

球磨法制备 POE-g-MAH/OMMT 增韧母粒 及其对 PA6 增韧改性*

王 力 熊玉竹** 罗金中

(贵州大学材料与冶金工程学院, 贵阳 550003; 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要 通过球磨法制备马来酸酐接枝(乙烯-辛烯)共聚物(POE-g-MAH)/有机化蒙脱土(OMMT)增韧母粒,并将其用于尼龙(PA)6的增韧改性。结果表明,球磨法制备的POE-g-MAH/OMMT增韧母粒尺寸比较均匀,有少量POE-g-MAH进入OMMT片层之间,导致OMMT片层间距有所增加。POE-g-MAH/OMMT增韧母粒在PA6基体中分布较均匀,但有轻微的团聚现象。随着POE-g-MAH/OMMT增韧母粒含量的增加,PA6/(POE-g-MAH/OMMT)共混物缺口冲击强度呈上升趋势,且当增韧母粒质量分数超过15%时,PA6/(POE-g-MAH/OMMT)共混物的力学性能优于PA6/POE-g-MAH共混物。当增韧母粒质量分数为15%、POE-g-MAH/OMMT母粒质量比为80/20时,PA6/(POE-g-MAH/OMMT)共混物缺口冲击强度和拉伸强度达到最高。

关键词 POE-g-MAH/OMMT 增韧母粒 尼龙6 缺口冲击强度

尼龙(PA)6是一种优良的工程塑料,但具有缺口敏感性,因而针对PA6缺口敏感性进行增韧改性十分重要^[1]。采用弹性体增韧是较常用的方法,增韧效果较好,但对强度等其它性能有影响^[2-4]。另一种方法是添加超细化的纳米无机粉体。由于无机粉体大表面及强界面作用的存在,能够起到补强和增加其它性能的作用,但对材料的增韧作用有限^[5-8]。因此人们利用低模量弹性体包覆高模量刚性粒子而形成的核壳结构粒子对PA6进行改性,期待得到较好的力学性能^[9]。相比溶液法、乳液法等核壳结构制备方法,力化学方法制备无机/有机核壳型增韧母粒具有制备方便、加工容易等特点^[10-11]。笔者采用球磨法制备了马来酸酐接枝(乙烯-辛烯)共聚物(POE-g-MAH)/有机化蒙脱土(OMMT)增韧母粒,并研究了其对PA6韧性和强度的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: M3400, 广东新会美达锦纶股份有限公司;
POE-g-MAH: CMG 9805, 上海日之升新技术发展有限公司;

OMMT: DK4, 浙江丰虹粘土化工有限公司。

1.2 主要设备、仪器

球磨机: XQM-2L型, 南京科斯实验仪器研究所;

双螺杆挤出机: CTE35型, 科倍隆科亚(南京)机械有限公司;

注塑机: CJ80MZ-NC II型, 震德塑料机械厂有限公司;

液晶式摆锤冲击试验机: ZBC-4B型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

透射电子显微镜(TEM): JEM200CX型, 日本JEOL公司;

扫描电子显微镜(SEM): KYKY-2800B型, 北京中科科仪技术发展有限责任公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q10型, 美国沃特斯(TA)公司;

X射线衍射(XRD)仪: D/Max-2200型, 日本理学公司。

1.3 试样制备

将POE-g-MAH加入球磨机预磨10 min左右, 然后按一定质量比加入OMMT, 振磨速度为1000~1500 r/min。振磨1 h后出料, 得到POE-g-MAH/OMMT增韧母粒。再将制备好的增韧母粒与PA6挤出、注塑, 制备成标准试样。

1.4 性能测试

缺口冲击强度按GB/T 1843-2008测试;

拉伸强度按GB/T 1040.2-2006测试;

采用TEM观察母粒的分散情况并拍照;

采用DSC分析POE-g-MAH/OMMT增韧母粒和POE-g-MAH结晶行为, 升温速率为10℃/min;

采用XRD分析OMMT片层剥离情况, Cu靶辐射, 管电压40 kV, 扫描速度2°/min;

采用SEM观察试样端面形貌并拍照。

* 贵州大学引进人才科研项目、贵大人基合字2009(013号)

