

纳米碳酸钙对 PA6/PP 共混合金的性能影响^{*}

谭寿再 杨崇岭 李建钢

卢文成

(广东轻工职业技术学院广东省高校材料加工工程技术开发中心, 广州 510300) (广州创科塑料型材有限公司, 广州 510510)

摘要 研究了纳米 CaCO_3 的表面处理及用量对尼龙(PA)6/聚丙烯(PP)合金材料性能的影响。结果表明,采用钛酸酯偶联剂对纳米 CaCO_3 进行表面处理,能有效提高合金材料的力学性能。合金材料中加入 10 份纳米 CaCO_3 ,其力学性能最优,热变形温度达到最大值 90.8℃。合金材料的冲击断面 SEM 照片显示,加入适量的纳米 CaCO_3 能提高各组分材料的相容性,形成韧性的冲击断面。

关键词 尼龙6 聚丙烯 纳米碳酸钙 合金

汽车工业已成为我国国民经济的重要支柱产业,随着世界性能源紧张和使用成本的日益高涨,汽车、铁路(地铁)等交通运输工具的高速化和轻量化水平要求不断提高,促使汽车等工业领域的塑料使用量大幅提高,高性能、低价格的塑料合金将日益受到关注^[1-3]。尼龙(PA)具有高韧、耐磨、自润滑、自熄性、耐油和耐腐蚀等优良的综合性能,产量居五大工程塑料之首,是汽车工业使用最多的工程塑料之一。但由于 PA 中酰胺极性基团的存在,导致其吸水性较强,尺寸稳定性较差,低温韧性较低。因此,开展对 PA 的改性研究一直受到重视。聚丙烯(PP)具有易加工、低吸水性、价格低廉、仅是 PA 价格的一半等优良性能,利用 PP 与 PA6 共混制备 PA6/PP 塑料合金,提高 PA6 的成型加工性及制品的尺寸稳定性,是改善 PA6 性能的有效方法之一^[4-7]。

随着纳米技术的日益推广,高分子基纳米复合材料糅合了无机、有机、纳米粒子三方面的特性,对开发出高性能、有特殊功能的复合材料具有重要意义,并已显示出良好的开发和应用前景。纳米碳酸钙(CaCO_3)是目前国内制造工艺最成熟、产量最高的无机纳米材料之一,以纳米 CaCO_3 改性 PA 或 PP 已有不少报道,而且受到越来越多业内人士的关注^[8-10]。但纳米 CaCO_3 对 PA/PP 合金的改性研究还较少,笔者在 PA6/PP 塑料合金研究基础上,通过加入纳米 CaCO_3 ,制备 PA6/PP/纳米 CaCO_3 复合材料,并探讨了纳米 CaCO_3 对 PA6/PP 合金材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: 1013B, 日本宇部兴产株式会社;

PP: T30S, 广东茂名石化公司;

PP-g-MAH: XB-2000, 接枝率 0.8%, 广州市新邦化工科技有限公司;

纳米 CaCO_3 : 40~60 nm, 广东恩平市嘉维化工实业有限公司;

钛酸酯偶联剂: NDE-201, 康普顿曙光有机硅化工有限公司;

其它助剂: 市售。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机: GH-10 型, 北京市塑料机械厂;

同向平行双螺杆造粒机组: SHJ-35 型, 广州华新科机械有限公司;

注塑机: HTL980-F5 型, 宁波海太塑料机械有限公司;

电子万能试验机: CMT-4204 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

热变形维卡软化点试验机: ZWK-4 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: 101-4-BS 型, 上海跃进医疗器械厂;

扫描电子显微镜(SEM): XL-30 FEG 型, 荷兰 Philips 公司。

1.3 试样制备

(1) 纳米 CaCO_3 表面处理

纳米 CaCO_3 表面处理采用图 1 所示的工艺流程。主要设备由水泵、高速剪切喷嘴、上、下贮槽及管道组成, 关键部件高剪切喷嘴的结构如图 2 所示。

^{*} 广东省自然科学基金项目(10451030007004610), 广东轻院科研启动基金项目(2007-6)

