

# The Influence of Relative Humidity on the Impact Properties and Morphology of Polyamide-6 Based Composites

## Si Chen, Yong-jie Wang, Yu-xin Dong, Xian-jie Gong, Li-dan Fu, Xu Wang\*

College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, China, 310014

Abstract: The influence of relative humidity on the impact properties of polyamide-6 (PA6) based composites was discussed. The crystallinity and glass transition temperature ( $T_g$ ) of pure PA6 were researched with differential scanning calorimetry (DSC), and the impact fracture surface morphology of PA6 based composites was investigated by scanning electron microscope (SEM), respectively. The results showed that the water absorption and the impact strength of polyamide-6 based composites were larger with the higher relative humidity. Furthermore, the glass transition temperature of pure PA6 was decreased with the water absorption increased. The impact energy applied on the PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub> ternary composites prepared via two-step was dissipated by the fibers, cavitations and shear bands which were induced by "sandbag" microstructure particles finely dispersed in PA6 matrix. Therefore, it had higher impact strength and ductility than PA6/EPDM binary composites or PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub> ternary composites prepared via two-step.

Keywords: polyamide-6; "sandbag" structure; relative humidity; impact properties

# 相对湿度对 PA6 基复合材料冲击性能及断面形貌的影响

# 陈思,王勇杰,董玉欣,龚先杰,傅李丹,王旭\*

浙江工业大学化学工程与材料学院,杭州,中国,310014

**摘 要:**本文研究了相对湿度对聚酰胺 6(PA6)基复合材料冲击性能的影响,并采用差示扫描量热仪(DSC) 分析纯 PA6 的结晶性能与玻璃化转变温度(Tg),利用扫描电子显微镜(SEM)观察复合材料的冲击断面 形貌。研究发现:随着相对湿度增加,各体系的吸水率变大,冲击强度显著地提高,且使得纯 PA6 的 Tg 降低;两步法制备的 PA6/EPDM/nano-CaCO3 三元复合材料含有均匀分散的"沙袋结构"粒子,能够形成微纤 与空穴,并诱发基体屈服产生剪切带来耗散外界作用能,因此,比 PA6/EPDM 二元复合材料和一步法制备 的 PA6/EPDM/nano-CaCO3 三元复合材料具有更高的冲击强度与韧性。

关键词:聚酰胺 6,沙袋结构,相对湿度,冲击性能

聚酰胺 6 (PA6)具有优异的力学性能、电性能、耐化学药品性、自润滑性,良好的成型加工性能,在汽车部件、机械部件、电子电器等领域得到广泛应用。 但其低温冲击性能差及吸水率高,限制了在生产实践中进一步的应用<sup>[1,2]</sup>。近年来,为结合弹性体和无机粒子改性聚合物的优点,有关聚合物/弹性体/无机粒子 三元复合材料的研究越来越多,并取得了显著进展<sup>[3,4]</sup>。弹性体包覆无机粒子分散在聚合物基体中能同时 实现增韧与增强,是近期的一个研究热点。

在之前的研究中,通过调节马来酸酐接枝三元乙 丙橡胶(EPDM-g-MA)与三元乙丙橡胶(EPDM)的复配 比例等,在 PA6 中实现了"沙袋结构"的构建,发现 "沙袋结构"粒子能显著的提高 PA6 复合材料的韧性 <sup>[5,6]</sup>。熊玉竹等<sup>[7,8]</sup>对 PA6/POE-g-MAH 共混体系缺口冲击断裂机理进行了研究,发现随着 POE-g-MAH 质量分数增加,共混体系的缺口冲击断裂发生脆韧转变,裂纹源由"中心辐射型"转变为"线型",裂纹扩展形貌由岩石状脆性断裂特征转变为具有横纹形貌的韧性断裂特征。D.P.N. Vlasveld 等<sup>[9]</sup>研究硅酸盐纳米复合材料的吸水性及其对机械性能的影响后认为,随着吸水率的增加,复合材料的弹性模量下降,延展性提高,而且 PA6 吸水后水分子干扰聚合物分子链间的氢键,提高链段流动性,使得 Tg 下降。