** 通讯作者

收稿日期: 2011-07-26

2 结果与讨论

2.1 POE-g-MAH/OMMT 增韧母粒分析

确定 POE-g-MAH/OMMT 质量比为 70/30, 对增韧母粒进行了 TEM、DSC 和 XRD 分析, 如图 1、图 2 和图 3 所示。由图 1 可以看出, 球磨法制备的 POE-g-MAH/OMMT 增韧母粒呈现类似球形结构, 深色的 OMMT 被浅色的 POE 弹性体包覆。由图 2 可以看出, 与 POE-g-MAH 相比, POE-g-MAH/OMMT 增韧母粒结晶峰向高温移动, 结晶起始温度升高, 结晶峰变尖锐, 这是由于 OMMT 在母粒中起到了异相成核作用, 提高了成核效率^[12], 所以可以认为 POE-g-MAH 中包覆有 OMMT。由图 3 可以看出, 与 OMMT 相比, POE-g-MAH/OMMT 增韧母粒中的 OMMT 的 2θ 角向小角度偏移, 说明 POE-g-MAH 可能插入 OMMT 层间, 导致 OMMT 层间距增加。

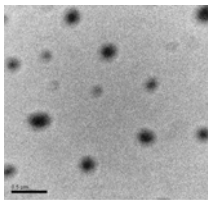
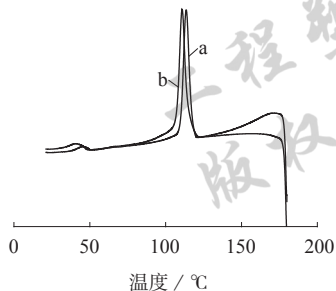
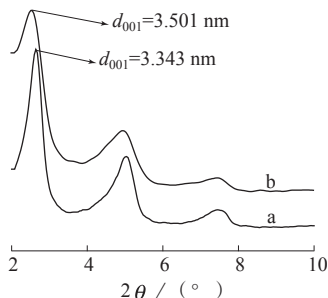


图 1 POE-g-MAH/OMMT 母粒的 TEM 照片



a—POE-g-MAH/OMMT 增韧母粒; b—POE-g-MAH

图 2 POE-g-MAH/OMMT 母粒及 POE-g-MAH 的 DSC 降温曲线



a—OMMT; b—POE-g-MAH/OMMT 增韧母粒

图 3 POE-g-MAH/OMMT 母粒及 OMMT 的 XRD 曲线

2.2 POE-g-MAH/OMMT 增韧母粒在 PA6 中的分布状态

图 4 为 PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物 (增韧母粒质量分数为 15%, 母粒中 POE-g-MAH/OM-

MT 质量比为 70/30) 的 TEM 照片。由图 4 可以看出, POE-g-MAH/OMMT 母粒与 PA6 共混后, 部分母粒有团聚现象, 但尺寸基本都在 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下, OMMT 基本仍包覆在 POE 中。

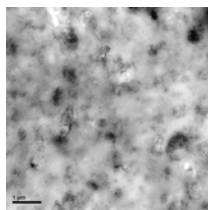


图 4 PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物 TEM 照片

图 5 为该共混物的断面 SEM 高倍照片。由图 5 可以看出, 冲击断面上有些空穴中仍有 POE-g-MAH/OMMT 母粒残留物。基体受力时先在 POE-g-MAH/OMMT 母粒周围形成环向应力, 粒子被裂纹劈开时, 应力被释放使伸展的橡胶壳收缩, 是空洞化的标志^[13]。POE-g-MAH/OMMT 母粒在 PA6 基体中形成空洞化可吸收大量能量, 使缺口冲击强度提高^[14]。

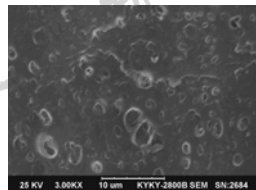


图 5 PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物的断面 SEM 高倍照片

2.3 POE-g-MAH/OMMT 母粒含量对 PA6 力学性能影响

固定 POE-g-MAH/OMMT 质量比为 70/30, 研究了增韧母粒含量和 POE-g-MAH 含量对 PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物及 PA6/POE-g-MAH 共混物力学性能的影响, 如图 6 所示。由图 6a 可以看出, 随着 POE-g-MAH/OMMT 母粒质量分数增加, PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物的缺口冲击强度呈上升趋势。当增韧母粒质量分数达到 10% 以上时, 共混物缺口冲击强度急剧增加; 当增韧母粒质量分数超过 15% 时, 相同增韧母粒含量下, PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物缺口冲击强度明显高于 PA6/POE-g-MAH 共混物。由图 6b 可以看出, 随着增韧母粒含量的增加, PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物拉伸强度始终高于 PA6/POE-g-MAH 共混物, 且当增韧母粒质量分数为 5% 时, PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物的拉伸强度高于纯 PA6, 这可能与 OMMT、POE 及 PA6 形成的界面有关。

