

PA6/BIIR 动态硫化合金的制备、性能与应用

邓旭 陆波

(沈阳化工学院, 沈阳 110142)

摘要 利用动态硫化法制备尼龙(PA)6/溴化丁基橡胶(BIIR)合金,通过对其拉伸强度、冲击强度及熔体流动速率(MFR)等性能进行测试,讨论了马来酸酐(MAH)对合金力学性能和流动性能的影响,通过扫描电子显微镜观察合金冲击断面的形貌。结果表明,当 MAH 的含量为 0.5 份时,合金的力学性能和流动性能最好,此时的拉伸强度为 19.8 MPa,断裂伸长率为 15%,缺口冲击强度为 26.1 kJ/m²,MFR 为 0.15 g/(10 min)。该合金可以作为阻气材料的衬里使用。

关键词 尼龙6 溴化丁基橡胶 合金 马来酸酐 动态硫化 力学性能 流动性能

热塑性橡塑合金兼具橡胶和热塑性树脂的特性,可由化学聚合和机械共混制得。动态硫化是指橡胶与树脂在熔融共混时“就地”被硫化,在高速剪切应力作用下,橡胶颗粒被硫化交联,并分散在树脂中,其中橡胶微区提供弹性,树脂提供熔融温度下的塑性流动。1962 年 A. M. Gessler^[1] 首次提出用动态硫化工艺制备共混型热塑性弹性体。20 世纪 70 年代初 W. K. Fisher^[2] 采用部分动态硫化法制得聚丙烯(PP)/三元乙丙橡胶(EPDM)热塑性弹性体(TPE)材料。20 世纪 70 年代后期,美国 Monsanto 公司 A. Y. Coran^[3] 制备了 PP/EPDM 的全动态硫化热塑性弹性体(TPV)材料。

尼龙(PA)和溴化丁基橡胶(BIIR)本身都是阻隔性能很好的材料,其动态硫化的合金也应具备优异的阻隔性能。PA 与 BIIR 的共混在传统意义上是让橡胶增韧 PA,提高 PA 的冲击性能。自从动态硫化热塑性橡塑合金出现以来,许多学者选择 PA 作为塑料基体,与橡胶进行动态硫化,制得性能优异的热塑性橡塑合金。由于 PA 为极性物质,因此多与极性橡胶进行共混,也有研究采用非极性橡胶,但因相容性不好,需要加入增容剂才能与 PA 进行动态硫化。动态硫化工艺过程可以通过挤出、注塑、吹塑、模压等成型加工方法加工成各种制品,不需要硫化工序,加工工艺简单,加工时间短,并且边角余料及残旧制品还可以回收重复利用,对于环境保护有着积极的作用。

笔者采用动态硫化技术,同时将马来酸酐(MAH)作为增容剂加入到 PA6/BIIR 合金中,研究和讨论了 MAH 含量对 PA6/BIIR 合金力学性能和流动性能的影响,并采用扫描电子显微镜(SEM)对合金结构形态进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: 1030, 日本三菱公司;

BIIR: 2255, 埃克森美孚公司;

氧化锌、抗氧剂 1010、钡锌热稳定剂、MAH: 工业级,市售。

1.2 主要设备、仪器

同向双螺杆挤出机: TSE-35A 型,南京瑞亚高聚物装备有限公司;

转矩流变仪: XSS-330 型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

开放式塑炼机: SK-160B 型,上海轻工机械股份有限公司;

注塑机: WG-120 型,无锡格兰机械有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪: GT-7100-MI 型,高铁检测仪器有限公司;

电子万能试验机: L-30A 型,深圳市瑞格尔仪器有限公司;

冲击试验机: XJU-22 型,承德试验机有限责任公司;

SEM: JSM-430MLX 型,日本电子公司。

1.3 试样制备

将 BIIR 在塑炼机上进行塑炼,同时加入 MAH 和助剂,粉碎、干燥后在双螺杆挤出机上通过动态硫化方法与 PA6 进行挤出、造粒,最后用注塑机制成标准试样。

1.4 性能测试

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

缺口冲击性能按 GB/T 1843 - 1996 测试;

MFR 按 GB/T 3682 - 2000 测试, 负荷 0.325 kg, 温度 240℃;

将试样在室温下冲断, 然后利用 SEM 观察试样的断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 PA6/BIIR 质量比对合金力学性能的影响

在不加入任何增容剂的条件下, 加入相同的助剂, PA6/BIIR 质量比对合金拉伸性能的影响如图 1 所示。

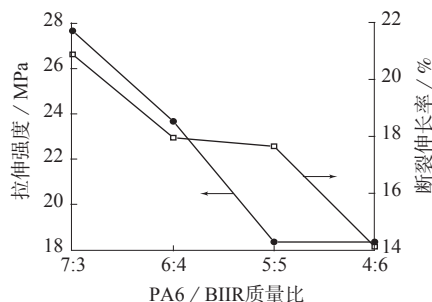


图1 PA6/BIIR 质量比对合金拉伸性能的影响

从图1可以看出, 随着BIIR含量的增加, 共混体系的拉伸强度和断裂伸长率不断下降。当PA6/BIIR质量比为4:6时, 合金的拉伸强度为18.5 MPa, 与纯PA6的拉伸强度(46.54 MPa)相比, 降低了约70%, 此时合金的断裂伸长率为14%。在PA6/BIIR共混体系中, BIIR作为分散相分散在基体树脂PA6构成的连续相中。一方面, BIIR的加入破坏了PA6的结晶性; 另一方面, BIIR作为一种橡胶, 其本身的强度低于PA6, 当受到拉伸应力时, 容易沿应力方向发生形变, 而PA6连续相则承受相对更大的应力。所以随着共混体系中BIIR含量的增加, 合金的拉伸强度下降。另外, 随着BIIR含量的增加, 两相的相容性较差, 界面粘接强度较低, 拉伸时容易断裂, 故断裂伸长率也下降。

