

生物基 PA56/PA11 的力学、结晶和流变性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.02.003

毛旭升 刘小超 李景波
刘跃军 于洪涛 宁辉翔
郑继超 邱瀚霖 陈 璟

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘 要: 采用生物基 PA56 有望替代传统石油基尼龙, 实现尼龙材料的减碳降碳, 然而 PA56 韧性不足的问题限制其广泛应用。采用生物基 PA11 通过熔融共混增韧 PA56, 系统研究了 PA56/PA11 的相容性、结晶行为、热性能和力学性能。结果发现: 共混物只有一个 T_g , 说明 PA56 和 PA11 在共混物中具有较好的相容性; PA11 的加入使 PA56 的结晶度和结晶温度有所降低, 但对其的熔融温度影响不大; PA11 的加入能够有效提升混合材料的韧性, 在 PA11 质量分数为 40% 时, 共混物的断后伸长率由 PA56 的 5.27% 提高到了 44.26%, 提高了 739.8%; PA11 质量分数为 20% 时, 冲击强度由 PA56 的 4.519 MPa 提高到 5.569 MPa, 提高了 23.2%。PA11 的加入可有效提高 PA56 的韧性, 提升生物基尼龙材料的综合性能, 拓宽其应用领域。

关键词: 尼龙 56; 尼龙 11; 熔融共混; 增韧

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)02-0015-09

引文格式: 毛旭升, 刘小超, 李景波, 等. 生物基 PA56/PA11 的力学、结晶和流变性能研究 [J]. 包装学报, 2024, 16(2): 15-23.

1 研究背景

随着“双碳”政策的不断推进, 生物基聚合物的需求正在不断递增。生物基聚合物的合成原料主要来源于可再生物质。生物基聚合物的应用可以减少对石油的依赖和二氧化碳的排放, 实现能源节约, 符合未来新材料的发展趋势^[1]。聚酰胺 56 (polyamide56, PA56) 是由淀粉发酵得到的戊二胺和己二酸聚合而成的生物基聚合物, 生物碱含量超过 40%。PA56 具有优异的抗疲劳性能、抗拉强度和较长的使用寿命, 有望替代石油基 PA66、PA6 等应用于纺织、汽车、家电等领域。然而, PA56 的韧性略显不足^[2-3]。尼龙

11 (polyamide11, PA11) 是一种稀有的生物基工程塑料, 由 11-氨基十一烷酸 (来源于蓖麻) 聚合而成, 具有极好的柔韧性, 其断后伸长率为 200% 左右, 并且在 -40 °C 下仍能保持接近常温时的冲击强度, 耐化学溶剂良、吸水率低、摩擦系数小, 在机械、汽车、电子等行业得到广泛应用。但因 PA11 合成工艺复杂、价格昂贵而限制了其应用。由于生物法戊二胺合成技术路线的逐渐成熟, 目前 PA56 的价格已逐步接近于 PA66, 因此 PA56 与 PA11 在性能和价格方面能够实现很好的优势互补, 将两者共混改性, 有望提高材料的综合性能, 拓宽其在工业上的应用范围。

近年来, 人们针对 PA56 的性能改进问题开展

收稿日期: 2023-12-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11872179, 12372245), 湖南省自然科学基金资助项目 (2019JJ50132, 2020JJ5136, 2020JJ5137); 长沙市科技计划基金资助项目 (kh2201380)

作者简介: 毛旭升 (1998-), 男, 河南汝州人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为高分子材料成型加工,

E-mail: 1476759639@qq.com

通信作者: 刘小超 (1988-), 男, 江西宜春人, 湖南工业大学副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事先进包装材料与技术研究,

E-mail: xcliu_2014@163.com

了初步的研究。Wang Z. 等^[4]对 PA66 与 PA56 进行熔融共混, 结果发现 PA56 与 PA66 经熔融挤出后有较好的相容性, 共混物的断后伸长率由纯聚合物的 50% 左右增加到了共混物的 550% 左右, 而材料的强度和模量没有受到损失, 这为制备具有广泛应用的高分子材料提供了一种简单而有前途的方法。钱思琦等^[5]利用熔融共混的方法制备了 PA56/PA6 共混物, 结果发现 PA56 的加入能够有效提升 PA6 基体的流动性, 且 PA56 的加入对 PA56/PA6 切片熔点和分解温度影响不大, PA56/PA6 共混体系仍具有较好的热性能。Zhang Y. H. 等^[6]采用聚多巴胺 (polydopamine, PDA) 涂层成功对埃洛石纳米管 (halloysite nanotubes, HNT) 表面进行改性, 并接枝硅烷偶联剂, 通过静电纺丝法成功合成了改性 HNT (PDA@HNT-V) 增强 PA56 纳米纤维, 结果表明复合纤维的抗拉强度提高了 67%, 热稳定性也有所提高, 同时 PA56 基体的分散性和相容性得到了有效改善。

