

POE-g-MAH/OMMT 对 PA6 的增韧机理研究^{*}黄书琴 熊玉竹^{**} 王 力 罗金中

(贵州大学材料与冶金学院, 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 制备了马来酸酐接枝(乙烯/辛烯)共聚物(POE-g-MAH)/有机蒙脱土(OMMT)增韧粒子,并以其增韧尼龙(PA)6。研究表明,随着增韧粒子中 OMMT 含量的增加,PA6/POE-g-MAH/OMMT 共混物的缺口冲击强度呈现先增加后降低的变化趋势。这一性能变化与增韧粒子中 OMMT 质量分数对增韧粒子分散粒径的影响密切相关。在增韧粒子质量分数相同的情况下,较小的分散粒径和基体韧带厚度,有利于基体韧带从平面应变状态到平面应力状态的转变,有利于基体塑性变形的发生,从而消耗较多能量,导致缺口冲击强度增加。

关键词 PA6 POE-g-MAH/OMMT 基体韧带厚度 塑性变形

尼龙(PA)6 是一种拉伸时呈韧性、缺口冲击时呈脆性的准韧性材料^[1]。为扩大 PA6 的应用领域,需对 PA6 进行增韧改性。目前普遍采用的弹性体增韧方法往往降低了 PA6 的强度^[2],而无机粒子虽可提高 PA6 的强度,但增韧效果有限^[3]。以无机粒子为核、弹性体为壳的核-壳结构粒子能够改善无机粒子和聚合物之间的亲和性,提高无机粒子在聚合物中的分散度,是改善聚合物强韧性的重要方法^[4-5]。笔者研究了马来酸酐接枝(乙烯/辛烯)共聚物(POE-g-MAH)/有机蒙脱土(OMMT)核-壳结构粒子增韧 PA6 的性能,以期为核心-软壳结构粒子对聚合物的增韧研究提供有益的指导。

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

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;

微机控制电子万能试验机: WDW-10C 型, 上海华龙测试仪器公司;

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。

1.3 试样制备

首先制备 POE-g-MAH/OMMT 增韧粒子,其中 OMMT 的质量分数分别为 6.7%、16.7%、26.7%、36.7%、46.7%、56.7%。将制得的增韧粒子与 PA6 按 15:85 的质量比进行共混、挤出、注射成型,制得标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试;

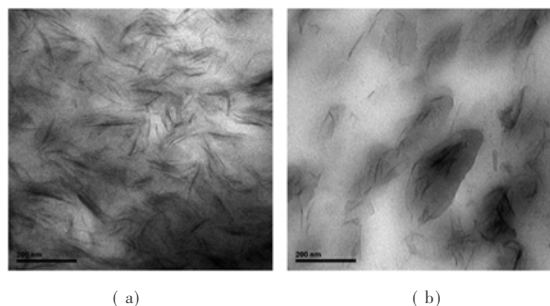
缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

POE-g-MAH/OMMT 增韧粒子在共混物中的形貌观察: 将试样置于液氮中 2 h 后脆断,然后将脆断面放入二甲苯中,120℃刻蚀 6 h 后利用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 POE-g-MAH/OMMT 增韧粒子及其在 PA6 中分布状态的 TEM 照片

图 1 为 POE-g-MAH/OMMT(83.3/16.7)增韧粒子及其在 PA6 中分布状态的 TEM 照片。由图 1a



a—POE-g-MAH/OMMT; b—PA6/POE-g-MAH/OMMT

图 1 POE-g-MAH/OMMT 及其增韧 PA6 的 TEM 照片

^{*} 贵州省自然科学基金资助项目(黔科合 J 字[2009]2053 号)、贵州大学引进人才资助项目(贵大人基合字 XD91013)

^{**} 通讯作者

收稿日期: 2010-09-16

可以看出,片层结构的 OMMT 较均匀地分散在 POE-g-MAH 基体中。由图 1b 可以看出,一壳多核结构的 POE-g-MAH/OMMT 增韧粒子较均匀地分散在 PA6 中。在制备增韧粒子时,OMMT 表面的羟基可与 POE-g-MAH 中的羧酸酐发生反应,这使得两者之间具有良好的相容性,有利于形成核-壳结构。

2.2 增韧粒子对 PA6/POE-g-MAH/OMMT 共混物缺口冲击强度的影响

(1) 缺口冲击强度

图 2 示出不同 PA6/POE-g-MAH/OMMT 共混物的缺口冲击强度。由图 2 可知,随着增韧粒子中 OMMT 质量分数的增加,PA6/POE-g-MAH/OMMT 共混物的缺口冲击强度呈先增加后降低的变化趋势。当 OMMT 在增韧粒子中的质量分数为 26.7% 时,缺口冲击强度达到最大,为 57.8 kJ/m²。

