

尼龙-6/蒙脱土纳米复合材料用 POE-g-MAH 改性及性能研究

宋波^{1,2} 黄锐¹ 魏刚^{1,3}

(1. 四川大学高分子材料加工工程系, 四川 成都 610065;

2. 成都师范高等专科学校, 四川 成都 611930;

3. 四川工业学院材料系, 四川 成都 610039)

摘要:制备了尼龙-6(PA6)/马来酸酐接枝乙烯-1-辛烯共聚物(POE-g-MAH)和 PA6-蒙脱土纳米复合物(NCH)/POE-g-MAH 两种复合材料,其脆韧转变点都是在 POE-g-MAH 质量分数为 8%~10%。在脆韧转变点前,PA6/POE-g-MAH 和 NCH/POE-g-MAH 的缺口冲击强度几乎相同;在脆韧转变点后,NCH/POE-g-MAH 的冲击强度远高于 PA6/POE-g-MAH。复合材料的拉伸强度都随 POE-g-MAH 的增加而线性下降,在相同 POE-g-MAH 含量时,NCH/POE-g-MAH 的拉伸强度比 PA6/POE-g-MAH 的低 4 MPa 左右。

关键词:尼龙 6;马来酸酐接枝乙烯-1-辛烯共聚物;尼龙 6-蒙脱土纳米复合物

中图分类号:TQ323.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)01-0041-03

Preparation and properties of polyamide 6-clay nanocomposites/ ethylene-octene copolymer-grafted-maleic anhydride blends

SONG Bo^{1,2}, HUANG Rui¹, WEI Gang^{1,3}

(1. Polymer Material Process Engineering Department, Sichan University, Chengdu 610065, China;

2. Chengdu Normal College, Chengdu 611930, China;

3. Material Department, Sichan College of Science & Technology, Chengdu 610039, China)

Abstract: Polyamide 6(PA6)/POE-g-MAH and polyamide 6-clay nanocomposites (NCH)/POE-g-MAH were prepared with the brittle-tough transition point all at the 8%-10% of POE-g-MAH content in the two blends. The Izod impact strengths of both PA6/POE-g-MAH and NCH/POE-g-MAH blends are almost the same when brittle rupture, but of the NCH/POE-g-MAH blends is much higher than that of PA6/POE-g-MAH blends when ductile rupture. The tensile strength of NCH/POE-g-MAH blends is approximately 4MPa lower than that of PA6/POE-g-MAH blends when the content of POE-g-MAH is the same.

Key words: polyamide 6; POE-g-MAH; polyamide 6-clay nanocomposite

因为尼龙-6(PA6)在干态及低温下冲击性能差的弊病,国外自 20 世纪 70 年代中期就开始对 PA6 进行增韧改性,先后开发出许多牌号的超韧 PA6,其常温缺口冲击强度通常要求达到 80 kJ/m² 以上才能满足工业应用需要。采用马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE)增韧是近年尼龙-6 高韧化研究的一个新方向^[1-2],已有商品化的马来酸酐接枝 POE 出现。而聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料是目前纳米技术研究的热点,尼龙-6/蒙脱土纳米复合材料是最早实现工业化的聚合物纳米复合材料。笔者尝试

采用以尼龙-6/蒙脱土纳米复合材料为基体,用马来酸酐接枝的乙烯和辛烯共聚热塑性弹性体增韧,制备了综合力学性能较好的超韧尼龙。

1 实验部分

1.1 实验原料和设备

PA6, YG1000, 湖南岳阳丰源实业公司;尼龙-6/蒙脱土纳米复合材料(NCH),温州俊尔高聚物有限公司;马来酸酐接枝 POE(POE-g-MAH),接枝率 0.85%,熔体流动速率 0.5~1.5 g/(10 min),辛烯质

收稿日期:2003-09-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29934070)

作者简介:宋波(1969-),男,博士生;黄锐(1934-),男,大学,教授,博导,主要从事高分子复合材料及材料加工的研究,通讯联系人,028-85403513。

量分数 24% ~ 28%，密度 0.87 g/cm³，市售。

双螺杆挤出机，TSSJ-25，晨光塑料机械研究所；注塑机，PS40SE5ASE，日本日精树脂株式会社。

1.2 实验方法

PA6 及 NCH 在 95 ~ 100℃ 下鼓风干燥 8 ~ 10 h，再分别与 POE 混合，混合料在双螺杆中熔融挤出造粒。上述制得的粒料在 95 ~ 100℃ 下鼓风干燥 8 ~ 10 h，再注塑成标准试样用于性能测试。拉伸强度按 GB/T1040—1992 测试；缺口冲击强度按 GB/T1043—1993 测试；冲击试样的断面经表面喷金后在 Cambridge 250 型扫描电子显微镜上观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 POE-g-MAH 质量分数对复合材料缺口冲击强度的影响

