

尼龙-6/芳纶浆粕/马来酸酐接枝聚合物复合材料的结构与性能

孙丽, 李锦春

(江苏工业学院材料科学与工程学院, 江苏常州 213164)

摘要:利用双螺杆挤出机制备了尼龙6(PA6)/芳纶浆粕(PPTA-pulp)/马来酸酐接枝聚合物复合材料,研究了两种马来酸酐接枝物(POE-g-MAH,LLDPE-g-MAH)对复合材料的力学性能、断面形态以及结晶性能的影响。其中POE-g-MAH能明显的提高复合材料PA6/PPTA-pulp的冲击强度和断裂伸长率,POE-g-MAH含量为3%时,PA6/PPTA-pulp/POE-g-MAH的拉伸强度和弯曲强度达到实验范围内的最佳值,此时其断裂伸长率和冲击强度较未加马来酸酐接枝物体系,分别提高了57.9%和28.8%。3%马来酸酐接枝物的加入有效增强了PA6和PPTA-pulp间的界面结合力,对复合材料的结晶具有诱导作用,且不会改变PA6的晶型。

关键词:尼龙6;芳纶浆粕;马来酸酐接枝物

中图分类号:TQ342.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)05-0047-04

Structure and their properties of polyamide 6/PPTA-pulp/MAH-g-polymeric composites

SUN Li, LI Jin-chun

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A series of polyamide 6 (PA6)/PPTA-pulp/MAH-polymeric composites are synthesized via melt blending in a twin-screw extruder using two MAH-polymers respectively, and the effects of the MAH-polymers on the mechanical properties, the morphology of the fractured surfaces and the crystallization of the composites are characterized. Both the impact strength and elongation at break of PA6/PPTA-pulp composites can be improved markedly by adding POE-g-MAH, and the tensile strength and flexural strength of PA6/PPTA-pulp/POE-g-MAH composites also be improved. Within the scope of this study when the POE-g-MAH content is 3% it will achieve the best result with which the impact strength and elongation at break of composites are increased by 57.9% and 28.8%, respectively, compared with non-MAH-polymeric system. The addition of 3% of MAH-polymer can improve the interface compatibility of PA6 and PPTA-pulp, and reduce the crystallization of composites, while won't change the crystalline PA6.

Key words: polyamide6; PPTA-pulp; MAH-Polymer

聚己内酰胺(尼龙-6,PA6)广泛用于众多领域,但其高吸水性、制品尺寸稳定性及耐酸碱碱性较差、干态和低温冲击强度低等缺点限制了其进一步应用^[1]。PA6的改性方法多样^[2-8],而增强、增韧一直以来是PA6改性研究的重要内容。芳纶浆粕(PPTA-pulp)是一种高度分散性的原纤化产品,具有高强度、高模量、高耐磨、耐高温、化学稳定性良好、无污染等特点^[9-11],与PA6有较好的亲和性,已逐步代替石棉纤维广泛应用于复合材料、摩擦材料中^[12-13]。笔者将PA6、PPTA-pulp分别与LLDPE-g-MAH、POE-g-MAH共混,利用双螺杆熔融挤出技术,制备了一系列尼龙-6(PA6)/芳纶浆粕(PPTA-pulp)/马来酸酐接枝聚合物复合材料,并主

要从力学性能、断面形态、结晶性能方面研究了LLDPE-g-MAH、POE-g-MAH对PA6/PPTA-pulp复合材料结构与性能的影响。目前对于此方面研究尚未见报道。

1 实验部分

1.1 主要原料、仪器及设备

尼龙-6,1013B,日本宇部株式会社;LLDPE,DFDC-7050,中国石化中原石油化工有限公司;POE,8999,美国杜邦公司;LLDPE-g-MAH、POE-g-MAH,自制;芳纶浆粕,DEP-103,上海兰邦工业纤维有限公司;抗氧剂1010,分析纯;过氧化二异丙苯(DCP)、液体石蜡,市售工业级。

收稿日期:2010-02-02

基金项目:江苏省高校“青蓝工程”科技创新团队资助(2008-04);江苏省科技支撑计划(BE20080030)

作者简介:孙丽(1983-),女,硕士生;李锦春(1965-),男,研究生,教授,主要从事高分子材料的功能化改性、复合材料的制备方面的研究,通讯联系人,lijinchun88@163.com。