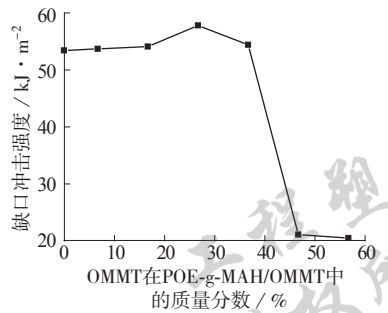


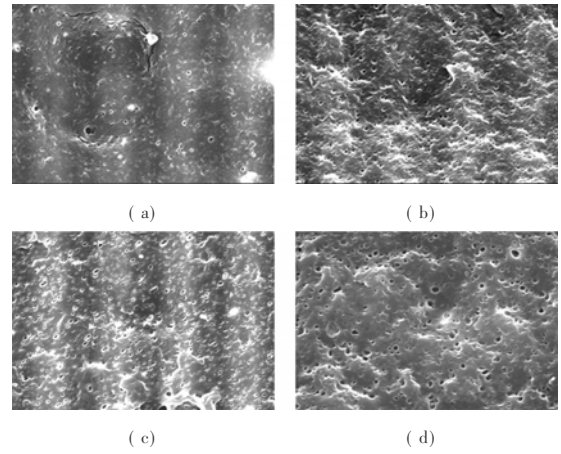
图 2 OMMT 用量对 PA6/POE-g-MAH/OMMT 共混物缺口冲击强度的影响

(2) OMMT 质量分数对 POE-g-MAH/OMMT 增韧粒子平均粒径的影响

图 3 示出 PA6/POE-g-MAH/OMMT 共混物的低温脆断面刻蚀后的 SEM 照片,图 4 示出根据图 3 统计得到的增韧粒子平均粒径与 OMMT 在增韧粒子中含量的关系曲线。从图 4 可以看出,随着增韧粒子中 OMMT 质量分数的增加,增韧粒子的分散粒径呈现先变小后增大的趋势。这可能与剥离的 OMMT 片层对分散相团聚的阻碍作用有关^[6-7]。但是当 OMMT 质量分数过大时,由于其本身的团聚作用,反而使得分散相的尺寸增加。

(3) 增韧粒子分布对 PA6/POE-g-MAH/OMMT 共混物缺口冲击强度的影响

分析认为,PA6/POE-g-MAH/OMMT 共混物的缺口冲击强度与增韧粒子在共混物中的分布状态紧密相关。由上述分析可知,在增韧粒子质量分数相同的情况下,增韧粒子中 OMMT 质量分数为 26.7% 时,共混物具有最小的分散粒径,导致其具有最多的分散粒子数目和最小的基体韧带厚度。分散相间基



a—PA6/POE-g-MAH(85/15);
b—PA6/(POE-g-MAH/OMMT)[85/15(83.3/16.7)]
c—PA6/(POE-g-MAH/OMMT)[85/15(73.3/26.7)];
d—PA6/(POE-g-MAH/OMMT)[85/15(53.3/46.7)]

图 3 PA6/POE-g-MAH/OMMT 脆断面刻蚀后的 SEM 照片(×5000)

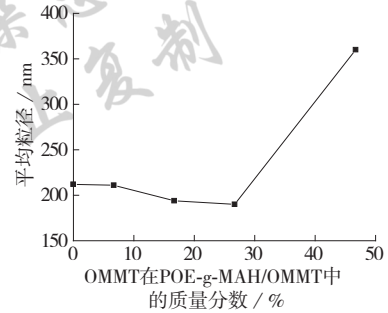


图 4 OMMT 在 POE-g-MAH 中的含量对增韧粒子平均粒径的影响
体韧带厚度减小,有利于其从平面应变状态到平面应力状态的转变,有利于基体塑性变形的发生,从而消耗较多能量,导致缺口冲击强度增加。所以 PA6/POE-g-MAH/OMMT 共混物具有较小的基体韧带厚度是其具有较高缺口冲击强度的重要因素。图 5 为 PA6/POE-g-MAH/OMMT[85/15(93.3/6.7)] 共混物的缺口冲击断面的局部塑性变形区,可看出基体存在明显的塑性变形。

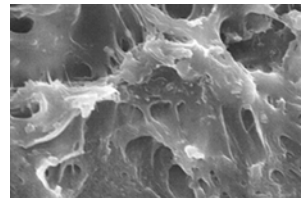


图 5 PA6/POE-g-MAH/OMMT 共混物缺口冲击断面的 SEM 照片(×1500)

3 结论

(1) 用 POE-g-MAH/OMMT 增韧粒子增韧 PA6, 可得到一壳多核结构的 PA6/POE-g-MAH/OMMT 共混物。

(2) 随着增韧粒子中 OMMT 质量分数的增加, 增韧粒子在 PA6/POE-g-MAH/OMMT 共混物中的分散粒径呈现先降低后增加的趋势, 这可能由于剥离的 OMMT 片层对分散相团聚的阻碍作用所致。但是当 OMMT 质量分数过大时, 由于其本身的团聚作用, 反而使得分散相的尺寸增加。

(3) 在增韧粒子质量分数相同的情况下, 较小的分散粒径和基体韧带厚度, 有利于基体韧带从平面应变状态到平面应力状态的转变, 有利于基体塑性变形的发生, 从而消耗较多能量, 导致缺口冲击强度增加。