有研究者通过在 PA56 中加入弹性体达到对 PA56 增韧的目的。Zhang Y. H. 等^[7]通过熔融共混的方法在 PA56 中加入甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚烯烃弹性体 (POE-g-GMA), 来提高复合材料韧性, 研究发现 POE-g-GMA 与 PA56 具有良好的相容性, POE-g-GMA 的加入不仅可以降低缺口敏感性, 还为进一步实现聚酰胺材料的超韧性提供理论指导。Xu Y. H. 等^[8]将 PA56 与马来酸酐接枝三元乙丙橡胶 (EPDM-g-MAH) 熔融共混, 研究发现含 EPDM-g-MAH 质量分数为 10% 的 PA56/EPDM-g-MAH 共混物具有较好的抗冲击性能和热性能, 且两者相容性良好, 弹性体表现为韧性断裂。Zhang Y. H. 等^[9]在后续研究中, 将以聚丙烯 (PP) 为核和以 POE-g-GMA 为壳组成的核壳橡胶 (CSR) 与生物基 PA56 熔融共混, 制备了 PA56/CSR 三元共混材料, 研究发现共混材料的冲击强度提高了 560%, 而拉伸性能损失较小。Wang Y. 等^[10]将 PA56 与马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物 (POE-g-MAH) 熔融共混, 研究发现乙烯-辛烯共聚物 (POE) 与 PA56 有很好的相容性。当添加 POE-g-MAH 的质量分数为 20% 时, 共混物的韧性达到最佳, 能够到达工业上对尼龙在超韧性和超抗冲性能上的要求。综合以上研究可以发现, PA56 与 PA6、PA66、弹性体等进行熔融共混, 能够改善 PA56 韧性不足的问题, 但以上研究所用的原料均来

源于石油, 这将影响最终产品的生物基特性。与这些材料相比, PA11 与 PA56 一样同属于脂肪族生物基尼龙, 并且其韧性较好, 有望在保证两者相容性和最终产品生物基特性的同时提高 PA56 的韧性。然而截至目前, 采用 PA11 增韧 PA56 的研究未见报道, 这将极大阻碍生物基尼龙的实际应用。

为探明 PA11 对 PA56 的微观结构和宏观性能影响规律, 本文利用双螺杆挤出机通过熔融共混制备 PA56/PA11 共混物, 并对共混物的结晶性能、热性能、流变性能和力学性能进行研究, 以提高 PA56 的韧性, 拓宽生物基尼龙的应用领域。

2 实验

2.1 实验材料与仪器

1) 主要材料

PA56, 牌号为 AF2800, 熔点为 254 °C, 玻璃化转变温度为 55 °C, 密度为 1.139 g/cm³, 购自宁夏伊品生物股份科技有限公司。PA11, 牌号为 BESNO TL, 熔点为 186 °C, 玻璃化转变温度为 50 °C, 密度为 1.03 g/cm³, 购自阿科玛 (上海) 化工有限公司。抗氧化剂 1010, 购自德国巴斯夫股份公司。

2) 主要仪器

真空干燥箱, DHG-101, 上海润台自动化设备有限公司; 双螺杆挤出机, CTE 35 PLUS, 南京科倍隆机械有限公司; 注塑机, MA860/260G, 海天塑机集团有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR spectrometer), Bruker TENSOR II, 德国布鲁克仪器有限公司; 差示扫描量热仪 (differential scanning calorimeter, DSC), Q20, 美国 TA 仪器公司; 热失重分析仪 (thermogravimetric analyzer, TGA), Q50, 美国 TA 仪器公司; 旋转流变仪, AR2000EX, 美国 TA 仪器公司; 电子万能试验机, ETM-104B, 深圳三思纵横科技有限公司; 悬臂梁摆锤冲击试验机, PIT-501J, 深圳万测试验设备有限公司; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), Sigma 300, 德国 ZEISS。

2.2 PA56/PA11 共混材料的制备

先将 PA56 和 PA11 原料置于 120 °C 真空干燥箱中干燥 12 h, 再通过双螺杆挤出机制备 PA56/PA11 共混物, 共混物的配比如表 1 所示。挤出机双螺杆转速设置为 180 r/min, 各温区温度为 230~270 °C。然

后将制备的共混物置于 80 ℃鼓风烘箱中干燥 8 h, 并分别使用平板硫化机和注塑机制备旋转流变和力学测试试样。用注塑机制备出符合 GB/T 1040.2—2006 测试标准的哑铃型样条和冲击样条, 注塑机的温区温度设置为 260 ℃。用平板硫化仪在 260 ℃温度下制备旋转流变试样, 试样直径为 25 mm、厚度为 1.2 mm。

表 1 PA56/PA11 共混物的原料配比

Table 1 Composition of PA56/PA11 blends

样 品	PA56	PA11-10	PA11-20	PA11-30	PA11-40	PA11
PA56 质量分数 /%	100	90	80	70	60	0
PA11 质量分数 /%	0	10	20	30	40	100
抗氧剂质量分数 /%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

2.3 测试与表征

1) FTIR 分析。用傅里叶变换红外光谱仪对样品结构进行表征。波长扫描范围为 400~4000 cm^{-1} , 光谱分辨率为 4 cm^{-1} , 每个光谱扫描 16 次。

2) 动态力学分析 (dynamic mechanical analysis, DMA)。采用三点弯曲模式, 频率为 1 Hz, 温度范围为 30~160 ℃, 升温速率为 3 ℃/min。损耗因子 ($\tan \delta$) 由系统自动记录。样条尺寸为 50 mm × 10 mm × 4 mm, 使用注塑机制备。

3) DSC 测试。使用差示扫描量热仪分析 PA56/PA11 共混物的熔化和结晶过程。首先, 以 10 ℃/min 的升温速率从室温升到 300 ℃, 在 300 ℃保持 3 min 以消除热历史; 然后, 以 10 ℃/min 的冷却速率冷却至室温, 再以 10 ℃/min 的升温速率升至 300 ℃。所有测量均在氮气气氛下进行, 流速为 50 mL/min, 采用第二次加热和第一次冷却曲线进行熔融和结晶分析。共混体系的结晶度可通过式 (1) 计算得出。

$$X_c = \frac{\Delta H_{f_1} + \Delta H_{f_2}}{w_{56} \times \Delta H_{m,56}^0 + w_{11} \times \Delta H_{m,11}^0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: ΔH_{f_1} 和 ΔH_{f_2} 分别为 PA56 和 PA11 的熔融焓; w_{56} 和 w_{11} 为混合物中 PA56 和 PA11 的质量分数; $\Delta H_{m,56}^0$ 和 $\Delta H_{m,11}^0$ 为 PA56 和 PA11 在 100% 结晶度下的标准熔融焓, 分别为 188.7 J/g 和 225.5 J/g。

