

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2015.06.005

一步增容法制备尼龙6/全硫化丁腈橡胶复合材料

吴方娟, 方辉

(福建工程学院材料科学与工程学院, 福建福州350118)

摘要:以尼龙6(PA6)、全硫化丁腈橡胶(UFNBRP)、马来酸酐(MAH)和过氧化物为主要原料,采用一步增容法制备尼龙6/全硫化丁腈橡胶复合材料,研究MAH含量对复合材料性能的影响。复合材料的形态分析表明,一步增容能降低和均化分散相UFNBRP的粒径,当MAH含量为1.0份时,分散相的粒径最小,粒径分布最窄。从力学性能分析可以看出,加入1.0份MAH时,复合材料的缺口冲击强度最大,与纯PA6相比提高了158%,而拉伸性能仅少量下降。动态机械性能进一步证实一步增容法能有效改善PA6和UFNBRP两相的界面结合。

关键词:一步法;尼龙6;丁腈橡胶

中图分类号:TQ333.6

文献标志码:A

文章编号:1672-4348(2015)06-0537-04

Preparation of polyamide 6/ ultrafine full-vulcanized acrylonitrile butadiene rubber (powder) composites via one-step compatibilization

Wu Fangjuan, Fang Hui

(College of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: Polyamide 6/ultrafine full-vulcanized acrylonitrile butadiene rubber powder (PA6/UFNBRP) blends were prepared in the presence of both maleic anhydride (MAH) and peroxide via melt blending. The objective was to investigate the effect of MAH on the properties of PA6/UFNBRP blends with one-step compatibilization. Morphological results reveal that the one-step compatibilization can reduce the dispersed phase sizes and narrow the size distribution, and both values reach the minima as the amount of MAH is 1.0 phr. Moreover, as the amount of MAH is 1.0 phr, the notched impact strength of the blend reaches the maximum, which increases 158% compared with that of pure (neat) PA6. Meanwhile, the tensile properties merely exhibit a slight decline. The PA6/UFNBRP blend with an addition of 1.0 phr MAH could reach optimal toughness-stiffness balance. Finally, the dynamic mechanical analysis further confirmed that one-step compatibilization can lead to favourable interfacial interaction between PA6 and UFNBRP.

Keywords: one-step process; polyamide 6; acrylonitrile butadiene rubber

尼龙6(PA6)以其高强度、高耐化学药品性和较好的自润滑性等优点,被广泛应用于各种工程领域。由于PA6的韧性较差,一定程度上限制了其应用。通过添加橡胶进行改性是PA6增韧的最常用方法,但增韧的同时会导致复合材料的强度显著

下降。平衡韧性和强度的关键在于如何降低橡胶的粒径,从而减少橡胶的用量,同时增强橡胶与PA6的界面结合。全硫化橡胶粒子(UFRP)的平均粒径仅为100~200 nm,而且其表面高度交联,在聚合物基体中可能实现较好的分散,目前已被

收稿日期:2015-10-22

基金项目:福建省资助省属高校科研项目(JK2013031);福建省自然科学基金项目(2013J01167)

第一作者简介:吴方娟(1984-),女,安徽池州人,副教授,博士,研究方向:高分子材料合成与改性。

应用于聚氯乙烯^[1-2]、聚丙烯^[3-4]、聚乙烯^[5]、聚对苯二甲酸丁二醇酯^[6]等。

要满足较好的韧性和强度的平衡,除了分散性要求外,橡胶与 PA6 的界面结合也至关重要。由于 PA6 与多数橡胶具有热力学不相容性,所以增容改性必不可少。本文以 PA6、全硫化丁腈橡胶(UFNBRP)、马来酸酐(MAH)和过氧化二异丙苯(DCP)为主要原料,一步法制备 PA6/UFNBRP 复合材料,在加工过程中实现原位增容,主要研究 MAH 含量对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

牌号为 M2500I 的 PA6;牌号为 NarpowTM VP-401 的 UFNBRP,平均粒径为 100 nm,凝胶含量大于 85%,表观密度为 0.3~0.5 g/cm³;玻璃化转变温度(T_g)为 -6 °C, MAH 和 DCP 均为分析纯。