收稿日期: 2011-09-15

先将纳米 CaCO_3 加入到偶联剂工业酒精的混合溶液(偶联剂/无水酒精=1/5,质量比)中,充分搅拌后倒进图 1 所示的上贮槽中,开动水泵,混合粉液经过喷嘴剪切混合。根据工艺要求,将下贮槽中的混合粉液再倒进上贮槽中,进行 1 次或 5 次剪切混合。处理好的悬浮液通过阀门放进玻璃缸中沉淀,之后过滤、真空干燥、粉碎研磨、过筛、包装待用。

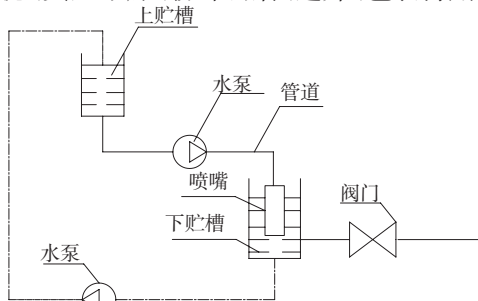


图 1 纳米粉体处理流程图

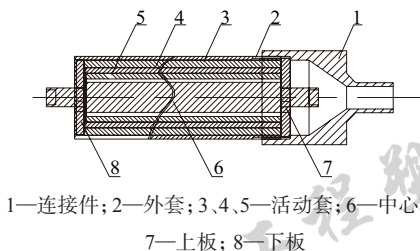


图 2 高速剪切喷嘴结构图

(2) PA6/PP/纳米 CaCO_3 复合材料的制备

原料干燥:PA6 在 100°C 鼓风干燥箱中干燥 4 h, PP-g-MAH 在 85°C 鼓风干燥箱中干燥 3 h。

混合:在高速混合机里,先把 PA6 和 PP-g-MAH 混合 1 min,然后加入已处理的纳米 CaCO_3 和其它助剂混合 3~5 min,再加进 PP 混合均匀。

挤出造粒:把以上混合均匀的物料在双螺杆挤出机中挤出造粒,挤出温度分别为 200 、 225 、 230 、 240 、 245 、 250 、 245°C ,机头温度 235°C 。

注塑试样:注塑试样前,先将挤出制得的共混物粒料在低于 100°C 温度下干燥 2~3 h,然后在注塑机上注塑成标准试样。

注塑工艺:温度为 $220\sim 250^\circ\text{C}$,模温 80°C 左右,注塑压力 $4.5\times 10^6\sim 6.0\times 10^6\text{ Pa}$ (表压)。

1.4 性能测试

缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速度为 50 mm/min ;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试,试验速度 2 mm/min ,试样跨度为 64 mm ;

热变形温度按 GB/T 1634.1-2004 测试,升温速率 $(120\pm 10)^\circ\text{C/h}$;

断面形态表征:分别将液氮冷脆和常温冲击试样真空镀金后,在 SEM 上进行断面形态观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CaCO_3 表面处理对合金材料性能的影响

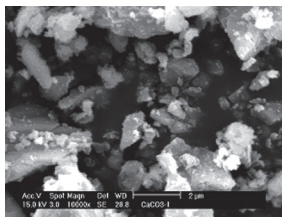
表 1 是纳米 CaCO_3 表面处理对合金材料性能的影响。从表 1 可见,经过表面处理的纳米 CaCO_3 明显提高了合金材料的性能。因为纳米 CaCO_3 带极性,容易吸水,从而使纳米 CaCO_3 表面带有羟基,呈碱性,与 PP 的相容性差,容易引起材料界面缺陷。经过钛酸酯偶联剂处理后,偶联剂和纳米 CaCO_3 表面的自由质子形成 $\text{Ti}-\text{O}$ 化学键,在纳米 CaCO_3 表面覆盖了一层分子膜,使 CaCO_3 表面性质发生了改变,提高了纳米 CaCO_3 与聚合物基体的相容性。

表 1 纳米 CaCO_3 表面处理对合金材料性能的影响¹⁾

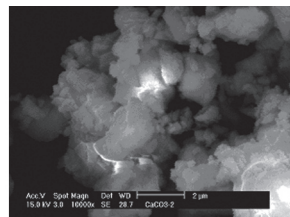
项目	未处理试样	表面处理试样	
		混合 1 次	混合 5 次
缺口冲击强度/ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	6.6	10.5	13.2
拉伸强度/MPa	41.5	46.5	52.4
弯曲强度/MPa	46	61	63.5
熔体流动速率/ $\text{g}\cdot(10\text{ min})^{-1}$	8.6	12.5	13.6