图 1 为 POE-g-MAH 质量分数对 PA6/POE-g-MAH、NCH/POE-g-MAH 复合材料缺口冲击强度的影响。可知 PA6/POE-g-MAH 和 NCH/POE-g-MAH 复合材料冲击性能曲线都呈“S”型，POE-g-MAH 质量分数在 8% ~ 10% 之间复合材料发生脆韧转变。由于脆韧转变只与基体中橡胶粒子间距相关^[3]，所以经蒙脱土插层后的 PA6 并不影响 POE-g-MAH 在体系中的分散。

在脆韧转变点前，PA6/POE-g-MAH 和 NCH/POE-g-MAH 两种复合材料的冲击强度几乎相同；而在脆韧转变点后，NCH/POE-g-MAH 复合材料的

冲击强度远高于 PA6/POE-g-MAH，可能是 NCH 中的片状纳米蒙脱土的高表面活性使 PA6 基体分子链间形成物理交联^[4]。而脆韧转变前材料为脆性断裂，分子链间形成物理交联对冲击强度影响不大。

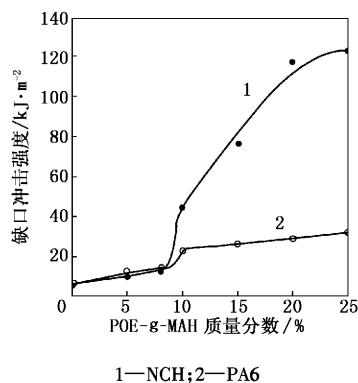
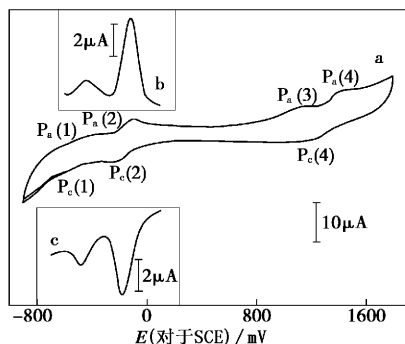


图 1 POE-g-MAH 含量对复合材料冲击强度的影响

2.2 POE-g-MAH 质量分数对复合材料拉伸强度的影响

图 2 为 POE-g-MAH 质量分数对 PA6/POE-g-MAH、NCH/POE-g-MAH 复合材料拉伸强度的影响，可以看到在 POE-g-MAH 质量分数为 5% 时，PA6/POE-g-MAH 复合材料的拉伸强度略高于纯 PA6，之后随 POE-g-MAH 量的增加而线性降低，这可能是由于 POE-g-MAH 中的 MAH 与 PA6 中的酰胺基反应，形成化学交联^[2]，但由于 POE-g-MAH 本身模量较低，其含量高时复合材料拉伸强度是随 POE-g-MAH 量的增加而线性降低。

(上接第 42 页)



以 0.1 mol/L TBAPF₆ 为支持电解质

(a) 循环伏安法， $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ；(b)、(c) 微分脉冲伏安法

图 3 乙腈中测得的电化学数据

对于另一对氧化还原电位，即使在较高的扫速 ($v = 300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 下或用 DPV 法，也只能观察到 P_a 在

1.13 V。

参考文献

- [1] Wallar B J, Lipscomb J D. [J]. Chem Rev, 1996, 96: 2625 - 2657.
- [2] Merckx M, Kopp D A, Sazinsky M H, et al. [J]. Angew Chem Int Ed, 2001, 40: 2782 - 2807.
- [3] Jensen M P, Lange S J, Mehn M P, et al. [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125: 2113 - 2128.
- [4] Aldred R, Johnston R, Levin D, et al. [J]. J Chem Soc Perkin Trans 1, 1994: 1823 - 1831.
- [5] Lubben M, Feringa B L. [J]. J Org Chem, 1994, 59: 2227 - 2233.
- [6] Deacon G B, Phillips R J. [J]. Coord Chem Rev, 1980, 33: 227 - 250.
- [7] Sullivan B P, Salmon D J, Meyer T J. [J]. Inorg Chem, 1978, 17: 3334 - 3341.
- [8] Diril H, Chang H R, Nilges M J, et al. [J]. J Am Chem Soc, 1989, 111: 5102 - 5114.
- [9] Yamaguchi K, Sawyer D T. [J]. Inorg Chem, 1985, 24: 971 - 976. ■

