

PA6/LiCl 复合材料结构分析与性能研究^{*}鲁圣军¹ 李 飞¹ 于 杰² 何 敏^{1,2}

(1. 贵州大学材料科学与冶金工程学院, 贵阳 550003; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要 采用熔融共混挤出的方法,制备了尼龙(PA)6/LiCl 复合材料,研究了不同含量的 LiCl 对 PA6 的结晶结构及性能的影响。傅立叶变换红外光谱、差示扫描量热、X 射线衍射分析及力学性能测试结果表明, LiCl 中 Li⁺ 和 PA6 间产生了络合作用,破坏了 PA6 中原有的氢键,降低了 PA6 的分子链的规整排列,但该络合作用使 PA6 分子链间产生了比氢键更强的作用力。随着 LiCl 含量的增加,复合材料的结晶度逐渐降低,结晶温度和熔融温度也逐渐降低,拉伸、弯曲强度与热变形温度先降低后升高,缺口冲击强度则与之相反。当 LiCl 质量分数为 4.5% 时, PA6/LiCl 复合材料的力学性能达到最佳。

关键词 尼龙 6 氯化锂 络合 氢键 结晶

高分子的极性基团与金属盐类之间的相互作用为改善高分子的性能提供了一条新的途径^[1]。尼龙(PA)6 在自由环境中的结晶是通过分子链间的氢键作用产生的,当 PA6 中掺有其它无机组分或有机组分后, PA6 分子链所处的环境会发生改变, PA6 中分子链间的氢键作用会受到影响,分子链的运动受到限制^[2-4]。钱志军等^[5-7]研究了通过改变双螺杆转速对 PA6/CaCl₂ 复合材料结晶过程和性能的影响,发现螺杆转速越大 CaCl₂ 对 PA6 氢键的破坏作用越大,复合材料熔点降低,结晶度下降。成煦等^[8-9]利用密炼机研究了 CaCl₂ 对 PA6 流变性能和结晶性能的影响,通过傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析和差示扫描量热(DSC)法证实了钙离子能与 PA6 分子链上的酰胺基团发生络合反应, CaCl₂ 的加入可降低 PA6 的结晶度,使之变为无定形态。刘永艳等^[10]采用溶液法制备了 PA6/LiCl 薄膜,通过 FT-IR 和 DSC 分析表明 LiCl 能够破坏氢键结构,并使 PA6 的结晶温度及结晶度下降,当 LiCl 质量分数达到 7% 以后 PA6 转变为无定形态。

LiCl、CaCl₂ 作为金属氯离子都可以与 PA6 产生络合作用使 PA6 的结晶度和熔点降低, LiCl 与 CaCl₂ 相比可以在提高复合材料力学性能的同时使熔点降得更低,但研究 LiCl 与 PA6 的络合作用及其对 PA6 结晶和力学性能的影响的文献较少,因而笔者将 PA6 与 LiCl 经双螺杆挤出机进行共混制得 PA6/LiCl 复合材料,并对其结晶和力学性能进行了系统的测试和研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: 颗粒状, 1013B, 日本宇部公司;

无水 LiCl: 分析纯, 天津瑞金特化学品有限公司。

1.2 主要设备、仪器

高速加热式混合机: SHR-10A 型, 张家港市宏基机械有限公司;

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 型, 广东震德塑料机械有限公司;

万能试验机: WDW-10C 型, 上海华龙测试仪器有限公司;

摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

FTIR 分光光度计: NEXUS 670 型, 美国 THERMO 公司;

广角 X 射线衍射(XRD)仪: D/MAX-2200 型, 日本理学奠基株式会社;

DSC 仪: PEDSC-2C 型, 美国 Thermo 公司;

维卡软化温度测试仪: RRHDV4 型, 英国 RAY-RAN 公司。

1.3 试样制备

将无水 LiCl 和 PA6 在 80℃ 下鼓风干燥 8 h 后, 按照不同配比在高速加热式混合机中搅拌均匀, 然后在双螺杆挤出机上反应挤出, 温度控制在 210 ~ 250℃ 之间, 螺杆转速为 220 r/min。用注塑机制成标准试样。其中, PA6 与 LiCl 的质量比分别为 100:0、98.5:1.5、97:3、95.5:4.5、94:6。

