

聚醚砜/MC尼龙6原位复合材料的制备和性能*

钱 浩 洪国莹 林志勇

(华侨大学材料科学与工程学院 泉州 362021)

摘 要 用阴离子原位聚合法制备聚醚砜/MC 尼龙 6 原位复合材料,研究了聚醚砜与己内酰胺、尼龙 6 各组分之间的相互作用.结果表明,依靠其组分之间强烈的作用力,使 PES 能以较小的相畴均匀的分散在尼龙 6 基体中;酰胺基团上的氢原子能与聚醚砜中的砜基之间产生氢键作用,从而促进了聚醚砜在己内酰胺熔体中的溶解.聚醚砜与尼龙 6 之间的这种氢键互作用,强烈抑制了尼龙 6 的分解过程,提高了复合材料的热稳定性,2%PES 时,其分解温度提高了 79 °C.较小含量的 PES 对复合材料的力学性能影响较小,当其含量超过 4% 时,尽管复合材料的强度有所下降,但韧性显著提高,体现了刚性有机粒子增韧的作用.

关键词 复合材料, MC 尼龙 6, 聚醚砜, 阴离子原位聚合

分类号 TB332

文章编号 1005-3093(2008)01-0087-06

Preparation and characterization of poly(ether sulfone)/MC nylon6 in-situ composite

QIAN Hao HONG Gouying LIN Zhiyong

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

* Supported by National Natural Science Foundation of China Nos.50603007, 50673030 and the Key Project of Chinese Ministry of Education No.207146.

Manuscript received February 24, 2007; in revised form June 6, 2007.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0595)22008126, E-mail: hqulinzy@yahoo.com.cn

ABSTRACT The anion ring-open polymerization was employed to prepare the poly(ether sulphone)(PES)/nylon6 in-situ composites and the interactions among the ϵ -caprolactam(CL), PES and nylon6 were also studied. It indicated that the PES could be uniformly dispersed in melt ϵ -caprolactam with small domains depending on the strong interaction between the components. The hydrogen bonding was formed between the hydrogen atom on acid amide groups and the sulphone on PES resulting in the process of the dissolution of PES in melt ϵ -caprolactam being greatly accelerated. The process of its thermal decomposition was also heavily inhibited and the thermo stability was greatly increased because of the strong interaction between the nylon6 and PES. Only adding 2% PES into the composite, the thermal decomposition temperature was increased 79 °C compared with the pure nylon6. As the PES content was more than 4% in the composite, the mechanical strength was slightly decreased, but the toughness of the material was hugely increased.

KEY WORDS composites, MC nylon 6, poly(ether sulphone), anionic in-situ polymerization

聚醚砜 (PES) 是一种性能优异的热塑性特种工程塑料,广泛应用于电子电器、机械设备和交通运输等领域.由于其加工温度较高(通常在 350 °C 以上),利用聚醚砜对其它聚合物材料进行熔融共混改性时,加工温度较难匹配往往导致基体树脂老化分解,不易

制备高性能的聚醚砜复合材料^[1-6].聚醚砜能充分溶解在己内酰胺熔体中,而己内酰胺为尼龙 6 的聚合单体,因此可以用阴离子开环聚合、缩合聚合等方法制备高分子量的尼龙材料^[7,8].本文用阴离子原位聚合法制备 PES/MC 尼龙 6 复合材料,研究其基本性能.

1 实验方法

实验用原料有 ϵ -己内酰胺 (ϵ -caprolactam, 聚合级)、氢氧化钠 (NaOH, 分析纯)、2,4-甲苯二异氰酸酯 (2,4-TDI, 分析纯, 使用前须减压蒸馏) 和聚醚

* 国家自然科学基金 50603007、50673030 和教育部科学技术研究重点 207146 资助项目.

2007 年 2 月 24 日收到初稿; 2007 年 6 月 6 日收到修改稿.

本文联系人: 林志勇, 教授

砜 (PES).

