

文章编号:1671-6833(2017)01-0083-04

原位聚合 PA66/SiO₂ 纳米复合材料制备及其性能研究

郑 瑾^{1,2}, 张振亚^{2,3}, 王 龙^{2,3}, 刘文涛^{2,3}, 朱诚身^{2,3}

(1. 中原工学院 纺织学院, 河南 郑州 450007; 2. 纺织服装产业河南省协同创新中心, 河南 郑州 450007;
3. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 通过原位聚合法制备 PA66/SiO₂ 纳米复合材料, 利用 SEM、TEM 观察复合材料的微观结构, 利用 DSC 分析复合材料的熔融和结晶行为, 测试了其热性能和力学性能, 探讨复合材料的结构与性能之间存在关系. 结果表明: 当 SiO₂ 纳米颗粒质量分数为 0.8% 时, 可以均匀地分散在 PA66 基体中, SiO₂ 纳米颗粒的加入提高了复合材料的结晶度, 改善了其力学性能和热性能.

关键词: 原位聚合; 纳米复合材料; 熔融和结晶; 力学性能; 热性能

中图分类号: TQ317.3 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2016.04.025

0 引言

PA66 是化学纤维的优良聚合材料^[1-3], 具有机械强度高、刚性大、韧性好等特点, 广泛用于制作针织品、轮胎帘子线、气囊丝、滤布、绳索、渔网等. PA66 也是工程塑料的主要原料^[1,4], 主要用于生产机械零件, 如齿轮、轴承等. 但是由于 PA66 具有较强的氢键, 分子链的结晶度较高, 易溶解于极性有机溶剂而不溶于水和大多数非极性溶剂, 与其他非极性聚合物的相容性也不好, 从而限制其加工性能和应用范围的扩展. 近年来, 对聚酰胺材料的改性研究受到人们的广泛关注. 针对尼龙进行的化学改性和物理改性研究发展均很快, 主要有接枝共聚、共混、填充和增强等方法, 使尼龙的应用向多功能化方向发展^[5]. 采用纳米复合技术制备聚合物纳米复合材料正在成为新的聚合物改性发展方向, 在填充少量纳米材料的条件下可使其原有性能得到较大幅度的提高. 纳米 SiO₂ 表面活性高, 可以与塑料基体之间产生较强的物理吸附作用, 阻碍链段的运动, 对提高材料的热稳定性、力学性能以及玻璃化转变点都有一定的作用^[6-7], 作为一种优良的填料已经被广泛用于聚合物中. Xu 等^[8]研究了纳米 SiO₂ 与 PA66 之间形成的不同界面结构与复合材料力学、结晶等性能之间的关系. Rajatendu 等^[9]、陈广兵^[10]和赵才贤等^[11]分别制备了 PA66/纳米 SiO₂ 材料和 PA6/纳米 SiO₂ 材料, 材料力学性能都得到了

定提高. 原位聚合是一种材料聚合过程和共混过程同时进行的方法, 较两次挤出法少了热降解过程, 最大程度地保护了材料的初始性能, 较溶液共混法可以节省大量的溶剂, 此外原位复合法可以实现纳米颗粒的良好分散. 基于上述优点, 笔者采用原位聚合法制备 PA66/SiO₂ 纳米复合材料, 探讨了纳米 SiO₂ 含量在 PA66 基体中的分散情况及对材料的结晶度、热稳定性和力学性能的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器设备

尼龙 66 盐水溶液: 平顶山神马工程塑料有限公司生产, 质量分数 52%; 纳米 SiO₂: 翼辉公司生产, 直径 20 nm; 高温高压聚合反应釜: GJR-3 型, 容积 3 L, 威海市恒达化工仪表厂生产; 扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6700F, 日本理学公司生产; 透射电子显微镜 (TEM), JEM-100SX, 日本电子公司; 差示扫描量热仪: DSC204, 德国 NETZSCH 公司生产; 注塑机: HTF80B-W2, 宁波海天股份有限公司生产.

1.2 PA66 及其 PA66/SiO₂ 复合材料的制备

将一定量 PA66 盐水溶液置于高温高压聚合反应釜中, 将纳米 SiO₂ 颗粒分别按 PA66 盐的质量分数为 0、0.4%、0.8%、1.2%、1.6% 加入反应釜, 在一定的温度和压力下反应制得 PA66、PA66-0.4、PA66-0.8、PA66-1.2、PA66-1.6 的复合材料.