4) TGA 测试。使用热失重分析仪进行 TGA 测试。将 3~5 mg 的样品放置在氮气气氛的铂金盘中, 以 10 ℃/min 的升温速率从室温加热到 600 ℃。

5) 流变性能测试。在样品与旋转流变仪底盘间距 1 mm、测试温度 190 ℃的条件下, 使用旋转流变仪对样品进行流变性能测试。采用动态应变

扫描测试, 测试模式为平行板模式, 应变区间为 0.01%~200%, 角频率为 10 rad/s。在线性区域内进行动态频率扫描, 角频率测试范围为 0.05~200 rad/s。

6) 力学性能测试。使用注塑机制备待测样品, 然后在电子万能试验机上进行力学性能测试。拉伸速率为 50 mm/min。冲击测试在悬臂梁摆锤冲击试验机上进行。

7) SEM 分析。对冲击样条的断面进行喷金处理, 使用扫描电子显微镜对断面进行观察。

3 结果与讨论

3.1 PA56/PA11 共混物的相容性

共混体系中各组分的相容性对聚合物的晶体结构和性能有重要影响。研究聚合物相容性的方法有很多种, 包括浊度^[11-12]、玻璃化转变温度 (T_g)^[13-14]、红外光谱^[15]、准分子荧光^[16]等。玻璃化转变是判断共混物相容性最常见和最简便的方法。具有完全相容组分的共混物具有单一的 T_g , 而具有完全不相容组分的共混物则具有各组分对应的 T_g 。PA56/PA11 共混物的动态损耗曲线 ($\tan \delta$) 如图 1 所示。

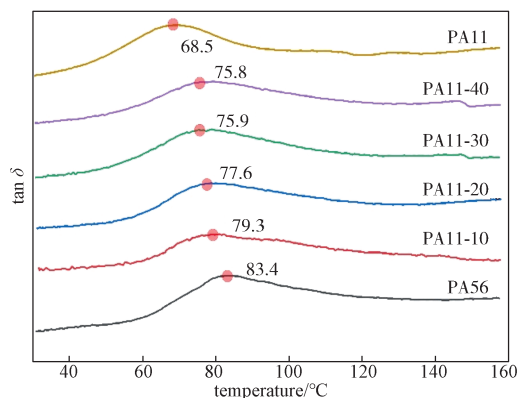


图 1 PA56/PA11 共混物的 DMA 测试曲线

Fig. 1 DMA curves of PA56/PA11 blends

由图 1 可以看出, PA56 和 PA11 的 T_g 分别为 83.4, 68.5 ℃。在 PA56/PA11 共混体系的动态损耗曲线上只观察到一个弛豫峰, 表明聚合物 PA11 和 PA56 具有良好的相容性。此外, 随着 PA11 含量的增加, 共混物的 T_g 往低温方向移动, 这与 Wang Z. 等^[4]研究 PA56/PA66 共混后 T_g 的变化趋势是一致的。这是由于 PA11 的柔性更高, 氢键密度低于 PA56, 其分子链运动能力更强, T_g 低于 PA56; 当 PA11 含量逐渐增加时, PA56 含量逐渐降低, PA11 和 PA56 的分子链相互作用, 导致共混体系分子链迁移率增加,

T_g 降低。

3.2 FTIR 分析

聚合物 PA56、PA11 和不同配比的 PA56/PA11 共混物的 FTIR 光谱如图 2 所示。由图 2 可知, PA56、PA11 及 PA56/PA11 共混物在 3298, 3082 cm^{-1} 处都存在特征峰, 这是由结晶和非晶部分的 N—H 键伸缩振动引起的。此外, 随着混合物中 PA11 的增加, 峰值

位置向更高的波数移动 (如图 2b), 说明混合物中氢键的浓度随 PA11 含量的增加而增加^[4]。

3.3 PA56/PA11 共混物的结晶性能

图 3 为不同配比的 PA56/PA11 共混物的 DSC 升温 and 降温曲线, 其相关数据如共混物的熔点 (T_m)、结晶温度 (T_c)、熔融焓 (ΔH_m)、结晶度 (X_c) 如表 2 所示。