双螺杆挤出机, KSD2.0 型, 昆山科信橡塑机械有限公司; 塑料注塑成型试验机, CJ150M3V 型; 拉伸试验机, LJ-500 型; 冲击试验机, XJU-2.75 型; 差示扫描量热分析仪 (DSC), Pyris1 型, 美国 P-E 公司; 扫描电子显微镜 (SEM), JSM-6360LA 型, 日本电子公司。

1.2 试样的制备

LLDPE-g-MAH、POE-g-MAH 的制备: 将 LLDPE 和 POE 分别与一定量的马来酸酐、引发剂 DCP、抗氧剂 1010 及少量石蜡, 在高混机中混合 1 min, 利用双螺杆挤出机挤出造粒。挤出机各段温度分别为 160、170、175、180、180℃, 转速为 200 r/min。

复合材料的制备: 将尼龙-6 在 110℃ 真空干燥箱中干燥 8 h 后与 LLDPE-g-MAH、POE-g-MAH 和芳纶浆粕分别按一定配比在高速混合机中预混合, 用双螺杆挤出机挤出造粒。挤出机各段温度分别为 210、220、230、240、240℃, 转速为 200 r/min。粒料干燥后用注塑机注塑成标准样条。注塑温度分别为 220、230、230℃, 注塑压力 8 MPa。试样样条在干燥环境中至少放置 24 h, 用于性能测试。

1.3 性能表征

按照 GB/T1040—1992 测试拉伸性能; 按照 GB/T 1043—1993 测试冲击性能; 按照 GB/T 9341—1988 测试弯曲性能。将样品在液氮中冷冻折断, 断面喷金后, 用扫描电子显微镜观察拍照等。

2 结果与讨论

2.1 马来酸酐接枝物对 PA6/PPTA-pulp 复合材料力学性能的影响

固定 PPTA-pulp 质量分数为 4.5%, 考察马来酸酐接枝物对复合材料力学性能的影响, 结果如图 1 所示。加入 POE-g-MAH 以后, 复合材料的冲击强度和断裂伸长率均得到显著提高; 复合材料的拉伸强度、弯曲强度在 POE-g-MAH 质量分数为 3% 之

前, 随 POE-g-MAH 含量的增加而增加, 且在 3% 时达到实验范围内的最佳值, 此时断裂伸长率和冲击强度分别较未加 POE-g-MAH 体系分别提高了 57.9% 和 28.8%, 之后随着 POE-g-MAH 含量的增加呈下降趋势^[14]; 而 LLDPE-g-MAH 对 PA6/PPTA-pulp 力学性能的影响除了冲击强度和断裂伸长率有一定程度的提高外, 拉伸强度和弯曲强度几乎没有得到改善, 且其各项力学性能值均低于 POE-g-MAH 体系。

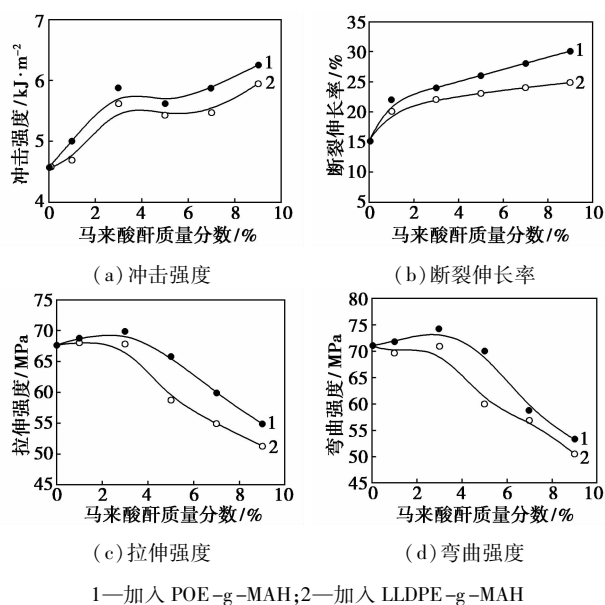


图 1 马来酸酐接枝物对复合材料力学性能的影响

将马来酸酐接枝物加入到 PA6/PPTA-pulp 复合材料中, 在高温混炼过程中可与 PA6、PPTA-pulp 分子链中的亚氨基反应, 增强了 PA6 与 PPTA-pulp 的界面结合力, 在材料受外力作用时其应力能更好地在两相之间传递, 从而使复合材料的力学性能得到提高^[15]。由于 POE-g-MAH 中的 POE 具有高弹性, 能表现出较好的橡胶弹性体特性, 因此其加入可有效改善材料的冲击韧性。