收稿日期: 2015-09-26; 修订日期: 2015-11-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U1504527); 河南省高等学校重点科研项目计划 (16A430044)

作者简介: 郑瑾 (1980—), 男, 河南虞城人, 中原工学院副教授, 博士, 主要从事纺织材料研究, E-mail: scizhj@

1.3 分子量的测定

将制备的 PA66 及其复合材料溶解在 90% 的甲酸溶液中,在 25 ℃ 的恒温水浴锅中用乌氏黏度计测其相对黏度,利用 $\lg VR = 1.285 \lg Mn - 3.750$ 计算其分子量^[12],其中,VR 为相对黏度.

1.4 SiO₂ 在尼龙 66 基体中分散形貌和断面观察

取复合材料的光滑断面,用无水酒精清洗,在 90 ℃ 用真空烘箱进行干燥,然后对样品进行喷金处理,用 SEM 观测其断面形貌.将 PA66/SiO₂ 纳米复合材料进行超薄切片,切片厚度为 50 ~ 100 nm,用 TEM 观测纳米 SiO₂ 复合材料中的分散情况.

1.5 DSC 测试

取合适质量的样品置于 290 ℃ 的热台上,用聚酰亚胺薄膜将样品包裹,并用砝码将熔融的样品压片,保温 10 min 消除热历史,然后将压好的薄片迅速转移至液氮中淬冷.将制取的薄片各取 3 ~ 5 mg,用差示扫描量热法测其结晶熔融曲线.DSC 测量程序如下:①从 20 ℃ 以 10 ℃/min 的速率程序升温至 300 ℃,保温 2 min;②再以 10 ℃/min 的速率从 300 ℃ 程序降温至 20 ℃;③然后再从 20 ℃ 以 10 ℃/min 的速率程序升温至 300 ℃.

1.6 力学性能测试

PA66/SiO₂ 纳米复合材料的拉伸性能按照国标 GB/T 1040.2—2006 进行测试,拉伸速率设置为 20 mm/min,记录拉伸过程的应力应变曲线,取曲线初始阶段分析材料的拉伸强度及拉伸模量.PA66/SiO₂ 纳米复合材料的弯曲性能按照 GB/T 9341—2008 进行测试分析,弯曲速率设置为 2 mm/min,均取同组样品中 5 个试样的平均值为测试结果.

2 结果与讨论

2.1 复合材料的分子量

利用甲酸法测得 PA66 和复合材料的相对黏度和分子量见表 1.在纳米 SiO₂ 添加量很少和很多时,PA66 熔体都不能使纳米 SiO₂ 在基体中分散情况良好,SiO₂ 在基体发生团聚,阻碍了基体的聚合.当纳米 SiO₂ 质量分数为 0.8% 时,可以均匀分散在基体中,导致了相对黏度在质量分数为 0.8% 时最高,分子量较大.整体来说,相对黏度变化不大,在误差范围之内.

2.2 纳米 SiO₂ 颗粒在 PA66 基体中的分散

图 1 分别是放大 2 000 倍(a)和 10 000 倍(b)复合材料断面的 SEM 图像,从图中可以看到纳米 SiO₂ 在 PA66 基体中分散性能良好,纳米 SiO₂ 以 100 ~ 200 nm 大小的颗粒存在,发生了一

定的团聚,但仍属于纳米级别分散,良好的分散性可以在填料使用量很小的情况下充分发挥作用,提高材料的性能.光滑断面处有片状结构和条纹状结构存在,且条纹状结构分布均匀,说明这是韧性断裂.

