

文章编号: 1000-5013(2009)05-0530-03

纳米 Al_2O_3 /MC 尼龙 6 原位复合材料的晶型转变

肖方兴, 林志勇, 王 飞, 肖风英, 钱 浩

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 采用原位阴离子聚合法制备 PA6/ Al_2O_3 纳米复合材料, 借助广角 X 射线衍射(WXRD)研究其晶型结构和晶型转变. 结果表明, 淬冷样品均呈现单一的 γ 晶型; 在较高温度下退火 2 h 后, Al_2O_3 的引入更有利于基体 PA6 的 γ 晶型向 α 晶型转变; 纯 PA6 的 Brill 转变温度在 150~180 $^{\circ}\text{C}$ 之间, Al_2O_3 质量分数为 1.0% 的 PA6/ Al_2O_3 原位复合材料的 Brill 转变温度 130~150 $^{\circ}\text{C}$ 之间.

关键词: 纳米 Al_2O_3 ; 单体浇铸; 尼龙 6; 复合材料; 晶型转变

中图分类号: TB 383.03

文献标识码: A

PA6 最常见的晶型是 α 晶型和 γ 晶型. Murthy 等^[1-2]指出, PA6 从熔体淬冷倾向于形成 γ 晶型, 且不同温度退火处理将影响其晶型结构. 在 130 $^{\circ}\text{C}$ 以下退火处理只形成 γ 晶型, 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 以上处理形成 α 晶型, 而在 130~200 $^{\circ}\text{C}$ 之间处理则两种晶型并存^[3-4]. Kojima 等^[5], Liu 等^[6]研究发现, 添加粘土纳米微粒有助于基体 PA6 γ 晶型的形成. 有关 PA6 基纳米复合材料的研究报道很多^[7-8], 但采用原位阴离子聚合法制备 PA6/ Al_2O_3 纳米复合材料的研究报道很少^[9], 而关于 PA6/ Al_2O_3 原位纳米复合材料的晶型结构和晶型转变的研究还未见报道. 本文在该方面进行了初步的探讨.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

纳米 Al_2O_3 (在 150 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 4 h, 浙江舟山明日纳米材料有限公司); ϵ -己内酰胺(工业级, 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 4 h, 中国石化巴陵分公司); NaOH (分析纯, 相对分子质量为 40.00, 上海化学试剂公司); 甲苯-2,4-二异氰酸酯(2,4-TDI, 分析纯, 相对分子质量为 174.16, 上海凌峰化学试剂有限公司). 德国 Bruker D8 ADVANCE 粉末 X 射线衍射仪(CuK α 辐射, 波长为 0.154 nm, 管电压 40 kV, 电流 40 mA).

1.2 PA6/ Al_2O_3 原位复合材料的制备

ϵ -己内酰胺熔融、减压, 抽真空排出水分, 升温至 110 $^{\circ}\text{C}$, 加入氢氧化钠并减压抽真空以完全排出水分. 然后, 加入纳米 Al_2O_3 , 于 140 $^{\circ}\text{C}$ 下超声分散 1 h. 最后, 加入 2,4-TDI, 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 1 h, 即制得 PA6/ Al_2O_3 原位复合材料.

1.3 退火样品的制备与表征

切取适量的样品, 用锡箔包好并压实成片状, 置于油浴中熔融 20 min, 投入液氮淬火. 然后, 在不同的退火温度(t_a)下恒温 2 h, 空气冷却, 将所得片状样品进行 XRD 测试, 扫描范围为 $2\theta=5\sim 35(^{\circ})$, 扫描速率为 $2.0(^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 纳米 Al_2O_3 对 PA6/ Al_2O_3 原位复合材料晶型结构的影响

PA6 与 PA6/ Al_2O_3 原位复合材料在液氮中淬火的广角 X 射线衍射(WXRD)曲线, 如图 1 所示. 从

收稿日期: 2008-12-02

通信作者: 林志勇(1964), 男, 教授, 主要从事复合材料与聚合物多相体系的研究. E-mail: @hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金基金资助项目(50673030); 教育部科学技术研究重点项目(207146); 福建省自然科学基金资助项目(E0710014)

图 1 中可看到, PA6 及其原位复合材料从熔体淬冷后均呈现典型的 γ 晶型, 其衍射峰在 $2\theta=21.8^\circ$ 处, 对应于(002) 晶面, 与文[5-6] 报道相一致. PA6 与 PA6/Al₂O₃ 原位复合材料淬冷样品在 130, 200 $^\circ\text{C}$ 退火 2 h 的 WAXD 谱图, 如图 2 所示.