本文采用 PA6 作为基体, EPDM、EPDM-MAH、 nano-CaCO<sub>3</sub> 为分散相,研究相对湿度对纯 PA6 和 PA6/EPDM、PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub> (一步法)、 PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub> (两步法)、PA6/ nano-CaCO<sub>3</sub>

## 基金项目:国家自然科学基金项目 (50573067)



四种 PA6 基复合材料冲击性能的影响,并采用 DSC 分析水份含量变化对纯 PA6 结晶性能与玻璃化转变温度的影响,同时采用 SEM 观察 PA6 基复合材料的冲击断面形貌,研究各体系的断裂模式。

# 1. 实验部分

## 1.1 主要原料

尼龙6 (PA6): 1013B, 日本宇部兴产株式会社;

纳米碳酸钙(nano-CaCO<sub>3</sub>): Winnofil-SPM,比利时苏威集团,平均粒径70nm;

三元乙丙橡胶(EPDM): Nordel IP 3745P,美国 杜邦公司;

马来酸酐接技三元乙丙橡胶(EPDM-g-MAH): EPA830,杭州海一化学高分子材料有限公司,接技率 0.8wt%,

文章中的EPDM是指EPDM : EPDM-g-MAH = 20:80 (质量比)的混合物。

## 1.2 仪器及设备

双辊开炼机: SK-160B, 上海橡胶机械厂;

双螺杆挤出机: TE-35,南京科亚实业有限公司; 注塑机: HTF60W2,宁波海天集团;

差示扫描量热仪 (DSC): Q-100, 美国 TA 公司; 恒温恒湿箱: LHS-100CA, 上海蓝豹实验仪器有 限公司;

摆锤冲击试验机:ZBC1251-2, 深圳新三思技术有限公司:

扫描电子显微镜 (SEM): Hitachi S-4700, 日本 日立公司。

## 1.3 试样制备

制备了五种 PA6 基复合材料: 纯 PA6、 PA6/EPDM 二元复合材料、PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub> (一步法)三元复合材料和 PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub> (两 步法)三元复合材料、PA6/nano-CaCO<sub>3</sub>二元复合材料, 其中纯 PA6、PA6/EPDM 二元复合材料、PA6/nano -CaCO<sub>3</sub> 二元复合材料和 PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub> (一 步法) 三元复合材料按配方(表 1)在双螺杆挤出机上 直接熔融共混造粒; PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub> (两步法) 三元复合材料, EPDM 和 nano-CaCO<sub>3</sub> 先在双辊开炼 机上混炼 10 min 制得预混料,预混料再与 PA6 在双螺 杆挤出机上熔融共混造粒,所得粒子在注塑机注射成 标准试样用于性能测试。双辊混炼温度 140~150 ℃, 挤出温度 200~230 ℃,注塑温度 220~250 ℃。混合前 PA6、nano-CaCO<sub>3</sub> 及预混料均在 105 ℃下真空干燥 6 h。文中分别用 E0、E1、E2、E3 和 E4 代表纯 PA6、 PA6/EPDM 二元复合材料、PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub>(一步法)三元复合材料和 PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub>(两步法)三元复合材料、PA6/nano-CaCO<sub>3</sub>二元复合材料。

#### 表 1 PA6 基复合材料各成分的体积分数含量

Table 1 The volume fraction of each components of PA6 based composites

	PA6 (vol %)	EPDM (vol %)	Nano-CaCO <sub>3</sub> (vol %)
E0	100.00	0.00	0.00
E1	70.00	30.00	0.00
E2	70.00	25.75	4.25
E3	70.00	25.75	4.25
E4	70.00	0.00	30.00

注: PA6 密度为 1.13×10<sup>3</sup> Kg/m<sup>3</sup>, EPDM 密度为 0.88×10<sup>3</sup> Kg/m<sup>3</sup>, nano-CaCO<sub>3</sub> 密度为 2.71×10<sup>3</sup> Kg/m<sup>3</sup>。

