

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.12.009

PP-g-(MAH-co-St) 增容 PA6 / PP 研究^{*}

张甲敏¹, 陈军龙², 赵文庆³, 廉全贵³

(1. 河南科技学院化学化工学院, 河南新乡 453003; 2. 河南新乡一三四厂, 河南新乡 453002;

3. 新乡航空工业(集团)原隆航空设备有限公司, 河南新乡 453019)

摘要: 以马来酸酐、苯乙烯多单体熔融接枝聚丙烯(PP)[PP-g-(MAH-co-St)]为增容剂, 制备了尼龙(PA)6 / PP / PP-g-(MAH-co-St) 共混物, 研究了 PP-g-(MAH-co-St) 用量对共混物性能的影响。结果表明, 加入一定量的 PP-g-(MAH-co-St) 能有效改善 PA6 与 PP 间的相容性, 提高共混物的力学性能。对不同拉伸速率的拉伸试样进行了差示扫描量热分析, 结果发现取向对 PA6 的结晶温度和熔融温度有一定影响。

关键词: 尼龙 6; 聚丙烯; 熔融; 拉伸; 增容剂

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)12-0040-04

Study on Toughening for PA6 / PP Blends by PP-g-(MAH-co-St)

Zhang Jiamin¹, Chen Junlong², Zhao Wenqing³, Lian Quanguai³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China;

2. State-run Factory No 134, Xinxiang 453002, China;

3. Xinxiang Aviation Industry (group) Yuanlong Aviation Equipment Ltd Co., Xinxiang 453019, China)

Abstract: The PA6 / PP alloy was obtained through the compatibilization of melt grafting maleic anhydride and styrene onto polypropylene PP-g-(MAH-co-St). The effects of varied content of PP-g-(MAH-co-St) on alloy properties were studied. The results show that proper content of PP-g-(MAH-co-St) can effectively improve the compatibility of PA6 and PP, so as to improve the properties of the alloy. The tensile specimens of different rates were determined by after DSC analysis. Results show that orientation of PA6 affects the crystallization temperature and melting temperature.

Keywords: nylon 6; polypropylene; melting; tensile; compatibilizer

尼龙(PA)6具有强度高、耐磨、耐溶、耐油、使用温度范围广等优点,然而,它的吸湿性很强。由于塑料制品的性能受到吸湿性的影响,因此使用PA6设计产品时要充分考虑到这一点。

聚丙烯(PP)是五大通用塑料之一,它具有成本低、耐油及耐化学品性能优良、易加工、几乎不吸水等优点。将适量的PP与PA6共混可以降低PA6的酰胺基团含量从而降低其吸水率,而对其力学性能和耐热性能影响较小,还可以降低PA6的成本^[1-2]。但PA6为极性高分子材料,PP为非极性高分子材料,二者相容性很差。制备性能优良的PA6 / PP共混物,需要解决PP在PA6中的分散及界面相容性等关键问题。

马来酸酐(MAH)单体因带有可反应的双键和极性较强的酸酐基团,因而成为PP接枝改性的重要单体。MAH可通过熔融接枝法、溶液接枝法、固相接枝法等多种方法实现与PP的接枝。熔融接

枝是指在PP的熔点以上(180~230℃)将PP与MAH在一定条件下共挤出或在密炼机中完成反应,得到接枝物PP-g-MAH。由于其操作简便,经济,适合连续工业化生产而成为目前主要采用的方法^[3-4]。

笔者以MAH、苯乙烯(St)多单体熔融接枝PP[PP-g-(MAH-co-St)]为增容剂,制备了PA6 / PP / PP-g-(MAH-co-St)共混物,研究了不同比例共混物的力学性能以及拉伸取向对共混物熔融结晶的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: 1013B, 熔体流动速率(MFR)为26.5 g / 10 min, 日本宇部兴产株式会社;

^{*} 横向合作研发项目(21003016, 21003017)

联系人: 张甲敏, 教授, 主要从事高分子改性和高分子材料加工研究

收稿日期: 2013-09-20

PP : T30S, MFR 为 2.0 g / 10 min, 北京燕山石化公司;

MAH : 北京益利精细化工产品有限公司;