由图 2(a) 可知, 纯 PA6 呈现单一的 γ 晶型衍射峰; 对于 PA6/Al₂O₃ 原位复合材料, 则出现 α 型晶体与 γ 型晶体共存的现象, 且随着复合材料中 Al₂O₃ 质量分数的增加, α 晶型衍射峰越来越明显, 强度逐渐增强. 这表明在 130 $^\circ\text{C}$ 退火 2 h 的条件下, Al₂O₃ 的存在在更有利于 α 晶型的形成.

图 2(b) 中纯 PA6 仍呈现单一的 γ 晶型衍射峰, 而 PA6/Al₂O₃ 原位复合材料则主要呈现典型的 α 晶型衍射峰, γ 晶型衍射峰强度很低. 在 Al₂O₃ 质量分数达到 5.0% 时(即 P-5 样品), γ 晶型衍射峰几乎消失. 这说明在 200 $^\circ\text{C}$ 的高温条件下退火 2 h, Al₂O₃ 的存在促进了基体 PA6 由 γ 晶型向 α 晶型的转变, 且 Al₂O₃ 质量分数越高, 转变越明显.

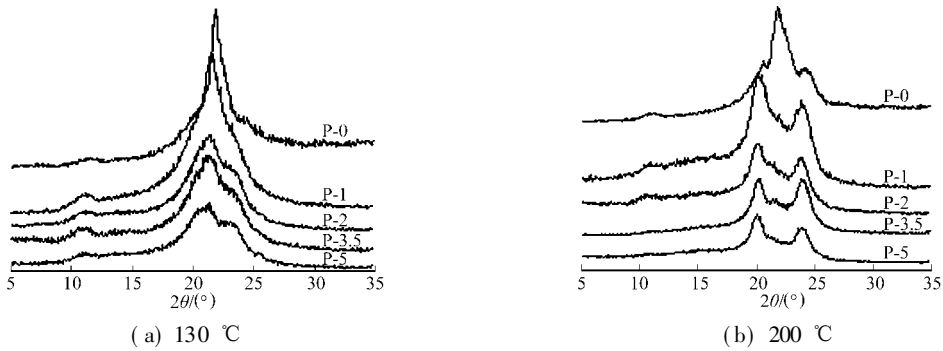


图 2 原位复合材料在退火后的 WAXD 曲线

Fig. 2 WAXD patterns of PA6 and PA6/Al₂O₃ in situ composites after anneal

2.2 PA6/Al₂O₃ 原位复合材料的晶型转变

纯 PA6(P-0) 在一系列不同温度下退火 2 h 后的 WAXD 曲线, 如图 3(a) 所示. 由图 3(a) 可知, 随着退火温度的升高, PA6 的晶型结构发生了明显的变化. PA6 液氮淬冷样品, 在 130, 150 $^\circ\text{C}$ 退火 2 h 后, 样品均呈现单一的 γ 晶型衍射峰; 而在 180, 200 $^\circ\text{C}$ 退火 2 h 后, 样品则包含 α γ 两种晶体, 但仍以 γ 晶型为主. 也就是说, 纯 PA6 样品的 Brill 转变温度在 150~180 $^\circ\text{C}$ 之间.

对于 PA6/Al₂O₃ 原位复合材料 P-1, 其在不同温度退火 2 h 后的 WAXD 曲线, 如图 3(b) 所示. 从图 3(b) 中可以看到, 液氮淬冷 P-1 样品和其在 130 $^\circ\text{C}$ 退火 2 h 后的 WAXD 图仅呈现 γ 晶型衍射峰; 而淬冷样品在 150, 180 $^\circ\text{C}$ 退火 2 h 后的谱图, 则包含 α , γ 两种晶体的衍射峰, 且 180 $^\circ\text{C}$ 退火样品的 α 晶型

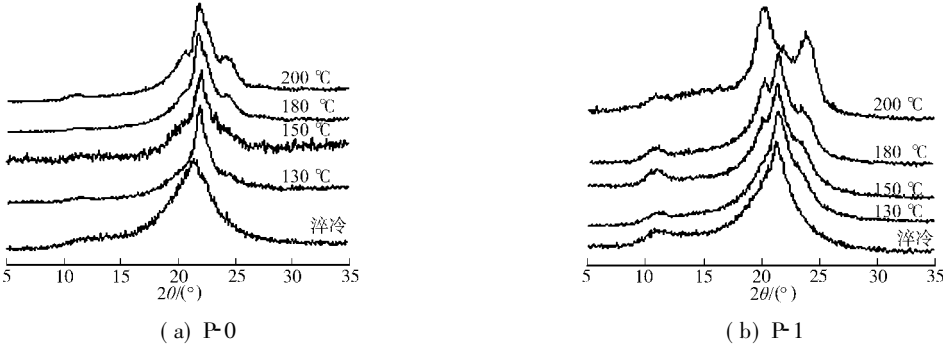


图 3 在不同温度下退火后的 WAXD 曲线

Fig. 3 WAXD patterns of in situ composites annealed at different temperatures

衍射峰强度更强, 但两个样品仍以 γ 晶型为主. 淬冷样品在 200 $^\circ\text{C}$ 退火 2 h 后, 其 WAXD 谱图中 γ 晶型的衍射峰变为一个很小的峰, α 晶型衍射峰强度显著增强, 样品变为以 α 晶型为主. 此时, P-1 样品的

Brill 转变温度在 130~ 150 ℃ 之间.