1.2 仪器与设备

AK-20 型同向双螺杆挤出机,直径为 22 mm,长径比为 44;Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪;JEOL JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(FESEM);AGS-X 10KN 万能试验机;HD-XMR802-2 型简悬组合冲击试验机;DMA 242E 型动态热机械性能分析仪。

1.3 熔融挤出

称取一定量的 PA6、UFNBRP、MAH 和 DCP 初步混合后(各组分的配比见表 1)通过同向双螺杆挤出机挤出造粒,螺杆转速为 120 r/min,加料频率为 6 Hz,机筒温度 200~240 °C,机头温度 235 °C。根据 MAH 在复合材料中的含量,分别将复合材料命名为 CM0、CM0.5、CM1、CM1.5 和 CM2。

表 1 各样品的配比

Tab.1 The dosage of PA6/UFNBRP samples

样品	PA6	UFNBRP	MAH	DCP
CM0	100	4	0	0
CM0.5	100	4	0.5	0.1
CM1	100	4	1.0	0.1
CM1.5	100	4	1.5	0.1
CM2	100	4	2.0	0.1

1.4 相容剂提取

为了验证一步法制备 PA6/UFNBRP 复合材

料的过程中发生了原位增容反应,对复合材料中的接枝物 UFNBRP 接枝 PA6(UFNBRP-g-PA6)进行提取,步骤如下:(1)取 2 g 的 PA6/UFNBRP 复合材料加入甲酸中,室温下搅拌 3 h;(2)将悬浊液进行抽滤,然后用乙醇清洗;(3)多次重复 1 和 2 两步,彻底除去复合材料中均聚 PA6;(4)将滤饼放入真空烘箱中,80 °C 下烘干 24 h。

1.5 测试与表征

用傅里叶红外光谱(FITR)分析 UFNBRP 和抽提产物的化学组成,将两种粉末分别与 KBr 混合压片,扫描 64 次,扫描范围为 500~4 000 cm⁻¹,扫描间隔波数为 2 cm⁻¹。

样品在液氮中脆断,在真空下进行脆断表面喷金,然后在 FESEM 上观察其相形态,操作电压为 5 kV。用图像处理软件处理复合材料样品的 FESEM 照片,凸显分散相,除去连续相。UFNBRP 分散相的数据粒径(D_n)和体均粒径(D_v)利用图像分析软件测量,并统计 FESEM 照片中 200~300 个粒子得到, D_n 和 D_v 分别根据式(1)和(2)计算^[7]。

$$D_n = \frac{\sum_i N_i D_i}{\sum_i N_i} \quad (1)$$

$$D_v = \frac{\sum_i N_i D_i^4}{\sum_i N_i D_i^3} \quad (2)$$

式中, D_i 为计算区域内分散相不同的粒子直径; N_i 为计算区域内分散相粒子直径为 D_i 的粒子数。另外,引入粒子多分散性(d)表征分散相的粒径分布宽度,根据式(3)计算

$$d = D_v/D_n \quad (3)$$

样品在进行力学性能测试前,置于 20 °C、湿度 50% 的环境中 24 h,按 ASTM D638 标准测试拉伸性能,拉伸速率为 50 mm/min。按 ASTM D256 标准测试悬臂梁缺口冲击性能,摆锤冲击能为 11 J。

动态热机械性能测试采用 3 点弯曲模式,测试频率为 1 Hz,温度范围为 -100~100 °C,升温速率为 3 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 接枝物的分析

由图 1 可以看出,抽提产物在 1 639 cm⁻¹ 和

1 541 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,分别对应于 PA6 酰胺基团的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动和 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动,由于这两个峰在 UFNBRP 中并没有出现,而且抽提产物中的均聚 PA6 已经完全去除,因此可以认为该抽提产物为 UFNBRP-g-PA6,即熔融挤出过程中发生了原位增容反应。此外,因为 UFNBRP 是高度交联的结构,且 MAH 和 UFNBRP 热力学不相容,所以仅表面的 $\text{C}=\text{N}$ 参与接枝反应。NBR 和抽提产物的 FTIR 图谱在 2 237 cm^{-1} 处都存在吸收峰,此为 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动。