St : 天津化学试剂厂;

过氧化二异丙苯 (DCP) : 抚顺化工二厂。

1.2 主要仪器及设备

单螺杆挤出机: SJ30 型, 螺杆直径 30 mm, 长径比 25, 上海塑料机械厂;

同向平行双螺杆造粒机组: SHJ-35 型, 上海塑料机械厂;

注塑机: ZG-630 型, 宁波塑料机械厂;

拉伸试验机: GOTECH-2000 型, 高铁检测仪器有限公司;

冲击试验机: XJUD-5.5 型, 承德金建检测仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC - 60 型, 日本 Himadzu 公司;

红外光谱仪: 560 型, 日本 Nicolet 公司;

电热恒温鼓风干燥箱: 101-4-BS 型, 上海新诺仪器厂;

偏光显微镜: ME51 型, 广州市明美光电技术有限公司。

1.3 试样制备

(1) PP-g-(MAH-co-St) 的制备。

将 PP, MAH, St, DCP 按一定比例混合均匀, 用单螺杆挤出机在 180℃ 下进行熔融接枝反应。

(2) 共混物制备。

将 PA6 在 80℃ 鼓风干燥箱中干燥 12 h, PP-g-(MAH-co-St) 在 80℃ 鼓风干燥箱中干燥 2.5 h, 然后将 PA6, PP, PP-g-(MAH-co-St) 按比例混合均匀 (其中 PP 与增容剂总质量分数固定为 30% 不变), 在同向平行双螺杆造粒机组中熔融共混、挤出造粒。挤出机从加料口到机头各段温度分别为 170, 185, 190, 200, 220, 225, 230℃。将共混粒料用注塑机注塑成标样。注塑工艺为: 温度 220 ~ 240℃, 模温 80℃, 注塑压力 3 ~ 5 MPa (表压)。

1.4 性能测试

(1) 接枝率测定: 将接枝物经二甲苯回流后用过量的丙酮沉淀, 过滤、干燥得到纯化的接枝产物。纯化后的接枝物在 220℃ 热压成膜后, 利用红外光谱仪进行分析测试。

(2) 力学性能测试: 用拉伸试验机按 ASTM D 638 测定试样的拉伸性能, 拉伸速率为 50 mm /

min; 缺口冲击强度按 ASTM D256 用冲击试验机测定。试样在环境湿度为 60% 的室温下放置 24 h 后用于测试。

(3) DSC 分析: 将拉伸后的样品在 N₂ 保护下加热至 250℃ 恒温 5 min, 消除热历史影响, 以 10℃ / min 的速率降至室温, 再以 10℃ / min 的速率升温至 250℃ 并记录 DSC 测试结果。

(4) 偏光照片对比: 将加入增容剂前后的共混物在偏光显微镜下观察。

2 结果与讨论

2.1 接枝率的表征和多单体比例的确定

固定 MAH 质量为 PP 的 3%, DCP 质量为 PP 的 0.03%, 改变 MAH 与 St 的质量比 (分别为 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2), 分别得到 1[#], 2[#], 3[#] PP-g-(MAH-co-St)。图 1 为纯化后的接枝产物的红外谱图。图 1 中, 1782 cm⁻¹ 处为酸酐环上的羰基吸收峰; 702 cm⁻¹ 处为苯环的特征吸收峰; 2723 cm⁻¹ 处为甲基的特征峰, 在反应过程中没有发现甲基发生变化, 故将它作为定量分析的内标峰。

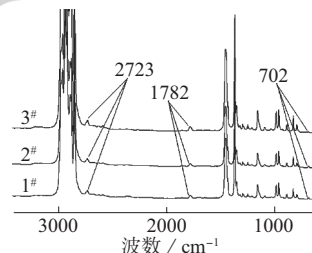


图 1 PP-g-(MAH-co-St) 的红外谱图

分别将 1782 cm⁻¹ 处的酸酐环上的羰基吸收峰和 2723 cm⁻¹ 处的甲基特征峰进行面积积分, 其峰面积之比即为两基团吸光度之比, 反映了 PP 上 MAH 接枝量的相对大小, 即 MAH 的相对接枝率, 用 R_{MAH} 表示。将 702 cm⁻¹ 处的苯环吸收峰和 2723 cm⁻¹ 处的甲基特征峰进行面积积分, 其峰面积之比反映了 PP 上 St 接枝量的相对大小, 即 St 的相对接枝率, 用 R_{St} 表示。不同 MAH 与 St 比例的接枝物的 R_{MAH} , R_{St} 见表 1。