^{*} 国家自然科学基金项目(50863001)

收稿日期: 2011-06-23

1.4 性能测试

缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试, 试样为 V 形缺口, 缺口深度约为 2 mm、缺口尖角半径为 0.25 mm;

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试;

XRD 分析: 将试样在氮气保护下升温至 250 ℃ 保持 5 min, 再在氮气保护下降至室温。用广角 XRD 仪收集 2 θ 为 10° ~ 40° 的衍射图。采用铜靶为 X 射线源, 工作电压为 50 kV, 电流为 35 mA;

DSC 分析: 在氮气保护下, 测量 PA6/LiCl 复合材料的等速升温 and 等速降温的熔融结晶行为。测试中先将试样升温至 250 ℃, 恒温 10 min 以消除热历史, 然后以 10 ℃/min 速率降温至室温, 记录降温 and 升温过程中热焓 (ΔH) 随时间 (t) 的变化; 结晶度 (ΔC_m) 可以通过式 (1) 计算。

$$\Delta C_m = \Delta H_m / \Delta H_m^0 \omega \tag{1}$$

式中: ΔH_m——熔融热焓, J/g;

ΔH_m⁰——A6 完全结晶时的焓值, 其值为 240.88 J/g;

ω——PA6 的含量, %。

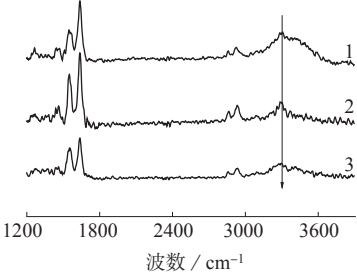
FTIR 测试: 光谱的分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描 32 次;

热变形温度 (HDT) 按 GB/T 1633 - 2000 测试, 模压制得尺寸为 10 mm × 10 mm × 4 mm 的试样, 采用 A 法 1.8 MPa 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 是 PA6 和 PA6/LiCl 复合材料的 FTIR 谱图。



LiCl 质量分数: 1—0; 2—3%; 3—6%

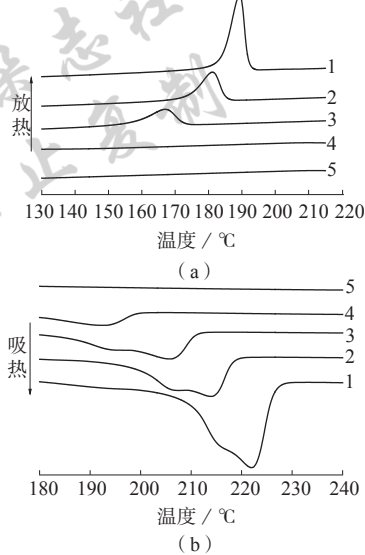
图 1 PA6 及 PA6/LiCl 复合材料中的 FTIR 分析

PA6 中由于氢键的作用使高分子链呈规整排列, 氢键的存在很大意义上决定了 PA6 的结晶度^[11]。由图 1 可以看出, 纯 PA6 的特征峰为 2 900 cm⁻¹ (—CH₂ 伸缩振动), 3 090 cm⁻¹ (酰胺 II 带氨基

伸缩振动)、1 640 cm⁻¹ (酰胺 I 带氨基伸缩振动)、1 540 cm⁻¹ (酰胺 II 带 C—N 键伸缩振动) 和 3 300 cm⁻¹ (氢键化氨基的伸缩振动)。在图 1 中 3 300 cm⁻¹ 处氢键化氨基的伸缩振动峰随着氯化锂含量的增加而逐渐减弱, 在氯化锂质量分数为 6% 时该氢键峰基本消失, FTIR 谱图的实验结果标明, LiCl 的加入破坏了原 PA6 中的氢键结构, 这是由于 Li⁺ 和 PA6 产生的络合作用阻碍了 PA6 中氢键的形成, 使 PA6 分子链排列规整度降低, 结晶能力降低, 从而降低了 PA6 的结晶度。

2.2 DSC 分析

图 2 是 PA6 和 PA6/LiCl 复合材料的结晶曲线和熔融曲线。从图 2 熔融曲线上可以得到复合材料的熔点 (T_m)、ΔH_m 及 ΔC_m; 从结晶曲线上可以得到结晶温度 (T_c)、结晶峰半高宽 (D)、过冷度 ΔT_c (其值为 T_m - T_c), 得到的一系列 DSC 数据如表 1 所示。