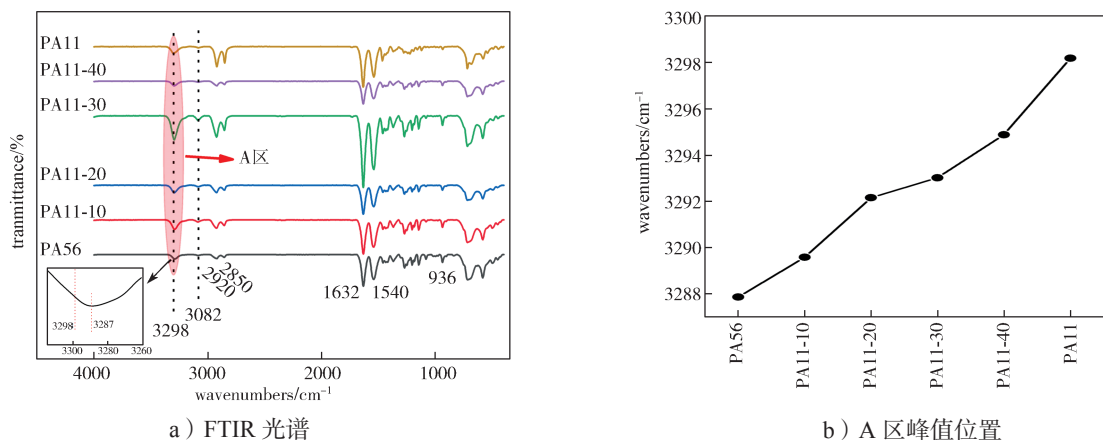


图 2 PA56/PA11 共混物的 FTIR 光谱及其 A 区峰值位置

Fig. 2 FTIR spectra of PA56/PA11 blends and the peak position in area A

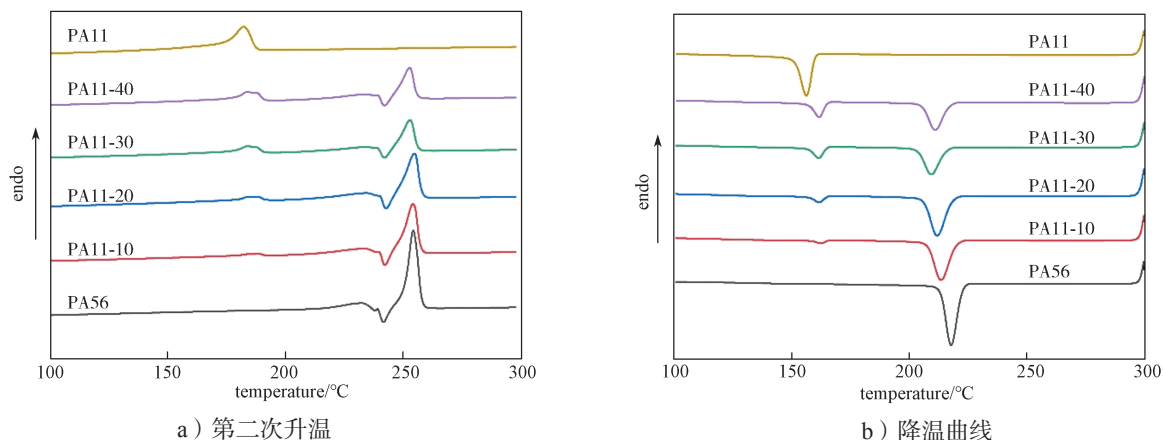


图 3 PA56/PA11 共混物的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of PA56/PA11 blends

表 2 PA56/PA11 共混物的 DSC 测试数据

Table 2 DSC thermal analysis data of PA56/PA11 blends

样品	$T_m/^\circ\text{C}$		$T_c/^\circ\text{C}$		$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$		$X_c/\%$		
	PA56	PA11	PA56	PA11	PA56	PA11	PA56	PA11	PA56/PA11
PA56	254.35		217.83		49.396		26.163		
PA11-10	254.35	188.97	213.43	162.06	38.265	1.662	22.519	7.357	20.745
PA11-20	254.85	185.01	211.82	161.60	32.916	4.432	21.779	9.809	19.042
PA11-30	252.82	184.83	209.24	161.48	21.964	7.727	16.619	11.402	14.859
PA11-40	252.65	184.16	210.78	161.73	18.970	9.662	16.775	12.014	14.083
PA11		182.39		156.31		40.608		18.008	

由图 3a 可知, 相较于 PA11, 在 PA56 吸热峰前 (242 °C 处) 出现了明显的放热峰, 这说明 PA56 在升温过程中出现了冷结晶行为, 这一现象是因为在较低的结晶温度下, 结晶得到的晶体并不是非常完善的, 随着温度的升高, 结晶不完善的晶体发生再结晶, 晶体趋于完善或者片晶厚度增加^[20]。升温曲线在 182 °C 处出现了 PA11 的熔融峰, 共混物中 PA11 的熔融温度整体高于纯 PA11 的熔融温度; 在 PA56/PA11 共混物中, PA11 的熔融温度随着 PA11 含量的增加而向低温移动, 当 PA11 质量分数为 10% 时, 共混物中 PA11 的熔融温度达到最大值 188 °C, 这可能是由于 PA56 和 PA11 在化学结构和氢键方面的相似性, 抑制了 PA11 分子链的运动, 导致了 PA11 晶体片层厚度的降低和不完善晶体的形成^[4]。

由图 3b 可知, PA56 和 PA11 的结晶峰值温度分别为 217, 156 °C, 共混物中分别在 210, 162 °C 左右出现了接近于 PA56 和 PA11 的结晶峰, 说明共混物中两种组分分别结晶。随着 PA11 含量的增加, PA56 的结晶峰值逐渐降低, PA11 的结晶峰值逐渐变高; 且 PA56 的结晶峰逐步往低温方向移动, 在 PA11 质量分数为 30% 时, PA56 的结晶温度降到最低, 由 217 °C 降到了 209 °C; PA11 的结晶温度向高温移动, 由 156 °C 提升到了 162 °C 左右, 但 PA11 的结晶温度受其添加量的影响较小。

由表 2 可知, PA11 的熔融焓随着其添加量的增加而逐渐升高。PA56 的结晶度随着 PA11 含量的增加逐渐降低, PA11 的结晶度随着其含量的增加而增大。这是因为在 PA56/PA11 共混体系中, 虽然 PA56 和 PA11 之间相似的分子结构没有发生很大变化, 但生成了嵌段共聚物, 使氢键仍然受到影响, 减弱了 PA56 结晶的能力, 因此导致 PA56 及共混体系结晶度的降低^[17]。

3.4 PA56/PA11 共混物的热稳定性

PA56/PA11 共混物的热失重曲线如图 4 所示, 对应的数据如表 3 所示。不同配比的共混物在失重 5%、50% 对应的温度值, 分别记为 $T_{5\%}$ 、 $T_{50\%}$, 其中 $T_{5\%}$ 可视为材料的初始热分解温度。