表 1 PP-g-(MAH-co-St) 的 R_{MAH} 和 R_{St}

编号	R_{MAH}	R_{St}
1 [#]	1.610	0.115
2 [#]	2.386	0.124
3 [#]	2.429	0.048

从表 1 可以看出, 随着 St 比例的增加, R_{MAH} 不断提高, 这说明 St 的比例增加对 MAH 的接枝有明显的促进作用。MAH 与 St 的质量比为 1 : 1 时, R_{St}

较高,同时 MAH 与 St 的质量比例从 1:1 到 1:2 时 R_{MAH} 变化不大,故选用 2[#] 接枝物作为 PA6/PP 共混物的增容剂。

早期的研究认为增容剂 PP-g-(MAH-co-St) 对 PA6/PP 的增容作用是由于 PP-g-(MAH-co-St) 分布到了 PA6, PP 两相界面上,减小了界面张力的结果,即认为是产生了一种强的物理相互作用,类似于液-液不相容体系的乳化机制,PP-g-(MAH-co-St) 可视为一种高分子界面活性剂。然而近期的研究表明,在增容 PA6/PP 共混体系的两相界面上存在着增容剂中酸酐、羧基或酯基与 PA6 中的端胺基反应所形成的酰胺键。基于这些事实,现普遍认为上述两种机制都在起作用,但化学偶联作用更大^[7-9]。

2.2 共混物的力学性能

表 2 列出使用 2[#] PP-g-(MAH-co-St) 作为增容剂所得 PA6/PP/PP-g-(MAH-co-St) 共混物的力学性能。由表 2 可看出,随着 PP-g-(MAH-co-St) 的比例增加,共混物的冲击强度显著提高,最大提高约 6 倍,拉伸强度则变化不大。

表 2 共混物的力学性能

PP-g-(MAH-co-St) 质量分数 / %	冲击强度 / (J · m ⁻¹)	拉伸强度 / MPa
0	19.0	40.2
10	24.0	41.7
15	86.4	41.4
20	102.3	42.3
25	136.5	41.6

将 PP-g-(MAH-co-St) 添加于 PA6/PP 共混体系中,有效改善了体系的相容性,大分子链间的缠结程度加大,分散相 PP 可以均匀地分布在 PA6 基体中。尤其是当共混物中 PP-g-(MAH-co-St) 质量分数超过 15% 时,冲击强度提高的幅度迅速增加。由于体系中 PP 与 PP-g-(MAH-co-St) 的比例始终保持在 30% 不变,表明通过提高共混物的相容性,就可达到增韧 PA6/PP,获得高性能 PA6/PP 共混物的目的。

2.3 拉伸试样 DSC 分析

熔融 DSC 曲线既可反映试样本身结晶熔化的情况,又可反映试样在升温过程中发生的结构重组过程。拉伸取向是分子的有序化过程,有利于聚合物结晶,即应力诱导结晶,但拉伸也可使原有晶体发生变形,打乱原来排列有序的分子链或链段。对 PP-g-(MAH-co-St) 质量分数为 25% 的共混物在不同拉伸速率下得到的拉伸试样进行 DSC 分析, PA6

的结晶温度和熔融温度见表 3。

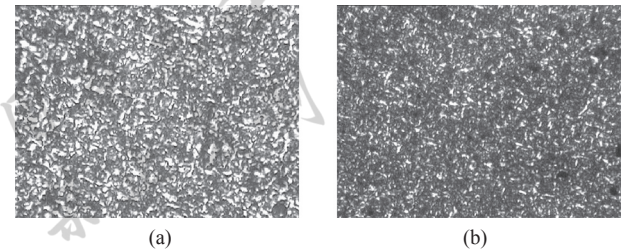
表 3 共混物不同速率拉伸取向后试样的 DSC 对比分析

拉伸速率 / (mm · min ⁻¹)	熔融温度 / °C (未退火)	熔融温度 / °C (退火)	结晶温度 / °C (未退火)
100	219.99	217.77	186.16
50	220.60	217.51	186.90
0	219.50	218.71	185.99