(上接第 48 页)

参考文献

[1] Donaldson J D, Grimes S. Lifting the scales from our pipes[J]. New Scientist, 1988, 117(18): 43-46.
 [2] Huang Shu-Jen W. Reducing turbidity in turbid waters: US, 4450092 [P] 1984-05-22.
 [3] Richardson P F, Bhattacharyya B R. Acrylamide diallyl dimethyl ammonium chloride copolymers as improved dewatering acids for mineral processing: US, 4673511 [P]. 1987-06-16.
 [4] 赵松梅, 刘昆元. 二甲基二烯丙基氯化铵/丙烯酰胺共聚物的合

成[J]. 北京化工大学学报, 2005, 32(4): 29-32.
 [5] 徐雄立. AM/DMDAAC 共聚物的合成[J]. 合成化学, 2003, 11: 509-512.
 [6] 许家友, 李良学等. 高分子量 AM/DMDAAC 共聚物的合成[J]. 荆州师范学院学报, 2002, 25(2): 62-64.
 [7] 夏朝勇, 朱文学. 红外干燥谷物机理分析[J]. 干燥技术与设备, 2007, 5(4): 199-201.
 [8] 刘万兵, 邓健, 刘传湘. 红外干燥在溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂ 中的应用[J]. 南华大学学报: 自然科学版, 2006, 20(3): 5-11.
 [9] 胡建人. 微波快速烘干硅胶的生产工艺研究[J]. 包装工程, 1999, 20(1): 14-18. ■

2.2 SEM 分析

图2为PPTA-pulp质量分数为4.5%,未加马来酸酐接枝物以及马来酸酐接枝物(LLDPE-g-MAH、POE-g-MAH)质量分数为3%时复合材料的SEM照片。未加马来酸酐接枝物时,复合材料的断面形态呈明显的两相界面结构,可清晰地看到浆粕纤维被拔出后留下的光滑孔洞,说明PA6和PPTA-pulp间的界面结合力较弱。加入3%马来酸酐接枝物后,复合材料断面形貌发生了较大的变化,PA6/PPTA-pulp复合材料的两相界面结构变得模糊,

PPTA-pulp被拔出后留下的孔洞明显减少,且尺寸变小,分布较为均匀,孔洞内壁还留有浆粕微纤,表明POE-g-MAH、LLDPE-g-MAH增强了PA6与PPTA-pulp间的界面结合力,使两相界面变得模糊^[17]。比较图2(b)、(c),复合材料PA6/PPTA-pulp/POE-g-MAH断面形态,呈现出较多形状不规则的“鳞片”状结构,材料发生断裂时需要消耗较多的能量,因此PA6/PPTA-pulp/POE-g-MAH复合材料表现出较好的韧性,而此时其综合力学性能也达到实验范围内的最佳值。