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] 付瑶, 金日光. 尼龙 6 合金的超韧新材料[J]. 化工新型材料, 1999, 27(4): 23 - 24.
- [3] 欧玉春. 刚性粒子填充聚合物的增强增韧与界面相结构[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(2): 12 - 15.
- [4] 朱晓光, 漆宗能. 聚合物研究进展[J]. 材料研究学报, 1997, 11(6): 623 - 638.
- [5] 吴唯, 徐钟德. 纳米刚性微粒与橡胶弹性微粒同时增强增韧聚丙烯的研究[J]. 高分子学报, 2000(1): 99 - 104.
- [6] 于杰, 严伟, 秦舒浩, 等. SMA、OMMT 对 PA6/ABS 共混物聚集态结构及性能影响的研究[J]. 高分子学报, 2009(9): 896 - 902.
- [7] Khatua B B, Lee D J, Kim H Y, et al. Effect of organoclay platelets on morphology of nylon-6 and poly(ethylene-ran-propylene) rubber blends[J]. Macromolecules, 2004, 37: 2454 - 2459.

STUDY ON TOUGHENING MECHANISM OF POE-g-MAH/OMMT ON PA6

Huang Shuqin, Xiong Yuzhu, Wang Li, Luo Jinzhong

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

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

ABSTRACT Maleic anhydride grafting poly(ethylene-octene) (POE-g-MAH) /organ-montmorillonite(OMMT) toughening particles were prepared for PA6. The results showed that notched impact strength of PA6/POE-g-MAH/OMMT blends increased firstly and then decreased with OMMT weight fraction in toughening particles increasing. This change was related to the influence of OMMT weight fraction to toughening particle distribution size in matrix. With the same weight fraction of toughening particles, small scattered particle size and the matrix ligament thickness were helpful for the transform of matrix ligament from plane strain state to plane stress state, which was beneficial to matrix plastic deformation. Plastic deformation could consume more energy, which resulted notched impact strength increasing.

KEYWORDS PA6, POE-g-MAH/OMMT, matrix ligament thickness, plastic deformation

燕山石化聚丙烯专用料填补国内空白

近日, 燕山石化开发的聚丙烯热灌装瓶专用料生产技术顺利通过中石化课题鉴定。此项技术填补了国内热灌装瓶用聚丙烯生产的空白。

近年来, 果汁、茶饮料等非碳酸饮料迅速崛起, 其中部分含糖产品因极易受到微生物感染, 必须经严格杀菌后方能灌装处理。灌装工艺主要包括热灌装、冷灌装和无菌灌装等, 无菌灌装工艺对原辅材料的消毒杀菌以及整个生产环境的卫生要求较高, 设备投资大, 而热灌装工艺能有效抑制或去除细菌, 且工艺简单, 质量易于控制, 因此我国大多数饮料厂采用热灌装工艺生产果汁及茶饮料等非碳酸饮料。

双向拉伸聚丙烯(BOPP)瓶耐受温度较高, 可经受灌装前后两次热杀菌; 瓶壁阻气性较好, 可大幅度延长饮料产品的货架期, 成本降低 15% ~20%; 瓶体、瓶盖以及标签均可使用同种材料生产, 回收时不必进行分类, 这些特点非常适合热灌装产品的包装, 但其原料一直依赖进口。为抢占市场, 燕山石化与北京化工研究院联手出击, 加紧开发聚丙烯热灌装瓶专用料生产技术。根据用户对热灌装瓶的成型加工与使用要求, 制定出热灌装瓶用聚丙烯专用料 B4808 的质

量指标, 进而在燕山石化 12 万吨/年气相法聚丙烯装置上开发成功, 并且实现了稳定工业化生产。

目前, B4808 产品已累计生产 6 万余吨, 且质量稳定, 物理性能良好, 透明性和热性能均达到标准。采用该专用料制成的 BOPP 瓶可满足热灌装工艺及高温灭菌要求, 达到进口产品水平, 该专用料自投放市场以来, 深受广大用户欢迎, 完全满足国内市场需求, 创造了良好的经济效益。(中石化)

聚氨酯高回弹模塑泡沫生产企业落户黑龙江

近日, 哈尔滨宗申宏立汽车部件制造有限公司正式落户哈南工业新城, 该企业的落户将成为哈南工业新城优化资源配置、加快传统优势产业发展步伐、拉动地方经济发展的重大举措。

据了解, 该公司此次在哈南工业新城一期投资 4500 万元, 预计二期 1.5 亿元, 三期 2.5 亿元, 年产值 4 亿元, 利税 2000 万元。公司厂房地面面积 1 万平方米, 主要从事开发、设计、生产、销售汽车座椅及汽车内饰件等, 拥有聚氨酯高回弹模塑泡沫高压发泡系统、日本进口高智能 6 关节机器人、22 工位全自动圆盘式流水线等先进设备。公司拥有年产 40 万套汽车座椅的生产能力。(工程塑料网)