用原位阴离子聚合法制备 PES/PA6 复合材料: 以 NaOH 为催化剂, 以甲苯二异氰酸酯 (TDI) 为活化剂, 引发己内酰胺阴离子聚合. 将一定量经过真空干燥的聚醚砜 (PES) 加入熔融的 ϵ -己内酰胺 (CL) 单体中, 聚醚砜充分溶解在己内酰胺后再加入氢氧化钠, 抽真空减压除去生成的水分, 然后迅速升温至 150 °C, 加入助催化剂 2, 4-甲苯二异氰酸酯 (2, 4-TDI) 引发聚合, 在 150 °C 聚合 1 h 后将 PES/PA6 复合材料样品取出. 投入聚醚砜的量, 应该确保得到的样品中 PES 的含量分别为 0、0.5、1.0、2.0、4.0、6.0 (质量分数, %, 下同).

用 NEXUSTM 型红外光谱仪测量样品的红外光谱, 测试条件: 分辨率 2 cm^{-1} , 扫描 64 次; 用 ESCALAB-II 型 X 光光电子能谱 (XPS) 仪测量样品的光电子能谱, Mg 靶, 功率为 400 W, 通过能为 50 eV; 样品经液氮淬断后在断口表面喷金, 用 S-3500N 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察断面的形貌; 美国 TA 公司 SDT2960 型热重分析 (TG) 仪, 在氮气保护下以 10 °C/min 的速率将样品的温度由室温升至 700 °C, 测量热失重曲线; 用 CMT6000 系列普通型电子万能材料试验机按 GB/T1040-92 测

试样品的拉伸性能; 用浊度滴定法测定物质溶解度参数 δ , 选择 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 为 PES 的溶剂, 乙醚和水为其非溶剂, 溶解度参数分别为 $24.2(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ 、 $15.1(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ 、 $47.7(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$ [3]; 分别用乙醚和水滴定 PES/DMF 的混合溶液, 使其混合均匀后取样测定透光率, 记录滴定的沉淀剂用量与其相应的透光率, 透光率发生明显转折时的沉淀剂用量为浊点. $\delta_{\text{PES}}=1/2(\delta_{\text{upperlimit}}+\delta_{\text{lowerlimit}})=1/2[(\delta_{\text{H}_2\text{O}}\times\Phi_{\text{H}_2\text{O}}+\delta_{\text{DMF}}\times\Phi_{\text{DMF}})+(\delta_{\text{aether}}\times\Phi_{\text{aether}}+\delta_{\text{DMF}}\times\Phi_{\text{DMF}})]$. 用同样的方法测定己内酰胺的溶解度参数, 将 PES 溶解与己内酰胺中, 非溶剂分别为水和正己烷 [9-11].

2 结果与讨论

2.1 PES 与 ϵ -己内酰胺熔体的相互作用

PES 充分溶解在己内酰胺熔体中, 形成无色透明熔体. NaOH 加入后, 在减压过程中熔体的表观粘度明显下降, 为进一步原位聚合制备复合材料奠定了基础. 用浊度滴定法测得聚醚砜和己内酰胺的溶解度参数分别为 $\delta_{\text{PES}}=23.33(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, $\delta_{\text{CL}}=23.28(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$. 二者的差别较小, 表明己内酰胺与 PES 之间具有较好的相容性. 在图 1 中, 1152 cm^{-1} 、