## 1.4 性能测试

冲击测试:将试样放置在温度为 23 ℃,相对湿度 分别为 50 %、70 %、90 %、100 %的恒温恒湿箱中 48 h,另一组试样放置在温度为 23 ℃的真空烘箱中 48 h, 然后按测试标准 GB/T 1043-93 进行简支梁缺口冲击 试验。

吸水率测试: 按测试标准 GB/T 1034-2008 测定 4 ×10×80 试样在温度 23 ℃、相对湿度分别为 50 %、 100 %下的吸水率。

差示扫描量热(DSC)分析:试样经烘箱 105 ℃ 烘 6 h 或恒温恒湿箱 23 ℃、湿度分别为 50 %和 100 % 下放置 48 h。在氮气氛下,测定玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>) 与结晶度(X<sub>t</sub>)。先以 10 ℃/min 的速度降至-50 ℃, 再以 10 ℃/min 的速度升至 250 ℃,恒温 1 min,最后 以 10 ℃/min 的速度降至 25 ℃。

形态观察:取温度23 ℃、相对湿度50%下处理后 各试样的冲击断面,喷金后置于Hitachi-S4700 (II) 扫 描电子显微镜(SEM)下观察断面形态。

## 2. 结果与讨论

## 2.1 相对湿度对 PA6 基复合材料冲击性能的影响

The 7th National Conference on Functional Materials and Applications



#### 表 2 不同相对湿度下 PA6 基复合材料的吸水率

Table 2 The water absorption of PA6 based composites on different relative humidity

	E0	E1	E2	E3	E4			
相对湿度 50 %	0.147	0.126	0.122	0.133	0.085			
相对湿度 100 %	2.762	1.980	1.919	1.785	1.228			
注: 纯 PA6(E0) 、 PA6/EPDM 二元复合材料(E1)、								
PA6/EPDM/nano-CaCO3(一步法) 三元复合材料(E2)、								

表 2 为不同相对湿度下 PA6 基复合材料的吸水 率,图1为纯PA6(E0)、PA6/EPDM 二元复合材料(E1)、 PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub>(一步法)三元复合材料(E2)、 PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub>(两步法)三元复合材料(E3) 和PA6/nano-CaCO3二元复合材料(E4)五种PA6基复合 材料在不同相对湿度下对冲击强度的影响。可以发现, 纯 PA6 的冲击强度较低,弹性体与 nano-CaCO<sub>3</sub> 的加 入明显提高了冲击强度,而单独加入 nano-CaCO<sub>3</sub>降低 了冲击强度,两步法制备的 PA6/EPDM/nano-CaCO3 三元复合材料比一步法明显提高,这是由于受到外力 作用时,弹性体包覆 nano-CaCO<sub>3</sub>的"沙袋结构" 粒子 整体协同作用形成大量微纤与空穴,并诱发剪切带来 耗散能量,从而有效地提高了复合材料的冲击性能 [6,11]。结合表 2 和图 1 可知,随着相对湿度提高,吸 水率增大,各体系的冲击强度明显地增大,这是因水 起着增塑剂的作用,使得非晶区分子链段的运动增强, 降低了材料的 T<sub>g</sub><sup>[9,10]</sup>。其中一步法制备的 PA6/EPDM/nano

-CaCO<sub>3</sub> 三元复合材料冲击强度变化最明显,吸水率也比两步法增加的多,冲击强度从 31.2 kJ/m<sup>2</sup>增加到 48.6 kJ/m<sup>2</sup>,提高了 55.6%;而 PA6/nano-CaCO<sub>3</sub> 二元复合材料的冲击强度随相对湿度的提高变化不明显,吸水率也最小。分析认为,PA6 基复合材料的吸水部分主要是 PA6 基体,而 EPDM 和 nano-CaCO<sub>3</sub>吸水较少,因此,PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub>(两步法) 三元复合材料中EPDM 包覆 nano-CaCO<sub>3</sub>形成完整的"沙袋结构",使得吸水率比一步法制备的三元复合材料小,可见形成"沙袋结构"复合材料有利于降低环境相对湿度对材料性能的影响。