注:1)试样配方为 PA6/PP/PP-g-MAH/纳米 $\text{CaCO}_3 = 75/25/4/10$ 。

纳米 CaCO_3 的表面处理时间(次数)同样影响合金材料的性能,由表 1 可以看出,剪切混合 5 次的性能高于混合 1 次的。图 3 是处理后的纳米 CaCO_3 的 SEM 照片。从图 3 可以看出,经过表面处理的纳米 CaCO_3 仍是一种团聚体,但经过 5 次剪切混合的纳米 CaCO_3 粉体粒径小于 1 次混合剪切的,因此,多次混合有助于其在合金材料中的分散,使合金材料的宏观性能也有所提高。



(a)



(b)

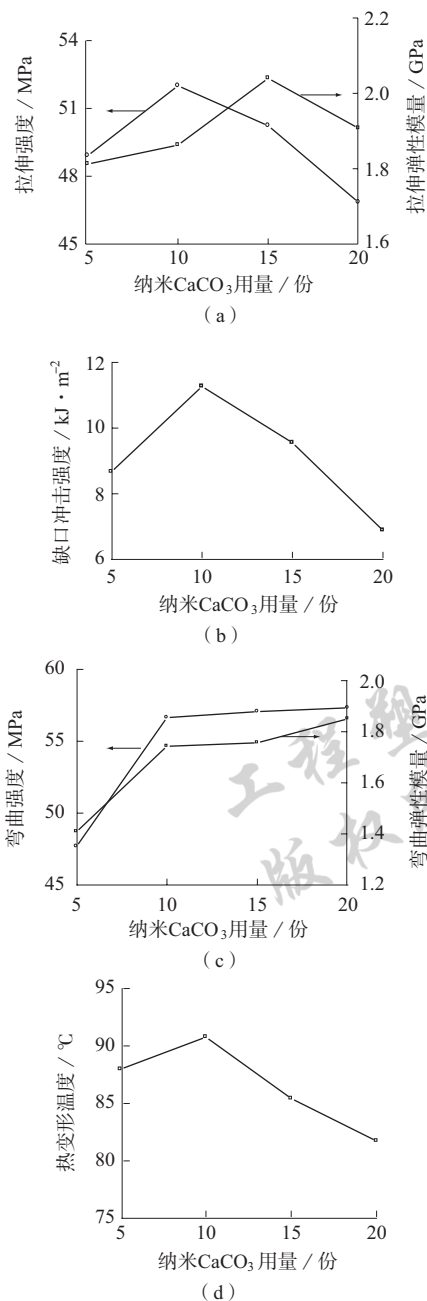
a—混合 5 次;b—混合 1 次

图 3 偶联剂处理纳米 CaCO_3 的 SEM 照片

2.2 纳米 CaCO_3 用量对合金材料性能的影响

以正交试验法确定基体树脂配方为 PA6/PP/PP-g-MAH = 75/25/4,分别考察纳米 CaCO_3 在用

量为 5、10、15、20 份对合金材料性能的影响。图 4 示出纳米 CaCO_3 用量对合金材料性能的影响。



a—拉伸性能; b—冲击性能; c—弯曲性能; d—热变形温度

图 4 纳米 CaCO_3 用量对合金材料性能的影响

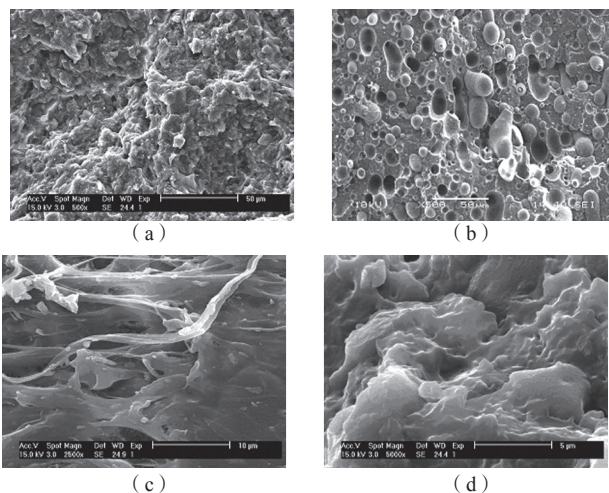
由图 4a 可以看出,当加入的纳米 CaCO_3 用量为 10 份时,合金材料的拉伸强度最高,达到 52 MPa,然后随着纳米 CaCO_3 用量增大而降低。拉伸弹性模量也随着纳米 CaCO_3 用量增加而增加,当纳米 CaCO_3 用量为 15 份时,出现最大值 2.04 GPa。从图 4c 可见,当添加 10 份的纳米 CaCO_3 时,合金材料的缺口冲击强度达到最大值,然后随着纳米