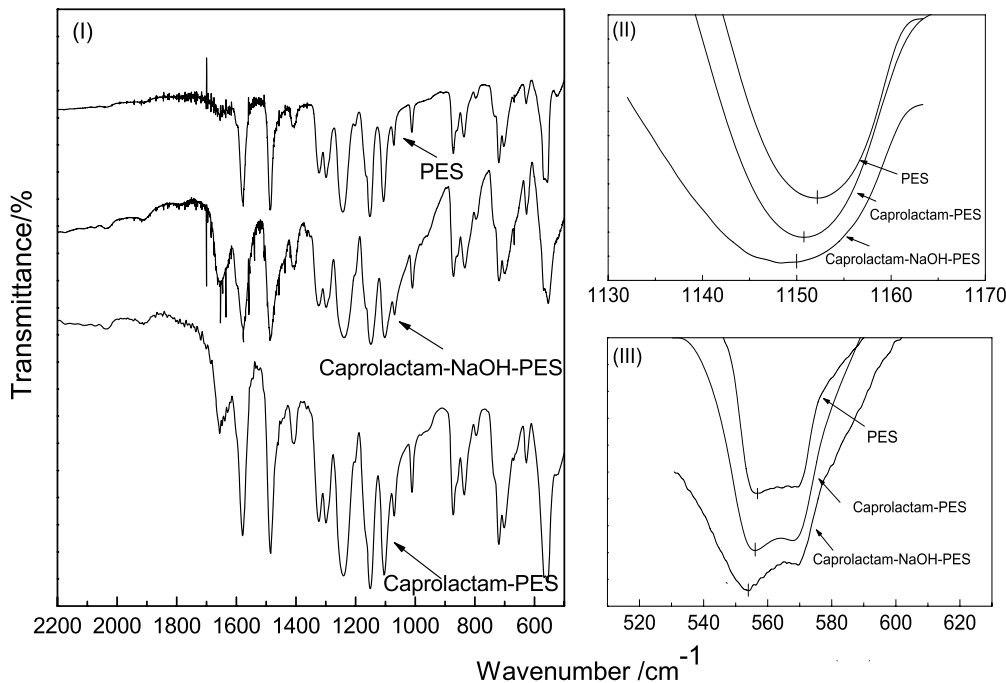


图 1 PES、PES/己内酰胺和 PES/己内酰胺钠体系的红外谱图

Fig.1 FT-IR spectra of PES, caprolactam-PES and caprolactam-NaOH-PES (I: whole range of spectra; II: localization of spectra at 1152 cm^{-1} O=S=O; III: localization of spectra at 557 cm^{-1} O=S=O)

1323 cm^{-1} 和 1300 cm^{-1} 分别为砜基中 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的对称和不对称伸缩振动, 557 cm^{-1} 为其弯曲振动, 1242 cm^{-1} 为芳香醚 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动, 1107 cm^{-1} 为砜基中 $\text{S}-\text{C}$ 的伸缩振动, 而 1072 cm^{-1} 、 1012 cm^{-1} 和 837 cm^{-1} 为苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 的面内弯曲振动^[12]. 当 PES 溶解于己内酰胺后, 这些振动频率发生不同程度的变化, 均向低波数方向移动了 1-3 个波数. 并且当 NaOH 加入后, 这些特征基团的位移更为剧烈. 其原因可能是, PES 分子链上的砜基具有较强的吸电子性, 而且 ϵ -己内酰胺中酰胺键中的氢原子表现出较强的正电性, 二者之间较强的相互作用使聚醚砜充分溶解在己内酰胺熔体中. NaOH 的加入使电子云进一步偏移, PES 分子链与己内酰胺更容易形成氢键, 导致更大相互作用加速了 PES 在己内酰胺中的溶解过程. 因此, ϵ -己内酰胺中酰胺键的氢原子容易与 PES 中砜基的氧原子产生氢键作用, 导致 PES 均匀分散在 ϵ -己内酰胺熔体中.

阴离子聚合反应产生的强碱环境导致 PES 与己内酰胺单体的相互左右进一步增强, 使 PES 能很好的分散在己内酰胺熔体中. 当阴离子聚合反应发生后, 尽管 PES 与尼龙分子链的相互作用下降, PES 会

逐渐析出, 但此聚合反应速度较快, 表观粘度迅速升高. PES 的这种分散状态基本上被保留在原位复合材料中. 于是, 在较低的温度 ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下实现了 PES 以较小的相畴分散在尼龙 6 基体中.