由图 4 可知, PA56、PA11 及其共混物在 100 °C 之前出现一定的失重, 这是由样品中自由水的蒸发导致的; 在 350~480 °C 范围内发生进一步的失重过程, 这一过程是由于材料的热分解导致的。结合表 3 中数据可以看出, PA11 的加入使共混物的 $T_{5\%}$ 和

$T_{50\%}$ 有所下降, 但质量分数低于 30% 时, PA11 含量的变化对其影响不大; 质量分数为 40% 时, 共混物的 $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 下降幅度较大, 这是由于共混体系的结晶度降低, 使共混物的热稳定性降低。此外, PA56 在 600 °C 时的残碳量高于 PA56/PA11 共混物, 说明 PA56 比 PA56/PA11 共混物有更强的氢键和更完善的晶体结构^[18-19]。

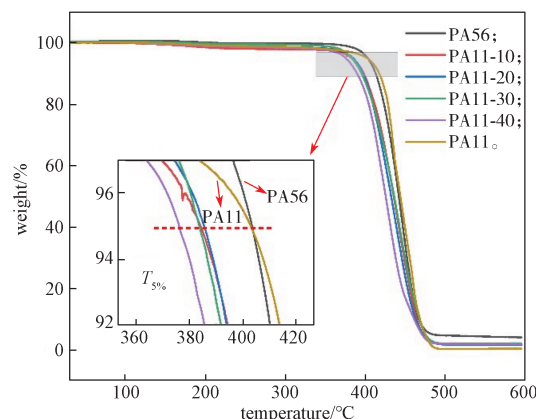


图 4 不同配比的 PA56/PA11 共混物热失重曲线

Fig. 4 TGA curves of PA56/PA11 blends with different ratios

表 3 不同配比的 PA56/PA11 共混物热失重分析数据

Table 3 TGA analysis data of PA56/PA11 blends with different ratios

样 品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	600 °C 残碳量 /%
PA56	403.68	442.19	4.130 50
PA11-10	384.62	435.86	2.118 04
PA11-20	385.75	432.69	1.653 99
PA11-30	383.74	436.43	2.087 37
PA11-40	376.29	425.81	1.928 92
PA11	403.35	444.14	0.503 26

3.5 PA56/PA11 共混物的流变行为

PA56/PA11 共混物的动态频率扫描曲线如图 5 所示。由图 5a~b 可以看出, 共混物的储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 随着角频率 (ω) 的增加而逐渐升高。 G'' 的变化大于 G' 的, 说明共混物的黏性大于弹性。且在低频区, G' 随着 PA11 添加量的增加而逐渐增大, 但在高频区, G' 受 PA11 添加量变化的影响较小。当 PA11 质量分数达到 40% 时, 共混物在低频末端区出现了明显的平台, 这表明 PA56/PA11 共混物中存在较强的物理交联点, 这可能是由 PA11 与 PA56 之间较强的相互作用导致的。由图 5c 可以看出, 随着共混物中 PA11 含量的增加, 共混物的复数黏度 (η^*) 逐渐增大, 这是因为在熔融共混过程中, PA56 与

PA11 之间发生了酰胺交换反应, 共混物中生成了嵌段共聚物, 导致体系的复数黏度提高^[20]。

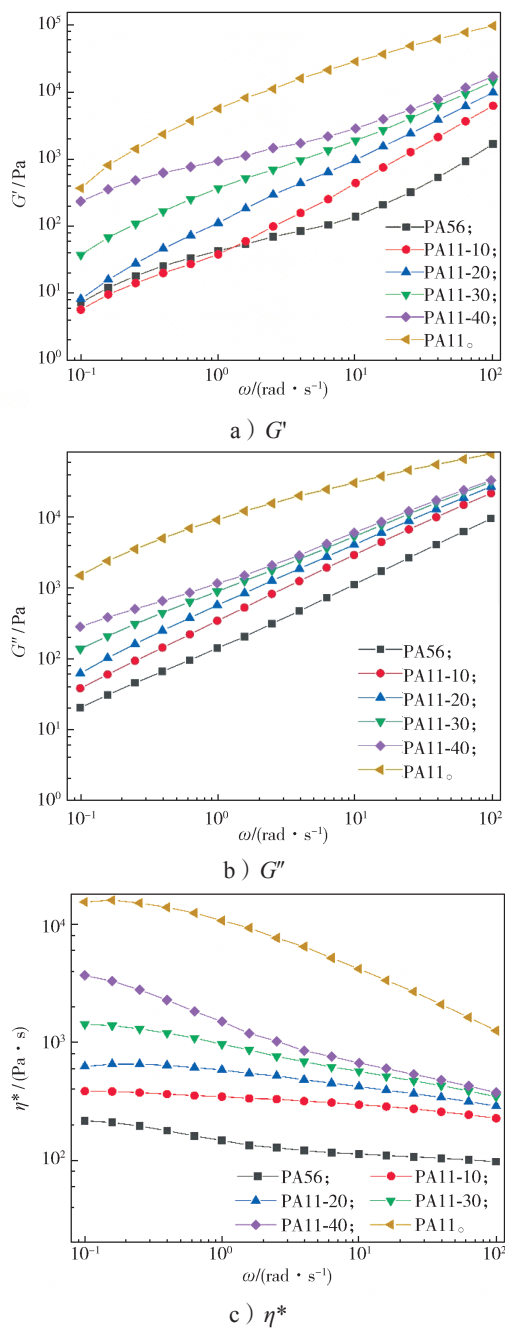


图5 不同配比的 PA56/PA11 共混物的动态频率扫描曲线
Fig. 5 Dynamic frequency sweep curves of PA56/PA11 blends with different ratios