从表 3 可以看出,未进行退火处理时,在 100 mm/min 和 50 mm/min 的拉伸速率下,共混物的熔融温度和结晶温度都有所上升。在退火处理的情况下,拉伸试样的熔融温度有所下降。

2.4 偏光照片对比

图 2 为 PA6/PP 和 PA6/PP/PP-g-(MAH-co-St)(增容剂质量分数 25%) 共混物的偏光显微镜照片。从图 2 可以看出,两种样品中均有球晶生成,且未加入增容剂时微晶尺寸稍大。



a—PA6/PP ; b—PA6/PP/PP-g-(MAH-co-St)

图 2 共混物的偏光显微镜照片

熔融共混物内,两相存有界面区不仅会使相间结构趋于均匀,对于结晶体系,界面层的存在对其结晶形态会有影响。从图 2 还可以看出,未加入增容剂时两相界面比较分散,晶粒比较粗。加入增容剂后,分散相尺寸变小,分散相粒子数增加,出现活性异相成核剂诱导结晶,降低了两相间的表面张力,使两者的相容性大大增加。图 2b 中晶粒看起来比较细小,并且比较密,这充分说明了增容剂对两者的增容作用。

3 结论

在 PA6/PP 体系中加入 PP-g-(MAH-co-St) 作增容剂,能有效改善两相间的相容性,增强两相界面间的粘结强度,提高共混物的力学性能。在固定 PP 与 PP-g-(MAH-co-St) 的质量分数为 30% 的情况下,随着 PP-g-(MAH-co-St) 含量的增加,共混物的冲击强度显著提高。拉伸取向对共混物中 PA6 的熔融和结晶行为有一定影响。

参考文献

- [1] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990.

- He Manjun, Chen Weixiao, Dong Xixia. Polymer physics[M]. Shanghai:Fudan University Press, 1990.
- [2] 程俊,钱军民,卢凤纪. PA6 / PP 共混物的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2001, 29(2):7-10.
- Cheng Jun, Qian Junmin, Lu Fengji. Research progress of polyamide 6 / polypropylene[J]. New Chemical Materials, 2001, 29(2):7-10.
- [3] 朱诚身,何素芹,莫志深,等. 拉伸取向尼龙 1010 样品的抗张回复 [J]. 化学研究, 2001, 12(1):26 ~ 28.
- Zhu Chengshen, He Suqin, Mo Zhishen, et al. Tensile recovery of oriented nylon1010[J]. Chemical Research, 2001, 12(1):26-28.
- [4] 周应学,胡国胜,李迎春. PP-g-MAH 和 SMAH 增容 PP / PA11 的研究 [J]. 工程塑料应用, 2004, 32(5):17-20.
- Zhou Yingxue, Hu Guosheng, Li Yingchun. Research on compatibility of PP-g-MAH and SMAH in PP / PA11 blends[J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(5):17-20.
- [5] 张增民. 聚丙烯高性能化改性技术的新进展 [J]. 塑料, 2001, 30(3):23-28.
- Zhang Zengmin. New progresses of high performance modification techniques for PP[J]. Plastics, 2001, 30(3):23-28.
- [6] 麦堪成,陆明,周魏华,等. 填充间规聚苯乙烯的结晶 [J]. 高分子通报, 2008(11):20-29.
- Mai Kancheng, Lu Ming, Zhou Weihua, et al. Crystallization of filled syndiotactic polystyrene[J]. Polymer Bulletin, 2008(11):20-29.
- [7] 张景春,谢续明,郭宝华. 多组分单体接枝聚丙烯 / 尼龙 6 反应共混物结晶行为研究 [J]. 高分子学报, 2002(3):282-286.
- Zhang Jingchun, Xie Xuming, Guo Baohua. Crystallization behaviors of glycidyl methacrylate / styrene multi-monomer grafted polypropylene and polyamide 6 blends[J]. ACTA Polymerica Sinica, 2002(3):282-286.
- [8] 谢续明,李颖,张景春,等. 马来酸酐-苯乙烯熔融接枝聚丙烯的影响因素及其性能研究 [J]. 高分子学报, 2002(1):7-12.
- Xie Xuming, Li Ying, Zhang Jingchun, et al. Study of melt free radical grafting of maleic anhydride and styrene onto polypropylene and its properties[J]. ACTA Polymerica Sinica, 2002(1):7-12.
- [9] 李颖,谢续明. 马来酸酐-苯乙烯多组分单体熔融接枝聚丙烯的机理研究 [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(4):637-642.
- Li Ying, Xie Xuming. Studies on mechanism of free radical melt-grafting of multi-monomer system for maleic anhydride / styrene onto polypropylene[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2000, 21(4):637-642.