2.2 PES 与尼龙 6 基体之间的相互作用

利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 检测了原位复合材料样品各元素的结合能. 图 2 表明, PES 加入后 C1s 和 N1s 的结合能基本上保持不变, 而 O1s 的结合能却发生了显著变化. 双键氧基团的 O1s 峰位于 $531\text{--}532\text{ eV}$, 而单键氧基团的 O1s 峰则位于 533 eV 左右^[13]. PES 中的 O 处于两种环境, 两个峰分别对应 $\text{O}=\text{S}$ 与 $\text{O}-\text{C}$, 电子结合能分别为 531.6 eV 、 533.6 eV ; 而 MC 尼龙 6 中的 O 只有一种化学环境 ($\text{O}=\text{C}-\text{N}$), 只在 531.20 eV 处出现单峰. 对于 PES/MC 尼龙 6 复合材料, 双键氧向高结合能方向移动, 位于 531.40 eV , 介于纯 MC 尼龙 6 与 PES 双键氧结合能之间. 这表明, 在 PES/MC 尼龙 6 原位聚合复合材料中, PES 与 MC 尼龙 6 之间存在强相互作用, 导致双键氧所处的化学环境产生变化, 使其结合能发生位移. 这说明 PES 中的砜基容易与尼龙 6 产生氢键作用, 和 PES 与己内酰胺之间的相互作

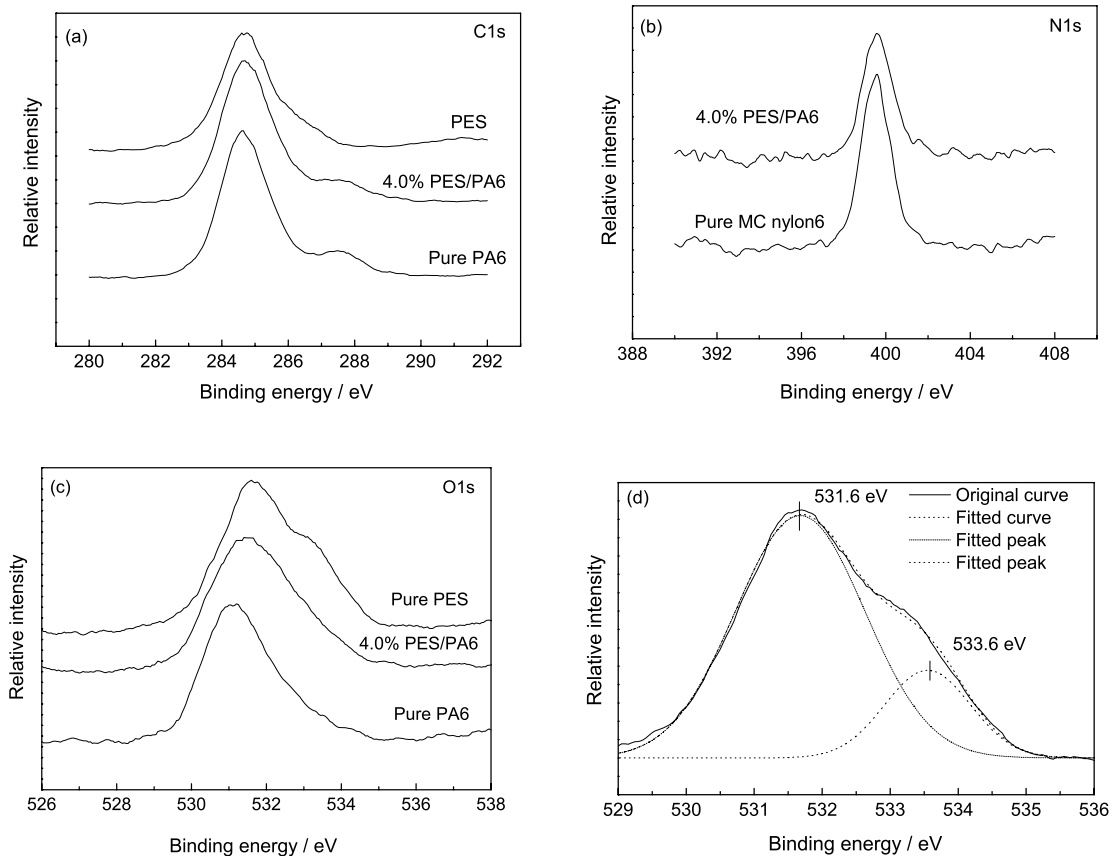


图 2 样品中 C、N、O 元素的 X 射线光电子能谱和聚醚砜中 O 元素的分峰拟合图

Fig.2 XPS spectrum of samples (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s and the curve fitting of O1s of PES (d)