表 1 PA66/ SiO₂ 纳米复合材料的分子量

Tab.1 Molecular weight of the PA66/ SiO₂ nanocomposites

样品编号	相对黏度	$M_n/(10^4 \cdot g \cdot mol^{-1})$
PA66	33.95	1.29
PA66-0.4	31.54	1.22
PA66-0.8	38.53	1.32
PA66-1.2	32.23	1.24
PA66-1.6	29.21	—

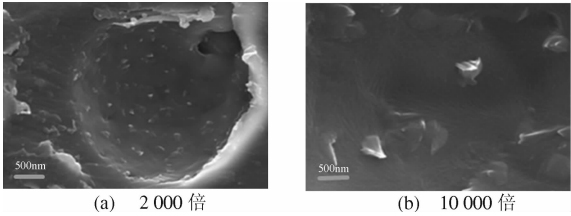


图 1 PA66-0.8 的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of PA66-0.8

图 2 为复合材料的 TEM 图像.当纳米 SiO₂ 质量分数为 0.8% 时,纳米粒子整体性在 PA66 基体中分散良好,没有出现大范围的团聚,且从低放大倍数来看,基体中纳米 SiO₂ 的整体分散情况良好.

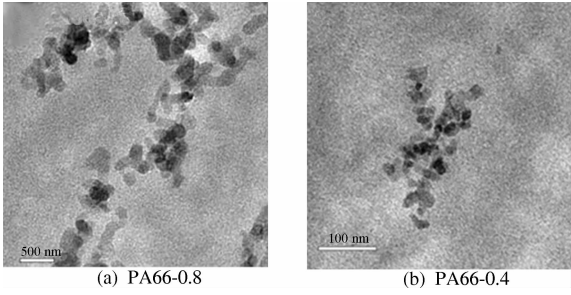


图 2 复合材料的 TEM 图像

Fig.2 TEM images of composite material

2.3 PA66/ SiO₂ 纳米复合材料的熔融结晶行为

图 3 为 PA66 及其复合材料 DSC 测试曲线,表 2 ~ 表 4 为 PA66 及其复合材料的参数.从图 3 中可以看出,PA66 及其复合材料的一次熔融和降温结晶曲线均为单峰.根据下式计算其结晶度:

$$C = \frac{\Delta H_m}{(1 - x) \Delta H_m^0} \times 100\%.$$

式中: ΔH_m^0 为全结晶熔融焓; x 为 SiO₂ 的质量分数.

纳米 SiO₂ 的加入提高了其结晶度和结晶温度,降低了半宽高和一次熔融温度,在添加量为

0.8% 以上时,材料的结晶度不再随着纳米 SiO₂ 的继续加入而提高,但结晶速率和结晶温度逐渐增大. 和徐翔民等^[8]的研究相比,结晶度提高较多. 造成这种现象的原因是成核机理不同,纯 PA66 为均相成核,均相成核的条件所需要的温度较低;纳米 SiO₂ 的加入起到成核剂的作用. 复合

材料为异相成核,而异相成核可以在较高的温度下进行. 纳米 SiO₂ 的加入也导致 PA66 形成了尺寸小的球晶. 二次熔融与一次熔融相比,结晶度有了明显的提升,这主要是因为一次熔融的样品为液氮淬冷处理的样品,快速降温会导致材料不能充分的结晶.

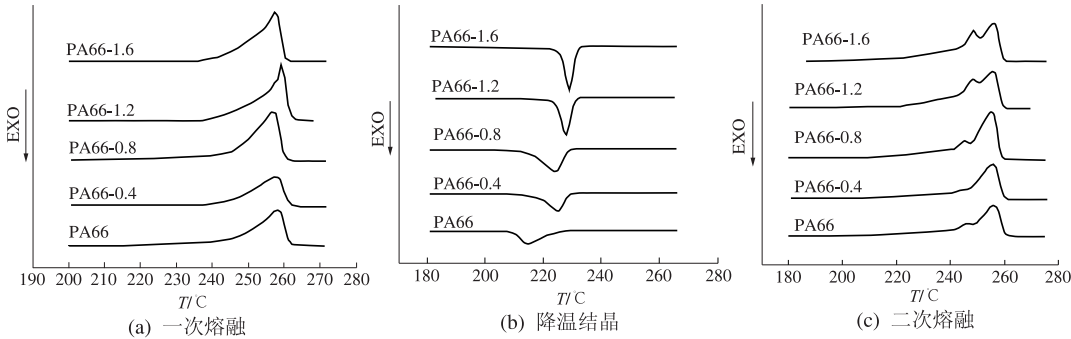


图 3 PA66 及其复合材料的 DSC 测试曲线
Fig.3 DSC test curve of PA66 and its composite

表 2 PA66 及其复合材料的一次熔融参数

Tab.2 The first melting curves of PA66 and its composites

样品编号	$T_{mi}/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_{mf}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$C/\%$
PA66	249.3	258.1	261.1	38.9	20.7
PA66-0.4	245.7	257.7	261.4	41.4	22.1
PA66-0.8	247.6	257.1	259.9	52.2	28.0
PA66-1.2	247.9	258.5	260.6	51.3	27.6
PA66-1.6	248.3	257.6	259.9	51.8	28.0