CaCO_3 用量增加而快速降低。从图 4c 可见,合金材料的弯曲强度和弯曲弹性模量都随着纳米 CaCO_3 用量的增加而提高,但当纳米 CaCO_3 用量超过 10 份时,其增加趋势变缓。

由此可见,纳米 CaCO_3 在合金材料中具有增强增韧的作用,符合刚性粒子改性聚合物材料的机理。因为纳米 CaCO_3 结构具有较多的非配对原子,表面活性高,与聚合物易发生物理或化学结合,增强粒子与基体的界面粘合,提高合金材料相间的相容性,可承担较高的载荷,提高合金材料的强度和弹性模量。在承受冲击打击时,纳米 CaCO_3 能引发裂纹和及时终止裂纹,吸收部分冲击能量,使共混物缺口冲击强度提高。但当纳米 CaCO_3 用量超过 10 份时,容易形成团聚体,造成其在基体聚合物中的分散不均,增大聚合物分子链间距离,减少了链间的作用力,使合金材料的拉伸强度和缺口冲击强度下降。从图 4d 可见,当纳米 CaCO_3 用量为 10 份时合金材料的热变形温度最高(90.8°C),然后随着纳米 CaCO_3 用量的增加热变形温度快速降低。

2.3 合金材料的结构形态

图 5 为添加和未添加纳米 CaCO_3 合金材料试样断面形貌 SEM 照片,由图 5 可见,未添加纳米 CaCO_3 时 PA6 和 PP 界面清晰,有 PP 被拉出的痕迹,呈现脆性断裂形态。当添加 10 份纳米 CaCO_3 时,看不出 PP 与 PA6 分散界面,见图 5a 和图 5d,材料断面粗糙不平,呈阶梯的“云状”,由此可见,纳米 CaCO_3 对 PA6/PP 多相的基体具有协同增容效应,显示出韧性断裂形态。图 5c 常温冲击断面,有丝状



a、c、d—10 份纳米 CaCO_3 ; b—0 份纳米 CaCO_3 ;

c—常温冲击断面; d—液氮冷脆断面

图 5 PA6/PP 和 PA6/PP/纳米 CaCO_3 试样断面形貌 SEM 照片

的拉伸韧性带和纳米 CaCO_3 变形现象,说明添加纳米 CaCO_3 后合金材料的冲击强度提高。

3 结论

(1) 采用钛酸酯偶联剂对纳米 CaCO_3 进行表面处理,可改善合金材料的界面相容性,提高合金材料的性能。

(2) 在 PA6/PP 塑料合金中,加入适量的经表面处理的纳米 CaCO_3 ,能显著提高合金材料的力学性能和热变形温度,综合考虑,纳米 CaCO_3 最佳用量是 10 份。

(3) 从 SEM 照片看到,纳米 CaCO_3 对 PA6/PP 多相组分具有增容效应,提高合金材料各相的相容性,因此合金材料的强度和韧性都得到提高。

参考文献

- [1] 吴祥贵,黄泽雄,李汉鹏.2006 塑料应用领域的拓展与创新——机动车市场[J].国外塑料,2006,24(7):50—53.
- [2] 白爱英.塑料在汽车制造业中的应用与发展[J].科技情报开发

与经济,2006,16(14):135—136.