LiCl 质量分数: 1—0; 2—1.5%; 3—3%; 4—4.5%; 5—6%

a—结晶曲线; b—熔融曲线

图 2 PA6 和 PA6/LiCl 复合材料的结晶、熔融曲线

表 1 PA6 和不同含量 LiCl 制备的 PA6/LiCl 复合材料的 DSC 数据

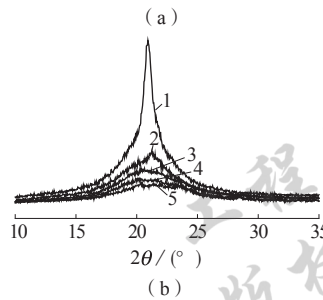
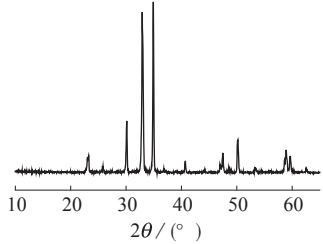
LiCl 质量分数 / %	ΔH _m / J · g ⁻¹	T _m / ℃	ΔC _m / %	T _c / ℃	D / ℃	ΔT _c / ℃
0	89.71	221.98	37.37	189.28	4.70	32.70
1.5	69.77	213.96	29.07	181.22	6.56	32.84
3	53.95	205.89	22.47	166.88	9.35	39.01
4.5	5.449	191.63	2.27	128.78	20.03	62.85

从表 1 可以看出, 随着 LiCl 含量的逐渐增大, 复合材料的 T_m 下降明显, 在 LiCl 质量分数为 4.5% 时其 T_m 从 221.98 ℃ 下降到 191.63 ℃, 降幅达到 13.67%; LiCl 质量分数为 4.5% 时 ΔC_m 从 37.37% 下降到 2.27%, 在 LiCl 质量分数为 6% 时 PA6 出现

无定形态。这说明 LiCl 的加入可以破坏 PA6 分子链的规整性,从而降低 PA6 的 ΔC_m 和 T_m 。另外随着 LiCl 含量的增加, D 、 ΔT_c 均增大,说明 PA6/LiCl 复合材料的结晶速率降低,结晶能力下降。这与 FTIR 分析的结论相一致。

2.3 XRD 分析

图 3 是 LiCl 和含不同含量 LiCl 的 PA6/LiCl 复合材料的 XRD 曲线。从图 3b 可以看出, PA6/LiCl 复合材料中并未出现 LiCl 的 XRD 峰,说明 LiCl 与 PA6 产生了反应,不再以离子键结合。从图 3b 还可以看出,随着 LiCl 含量的增加,复合材料的 XRD 峰高明显降低,这说明 PA6 的结晶度在下降。



LiCl质量分数:1—0; 2—1.5%; 3—3%; 4—4.5%; 5—6%

a—LiCl; b—含不同含量 LiCl 的 PA6/LiCl 复合材料

图 3 LiCl 和含不同含量 LiCl 的 PA6/LiCl 复合材料的 XRD 曲线

表 2 所示为复合材料 XRD 峰的半峰宽 (FWHM)。从图 2 可以看出,随着 LiCl 含量的增加,FWHM 明显增大,说明复合材料的晶面间距变小, LiCl 破坏了氢键的同时其 Li^+ 和 PA6 之间产生了比氢键更强的作用力,这种作用力使 PA6 的分子链之间连接更加得紧密。

表 2 PA6/LiCl 复合材料的 FWHM

LiCl 质量分数 / %	0	1.5	3	4.5	6
FWHM	4.416	5.241	5.431	6.072	7.274

2.4 力学性能及 HDT 分析

图 4 所示为 LiCl 含量对 PA6/LiCl 复合材料的力学性能和 HDT 的影响。随着 LiCl 含量的增加,复合材料的拉伸强度和弯曲强度均先减小后增大,缺口冲击强度则先增大后减小,当 LiCl 质量分数为 4.5% 时,复合材料的拉伸强度达到 90 MPa,弯曲强