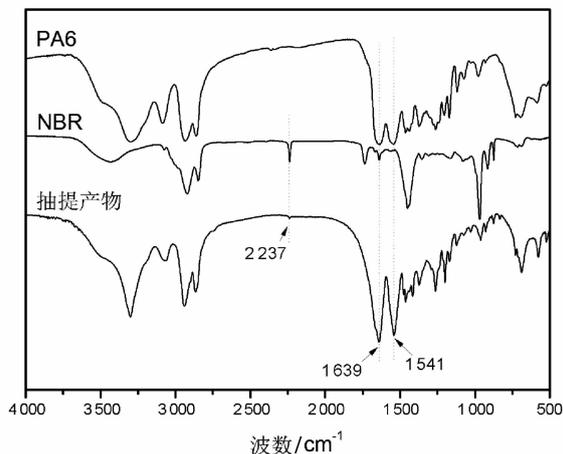


图1 UFNBRP 和抽提产物的红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of UFNBRP and extracted products

2.2 FESEM 分析

图2是 PA6/UFNBRP 复合材料的 FESEM 照片,表2列出了复合材料中 UFNBRP 的粒径及粒子多分散性。从图2可以看出,未进行增容的复合材料,分散相 UFNBRP 的粒径大于 1 μm ,而且粒子表面比较光滑,两相的相界面比较清晰,这表面 PA6 和 UFNBRP 的界面结合较弱。随着 MAH 含量的增加,分散相的粒径逐渐减小,粒径分布也

表2 PA6/UFNBRP 复合材料分散相的平均粒径和粒径分布

Tab.2 The average particle size and size distribution (polydispersity) of dispersed phase for PA6/UFNBRP composites

样品	$D_v/\mu\text{m}$	$D_n/\mu\text{m}$	d
CM0	2.28	1.13	2.01
CM0.5	1.41	0.84	1.67
CM1	1.04	0.74	1.41
CM1.5	1.10	0.75	1.47
CM2	1.28	0.77	1.66

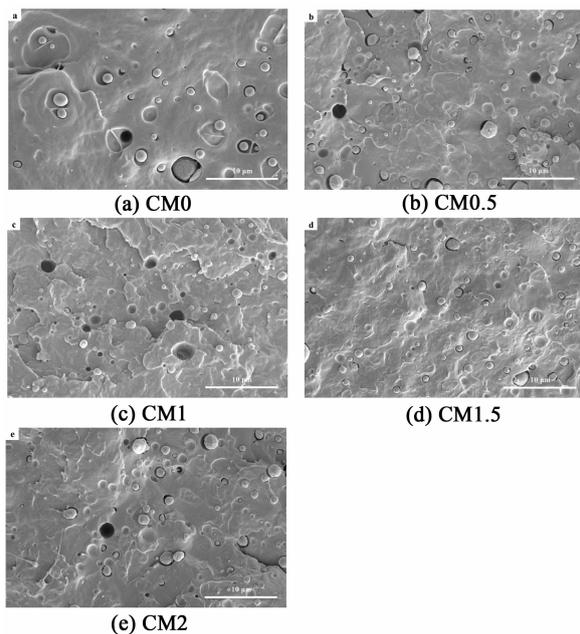


图2 PA6/UFNBRP 复合材料的 FESEM 照片

Fig.2 FESEM photographs of PA6/UFNBRP composites: (a) CM0, (b) CM0.5, (c) CM1, (d) CM1.5 and (e) CM2

趋向均匀。当 MAH 的含量为 1.0 份时,分散相的粒径最小,粒径分布最窄。当 MAH 继续增加时,分散相粒径又开始增大,粒径分布也稍微变宽。这表明原位增容可以降低两相的界面张力,促进分散相粒子的分散。

根据文献[8],一步增容反应分两步:①UFNBRP 先与 MAH 反应生成 UFNBRP 接枝 MAH (UFNBRP-g-MAH);②UFNBRP-g-MAH 再与 PA6 的端氨基反应原位生成最终的相容剂 UFNBRP-g-PA6。可以看出,第一步反应对最终的增容效率有直接影响。由于 MAH 和 UFNBRP 的接枝反应发生在 UFNBRP 表面,接枝反应程度主要依赖于 MAH 在 UFNBRP 表面的扩散速率。MAH 含量越高,扩散速率越高,会生成更多 UFNBRP-g-MAH。但 MAH 含量过高时,接枝反应的副反应就会起主导作用,反而降低了 MAH 的接枝效率^[9]。因此,MAH 含量大于 1.0 份时,增容效果不增反减。