## 2.2 DSC 分析

利用 DSC 研究不同水分含量下纯 PA6 的结晶性



Fig 1 The effect of relative humidity on the impact strength of PA6 based composites

能。完全结晶的 PA6 熔融时的标准热焓△H<sub>ma</sub>为 190 J/g,可以由 DSC 熔融曲线上共混物的结晶熔融热计 算出它们的结晶度,现列于表 3 中。

$$X_{t}(\%) = \triangle H_{m} / (\triangle H_{ma}^{*} w)$$
(1)

其中  $X_t$ 为结晶度;  $\triangle H_m$ 为结晶熔融热, 由 DSC 熔融峰面积直接得到;  $\triangle H_{ma}$ 为结晶度为 100 %的相同标准聚合物的熔融热; w 为标准聚合物的百分含量。

表 3 纯 PA6 在不同水分含量下的结晶性能

Table 3 the crystallinity of pure PA6 on different moisture content

	$T_{c}(^{\circ}C)$	$T_{c \text{ set}}(^{\circ}\mathbb{C})$	X <sub>t</sub> (%)	
干燥	188.9	191.5	40.6	
相对湿度 50 %	188.7	191.5	40.3	
相对湿度 100 %	188.6	191.3	40.0	

注: T。为结晶温度, T。set 为起始结晶温度, Xt 为结晶度。

由表 3 可见,水分含量改变对纯 PA6 的结晶温度 影响较小,结晶度随相对湿度增加略微下降。图 2 为 不同水分含量下,纯 PA6 的玻璃化转变温度( $T_g$ )。 此 DSC 曲线存在一个或两个热效应,即玻璃化转变台 阶与蒸发吸热峰。纯 PA6 试样在 110 ℃下干燥 6 h 后 测定的  $T_g$ 为 52.06 ℃;在相对湿度 50 %下放置 48 h 后测定的  $T_g$ 为 7.56 ℃;同样,相对湿度 100 %下放 置 48 h 后测定的  $T_g$ 为 2.39 ℃。可见随着水分含量的 增加,纯 PA6 的  $T_g$ 逐渐下降。这是由于水起着增塑剂 的作用,水分含量提高使 PA6 分子链段解缠,链段运 动变得容易,从而使得 PA6 的  $T_g$ 降低<sup>[9,10]</sup>。





图 2 不同水分含量对纯 PA6 玻璃化转变温度(Tg)的影响

Fig 2 The effect of different moisture content on the glass transition temperature of pure PA6

## 2.3 冲击断面形貌

图 3 为 PA6 基复合材料的冲击断面 SEM 图。图 3(a)可见, 纯 PA6(E0)的冲击断面规则、平整, 为脆性 断裂;图 3(b)中,PA6/EPDM 二元复合材料(E1)的冲 击断面出现空洞和 EPDM 颗粒, 空洞被拉长引起基体 屈服形变,有利于增韧;图 3(c)为 PA6/EPDM/nano -CaCO<sub>3</sub>(一步法)三元复合材料(E2)的冲击断面,存在 大量空洞和 nano-CaCO3 团聚体颗粒,无明显的基体屈 服形变,这是由于较大粒径的 nano-CaCO3 团聚体与 EPDM 各自分散在 PA6 基体中,当试样受到冲击时, nano-CaCO3团聚体容易成为应力集中点,使材料发生 断裂;图 3(d)为 PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub>(两步法)三元 复合材料(E3)的冲击断面,出现明显且规则的拉丝现 象,并伴随着空穴和"微纤",存在基体屈服形变,另 外,空穴化的"沙袋结构"粒子充当应力集中点,诱发 基体屈服产生剪切带,耗散外界作用能,提高了材料 韧性<sup>[6,11,12]</sup>: PA6/nano-CaCO3 二元复合材料(E4)的冲击 断面较平整, nano-CaCO3 团聚体周围形成空洞, 表现 为脆性断裂。