用是一致的。

在图 3 中, 复合材料中 PES 的红外光谱特征峰表征 1323 cm^{-1} 和 1153 cm^{-1} 处为 O=S=O 的不对称和对称伸缩振动, 1107 cm^{-1} 为砒基上的硫原子与邻近碳原子 S—C 键的伸缩振动. 与纯 PES 相比, 复合材料的特征峰均向高波数方向移动了 2 个波数, 表明这些特征基团的化学环境发生了变化, 这也说明复合材料中 PES 与 MC 尼龙 6 之间存在强相互作用, 与 XPS 的结果是一致的。

2.3 PES/MC 尼龙 6 原位复合材料的形态

图 4 给出了原位复合材料经 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 蚀刻 48 h 后的扫描电镜照片. PES 溶解于 DMF, 而 DMF 是尼龙 6 的非溶剂, 因此照片中蚀刻的孔洞是 PES 的相畴. PES 含量小于 2.0% 时, 断面均较为光滑, 呈鱼鳞片状, PES 在基体 MC 尼龙 6 中分散较好, 蚀刻的 PES 粒子少, 孔洞较小, 而且 PES 的相畴尺寸较小, 小于 500 nm. 随着 PES 含量的增加, 断面变得较为粗糙, 被 DMF 刻蚀的 PES 粒子增多且孔洞变大, 孔径尺寸在 $0.5\text{--}1.0\text{ }\mu\text{m}$ 之间. 当 PES 含量较低时, PES 的分子链与己内酰胺充分接触和作用, 使 PES 以较小的相畴均匀地分散在己内酰胺融

体中. 原位聚合形成复合材料后, 依然保持良好的分散状态, 相畴较小. 随着 PES 含量的增加, PES 分子链的团聚增强, 相区变大, 因而孔洞的数量多、直径大. 但是其相畴的尺寸明显比熔融共混样品的小 (其平均相畴尺寸为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右), 为 PES 充分发挥作用奠定了基础 [14,15].

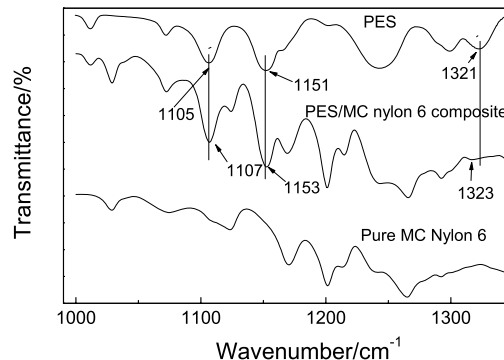


图 3 纯 MC 尼龙 6、PES 与 PES/MC 尼龙 6 原位聚合复合材料的红外光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of pure MC nylon 6, PES and PES/MC nylon 6 in-situ composite