3 结束语

文[5, 10- 12] 的研究发现, 粘土纳米微片能诱导 PA6 的 γ 晶型的形成. 研究结果却表明, 纳米 Al_2O_3 的存在更有利于诱导 α 晶型的形成. 但是, 它具体的机理还不清楚, 有待进一步研究.

参考文献:

- [1] MURTHY N S. Metastable crystalline phases in nylon 6[J]. Polym Commun, 1991, 32(10) : 301- 305.
- [2] OKADA A, KAWASUMI M, TAJIMA I, et al. A solid state NMR study on crystalline forms of nylon 6[J]. J Appl Polym Sci, 1989, 37(5) : 1363- 1371.
- [3] ILLERS K H, HABERKORN H. Melting behaviour, structure and crystallinity of polyamide 6[J]. Makromol Chem, 1971, 142: 31.
- [4] KYOTANI M, MITSUHASHI S. Studies on crystalline forms of nylon 6 (II) : Crystallization from the melt[J]. J Polym Sci (A- 2) : Polymer Physics, 1972, 10(8) : 1497- 1508.
- [5] KOJIMA Y, USUKI A, KAWASUMI M, et al. Mechanical properties of nylon 6/ clay hybrid[J]. J Mater Res, 1993, 8(5) : 1185- 1189.
- [6] LIU Li-min, QI Zong-neng, ZHU Xiao-guang. Studies on nylon 6/ clay nanocomposites by melt- intercalation process [J]. J Appl Polym Sci, 1999, 71(7) : 1133- 1138.
- [7] HASEGAWA N, OKAMOTO H, KATO M, et al. Nylon 6/ Na⁺ montmorillonite nanocomposites prepared by compounding nylon 6 with Na⁺ montmorillonite slurry[J]. Polymer, 2003, 44(10) : 2933- 2937.
- [8] HAN B, JI G, WU S, SHEN J. Preparation and characterization of nylon 66/ montmorillonite nanocomposites with CO_2 treated montmorillonites[J]. J Euro Polym, 2003, 39(8) : 1641- 1646.
- [9] LI Sun, YANG Jir Tao, LIN Ger Yao, et al. Crystallization and thermal properties of polyamide 6 composites filled with different nanofillers[J]. Mater Lett, 2007, 61(18) : 3963- 3966.
- [10] MOET A, AKELAH A. Polymer- clay nanocomposites: Polystyrene grafted onto montmorillonite interlayers[J]. Mater Lett, 1993, 18(1/ 2) : 97- 102.
- [11] KOJIMA Y, MATSUOKA T, TAKAHASHI H, et al. Crystallization of nylon 6/ clay hybrid by annealing under elevated pressure[J]. J Appl Polym Sci, 1994, 51(4) : 683- 687.
- [12] MATHIAS LJ, DAVIS R D, JARRETT W L. Observation of α and γ crystal forms and amorphous regions of nylon 6/ clay nanocomposites using solid state ^{15}N NMR[J]. Macromolecules, 1999, 32(23) : 7958- 7960.

A Investigation on the Crystalline Structure of PA6/ Nano- Al_2O_3 In Situ Composites

XIAO Fang-xin, LIN Zhi-yong, WANG Fei,
XIAO Feng-ying, QIAN Hao

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: PA6/nano- Al_2O_3 nanocomposites were prepared by in situ anionic polymerization. Wide angle X-ray diffraction (WXR D) analysis was employed to investigate the crystal structure and Brill transition of PA6/nano- Al_2O_3 nanocomposites. It was found that quenched samples present γ crystal only and the introduction of nano- Al_2O_3 benefit the crystalline transition from γ to α for PA6/nano- Al_2O_3 nanocomposites annealed at higher temperatures. The Brill temperature was between 150 ℃ and 180 ℃ for neat PA6, and was between 130 ℃ and 150 ℃ for PA6/nano- Al_2O_3 nanocomposites loaded with 1.0% nano- Al_2O_3 content.

Keywords: nano- Al_2O_3 ; monomer casting nylon6; nanocomposite; crystalline transition

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 陈国华)