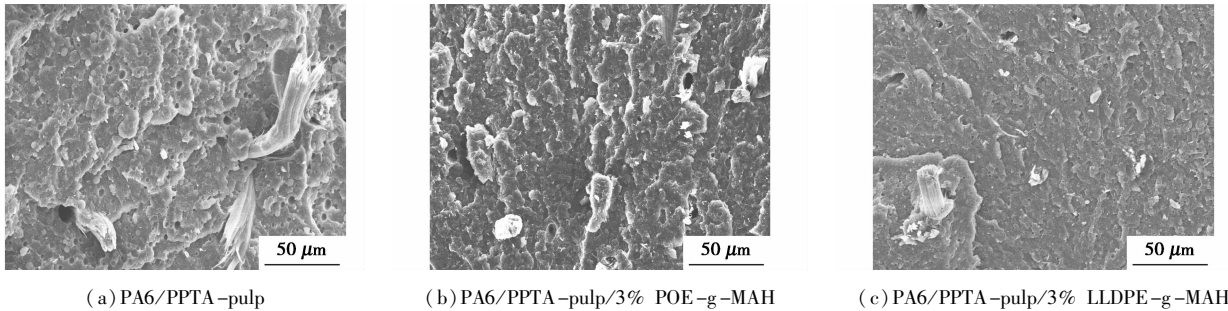


图2 芳纶浆粕质量分数为4.5%时复合材料断面的SEM照片

2.3 DSC 分析

PA6/PPTA-pulp/MAH-polymer的DSC分析结果示于表1。对于PA6/PPTA-pulp/POE-g-MAH体系,POE-g-MAH加入后,复合材料的结晶起始温度、结晶峰顶温度以及结晶度,较未加马来酸酐接枝物之前均有所下降,但变化幅度不大,随着POE-g-MAH含量的增加,复合材料的结晶起始温度、结晶峰顶温度变化较为平缓,结晶度有所上升。在POE-g-MAH质量分数为3%时,两体系的结晶起始温度和结晶峰顶温度值较大。LLDPE-g-MAH对复合材料各项结晶参数的影响规律与此相似,且其各项

结晶参数值均低于PA6/PPTA-pulp/POE-g-MAH体系,而复合材料力学性能也表现出同样的规律性。

以上结果表明,马来酸酐接枝物在共混体系中起到了一定的增容作用,熔融共混过程中PA6-g-PPTA-pulp的生成,增强了材料的界面结合力,使得PA6和PPTA-pulp两相界面变得模糊,破坏了原结晶区的完善程度^[18],同时PA6的链段运动受到牵制,共混体系熔体黏度增加,降低了PA6晶体初期生长速率^[19],因此在马来酸酐接枝聚合物加入后,复合材料的结晶起始温度、结晶峰顶温度,均低于未加马来酸酐接枝聚合物体系。但在马来酸酐接枝聚合物质量分数为3%时,由于马来酸酐接枝聚合物改善了PPTA-pulp在基体中的分散程度,使得PPTA-pulp在PA6结晶过程中所起的异相成核剂作用得到一定程度的提高,促进了PA6晶体的形成。

表1 马来酸酐接枝物与结晶起始温度、结晶峰顶温度、结晶度的关系

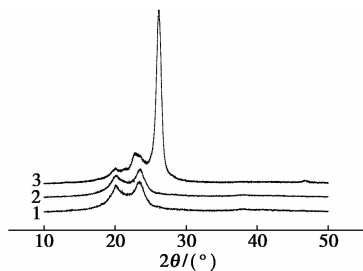
接枝物	接枝物质量分数/%	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	结晶度/%
(POE-g-MAH)	0	200.54	195.41	31.62
	1	199.01	194.59	29.88
	3	199.28	194.79	31.26
	5	198.98	194.16	32.01
	7	198.80	194.28	32.49
(LLDPE-g-MAH)	1	198.65	193.88	29.01
	3	198.77	194.37	29.96
	5	198.44	193.98	30.51
	7	198.36	193.74	31.24

注:PPTA-pulp质量分数为4.5%;理论结晶度基于100%结晶度的PA6的热焓(230J/g)^[16]。

2.4 XRD 分析

对不含接枝物以及POE-g-MAH、LLDPE-g-MAH质量分数均为3%时的复合材料进行了XRD分析,如图3所示。未加接枝物以及接枝物质量分数为3%POE-g-MAH两复合材料的XRD谱图均在 $16^\circ \sim 30^\circ$ 区域有PA6的2个特征的衍射峰($2\theta = 20.5^\circ$ 和 24.0°)分别对应(200)面和(002)/(202)面;对于3%LLDPE-g-MAH体系,除了在 $2\theta = 26^\circ$ 附近处还有一明显的LLDPE特征衍射峰出现外,未

加接枝物前的2个典型衍射峰仍然存在,这充分说明马来酸酐接枝物的加入并没有改变PA6的晶型。



1—未加接枝物;2—3% POE-g-MAH;3—3% LLDPE-g-MAH

图3 复合材料的X射线衍射图谱

3 结语

2种不同马来酸酐接枝聚合物(POE-g-MAH、LLDPE-g-MAH)对PA6/PPTA-pulp复合材料力学性能的影响存在明显差异。POE-g-MAH能明显提高复合材料PA6/PPTA-pulp的冲击强度和断裂伸长率,且当POE-g-MAH质量分数为3%时,复合材料PA6/PPTA-pulp/POE-g-MAH的拉伸强度和弯曲强度达到实验范围内的最佳值,此时其断裂伸长率和冲击强度较未加马来酸酐接枝聚合物体系分别提高了57.9%和28.8%;而LLDPE-g-MAH除了对复合材料的冲击强度和断裂伸长率有一定提高外,复合材料拉伸强度和弯曲强度几乎没有得到改善。马来酸酐对PA6的结晶起到一定的诱导作用,且不会改变PA6的晶型。