注: T_{mi} 为起始熔融温度; T_m 为峰值熔融温度; T_{mf} 为终止熔融温度; ΔH_m 为熔融热焓; C 为结晶度.

表 3 PA66 及其复合材料的结晶参数

Tab.3 The crystallization parameters of PA66 and its composites

样品编号	$T_{ct}/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$T_{ci}/^{\circ}\text{C}$	$D/^{\circ}\text{C}$	$C/\%$
PA66	210.0	214.9	222.7	9.8	19.79
PA66-0.4	218.7	225.0	228.5	7.6	20.00
PA66-0.8	216.3	223.9	228.4	9.3	31.18
PA66-1.2	222.8	227.6	232.0	6.7	28.16
PA66-1.6	224.2	228.7	233.0	6.2	28.52

注: T_c 为峰值结晶温度; T_{ci} 为结晶开始温度; T_{ct} 为结晶结束温度; D 为半高宽.

表 4 PA66 及其复合材料的二次熔融参数

Tab.4 The second melting curves of PA66 and its composites

样品编号	$T_{mi}/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_{mf}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$C/\%$
PA66	245.6	256.1	260.2	47.8	25.4
PA66-0.4	246.6	255.8	259.5	49.8	26.6
PA66-0.8	246.6	255.3	258.7	66.0	35.4
PA66-1.2	242.8	255.5	259.6	63.3	34.1
PA66-1.6	243.2	255.9	259.8	64.2	34.7

二次熔融峰均为双峰,这可能是由于形成了不同的晶型,或者是由于完善程度不同的球晶在不同的温度下熔融造成的结果^[13]. 还可以看到随着纳米 SiO₂ 的加入,第一个峰变得越来越尖锐,有可能是因为纳米的加入导致生成了更多的不完善晶体.

2.4 PA66/SiO₂ 纳米复合材料的力学性能

图 4 为 SiO₂ 含量对 PA66/SiO₂ 拉伸性能和弯曲性能的影响曲线,从图 4 中可以看到,纳米 SiO₂ 的加入提高了材料的力学性能,当纳米 SiO₂ 质量分数为 0.8% 时,复合材料的拉伸强度和拉伸模量提升了 7% 和 10%,纳米 SiO₂ 含量的加入比较明显地提高了材料的结晶度,且表面含有大量的羟基,会与 PA66 基体中的羰基形成氢键,氢键作用力大于一般的分子间作用力. 但随着纳米 SiO₂ 含量的进一步增大,力学性能反而有所降低,这可能是由于纳米 SiO₂ 的团聚造成的,团聚造成 SiO₂ 与 PA66 基体之间的氢键数量减小^[14],并且由前面的结晶数据可以看到,纳米 SiO₂ 的质量分数在 0.8% 之后继续增大并不能提高材料的

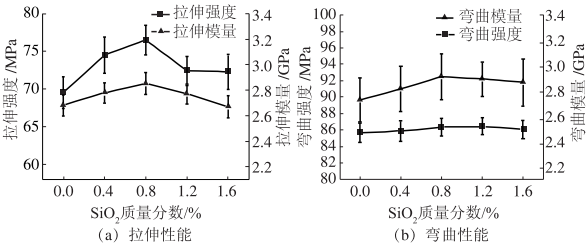


图 4 SiO₂ 含量对 PA66/SiO₂ 拉伸性能和弯曲性能的影响曲线

Fig.4 The effect curves of silica content on tensile and flexural properties of PA66/SiO₂ nanocomposites