度达到 107.68 MPa,缺口冲击强度达到 7.917 kJ/m²。这是因为, LiCl 的加入破坏了 PA6 分子链间的氢键,使 PA6 分子链间的作用力变弱,因而材料的拉伸强度和弯曲强度下降。但由 XRD 分析可知, LiCl 的加入也使 Li^+ 与 PA6 之间产生了络合作用,随着 LiCl 含量的增加,络合作用变强,分子链间的作用力变强,复合材料的拉伸强度和弯曲强度开始增大。另外, LiCl 的加入破坏了 PA6 的结晶,使 PA6 的结晶度下降,无定形部分增加,因而缺口冲击强度随 LiCl 含量的增加而增加。当 LiCl 质量分数为 6% 时,缺口冲击强度反而有所下降,这可能是因为此时 Li^+ 与 PA6 之间的络合作用较强,限制了 PA6 分子链的运动,使其耗散冲击能量的能力下降,因而缺口冲击强度有所下降。复合材料的 HDT 随 LiCl 含量增加的变化趋势与拉伸和弯曲强度类似,当 LiCl 质量分数为 6% 时,复合材料的 HDT 从纯 PA6 的 61℃ 升高到 68.5℃,这也说明了 LiCl 在破坏了 PA6 氢键后增大了其分子链间的作用力,这也与上述 FTIR、DSC 和 XRD 分析相符。

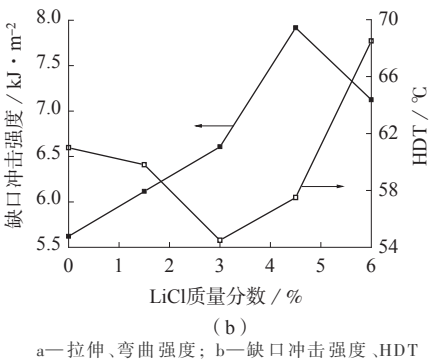
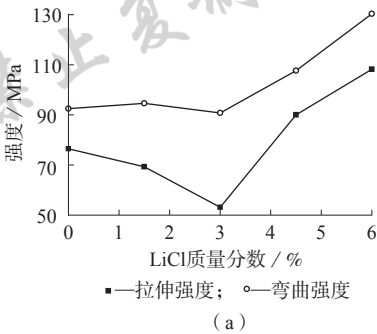


图 4 LiCl 含量对 PA6/LiCl 复合材料力学性能和 HDT 的影响

3 结论

(1) 经 FTIR、DSC 和 XRD 分析可知,随着 LiCl 含量的增加, LiCl 对 PA6 分子链间氢键的破坏作用增强,降低了 PA6 的结晶度和熔点,在 LiCl 质量分数为 4.5% 时 PA6/LiCl 复合材料的熔点降到 191.63℃, LiCl 质量分数为 6% 时 PA6 变为无定形态。

(2) 随着 LiCl 含量的增加,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和 HDT 先减小后增大,结合 XRD,说明 LiCl 先破坏了 PA6 分子链间的氢键作用,但其含量的增加又加强了 Li^+ 和 PA6 分子链间的络合作用,增强了复合材料分子链间的作用力。当 LiCl 质量分数为 4.5% 时,复合材料拉伸强度达到 90 MPa,弯曲强度达到 107.68 MPa,缺口冲击强度达到 7.917 kJ/m^2 ,复合材料的力学性能达到最佳值。

参考文献

- [1] Lantman C W, Mac Knight W J. Structural properties of ionomers [J]. Annual Reviews in Materials Science, 1989, 19(8): 295 - 317.
- [2] Holmes D R, Bunn C W. The crystal structure of polycapromide: Nylon 6 [J]. Journal of polymer Science, 1955(8): 159 - 177.
- [3] Roberts M F, Jenekhe S A. Site-specific reversible scission of hydrogen bonds in polymers. An investigation of polyamides and their lexis acid-base complexes by infrarde spectroscopy [J]. Macromolecules, 1991, 24(11): 3142 - 3146.

