随着温度的升高,黏度逐渐

降低。温度和剪切速率相同时,PA66-RM 的表观黏度比纯 PA66 较大。剪切速率较低时,PA66-RM 的黏度比纯 PA66 大,而在高剪切速率下,二者的黏度相差不多,即 PA66-RM 在高剪切速率下黏度下降更快,流动变得容易,PA66-RM 比纯 PA66 有较大的剪切速率依赖性。这其中除通常所知的剪切变稀原因外,可能是因为纳米尺寸的蛭石片层具有较大的长厚比,在剪切力作用下发生取向,起到润滑分子链移动的作用(见图3)。



a—PA66; b—PA66-RM

图7 熔体表观黏度与剪切速率的关系曲线

根据熔体的幂律方程: $\tau = K\dot{\gamma}^n$ (式中 τ 为剪切应力, n 为非牛顿指数, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, K 是常数), 得到: $\lg \tau = \lg K + n \lg \dot{\gamma}$ 。作 $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$ 的关系曲线, 所得直线斜率即为非牛顿指数 n 。PA66 及 PA66-RM 在不同温度下的非牛顿指数 n 值列于表4。

表4 不同温度下 PA66 及 PA66-RM 的非牛顿指数 n 值

材料	温度 / °C			
	275	278	281	283
PA66	0.82	0.82	0.79	0.82
PA66-RM	0.75	0.74	0.73	0.73

n 值反应了黏度对剪切速率的敏感程度。由表4可知, PA66 的 n 值, 除 281 °C 时略低外, 其他 3 个温度下均是 0.82, 即流体的非牛顿性相当, 表观黏度对剪切速率的敏感性基本相同。PA66-RM 的 n 值随温度的升高稍有降低, 但变化不大, 即温度对复合体系的非牛顿性影响不大。加入蛭石/PA46 后, n 值降低, 说明体系的非牛顿性增强, 黏度对剪切速率

敏感,可通过改变剪切速率来改变熔体的流动性,以适应不同方法和制品的加工成型。

在实验的剪切速率范围内,选择小、中、大3个剪切速率,即700,1500,2500 s⁻¹,由Arrhenius方程 $\eta = Ae^{\Delta E_a/RT}$ (A 为常数; ΔE_a 为黏流活化能; T 为温度,K; R 为气体常数),作 $\ln\eta-1/T$ 的关系曲线,求出熔体的黏流活化能。PA66在3种剪切速率下的黏流活化能分别是131.3,103.9,87.7 kJ/mol,PA66-RM的黏流活化能是100.7,93.2,82.5 kJ/mol。两种体系的黏流活化能均随剪切速率的加快而减小,说明增大剪切速率有助于熔体的流动。在同一剪切速率下,PA66-RM比PA66的活化能低,即蛭石/PA46可使PA66的黏流活化能降低。黏流活化能的高低反映了熔体表观黏度对温度的敏感性,本质上反映了大分子作“蚯蚓式”运动向前蠕动的单元尺寸。活化能越高,蠕动单元的尺寸愈大,则对温度的敏感性越强。所以蛭石/PA46的加入,使PA66对温度的敏感性降低,在恒剪切速率下可在相对较宽的温度范围内获得较稳定的流动。

3 结论

(1)通过加入蛭石/PA46,制备出了可快速注射成型的PA66,其注射成型速率可提高30%,蛭石以长约100 nm、厚度小于10 nm的尺度分散于PA66基体中。

(2)蛭石/PA46是PA66有效的复合成核剂,使PA66的结晶温度升高约20℃,非等温结晶峰半高宽和过冷度均为原来的50%左右,半结晶时间缩

短,结晶速率大幅提高,并使PA66的球晶尺寸明显细化和均匀。

(3)PA66-RM的熔体黏度高于PA66,高剪切速率下,黏度下降较快,非牛顿指数降低,熔体的非牛顿性明显,黏流活化能降低,使PA66对温度的敏感性降低,在恒剪切速率下可在相对较宽的温度范围内获得较稳定的流体。

参考文献

- [1] Kang Xin, He Suqin, Zhu Chengshen, et al. Studies on crystallization behaviors and crystal morphology of polyamide66/clay nanocomposites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 95 (3): 756-763.
- [2] Thomason J L, Ali J Z. The dimensional stability of glass-fibre reinforced polyamide 66 during hydrolysis conditioning [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 2009, 40 (5): 625-634.
- [3] Lu Xiushou, Qiao Xiuying, Yang Tao, et al. Preparation and properties of environmental friendly nonhalogen flame retardant melamine cyanurate/nylon 66 composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122 (3): 1688-1697.
- [4] 方鲲,吴丝竹,张国荣,等. LGF增强增韧PA66汽车专用料的制备及力学性能研究[J]. 工程塑料应用, 2009, 37 (6): 48-51.
- [5] Shin M W, Kim S S, Jang H. Friction and wear of polyamide 66 with different weight average molar mass [J]. Tribology Letters, 2011, 44 (2): 151-158.
- [6] 何素芹,陈志坤,李宏鹏,等. 蛭石填充尼龙66复合材料的结构与性能研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36 (10): 67-69.
- [7] 陈志坤,何素芹,辛建泉,等. 蛭石的钠化和有机插层蛭石的制备与表征[J]. 非金属矿, 2009, 32 (1): 18-21.

巴斯夫致力为华北提供聚氨酯解决方案

全球领先的化工公司及聚氨酯组合料解决方案供应商巴斯夫在中国天津新建的组合料厂不久前投产,将进一步扩展公司在全球的组合料厂服务与生产网络。新设施将在本地化生产、销售、技术服务与开发团队的支持下,为客户提供个性化的聚氨酯解决方案。

该组合料厂是巴斯夫在天津的第一个投资项目,也是公司在亚太地区的第11家、在中国的第三家聚氨酯组合料厂。它将与巴斯夫全球现有的38家组合料厂一起构成独一无二、遍布世界各地、完善的生产网络。

“此次投资进一步体现了我们对华北地区客户的承诺,并表明我们希望成为客户首选合作伙伴的愿望,”巴斯夫聚氨酯业务部总裁杨锐表示:“聚氨酯组合料行业是高度以服务为导向的行业,对服务供应商的专业知识和技术能力有很高的要求。通过进一步拓展巴斯夫生产网络,全球各地的客户都能享受到本地化的技术支持与服务,这样才能帮助他们

快速应对行业挑战。”

“天津地处华北腹心,聚氨酯市场增长速度超过全国平均水平,其战略位置十分重要。我们认为在新兴市场,对汽车和建筑行业的可持续解决方案需求十分强劲。”巴斯夫聚氨酯亚太区业务高级副总裁阮凯明博士补充道:“巴斯夫致力于为客户提供创新的聚氨酯解决方案,帮助减少能源消耗与碳排放,从而支持行业增长。比如,提高建筑的保温隔热效果,为汽车行业提供轻质材料等等。”

新的组合料厂将主要开发和生产面向多个行业的创新聚氨酯组合料。新厂位于天津经济技术开发区(汉沽现代产业区),占地3.4公顷。巴斯夫目前在上海和广东南沙拥有两个现代化的组合料厂,重庆组合料厂也在计划之中;这几个组合料厂网络由世界级的聚氨酯基础材料生产基地全力护航,包括上海漕泾和未来重庆的生产装置。凭借如此雄厚的实力,巴斯夫将继续引领全球聚氨酯市场行业的发展。

(慧聪塑料网)