图 7 为 PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物的冲

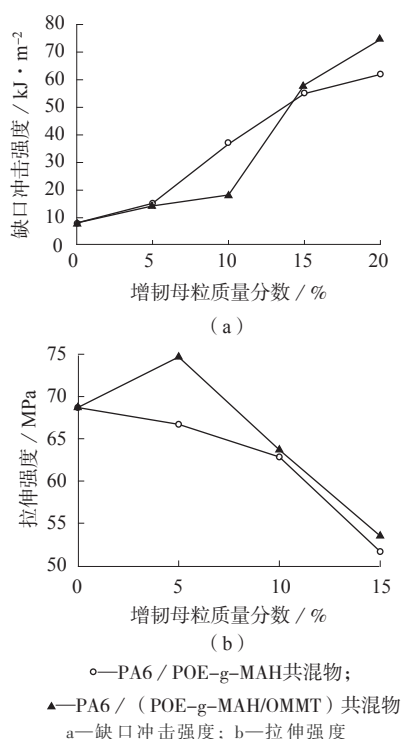
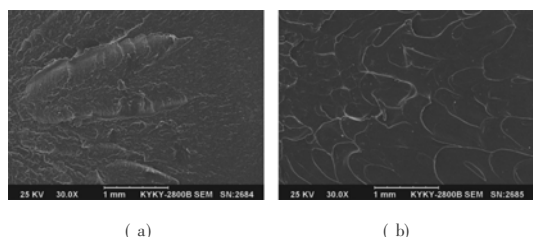


图6 不同增韧母粒含量下两种共混物的力学性能

击断面 SEM 低倍照片。由图 7 可以看出,当增韧母粒质量分数为 10% 时,PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物断面表现为岩石状脆性断裂特征;而当增韧母粒质量分数为 15% 时,PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物断面表现为抛物线韧性断裂特征,且断面出现应力发白现象。可以认为,POE-g-MAH/OMMT 母粒质量分数在 10% 到 15% 之间时,共混物发生脆韧转变。当母粒质量分数达到 15% 时,基体发生屈服,可吸收更多的冲击能量,因而共混物缺口冲击强度得到大幅提高。



增韧母粒质量分数: a—10%; b—15%

图7 PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物的断面 SEM 低倍照片

2.4 POE-g-MAH/OMMT 质量比对 PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物力学性能的影响

固定增韧母粒的质量分数为 15%,研究了 POE-g-MAH/OMMT 质量比对 PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物力学性能的影响,如图 8 所示。由图 8 可以看出,当 POE-g-MAH/OMMT 质量比为 80/20 时,PA6/

(POE-g-MAH/OMMT) 共混物缺口冲击强度和拉伸强度均达到最大值。当 POE-g-MAH/OMMT 质量比为 40/60 时,PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物缺口冲击强度急剧下降,但拉伸强度变化不大。

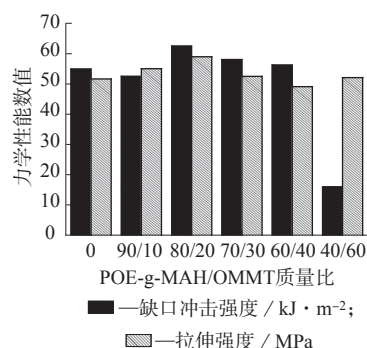


图8 POE-g-MAH/OMMT 质量比对 PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物力学性能的影响

分析认为,在外力作用时,母粒弹性外壳 POE 开始受力变形,吸收能量,并且产生壳与核之间的力学传递。增韧母粒中的软性壳层 POE 和其包裹的 OMMT 刚性粒子可通过剪切作用而消耗一部分能量。但是 POE-g-MAH/OMMT 母粒中 OMMT 刚性粒子含量过大时会导致其直接分布在 PA6 基体中成为硬质应力集中点,从而导致共混物的冲击性能急剧下降。

3 结论

(1) 用球磨法制备的 POE-g-MAH/OMMT 增韧母粒尺寸分布比较均匀,XRD 分析表明有少量 POE-g-MAH 进入 OMMT 片层之间,导致 OMMT 片层间距有所增加。

(2) POE-g-MAH/OMMT 增韧母粒在 PA6 基体中分布较均匀,但有轻微的团聚现象。随着 POE-g-MAH/OMMT 增韧母粒含量的增加,PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物缺口冲击强度呈上升趋势。POE-g-MAH/OMMT 增韧母粒质量分数在 10% ~ 15% 时,共混物发生脆韧转变,且当增韧母粒质量分数超过 15% 时,PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物的力学性能高于 PA6/POE-g-MAH 共混物。

