

表面,经甲酸蚀刻。

DMTA Polyme Laboratories(英国),升温速率为 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$,频率为 1Hz 。

拉伸实验 Instron 1122 型材料性能试验机,拉伸速率为 $20\text{mm}/\text{min}$,跨距为 25mm ,样品尺寸 $60 \times 4 \times 1\text{mm}$ 。

DSC Perkin-Elmer DSC7 型,试样用量 10mg 左右,升温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。整个过程在氮气下进行。

结晶速率测定 YYS-1 型解偏振光结晶速率测定仪。

按上述的原位聚合方法制成的 PPTA/尼龙 6 复合物是一种色泽均匀、黄色的复合物,其组份比:PPTA/尼龙 6 为 $0.5/99.5$ 重量百分比,现将对此复合物进行如下结构与性能的表征。

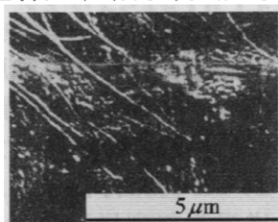


Fig. 1 SEM Photograph of PPTA/nylon 6 composite

5 SEM 观察

图 1 是 PPTA/尼龙 6 复合物的自由表面经甲酸蚀刻后得到的扫描电子显微镜照片,可清楚看到 PPTA 液晶微纤是以 $50 \sim 100\text{nm}$ 的直径均匀分布在尼龙基体中,微纤都呈同一方向取向。这可认为 PPAT 在单体溶液中形成的液晶微纤束,一旦单体开环聚合时则很快被冻结下来,在整个聚合过程中没遭破坏,仍保持高度的取向性。

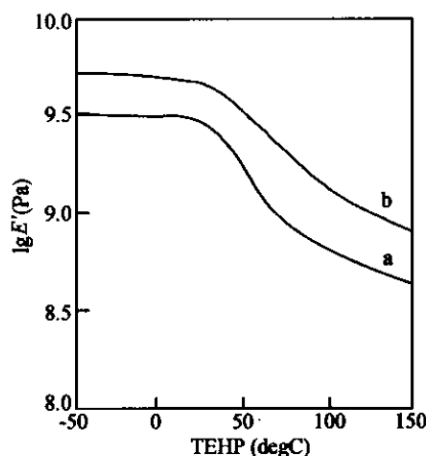


Fig. 2 The modulus-temperature curves for a) nylon 6; b) PPTA/nylon 6

6 DMTA 测试

本实验实际测试温度范围为 -150°C 到 $+150^{\circ}\text{C}$ 。在低温区,PPTA/尼龙 6 复合物和基体

尼龙 6 都在 -60°C 和 -135°C 左右分别出现了 β 和 γ 松弛峰,它们的峰形和峰温基本相同,可以说 PPTA 的加入对基体的 β 和 γ 松弛峰影响不大,因此这里就不进一步讨论。

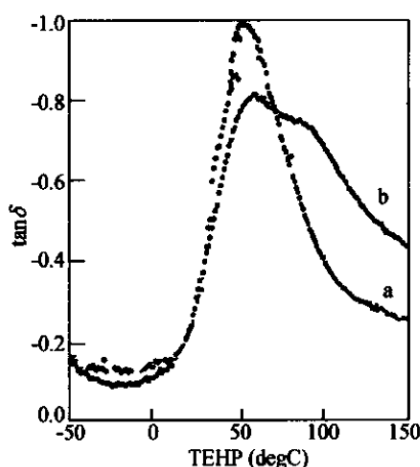


Fig. 3 The loss $\tan\delta$ -temperature curves for a) nylon 6; b) PPTA/nylon 6

图 2 和图 3 是 PPTA/尼龙 6 复合物的动态力学行为温度谱图。从图 2 来看,当温度从 -50°C 升至 150°C ,复合物的模量自始至终都高于尼龙基体的模量,温度达 150°C 时复合物模量为 0.9GPa ,而基体的模量则降至 0.4GPa ,复合物表现出较高的耐热性能。图 3 是复合物损耗角正切与温度的关系图,可看到复合物的 α 松弛峰比基体宽且低,同时还出现两个温度转变(T_g)分别在 $55 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 和 $90 \sim 95^{\circ}\text{C}$ 两个区域。第一个 T_g 转变温度与基体尼龙 6 的 T_g ($50 \sim 55^{\circ}\text{C}$) 相近,可归属于尼龙 6 的 T_g 转变。而第二个 T_g ,则应认为是 PPTA/尼龙 6 复合物的 T_g 转变温度,由于刚性 PPTA 微纤的插入,限制了尼龙的分子运动,使 T_g 移向高温,温度提高近 40°C 。