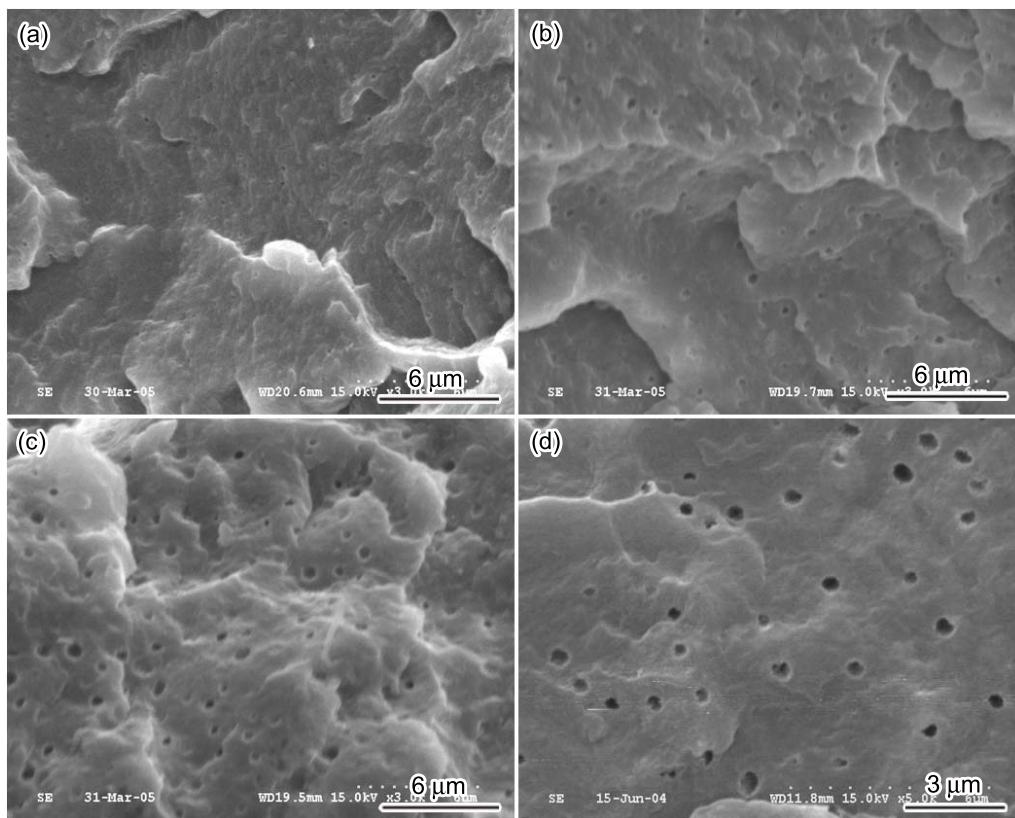


图 4 聚醚砒/MC 尼龙 6 原位复合材料的扫描电镜照片

Fig.4 SEM photographs of PES/MC nylon 6 in-situ composites with different PES mass fractions (a) 0%, (b) 2.0%, (c) 4.0% and (d) 6.0%

2.4 PES/MC 尼龙 6 原位复合材料的热性能和应力应变行为

PES 的加入能显著提高尼龙 6 树脂的热稳定性. 在相同的质量损失条件下, 复合材料的分解温度明显高于纯 MC 尼龙 6 的分解温度 (图 5a), 表明 PES 的引入有助于提高复合材料的热性能. 随着 PES 含量的增加, 当 PES 含量大于 4.0% 时, 其热分解温度的

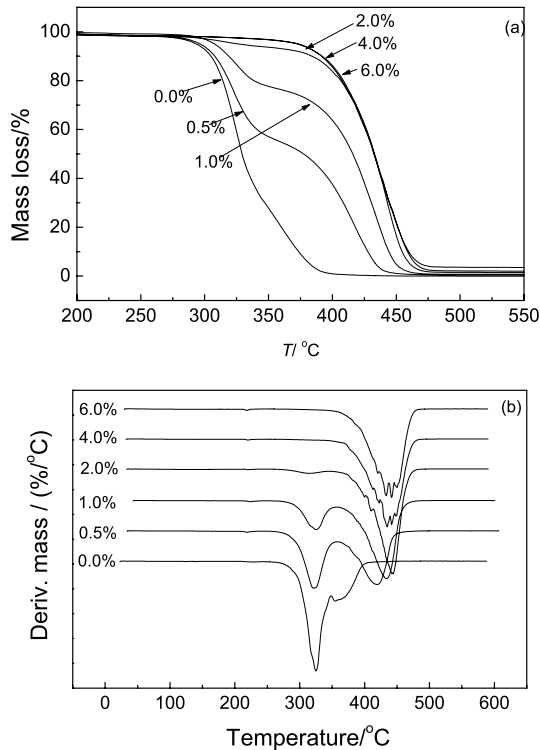


图 5 聚醚砜/MC 尼龙 6 原位聚合复合材料以 10 °C/min 的升温速率测得的热失重曲线和对应的微分曲线

Fig.5 TGA (a) and DTG (b) curves of PES/MC nylon 6 in-situ composites with various ratios as marked at 10 °C/min