(3) 增韧母粒中的软性壳层 POE 和其包裹的 OMMT 刚性粒子可通过剪切作用消耗一部分能量,并且当 POE-g-MAH/OMMT 质量分数为 15%、POE-g-MAH/OMMT 质量比为 80/20 时,PA6/(POE-g-MAH/OMMT) 共混物缺口冲击强度和拉伸强度均达到最高值。

参考文献

[1] 彭治汉,施祖培.塑料工业手册(聚酰胺)[M].北京:化学工业

- 出版社,1999:476-478.
- [2] 梁全才,成建强,吕秀凤,等. POE-g-(HEMA-CO-St) 的制备及在 PA6 中的应用[J]. 现代塑料加工应用,2010,22(2):24-27.
- [3] 王卫卫,刘媛,周琦,等. POE-g-MAH 及其在增韧尼龙 6 中的应用[J]. 现代塑料加工应用,2007,19(6):24-26.
- [4] 刘振宏,王静江,唐雄峰,等. POE-g-MAH 增韧改性 PA6 的力学性能[J]. 天津大学学报,2009,42(2):173-176.
- [5] 陈明清,刘士荣,倪忠斌,等. 无机粉体在聚合物改性中的应用[J]. 中国粉体工业,2008(6):3-6.
- [6] 邹敏,王琪琳. 纳米 TiO_2 /PP-R 树脂复合材料的制备及性能研究[J]. 建筑材料学报,2009,12(4):458-461.
- [7] 葛岭梅,贾鹏涛,王国力,等. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的制备研究[J]. 化工矿物与加工,2002,31(12):14-17.
- [8] 王珊,曹蕾,曹皎洁,等. 纳米碳酸钙/聚丙烯复合材料的研究进展[J]. 皮革与化工,2009,26(4):23-27.
- [9] 刘宏治,杨桂生,欧玉春,等. 核-壳粒子增韧聚合物的研究进展[J]. 高分子通报,2006(9):1-14.
- [10] 熊英,陈光顺,郭少云,等. 力化学处理纳米 CaCO_3 /ACR 复合粒子对 PVC 力学性能的影响[J]. 聚氯乙烯,2005(1):13-18.
- [11] 田满红,郭少云. 纳米 CaCO_3 填充 PVC 复合材料的力化学增强增韧研究[J]. 聚氯乙烯,2003(6):22-15.
- [12] 冯凯,胡小明,曹祥薇,等. 成核剂对 PET 结晶行为及形态结构的影响[J]. 塑料助剂,2011(1):40-44.
- [13] 保罗 D R. 聚合物共混物:组成与性能(下)[M]. 殷敬华,译. 北京:科学出版社,2003:495-497.
- [14] 周天寿,刘念才,徐祥铭. 核壳胶粒增韧改性聚丙烯研究 3. 冲击断裂行为和增韧机理[J]. 上海交通大学学报,2000,34(4):545-549.

TOUGHENING MODIFICATION OF PA6 BY POE-g-MAH/OMMT TOUGHENING PARTICLE PREPARED BY BALL GRINDING METHOD

Wang Li, Xiong Yuzhu, Luo Jinzhong

(College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550003, China;

National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550014, China)

ABSTRACT POE-g-MAH/OMMT toughening particles were prepared by ball grinding method and were used to modify the toughness of PA6. The results showed that the size of POE-g-MAH/OMMT particles prepared by ball grinding method was uniform. A small amount of POE-g-MAH get into the layers of OMMT, which increased the pitch of OMMT layers. The dispersion of POE-g-MAH/OMMT particles in PA6 matrix was better, but a slight agglomeration of particles occurred. With content of the POE-g-MAH/OMMT particles increasing, the notched impact strength of PA6/(POE-g-MAH/OMMT) blend increased. When the mass fraction of toughening particle exceed 15%, the mechanical properties of PA6/(POE-g-MAH/OMMT) blend were higher than PA6/POE-g-MAH blend. When the mass fraction of toughening particle was 15% and mass ratio of POE-g-MAH/OMMT was 80/20, the notched impact strength and tensile strength of PA6/(POE-g-MAH/OMMT) blend were highest.

KEYWORDS POE-g-MAH/OMMT toughening particle, PA6, notched impact strength

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址: 辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编: 114225

电话: 0412-8935903 传真: 0412-8935803 网址: www.asjls.com