- [3] 冯美斌.汽车轻量化技术中新材料的发展及应用[J].汽车工程,2006,28(3):213—220.
- [4] 程俊,钱军民,卢凤纪,等.PA6/PP 共混物的研究进展[J].化工新型材料,2001,29(2):7—10.
- [5] 蒋婵杰,庄建平,林志勇,等.聚丙烯阴离子接枝尼龙 6 的合成[J].塑料,2002,31(5):50—52.
- [6] 刘平安,韩甫田,宾仁茂,等.聚丙烯/尼龙 6 共混物的 X 射线衍射研究[J].高分子材料科学与工程,2000,16(6):83—85.
- [7] 吴清鹤,谭寿再,吴健文,等.PA6/PP 合金的研制[J].工程塑料应用,2007,35(6):12—15.
- [8] 冯钠,黄锐,徐德增,等.纳米碳酸钙填充尼龙 6 体系结晶行为的研究[J].工程塑料应用,2006,34(5):45—48.
- [9] 宋波,黄锐,魏刚.马来酸酐接枝 POE 对 PA6/纳米 CaCO_3 复合材料性能的影响[J].中国塑料,2004,18(1):30—33.
- [10] Godshall D, White C, Wilkes G L. Effect of compatibilizer molecular weight and maleic anhydride content on interfacial adhesion of polypropylene-PA 6 bicomponent fibers [J]. J Appl Polym Sci, 2001, 80(2): 130—141.

INFLUENCES OF NANO- CaCO_3 ON THE PROPERTIES OF PA6/PP BLEND

Tan Shouzai, Yang Chongling, Li Jian'gang

(Polymer Processing Engineering Technology Development Center, Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China)

Lu Wencheng

(Guangzhou Techtronic Plastic Profile Co.Ltd., Guangzhou 510510, China)

ABSTRACT The influences of the surface treatment and quantity of nano- CaCO_3 on the properties of polyamide (PA) 6/polypropylene (PP) alloy materials were studied. It was revealed that the mechanical properties of the polymer alloy were improved much by the treatment of titanate coupling agents on the surface of nano- CaCO_3 . The mechanical properties of polymer were best and the heat deflection temperature reached highest value 90.8°C when the content of nano- CaCO_3 was 10 phr. Impact fracture SEM photographs of the polymer alloy showed that the compatibility of the ingredients were improved by adding an appropriate amount of nano- CaCO_3 , and the tough impact fracture was formed.

KEYWORDS polyamide 6, polypropylene, nano- CaCO_3 , alloy

Struktol 推出尼龙 6 和尼龙 66 混合物润滑剂

今年美国 Struktol 公司推出了一种特殊的润滑剂 STRUKTOL TR063,它可用于减少复合粘度,显着提高金属释放性,并改善尼龙 (PA)6 和 PA66 中无机填料和增强剂的分散度。

Struktol 公司负责人说,该产品可与 PA 高度混溶,优异的性能使其可替代润滑剂使用。该润滑剂为复合物带来了高成本效益,可明显提高产品生产效率。

在填充聚合物或增强聚合物中,TR063 在降低粘度和提高分散性方面具有平衡作用,从而提高了加工一致性,增强产品的力学性能。此外,该种润滑剂与在增强产品中常用的偶联剂(如玻璃纤维)之间的相互作用很小。可以看出,TR063 在混合物中将会具有较大的商业用途。(工塑网)

可替换发动机室金属元件的新塑料产品

在 2011 年的 Fakuma 展会上, BASF 推出了 Ultramid®

Endure 系列的新塑料产品——Ultramid Endure D3G10,其玻璃纤维填充含量为 50%,在温度升高的环境下的刚性有很大的提高。

2010 年的 K 展上, BASF 推出了第一款抗热老化聚酰胺产品——Ultramid Endure D3G7,其玻璃纤维填充量为 35%,许多加工发现了这种材料的应用潜力。而现在, BASF 为满足客户不断提高的需求,主要针对中间冷却器端盖的应用领域推出了玻璃纤维质量分数为 50% 的新产品。Ultramid Endure D3G10 在热老化后的拉伸弹性模量超过了 17 GPa (根据 ISO 527-2/1993 测量),硬度大约比 D3G7 高 50%。

Ultramid Endure D3G10 的抗热老化温度高达 220°C ,可用于加工增压空气系统中的制品。这将使更多的发动机室金属制品被这种新材料产品所替代,而与采用高价的特殊聚酰胺产品相比,采用 Ultramid Endure 可大幅度降低系统成本。(工塑网)