2.3 力学性能分析

表3列出了 PA6/UFNBRP 复合材料的力学性能。从表中可以看出,未进行增容的复合材料 CM0 的缺口冲击强度与 PA6 相当,而进行增容处

理的复合材料的缺口冲击强度都有所提高。当 MAH 含量为 1.0 份时,复合材料的缺口冲击强度最高,较纯 PA6 提高 158 %。这表明 PA6 和 UFNBPR 两相间的界面结合对增韧效果至关重要。复合材料的拉伸强度和拉伸模量与纯 PA6 相比,仅有少量下降,下降幅度小于 10 %。因此,在本体系中,适当的增容可以显著提高复合材料的韧性,同时不劣化材料的强度,从而实现韧性和强度的较好平衡。

表 3 PA6 和 PA6/UFNBPR 复合材料的力学性能

Tab.3 The mechanical property of pure PA6 and PA6/UFNBPR composites

样品	拉伸强度/ MPa	拉伸模量/ MPa	缺口冲击强度/ (kJ · m ⁻²)
PA6	75.3	2 030	8.1
CM0	73.0	1 956	7.9
CM0.5	73.6	1 951	15.6
CM1	68.2	1 894	20.9
CM1.5	70.2	1 925	19.7
CM2	70.0	1 961	14.1

2.4 动态热力学性能分析

图 3 和图 4 为 PA6 和复合材料的储能模量 (E') 和损耗因子 ($\tan \delta$)。图 3 显示 PA6 的储能

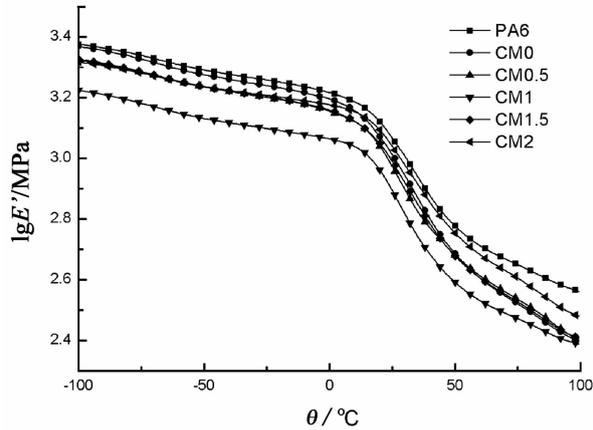


图 3 PA6 和 PA6/UFNBPR 复合材料的储能模量
Fig.3 Storage modulus (E') of pure PA6 and PA6/UFNBPR composites

模量最高,这是由于复合材料中加入了较软的橡胶相,从而导致复合材料的刚度有所降低。从图 4 可以看出,PA6 的玻璃化转变温度 (T_g) 在 35 °C 左右,由于 UFNBPR 的加入量较少,其 T_g 对应的峰容易被复合材料中的其他峰所覆盖,所以复合材料中几乎看不到 UFNBPR 的峰。然而,MAH 含量为 1.0 份的复合材料中,PA6 的 T_g 最低,可以认为 PA6 和 UFNBPR 的 T_g 相互靠拢,从而进一步表明该复合材料的原位增容效果最佳,这与相态分析和力学性能分析的结果一致。

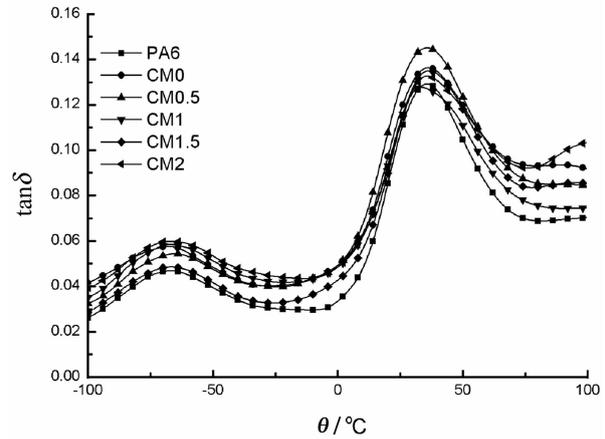


图 4 PA6 和 PA6/UFNBPR 复合材料的损耗因子
Fig.4 Loss factor ($\tan \delta$) of pure PA6 and PA6/UFNBPR composites