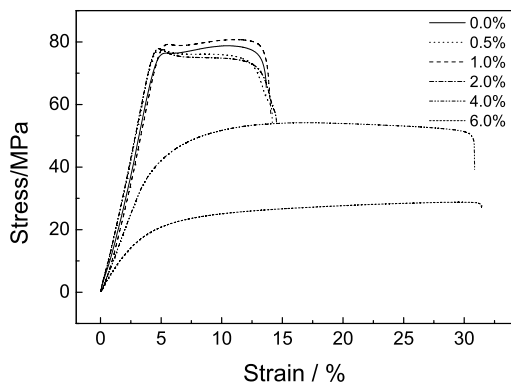


图 6 聚醚砜/MC 尼龙 6 原位复合材料应力应变曲线

Fig.6 Curves of stress vs strain of PES/MC nylon 6 in-situ composites

增加不明显.

在聚合物的共混物中, 添加组分与基体之间较强的相互作用力阻碍了基体大分子的运动, 从而提高基体大分子的热稳定性^[16,17]. 由于 PES 与 MC 尼龙 6 基体之间存在较强的氢键相互作用, 随着 PES 含量的增加, 更多的 PES 分子链可以同尼龙 6 的分子链产生相互作用, 有效提高了尼龙 6 的热稳定性; 但是, PES 分子链的团聚增强导致 PES 相区变大, 分散程度降低, 影响了 PES 与尼龙 6 分子链之间有效的相互作用. 当体系中 PES 的含量为 4.0%, 复合材料的热稳定性基本稳定, 不再随 PES 含量的增加而增加. 纯 MC 尼龙 6 的热分解分两个阶段 (图 5b), PES 的引入抑制了第一阶段的热分解过程, PES 含量为 2.0% 时的峰变成一个肩峰, 含量继续增加则消失. 随着 PES 含量的增加, 第二阶段的分解温度提高. 由此可见, PES 的引入有效提高了 PES/MC 尼龙 6 原位复合材料的热稳定性.

由图 6 可见, 当 PES 含量小于 2.0% 时, 复合材料的应力应变曲线几乎重叠, 并表现出明显的屈服点; 而当 PES 含量大于 4.0% 时, 其应力应变曲线表现出与无屈服点的韧性材料的拉伸曲线. 这表明, 较大含量的 PES 虽然使其刚性下降, 但是韧性却提高了, 与有机刚性粒子的增韧作用是一致的^[18-20]. PES 与尼龙 6 之间较好的相互作用, 保证了 PES 刚性粒子与尼龙 6 基体之间较好的界面粘合. 当基体尼龙 6 受应力时, 界面把应力传递到 PES 刚性粒子, 在“冷拉”过程中 PES 粒子形变消耗了大量能量, 因此材料表现出较高的韧性.

3 结 论

聚醚砜 (PES) 与己内酰胺熔体之间产生较强的氢键作用, 导致其在己内酰胺熔体中具有较好的相容性和分散性, 因此在使用阴离子聚合物技术制备 PES/尼龙 6 原位复合材料的过程中, PES 能以较小的相畴均匀分散在尼龙 6 基体中, 可以在低温 (150 °C) 下制备 PES/尼龙 6 复合材料. PES 与尼龙 6 之间的氢键作用有效地抑制了尼龙 6 的第一阶段的热分解过程, 提高了复合材料的热稳定性. PES 刚性粒子与尼龙 6 基体之间较好的界面粘合提高了 PES/MC 尼龙 6 复合材料的韧性.

参 考 文 献

- 1 B.Nandan, K.N.Pandey, G.D.Pandey, A.Singh, L.D.Kandpa, G.N.Mathur, Miscibility behaviour of poly(ether sulphone)/nylon-6 blends, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **64**, 529 (2001)