韩国研发出可弯曲塑料芯片,用于生产折叠智能机

韩国国内研究组研发出可弯曲的塑料芯片,可替代电脑和智能手机内的硅芯片配件。在此之前,已经有了可弯曲的显示器和电池等,但是还没可弯曲的芯片。庆尚大学化学系教授金允希,中央大学化学系教授郑大成研究组近日表示:“成功研发出可弯曲的塑料芯片,可替代电脑或智能手机内的硅芯片配件。”

可弯曲或可折叠的智能手机是能够左右下一代电子产业的核心技术。可折叠的智能手机既可以打开手机看报,也可以叠起收入裤袋,携带方便。制造这类手机,就需要可弯曲的显示屏、电池以及可弯曲的芯片。不过,塑料的弯曲或折叠性能固然好,电子的移动速度却远不如硅芯片。电子移动需要分子排列有序,塑料的各种分子呈混杂状态,电子移动速度很慢。

金允希教授研究组发现,向高分子塑料中添加碳氢化合物,可以使内部分子排列整齐。电子移动速度可提高 140% 左右。金允希说:“可弯曲塑料芯片有望在 2017 年以前实现商用化。目前正在和国内外大企业讨论商用化方案。”

(环球网科技)

2016 年全球塑料消费量有望突破 5 亿 t

据 Axis Research Mind 公司日前发布的报告称,受片材(硬 / 软塑料)、树脂(热塑性塑料 / 热固塑料)以及终端产品(如食品包装、饮料包装、建材塑料、医疗塑料)需求旺盛影响,全球 2016 年塑料消费量有望突破 5 亿 t。

总体而言,PP 和 PE 将成为塑料行业继续前行的强大动

力。未来 3 年,其市场需求率将占总需求的 46%。

该报告指出,就需求而言,2013 ~ 2016 年期间欧洲将成为全球塑料需求增长最快的市场。

就塑料产品终端应用领域而言,电子消费品有望成为塑料需求增长最快的市场。未来几年,其需求复合年增长率将达 9%。此外,塑料在日用品、汽车、家用电器、医疗保健等领域的应用前景也十分可期。

报告显示,硬 / 软包装、树脂、片材、终端产品应用等市场相继走好有利于进一步提振塑料需求,促进全球塑料行业健康发展。涉塑产业投资机会众多,发展空间巨大。最近几年,塑料包装已成为热门的投资产业之一。(中聚网)

杜邦聚合物延长飞机零部件使用寿命

杜邦高性能聚合物部门在今年的巴黎国际航空航天展上展出了两种可应用于航天领域的新型高性能材料。

Kalrez Aero Seal 7800 全氟橡胶零部件可将钛合金的腐蚀性降至最低程度,并延长不锈钢部件的使用寿命,可用于制造涡轮机、喷射引擎和空气输送系统中的油封。在 250℃ 的环境下,杜邦对 Kalrez Aero Seal 7800 制成的零部件进行了为期 1 000 h 的检测。结果证明该压缩组件的性能非常优秀,其最高安全使用温度可达 325℃。

VespelASB-0670 尼龙部件适合制造风机叶片防磨条。杜邦全球航空航天市场销售经理 Mark Schmeckpeper 说道:“杜邦的耐磨试验结果已经得到客户的证实和认可, VespelASB-0670 零部件显示了超乎寻常的良好性能。”

(中聚网)