## 3. 总结

1. 随着相对湿度增加,各体系吸水率与冲击强度显著 地提高,其中一步法制备的 PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub> 三元复合材料冲击强度变化最明显,且吸水率比两步 法增加的多,冲击强度从 31.2 kJ/m<sup>2</sup>增加到 48.6 kJ/m<sup>2</sup>, 提高了 55.6 %,可见两步法制备的"沙袋结构"体系 有利于降低环境相对湿度对材料性能的影响。



图 3 PA6 基复合材料的冲击断面 SEM 图(箭头指冲击方面)(×1000): (a) 纯 PA6(E0); (b) PA6/EPDM 二元复合材料(E1); (c) PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub>(一步法)三元复合材料(E2); (d) PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub>(二步法)三元复合材料(E3); (e) PA6/nano-CaCO<sub>3</sub>二元复合材料(E4)

Figure 3 SEM micrographs of impact fracture surface of PA6 based composites (headed arrows indicate impact direction) (×1000): (a) pure PA6 (E0); (b) PA6/EPDM binary composites (E1); (c)
PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub> (one-step) ternary composites (E2); (d)
PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub> (two-step) ternary composites (E3); (e)
PA6/nano-CaCO<sub>3</sub> binary composites (E4)

2. DSC 分析得出由于水在聚合物中起到增塑剂的作用,使得聚合物分子链段运动容易,从而降低了聚合物的 T<sub>g</sub>,使纯 PA6 的 T<sub>g</sub>从干燥态下的 52.06 ℃降至相对湿度 100 %下的 2.39 ℃;

3. SEM 冲击断面形貌研究认为两步法制备的 PA6/EPDM/nano-CaCO<sub>3</sub> 三元复合材料含有均匀分散 的"沙袋结构"粒子,能够形成大量的微纤与空穴,并 诱发基体屈服产生剪切带来耗散外界作用能,具有更 高的冲击强度与韧性。

## References (参考文献)

- Kelnar I, Kotek J, Kapralkova L, et al. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96(2): 288-293.
- [2] Kelnar I, Kotek J, Kapralkova L, et al. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(2): 1571-1576.
- [3] Wang X, Sun J, Huang R. [J]. Journal of Applied Polymer Science,

The 7th National Conference on Functional Materials and Applications



2006, 99(5): 2268-2272.

- [4] Ahn Y C, Paul D R. Polymer, 2006, 47(8): 2830-2838.
- [5] Wang X, Wang XD, Xu XB. [J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2009, 48(6): 1212-1221.
- [6] Wang Xiaodong, Xu Kejie, Wang Xu, et al. [J]. Plastics, 2009, 38(5): 11-13.

王晓东, 徐科杰, 王 旭, 等. [J]. 塑料, 2009, 38(5): 11-13.

[7] Xiong Yuzhu, Tu Mingjing, Yu Jie, et al. [J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(10):1688-1691
熊玉竹,涂铭旌,于杰,等. [J]. 功能材料, 2009, 40(10):1688-1691
[8] Xiong Yuzhu, Yu Jie, Wang Chaoxian, et al. [J]. Polymer Materials

[8] Xiong Yuzhu, Yu Jie, Wang Chaoxian, et al. [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(9):117-120 熊玉竹, 于杰, 王超先, 等. [J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(9):117-120

- [9] Vlasveld D P N, Groenewold J, Bersee H E N, et al. [J]. Polymer, 2005, 46(26):12567-12576
- [10] Zhu Benwei, Zhu Hua, Lv Guiying, et al. [J]. Modern Plastics Processing and Application, 2008, 20(5):5-7 朱本玮,朱华, 吕桂英,等. [J]. 现代塑料加工应用, 2008, 20(5):5-7
- [11] Fu Lidan, Chen Si, Wang Yongjie, et al. [J]. China Plastics, 2010, 24(6):19-23.

傅李丹,陈思,王勇杰,等.[J]. 中国塑料,2010,24(6):19-23.

[12] Fu Lidan, Wang Yongjie, Wang Xiaodong, et al. [J]. Chinese Polymer Bulletin, 2010, (10):75-79 傅李丹,王勇杰,王晓东,等. [J]. 高分子通报, 2010, (10):75-79