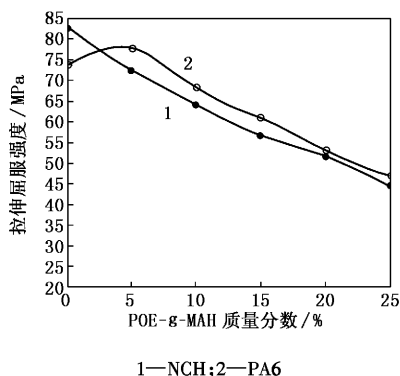


图2 POE-g-MAH 含量对复合材料拉伸强度的影响

而对于 NCH/POE-g-MAH 体系,拉伸强度是随 POE-g-MAH 的增加而线性下降。尽管 NCH 的拉伸强度(82.6 MPa)比纯 PA6(74 MPa)高约 12%,但对于加了 POE-g-MAH 的共混体系,在相同的 POE-g-MAH 加入量时,NCH/POE-g-MAH 却比 PA6/POE-g-MAH 低 4MPa 左右。这可能是由于 POE-g-MAH 中的部分 MAH 与 NCH 中的部分蒙脱土反应而降低了 NCH 中的物理交联点,也使 NCH/POE-g-MAH 中的化学交联点低于 PA6/POE-g-MAH。

2.3 POE-g-MAH 质量分数对复合材料拉伸弹性模量的影响

拉伸弹性模量作为材料的刚性指标,其数值直接关系到材料的使用性能。图 3 为 POE-g-MAH 含量对 PA6/POE-g-MAH、NCH/POE-g-MAH 拉伸弹性模量的影响,从图 3 中可以看到其变化趋势与拉伸屈服强度相似。但与拉伸屈服强度不同的是,在相同 POE-g-MAH 含量时,NCH/POE-g-MAH 拉伸弹性模量高于 PA6/POE-g-MAH。

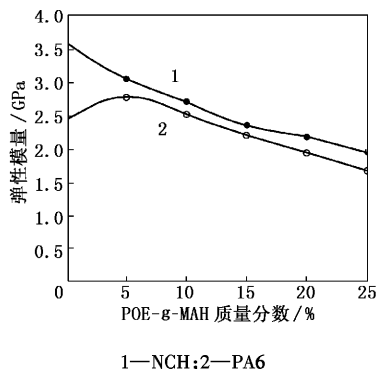
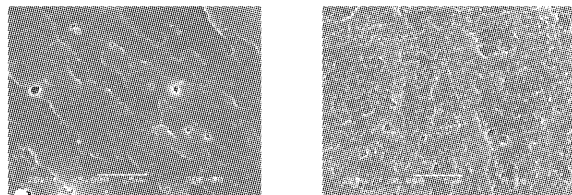


图3 POE-g-MAH 含量对复合材料拉伸弹性模量的影响

2.4 复合材料的冲击断面形貌

图 4 分别为 POE-g-MAH 质量分数为 20% 的

PA6/POE-g-MAH、NCH/POE-g-MAH 复合材料冲击断口的 SEM 照片,从图中可看到,NCH/POE-g-MAH 复合材料断面形貌相当复杂,冲击断面(图 4b)远较 PA6/POE-g-MAH 的(图 4a)粗糙,有大量的韧窝产生,断裂应变较大,表明材料断裂过程中产生许多新的表面,吸收大量能量,提高了材料的冲击强度,这与力学性能测试结果相符。



(a) PA6/POE-g-MAH

(b) NCH/POE-g-MAH

图4 PA6/POE-g-MAH、NCH/POE-g-MAH (POE-g-MAH 质量分数为 20%) 复合材料试样缺口冲击断面形貌的 SEM 照片

3 结论

在 POE-g-MAH 质量分数在 8% ~ 10% 间,PA6/POE-g-MAH 和 NCH/POE-g-MAH 复合材料都发生脆韧转变。在脆韧转变点前,PA6/POE-g-MAH 和 NCH/POE-g-MAH 两种复合材料的缺口冲击强度几乎相同;而在脆韧转变点后,NCH/POE-g-MAH 的冲击强度远高于 PA6/POE-g-MAH。在 POE-g-MAH 质量分数为 5% 时,PA6/POE-g-MAH 的拉伸强度略高于纯 PA6,之后随 POE-g-MAH 量的增加而线性降低。而对于 NCH/POE-g-MAH 体系,复合材料的拉伸强度是随 POE-g-MAH 的增加而线性下降。在相同的 POE-g-MAH 加入量时,NCH/POE-g-MAH 的拉伸强度却比 PA6/POE-g-MAH 低,拉伸弹性模量却高于后者。

尼龙-6/蒙脱土纳米复合材料为基体,用马来酸酐接枝的乙烯和辛烯共聚热塑性弹性体增韧,可成为一种制备超韧尼龙的新途径。

参考文献

- [1] 吕坤,李齐方.[J].塑料科技,2001,142(2):18-21.
- [2] Premphet-Sirisinha K, Chalearnthitipa S.[J].Polym Eng & Sci,2003,43(2):317-328.
- [3] Sohngeng Wu.[J].Polymer,1985,26(11):1855-1862.
- [4] 赵竹第,李强,欧玉春,等.[J].高分子学报,1997,(5):519-523.

■