3 结论

- 1)在熔融挤出过程中,原位生成了UFNBPR - g - PA6;
- 2)MAH 含量为 1.0 份时,分散相 UFNBPR 的粒径最小,粒径分布最窄;
- 3)MAH 含量为 1.0 份时,PA6/UFNBPR 复合材料的韧性最佳,与纯 PA6 相比,提高了 158 %,而拉伸性能仅小幅下降;
- 4)MAH 含量为 1.0 份的复合材料中,PA6 的 T_g 最低,表明该复合材料的原位增容效果最佳。

参考文献:

- [1] 李旭海. 混联式混合动力电动客车动力系统设计[D]. 武汉:武汉理工大学,2008.
- [2] 张翔,赵韩,钱立军,等. 混合动力轿车的建模与仿真[J]. 计算机仿真,2005,22(1):233-237.
- [3] Ahn K, Cho S, Cha S W. Optimal operation of the power-split hybrid electric vehicle powertrain[J]. Journal of Automobile Engineering,2008,222(5):789-800.
- [4] 李国斐,林逸,何洪文. ISG混合动力电动汽车控制策略仿真研究[J]. 计算机仿真,2009,26(8):253-257.
- [5] Zhou Y F, Ou S Q, Lian J, et al. Optimization of hybrid electric bus driving system's control strategy [J]. Procedia Engineering,2011(15),240-245.
- [6] Sun D Y, Lin X Y, Qin D T, et al. Power-balancing instantaneous optimization energy management for a novel series-parallel hybrid electric bus[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering,2012,25(6):1161-1170.

(责任编辑:陈雯)

(上接第540页)

参考文献:

- [1] Wang Q, Zhang X, Liu S, et al. Ultrafine full-vulcanized powdered rubbers/PVC compounds with higher toughness and higher heat resistance[J]. Polymer,2005,46(24):10614-10617.
- [2] Wang Q, Zhang X, Dong W, et al. Novel rigid poly(vinyl chloride) ternary nanocomposites containing ultrafine full-vulcanized powdered rubber and untreated nano-sized calcium carbonate[J]. Mater Lett,2007,61(4/5):1174-1177.
- [3] Liu Y, Zhang X, Gao J, et al. Toughening of polypropylene by combined rubber system of ultrafine full-vulcanized powdered rubber and SBS[J]. Polymer,2004,45(1):275-286.
- [4] Zhang M, Liu Y, Zhang X, et al. The effect of elastomeric nano-particles on the mechanical properties and crystallization behavior of polypropylene[J]. Polymer,2002,43(19):5133-5138.
- [5] Saleesung T, Saeoui P, Sirisinha C. Mechanical and thermal properties of thermoplastic elastomer based on low density polyethylene and ultra-fine fully-vulcanized acrylonitrile butadiene rubber powder (UFNBRP)[J]. Polym Test,2010,29(8):977-983.
- [6] Wu F, Xie T, Yang G. Properties of toughened poly(butylene terephthalate) by blending with reactive ultra-fine full-vulcanized acrylonitrile butadiene rubber particles (UFNBRP)[J]. Polym Bull,2010,65(7):731-742.
- [7] Abacha N, Fellahi S. Synthesis of PP-g-MAH and evaluation of its effect on the properties of glass fiber reinforced nylon 6/polypropylene blends[J]. Macromol Symp,2002,178(1):131-138.
- [8] Carone Jr E, Kopcak U, Gonçalves M C, et al. In situ compatibilization of polyamide 6/natural rubber blends with maleic anhydride[J]. Polymer,2000,41(15):5929-5935.
- [9] Wongthong P, Nakason C, Pan Q, et al. Styrene-assisted grafting of maleic anhydride onto deproteinized natural rubber [J]. Eur Polym J,2014,59(10):144-155.

(责任编辑:陈雯)