图6为共混物的Han曲线, 对角线为等模量线 ($G'=G''$)。从图中可以看出, 共混物的Han曲线全部位于等模量线下方, 说明其黏性行为大于弹性行为, 共混物以黏性行为为主。随着PA11含量的增加, 共混物的Han曲线逐渐向等模量线靠近, 此时共混

物从黏性行为 ($G' < G''$) 开始向弹性行为 ($G' > G''$) 转变。当PA11质量分数达到40%时, 此时弹性行为显著增强, 可能导致共混物具有更高的熔体强度。

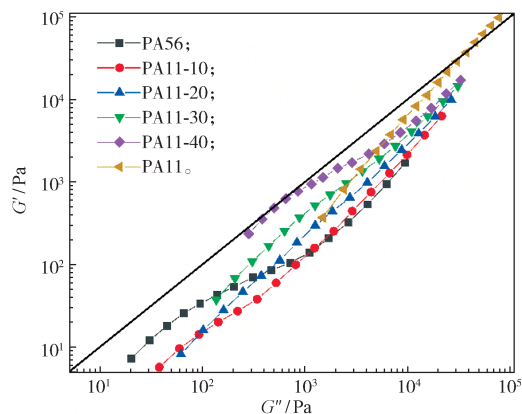


图6 不同配比的 PA56/PA11 共混物的 Han 曲线
Fig. 6 Han plots of PA56/PA11 blends with different ratios

图7为PA56/PA11共混物损耗因子 ($\tan \delta$) 与 ω 关系曲线。由图7可知, PA56在高频区出现了明显的峰值; 当PA11质量分数为10%时, 峰值向低频区移动, 且随着PA11含量的增加, 峰值逐渐消失, 且损耗因子出现下降的趋势, PA11的含量对共混物低频区时的损耗因子影响较大, 对高频区时的损耗因子影响较小。共混物损耗因子的降低, 可能是因为PA56与PA11之间的作用力增强, 体系中的储能模量上升明显, 而损耗模量的变化小于储能模量, 表明弹性响应变快, 使得损耗因子降低^[21]。

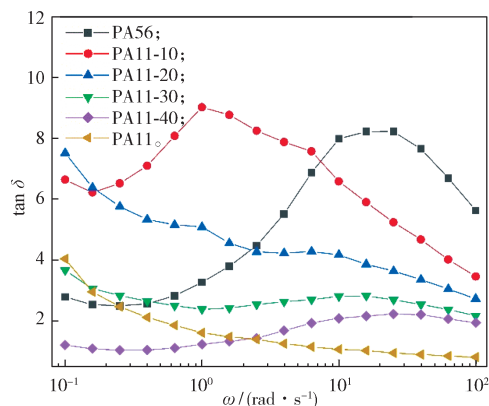


图7 不同配比的 PA56/PA11 共混物的 $\tan \delta$ 与 ω 的关系
Fig. 7 $\tan \delta$ versus ω for PA56/PA11 blends with different ratios

3.6 PA56/PA11 共混物的力学性能

PA56/PA11共混物的拉伸性能、弯曲性能和冲击性能测试如图8所示。由图8a可以看出, 当PA11

质量分数在 10% 以下时, 共混物的抗拉强度没有明显变化, 但当 PA11 质量分数为 10% 及以上时, 随着 PA11 含量的增加, 混合物的抗拉强度逐渐降低。与 PA56 相比, PA56/PA11 共混物的断后伸长率有了明显的改善, 尤其是当 PA11 质量分数为 40% 时, 共混物的断后伸长率达到了 44.26%, 比 PA56 的断后伸长率 (5.27%) 增加了 739.8%。由 DSC 测试数据可知, PA11 含量的增加导致共混体系结晶度下降, 无定型区含量的增加为聚合链在拉伸过程中提供了较高的迁移率, 使其变形和重排, 从而增加了共混物的断后伸长率。由图 8b 可以看出, 随着 PA11 的增加, PA56/PA11 共混物的弯曲模量和弯曲强度逐渐降低, 这是由于与 PA56 相比, PA11 的氢键密度更低, 分子链柔性更强, 导致共混物的刚性更低。由图 8c 可以看出, 相比 PA56, PA56/PA11 共混物的冲击强度随着 PA11 含量的增加出现先增加后降低的趋势, 但所有共混物的冲击强度均高于 PA56 的冲击强度。其中, 当 PA11 质量分数为 20% 时, 共混物的冲击强度增加到 5.569 MPa, 比 PA56 的冲击强度 (4.519 MPa) 提高约 23.2%。说明 PA11 的加入提高了共混物的塑性变形能力, 当材料受到冲击时, 能够通过塑性变形来吸收和耗散更多的能量, 从而增加共混体系冲击强度。