- 2 V.L.Rao, P.U.Sabeena, M.R.Rao, K.N.Ninan, Synthesis and characterization of poly(ether sulfone) and poly(ether sulfone ketone) copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, **73**(11), 2113(1999)
- 3 H.Chen, G.Belfort, Surface modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes by low-temperature plasma-induced graft polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, **72**(13), 1699(1999)
- 4 R.Kumar, U.De, R.Prasad, Physical and chemical response of 70 MeV carbon ion irradiated polyether sulphone polymer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **248**(2), 279(2006)
- 5 ZHANG Jun, HE Jiasong, The interfacial compatibilization for PSF/LCP blends by a maleic anhydride modified polysulfone, *Chemical Research in Chinese Universities*, **22**(8), 1419(2001)
(张 军, 何嘉松, 酸酐化聚砜对聚砜/液晶聚合物共混物的界面增容作用, *高等学校化学学报*, **22**(8), 1419(2001))
- 6 LIU Yanjun, JIAN Xigao, LIU Shengjun, Synthesis and characterization of poly(ether sulfone ketone) containing phthalazinone moiety, *Chinese Journal of Material Research*, **14**(1), 100(2000)
(刘彦军, 蹇锡高, 刘圣军, 含二氮杂萘结构聚醚砜酮酮的合成及表征, *材料研究学报*, **14**(1), 100(2000))
- 7 J.E.Harris, E.Ga, G.T.Brooks, Process for miscible blends of imide containing polymers with poly(aryl sulfones), United States Patent, 5134202(1992)
- 8 M.J.El-Hibri, R.Ga, J.L.Melquist, Blends of polyether sulfones and copolyimides, United States Patent, 5026311(1993)
- 9 D.W.Van Krevelen, *Properties of Polymers: Their Estimation and Correction with Chemical Structure* (New York: Hsevier Scientific Publishing Company, 1976) p.95
- 10 Y.Minoura, T.Hanada, T.Kasabo, Y.Ueno, Cationic graft copolymerization of styrene onto chlorinated butyl rubber, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **4**(7), 1665(1966)
- 11 Allan Francis Murray Barton, *Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters* (CRC Press Inc, 1990) p.72
- 12 WANG Honghua, LUO Faliang, BO Shuqin, CHEN Tianlu, Cyclo-depolymerization of several amorphous aromatic polyether sulfone (ketone) and ring-opening polymerization of the products, *Acta Chimica Sinica*, **62**(14), 1344(2004)
(王红华, 罗发亮, 薄淑琴, 陈天禄, 几种无定型聚芳醚砜(酮)的成环解聚及产物的开环聚合, *化学学报*, **62**(14), 1344(2004))
- 13 G.Beamson, D.Baiggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers-The Scienta ESCA300 Database* (NewYork, John Wiley & Sons Press, 1995) p.87
- 14 T.O.Ahn, S.C.Hong, H.M.Jeong, J.H.Kim, Nylon 6-polyethersulfone-nylon 6 block copolymer: synthesis and application as compatibilizer for polyethersulfone/nylon 6 blend, *Polymer*, **38**(1), 207(1997)
- 15 P.Charoensirisomboon, T.Chiba, K.Torikai, H.Saito, T.Ougizawa, T.Inoue, M.Weber, Morphology-interface-toughness relationship in polyamide/polysulfone blends by reactive processing, *Polymer*, **40**(25), 6965(1999)
- 16 T.Kyu, Z.L.Zhou, G.C.Zhu, Y.Tajuddin, S.Qutubuddin, Novel filled polymer composites prepared from in situ polymerization via a colloidal approach: I. Kaolin/nylon-6 in situ composites, *J. Polym.Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**(10), 1761(1996)
- 17 K.Yano, A.Usuki, A.Okada, T.Kurauchi, O.Kamigaito, Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**(10), 2493(1993)
- 18 J.C.Angola, Y.Fujita, T.Sakai, T.Inoue, Compatibilizer-aided toughening in polymer blends consisting of brittle polymer particles dispersed in a ductile polymer matrix, *J. Polym. Sci., Part B:Polym. Phys.*, **26**(4), 807(1988)
- 19 T.Kurauchi, T.Ohta, Energy absorption in blends of polycarbonate with ABS and SAN, *Journal of Materials Science*, **19**(5), 1699(1988)
- 20 S.Lumlong, K.Kuboyama, T.Chiba, T.Ougizawa, Brittle-ductile transition in reactive PBT/SAN blends, *Macromolecular Symposia*, **233**(1), 17(2006)