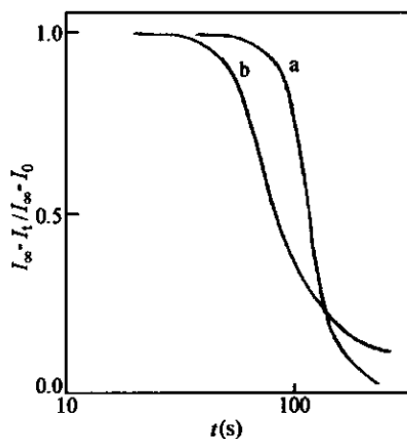


Fig. 4 The isothermal curves of crystallization at 180°C a) Nylon 6; b) PPTA/Nylon 6

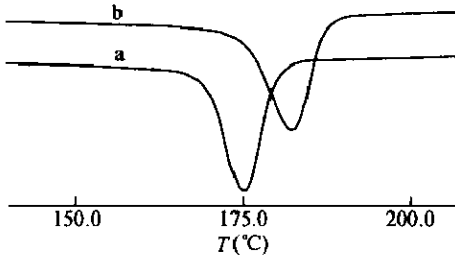


Fig. 5 The DSC curves for a) nylon 6; b) PPTA/nylon 6

7 应力-应变力学拉伸行为

Table 1 Comparison of stress-strain behaviour between nylon 6 and PPTA/nylon 6

Samples	Tensile modulus	Tensile strength	Elongatin
	$E(\text{GPa})$	$\sigma(\text{MPa})$	$\epsilon(\%)$
Nylon 6	2.7	50	280
PPTA/Nylon 6	5.2	82	80

对复合物与尼龙进行力学拉伸行为的测试, 结果列于表 1 中. 从表中数据来看, 复合物的起始模量比基体模量提高近 1 倍. 复合物的拉伸强度比尼龙 6 提高 64% 左右. 拉伸伸长率大幅度降低, 但仍达 80%.

8 结晶性能

Karger-Kocsis 等^[5]曾对己内酰胺开环聚合过程进行研究, 试图用 DSC 手段来区分己内酰胺聚合过程和结晶过程, 但由于己内酰胺的聚合过

程和结晶过程是同时发生、并行的两个过程, 要对这两个过程单独进行研究是非常困难的. 因此, PPTA 的加入对尼龙 6 结晶性能的影响, 只能从复合物熔体冷却结晶过程来研究, 这里采用解偏振光法来测定, 测得等温结晶曲线如图 4 所示, 图中 I_0 、 I_t 、 I_∞ 分别代表结晶起始时、 t 时、结晶终止时的偏振光强度. 再用 Avrami 方程处理这些等温结晶曲线, 求得 Avrami 指数 n , 尼龙 6 $n=4$, 复合物 $n=2.4$. 从图 4 可看到复合物和尼龙 6 的等温结晶曲线不相重叠, 它们之间的结晶机制发生了变化. 从 n 值的变化说明复合物的结晶机制已由尼龙球晶三维生长机制转变成异相成核的二维生长机制. 图 5 是 DSC 测试谱图, 复合物在 250°C 熔融状态下, 以 20°C/min 的降温速度等速降温过程来看, 复合物的结晶温度为 182°C, 而尼龙 6 的结晶温度为 175°C, 结晶温度提前 7°C 左右, 进一步说明复合物中 PPTA 微纤作为成核剂, 起到诱导基体尼龙 6 的结晶作用.

以上结果证明通过原位聚合方法制备 PPTA/尼龙 6 复合物是成功的. PPTA 在基体中的分散程度虽达不到分子水平, 但达到了纳米水平, 实现纳米级的复合. PPTA 用量仅占基体重量的 0.5%, 但都显著地提高了基体的力学性能和耐热性能.

REFERENCES

1 Chen Yuping(陈雨萍), Qi Zongneng(漆宗能). Huaxue Tongbao(化学通报), 1990, 5:1~8
2 Culbertson B M. Ed. Contemporary Topics in Polymer Science. Plenum Press, New York:1989. (6). 27~41;73~93
3 Takayanagi M, Ogata T, Morikawa M, Kai T. J Macromol Sce Phys, 1980, B17:591~615
4 Takayanagi M. Pure & Appl Chem, 1983, 55:819~832
5 Karger-Kocsis J, Kiss L. Makromol Chem, 1979, 180:1593~1597

POLY(PHENYLENE TEREPHTHALAMIDE)-NYLON 6 COMPOSITES

CHEN Yuping, GAO Jianguo, LI Ge

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The composites of rigid rod poly(phenylene terphthalamide) (PPTA) and flexible nylon 6 were prepared by using an in situ polymerization. The anion of PPTA was used as the initiator for the anionic polymerization of caprolactam of form the nylon 6 matrix. SEM photographs showed that PPTA was dispersed in the matrix in a form of microfibril with a diameter of 50~100nm. The microfibril serves as the reinforcing agent in nylon matrix and leads to a nearly two fold increase in modulus, 64% increase in tensile strength and a significant reduction in strain to break. The DMTA results also showed that the mechanical properties of PPTA/nylon 6 composites were greatly improved.

Key words Poly(phenylene terphthalamide), Nylon6, In situ polymerization