参考文献

- [1] 刘正英,杨鸣波.工程塑料改性[M].北京:化学工业出版社,2007:41-60.
- [2] Ma J, Feng Y X, Xu J. Effect of compatibilizing agent and in situ fibril on the morphology, interface and mechanical properties of EPDM/nylon copolymer blends[J]. Polymer, 2002, 43: 937-945.
- [3] 姚艳梅,王月欣,丁会利,等.聚亚胺/尼龙-6原位聚合复合材料的力学性能[J].河北工业大学学报,2003,32(4):12-16.
- [4] Psarski M, Pracella M, Galeski A. Crystal phase and crystallinity of polyamide6/functionalized polyolefin blends[J]. Polymer, 2000, 41: 4923-4932.
- [5] 张军,陈民杰,万吴军,等.尼龙/乙烯-醋酸乙酯共聚物接枝马来酸酐共混体系的研究[J].中国塑料,2003,17(2):33-38.
- [6] 宋波,黄锐,魏刚.马来酸酐接枝POE对PA6/纳米CaCO₃复合材料性能的影响[J].中国塑料,2004,18(1):30-33.
- [7] 高志秋,陶伟,金文兰,等.长玻纤增强尼龙-6复合材料研究[J].工程塑料应用,2001,29(7):2-5.
- [8] 赵永红,邓清田,张发饶,等.(PE/POE)-g-MAH增韧尼龙-6的研究[J].现代塑料加工应用,2003,15(6):4-6.
- [9] 尤秀兰,刘兆峰,曹煜彤,等.半连续化直接缩聚法制备聚对苯二甲酰对苯二胺浆粕[J].化工学报,2005,56(10):1978-1981.
- [10] 尤秀兰,傅群,刘兆峰.芳纶浆粕纤维的结构性能与应用[J].产业用纺织品,2001,19(8):27-29.
- [11] Li Jinchun, You Xiulan, CAO Yutong, et al. Effect of added poly(vinyl pyrrolidone) during condensation on properties of poly(p-phenylene terephthalamide) pulp[J]. Journal of Donghua University, 2009, 26(2):147-153.
- [12] 尤秀兰,潘婉莲,傅群,等.芳纶浆粕取代石棉摩擦材料的摩擦学性能[J].化工学报,2005,56(11):2219-2222.
- [13] 尤秀兰,刘兆峰.芳纶浆粕纤维在橡胶制品中的应用[J].特种橡胶制品,2002,23(2):17-20.
- [14] Hu Guosheng, Wang Biaobing, Zhou Xiumiao. Effect of EPDM-MAH compatibilizer on the mechanical properties and morphology of nylon 11/PE blends[J]. Materials Letters, 2004, 58: 3457-3460.
- [15] 贾宏葛,王雅珍,李华维.PP-g-MAH对聚丙烯-尼龙-6共混体系的影响[J].塑料工业,2006,34:129-131.
- [16] Oderkerk J, Groeninckx G. Morphology development by reactive compatibilisation and dynamic vulcanization of nylon6/EPDM blends with a high rubber fraction[J]. Polymer, 2002, 43: 2219-2228.
- [17] 孙国恩,任露泉,刘朝宗.PA6/UHMWPE/HDPE-g-MAH共混物反应增容作用的研究[J].高分子材料科学与工程,2001,17(2):64-67.
- [18] 俞强,李锦春,林明德.尼龙1010/HDPE-g-MAH共混体系界面形态及结晶行为的研究[J].高分子材料科学与工程,1998,14(1):48-51.
- [19] 朱静安,王立军,姜明才.增强增韧尼龙-66工程塑料结晶行为的研究[J].高分子材料科学与工程,1999,15(1):76-79. ■

欢迎浏览《现代化工》网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的,目前开通近10年,已成为编辑部和外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容,为浏览者提供更多有价值的信息,编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容,同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>。