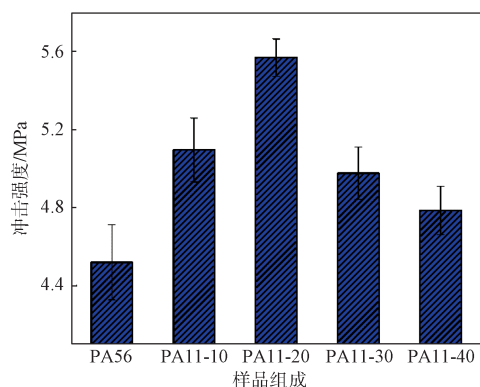
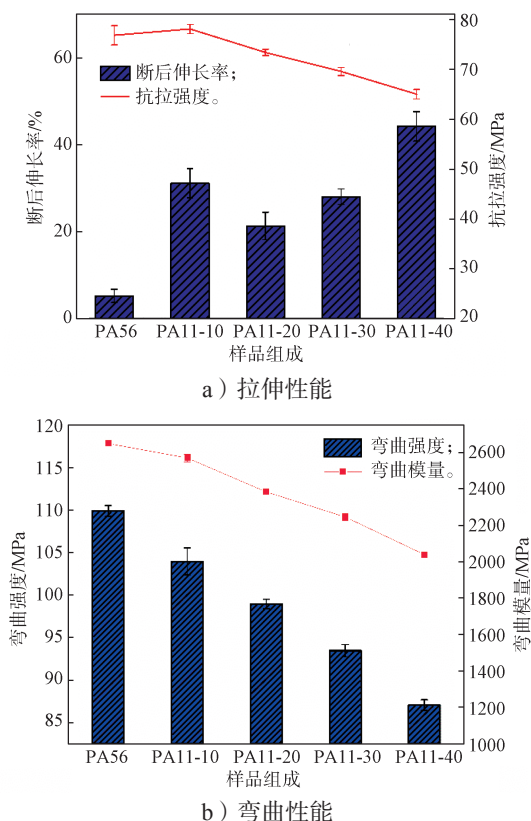
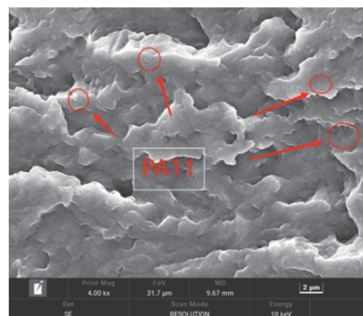
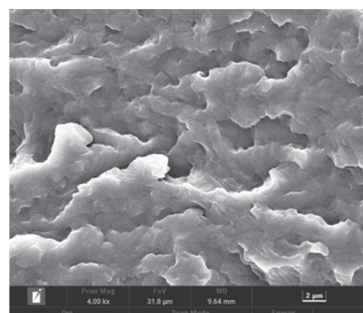
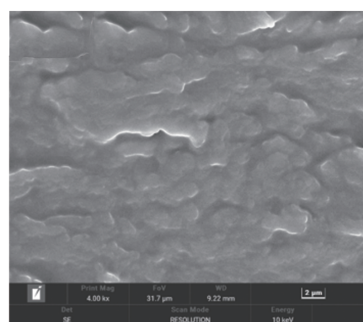
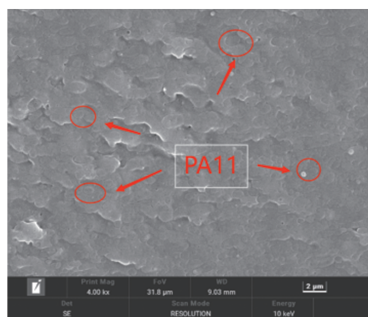


图 8 不同配比的 PA56/PA11 共混物的力学性能

Fig. 8 Mechanical properties of PA56/PA11 blends with different ratios

为进一步探究共混物冲击强度变化的原因, 对不同配比 PA56/PA11 共混物的冲击断面进行了 SEM 测试, 结果如图 9 所示。





d) PA11-40

图9 PA56/PA11共混物的SEM图

Fig. 9 SEM of PA56/PA11 blends

由图9可知,当PA11质量分数为10%时,共混物断面形貌光滑,表面凹凸起伏较小,此时共混物呈现脆性断裂形态。当PA11质量分数增加到20%时,断面微观形貌发生明显变化。断面形貌呈现大量不规则的凹凸表面,这将使样品在经受冲击时吸收大量能量,因此材料的抗冲击性能将大大提高。此外,加入20%的PA11时,共混物中未见孔洞或PA11颗粒,表明PA11与PA56的共混相容性良好,这与DMA测试结果相对应。当PA11质量分数为30%时,共混物断面与含20%PA11共混物的类似,但是PA11与PA56之间存在明显的界面,这可能是共混物冲击性能变差的原因。当PA11质量分数为40%时,断面更加光滑平整,表面出现大量PA11颗粒,断面由韧性断裂(含20%PA11共聚物)转变为脆性断裂,冲击性能大幅度降低。这可能是当PA11含量较高时,PA56与PA11出现明显的相分离,两者相容性变差,导致共混物的力学强度降低。

4 结论

本研究采用熔融共混法制备了PA56/PA11共混物,并对其进行表征测试。通过DMA测试曲线发现,PA56和PA11具有良好的相容性。PA11的加入降低了PA56的结晶度和结晶温度,但对其熔融温度影响不大。热失重曲线表明,PA11的加入使共混物的热稳定性有所降低。力学测试表明,在PA56中加入PA11后,可以显著提高共混物的断后伸长率和冲击强度,在PA11质量分数为40%时,共混物的断后伸长率由5.27%增加到了44.26%,提高了739.8%;当PA11质量分数为20%时,共混物的冲击强度由4.519 MPa提高到5.569 MPa,提高了23.2%。

参考文献:

- [1] NAG A, ALI M A, WATANABE M, et al. High-Performance Poly(Benzoxazole/Benzimidazole) Bio-Based Plastics with Ultra-Low Dielectric Constant from 3-Amino-4-Hydroxybenzoic Acid[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 162: 29–35.
- [2] YANG H Y, LIU W T. Bio-Based Polyamide 56: Recent Advances in Basic and Applied Research[J]. Polymer Engineering & Science, 2023, 63(8): 2484–2497.
- [3] YANG P P, PENG X Q, WANG S, et al. Crystal Structure, Thermodynamics, and Crystallization of Bio-Based Polyamide 56 Salt[J]. CrystEngComm, 2020, 22(18): 3234–3241.
- [4] WANG Z, LIN N, KANG H L, et al. Isodimorphism in Polyamide 56/Polyamide 66 Blends with Controllable Thermal and Mechanical Properties[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(12): 9407–9416.
- [5] 钱思琦, 朱瑞淑, 张瀚誉, 等. PA56/PA6共混体系热性能及流变性能研究[J]. 合成纤维, 2020, 49(8): 12–19.
- [6] QIAN Siqi, ZHU Ruishu, ZHANG Hanyu, et al. Study on the Thermal and Rheological Properties of PA56/PA6 Blends[J]. Synthetic Fiber in China, 2020, 49(8): 12–19.
- [7] ZHANG Y H, MENG R, ZHOU J, et al. Halloysite Nanotubes-Decorated Electrospun Biobased Polyamide Scaffolds for Tissue Engineering Applications[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 648: 129378.
- [8] ZHANG Y H, WANG Y, XU Y H, et al. Modification of Biobased Polyamide 56 to Achieve Ultra-Toughening[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2021, 60(14): 1585–1604.
- [9] XU Y H, ZHAO C Y, GUO Z Y, et al. EPDM-g-MAH Toughened Bio-Based Polyamide 56 to Prepare Thermoplastic Polyamide Elastomer and the Performance Characterization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(24): 52346.
- [10] ZHANG Y H, GUO W H. Effects of Core-Shell Structured Rubber on Biobased Polyamide 56 with Stiffness and Toughness Balance[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2022, 33(10): 3137–3150.
- [11] WANG Y, ZHANG Y H, XU Y H, et al. Research on Compatibility and Surface of High Impact Bio-Based Polyamide[J]. High Performance Polymers, 2021, 33(8): 960–968.
- [12] WALSH D J, HIGGINS J S, ROSTAMI S.

- Compatibility of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers with Chlorinated Polyethylenes. 1. Compatibility and Its Variation with Temperature[J]. *Macromolecules*, 1983, 16(3): 388–391.
- [12] WOHLFARTH C, REGENER E, RÄTZSCH M T. Compatibility of Poly (Ethylene Oxide) and Poly (Methyl Methacrylate) Chains in Solutions of Their Blends, Diblock and Triblock Copolymers[J]. *Die Makromolekulare Chemie*, 1989, 190(1): 145–154.
- [13] DANIELS P H, CABRERA A. Plasticizer Compatibility Testing: Dynamic Mechanical Analysis and Glass Transition Temperatures[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2015, 21(1): 7–11.
- [14] MAO Z P, ZHANG J. Improvement in Low Temperature Izod Impact Strength of SAN/ASA/HNBR Ternary Blends Considering Competing Effects of Glass Transition Temperature and Compatibility[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2019, 25(3): 225–235.
- [15] URZUA M, GARGALLO L, RADIĆ D. Blends Containing Amphiphilic Polymers IV. Poly(N-1-Alkyl Itaconamic Acids) with Poly(2-Vinylpyridine) and Poly(4-Vinylphenol)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84(6): 1245–1250.
- [16] HAINES D J, WILSON G J, GHIGGINO K P, et al. Excimer Fluorescence as a Probe of Miscibility in Styrene Copolymer Blends[J]. *Polymer International*, 1991, 26(4): 267–272.
- [17] YANG T T, GAO Y B, WANG X L, et al. Hydrogen Bonding and Crystalline Structure of Bio-Based PA56[J]. *Polymer*, 2021, 237: 124356.
- [18] JIA F, MAO J L, MA Y, et al. Mechanical and Thermal Properties of Dimer Acid Based Nylon 636/ Nylon 66 Copolymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(6): 39845.
- [19] MORAN C S, BARTHELON A, PEARSALL A, et al. Biorenewable Blends of Polyamide-4, 10 and Polyamide-6, 10[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(45): 43626.
- [20] RIGOLIN T R, COSTA L C, CHINELATTO M A, et al. Chemical Modification of Poly(Lactic Acid) and Its Use as Matrix in Poly(Lactic Acid) Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends[J]. *Polymer Testing*, 2017, 63: 542–549.
- [21] SONG J S, MI J G, ZHOU H F, et al. Chain Extension of Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) and Its Microcellular Foaming Behaviors[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 157: 143–152.

(责任编辑: 李玉华)

Mechanical, Crystalline and Rheological Properties of Bio-Based PA56/PA11 Blends

MAO Xusheng, LIU Xiaochao, LI Jingbo, LIU Yuejun, YU Hongtao, NING Huixiang, ZHENG Jichao,
QIU Hanlin, CHEN Jing

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The adoption of bio-based PA56 is expected to replace traditional petroleum-based nylon and achieve carbon reduction of nylon materials. However, the problem of insufficient toughness of PA56 limited its wide applications. Bio-based PA11 was used to toughen PA56 by melt blending, and the compatibility, crystalline behaviour, thermal and mechanical properties of PA56/PA11 were systematically investigated. The results revealed that the blends had only one T_g , indicating that PA56 and PA11 had better compatibility in the blends. The addition of PA11 decreased the crystallinity and crystallization temperature of PA56, but had little effect on its melting temperature. The addition of PA11 effectively enhanced the toughness of the blends, and the elongation at break of the blend increased by 739.8% from 5.27% for pure PA56 to 44.26% with the addition of PA11 at a content of 40%. The impact strength increased by 23.2% from 4.519 MPa of pure PA56 to 5.569 MPa with PA11 content of 20%. The addition of PA11 effectively improved the toughness of PA56, enhanced the comprehensive properties of bio-based nylon materials, and broadened its application field.

Keywords: nylon 56; nylon 11; melt blending; toughening