- [4] Xie Aifang, Zhang Zebo, Gu Benyuan, et al. Coordination and phase separation in polyvinylpyrrolidone-neodymium chloride complex [J]. Journal of Material Sciences Letter, 2002, 21(4): 345 - 347.
- [5] 钱志军,于杰,鲁圣军.剪切强度对 PA6/CaCl₂ 复合材料结构与性能的影响 [J]. 中国塑料, 2008, 22(6): 62 - 66.
- [6] 罗筑,洪升,钱志军,等. CaCl₂ 的粒度分布对 PA6/CaCl₂ 复合材料结构与性能的影响 [J]. 塑料, 2009, 38(1): 89 - 92.
- [7] 王彩红,洪升,钱志军,等.均匀设计在低熔点尼龙 6 制备中的应用 [J]. 塑料, 2009, 38(6): 53 - 55.
- [8] 成煦,何其佳,张爱民.尼龙 6 氯化钙复合材料受限结构研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2002(6): 137 - 140.
- [9] 成煦,何其佳,张爱民.氯化钙对尼龙 6 无定形转变过程的在位红外研究 [J]. 光谱与光谱分析, 2004(3): 295 - 298.
- [10] 刘永艳,何敏,王彩红,等. LiCl 对 PA6 溶液络合改性研究 [J]. 现代机械, 2010(1): 90 - 91.
- [11] Garcia D, Starkweather Jr H W. Hydrogen bonding in nylon 66 and model compounds [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1985, 23(3): 537 - 555.

THE STRUCTURE ANALYSIS AND PERFORMANCE RESEARCH OF PA6/LiCl COMPOSITES

Lu Shengjun¹, Li Fei¹, Yu Jie², He Min^{1,2}

(1. College of Materials Science and Metallurgy Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

ABSTRACT The PA6/LiCl composites were prepared by melt blend extrusion. The effects of LiCl with different content on the crystallization structure and properties of PA6 were studied. The experimental results of DSC, XRD, FTIR and mechanical properties test showed that complexation was produced between Li^+ of LiCl and PA6 and the original hydrogen bond of PA6 was destroyed, the irregularity of molecular chains of PA6 was reduced. But the complexation induced that PA6 had stronger active force which was stronger than hydrogen bond among the molecular chains of PA6. As the content of LiCl increased, the crystallinity of PA6 decreased gradually, the crystallization temperature and melting temperature reduced steadily, the tensile strength, bending strength and thermal distortion temperature firstly decreased and then increased and the notched charpy impact strength was reverse. When the mass fraction of LiCl was 4.5%, the mechanical properties of PA6/LiCl composite were optimum.

KEYWORDS nylon 6, lithium chloride, complexing, hydrogen bond, crystallization

宝理塑料将增强聚缩醛 DURACON 的聚合能力

宝理塑料株式会社将对马来西亚的 100% 出资的子公司 Polyplastics Asia Pacific Sdn. Bhd. (PAP) 的聚缩醛聚合物的聚合设备进行有史以来最大规模的投资,决定进行 9 万 t/a 的新增设。本增设将于 2013 年 9 月达到设备完成,计划从 2014 年的年初开始商业运转。

目前,宝理塑料集团在日本(富士)、中国台湾(高雄)、中国大陆(南通)、马来西亚(关丹)拥有聚缩醛的生产网点,达到 20 万 t/a 的供应能力。通过本次增设,供应能力将达到 29 万 t/a,可满足世界聚缩醛约 1/3 的需求量,将成为世界最大的聚缩醛供应商。另外,PAP 的生产能力将达到 12 万 t/a,从而成为宝理塑料集团的最大聚缩醛生产工厂。

本次增设将导入迄今为止培育的生产技术,在实现作为

聚缩醛生产设备的世界最高级节能、提高成本竞争能力的同时,能够供应优质产品。通过看准向东盟各国、印度及中国的华南地区供应的本增设,实现作为集团整体的亚洲整个地区稳定的供应体制,以谋求履行聚缩醛的顶级供应商的责任。

聚缩醛作为具有优异的机械特性、滑动性、成形性的工程塑料,广泛用于汽车零部件、OA 设备、家电产品的零部件、拉链、带扣等日用品等产业领域,随着亚洲经济的增长而扩大市场。预计今年的聚缩醛的世界需求约 90 万 t,其中 50% 以上在亚洲消费。今后随着中国、东盟各国的经济增长,预计聚缩醛的需求以 4% ~ 8% 年增长率持续增长。将来,印度市场将起步,亚洲地区的聚缩醛事业将持续扩展。

(宝丽塑料)