结晶度,所以力学性能较纳米 SiO_2 的质量分数为 0.8% 来说,反而有所下降。相比于拉伸强度和拉伸模量的大幅度提高,材料的弯曲模量和强度变化不明显。

3 结论

利用原位聚合法制备出了分子量较稳定的 PA66 及 PA66/ SiO_2 纳米复合材料,用 SEM 和 TEM 对纳米 SiO_2 在基体中的分散性进行了分析表征,发现当纳米 SiO_2 的质量分数为 0.8% 时可以很好地分散在 PA66 基体中。纳米 SiO_2 起到了很好的成核剂作用,添加 0.8% 就可以使 PA66 的结晶度从 25% 提高到 35%,同时纳米 SiO_2 加快了材料的结晶速度。纳米 SiO_2 的加入可以提高材料的热稳定性和力学性能,在添加量很少的情况下可以提高综合性能,为工业纺丝做下了铺垫。

参考文献:

- [1] 朱建民. 聚酰胺树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [2] BONGARTZ M. 安全气囊纱丝的新发展[J]. 国际纺织导报, 2008(9): 12-16.
- [3] 武冰, 王平, 李均平. 我国安全气囊袋用纤维的发展现状[J]. 合成纤维工业, 2005, 28(5): 47-48.
- [4] 唐伟家. 世界聚酰胺工程塑料市场及预测[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(2): 56-58.
- [5] 朱静安, 王立军, 姜英才. 增强增韧尼龙 66 工程塑料结晶行为的研究[J]. 高分子材料工程与科学, 1999, 15(1): 76-79.
- [6] CHEN J H, RONG M Z, RUAN W H, et al. Interfacial enhancement of nano- SiO_2 /polypropylene compos-

- ites[J]. Composites science and technology, 2009, 69(2): 252-259.
- [7] PAPAGEOGIOU G Z, ACHILIAS D S, BIKIARIS D N, et al. Crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO_2 nanocomposites[J]. Thermochimica acta, 2005, 427(1): 117-128.
- [8] XU X M, LI B J, LU H M, et al. The effect of the interface structure of different surface-modified nano- SiO_2 on the mechanical properties of nylon 66 composites[J]. Journal of applied polymer science, 2008, 107(3): 2007-2014.
- [9] RAJATENDU S, ABHIJIT B. Polyamide-6, 6/in situ silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: synthesis, characterization and properties [J]. Polymer, 2005, 46: 3343-3354.
- [10] 陈广兵. 尼龙 66/胺基改性 SiO_2 纳米复合材料的原位聚合制备及其结构性能研究[D]. 湘潭大学化学学院, 2010.
- [11] 赵才贤, 张平, 陆绍荣, 等. 原位聚合法制备 PA6/ SiO_2 纳米复合材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(1): 218-221.
- [12] 辽阳石油化纤公司, 锦纶 66 生产基本知识[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1987: 331-331.
- [13] MARAND H, PRASAD A. On the observation of a new morphology in poly (arylene ether ether ketone). A further examination of the double endothermic behavior of poly (arylene ether ether ketone) [J]. Macromolecules, 1992, 25(6): 1731-1736.
- [14] 徐翔民, 张予东, 李宾杰, 等. 纳米 SiO_2 /尼龙 66 复合材料的力学性能和热性能[J]. 复合材料学报, 2008, 25(4): 56-61.

Synthesis and Characterization of PA66/ SiO_2 Nanocomposites by In-situ Polymerization

ZHENG Jin^{1,2}, ZHANG Zhenya^{2,3}, WANG Long^{2,3}, LIU Wentao^{2,3}, ZHU Chengshen^{2,3}

(1. School of Textiles, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China; 2. Textile and Clothing Collaborative Innovation Center of Henan Province, Zhengzhou 450007, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: PA66/ SiO_2 nanocomposites were prepared by the in-situ polymerization method. The structure of SiO_2 in polymer matrix was studied by TEM and SEM, and the melting and crystallization behaviors of composite materials were analyzed by DSC. Mechanical and heat properties were tested, too. The results indicated that SiO_2 dispersed well in PA66 with nano-scale when the SiO_2 was 0.8%, the mechanical properties and thermal stability of PA66/ SiO_2 nanocomposites were superior to neat PA66, meanwhile, the crystallinity was improved.

Key words: in-situ; nanocomposite; melting and crystallization; mechanical; heat property