PA6/BIIR质量比对合金缺口冲击强度的影响如图2所示。

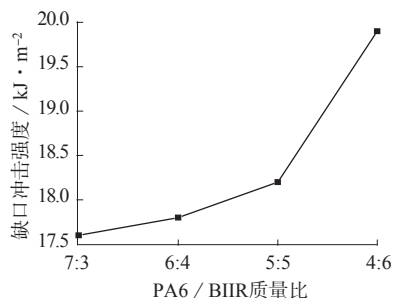


图2 PA6/BIIR 质量比对合金缺口冲击强度的影响

从图2可以看出, 合金的缺口冲击强度随着BIIR含量的增加而变大, 当两者质量比大于5:5时, 合金的缺口冲击强度得到大幅度提升, 当两者质量比为4:6时, 合金的缺口冲击强度达到19.9 kJ/m²。当BIIR含量增加时, 橡胶粒子作为分散相很好地分散在PA6中, 分散相越多, 冲击时橡胶断裂、吸收的冲击能越大, 因此合金的冲击强度就越大。

2.2 PA6/BIIR 质量比对合金流动性能的影响

通过MFR测试来表征PA6/BIIR质量比对合金流动性能的影响, 结果如图3所示。

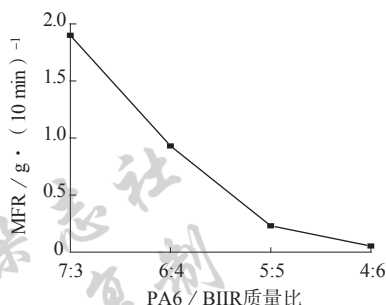


图3 PA6/BIIR 质量比对合金 MFR 的影响

由图3可以看出, 随着BIIR含量的增加, 合金的MFR不断变小, 即其流动性在不断降低。当PA6/BIIR质量比为4:6时, 合金的MFR为0.053 g/10 min, 流动十分缓慢。这主要是因为BIIR具有柔性长链, 流动时柔性长链互相缠结, 使得合金熔融粘度较大。因此, 随着BIIR含量的增加, 填充在橡胶颗粒之间起“润滑”作用的PA6熔体相对减少, 橡胶颗粒之间的摩擦增大也会造成合金MFR不断变小。

2.3 MAH 的含量对合金力学性能的影响

综合上述实验数据, 基于合金韧性的考虑, 笔者把PA6/BIIR质量比定为4:6, 在此基础上为了使合金性能提高, 采用MAH作为增容剂对其进行增容。改变MAH的含量, 讨论其对合金拉伸性能的影响, 结果如图4所示。

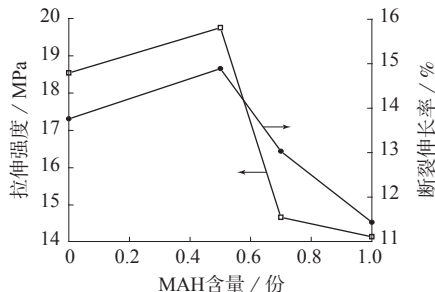


图4 MAH 的含量对合金拉伸性能的影响

从图4可以看出, 当MAH的含量小于0.5份时, 合金的拉伸强度随着增容剂含量的增加呈现上

升趋势。当 MAH 的含量为 0.5 份时,合金的拉伸强度达到最大值 19.8 MPa,其断裂伸长率为 15%。因为 MAH 的加入可以改善 PA6/BIIR 的相容性,增强两相界面处的粘接力,故提高了合金的拉伸强度。但当 MAH 含量大于 0.5 份时,继续增大 MAH 含量则合金的拉伸强度下降。

MAH 的含量对合金缺口冲击强度的影响如图 5 所示。

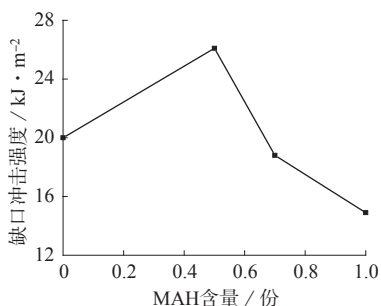


图5 MAH 的含量对合金缺口冲击强度的影响

从图5可以看出,当 MAH 的含量为 0.5 份时,合金的缺口冲击强度达到最大值,为 26.1 kJ/m^2 ,这是因为 MAH 加强了 PA6 和 BIIR 之间的粘结强度,使合金在整体上吸收冲击能量的体积增加。继续增加 MAH 的含量,橡胶粒子太小,甚至形成均相体系,也不会产生很好的增韧效果,合金缺口冲击强度反而下降。

2.4 MAH 的含量对合金流动性能的影响

图6示出 MAH 的含量对合金 MFR 的影响。从图6可以看出,随着 MAH 含量的增加,合金的 MFR 增加;当 MAH 的含量为 0.5 份时,合金的 MFR 为 $0.15 \text{ g}/(10 \text{ min})$,与未加入 MAH 的合金相比,增加了 183%;继续增加 MAH 的含量至 0.7 份时,熔体的 MFR 有了较大幅度的增加;当 MAH 含量大于 0.7 份时,熔体的 MFR 稍有下降。这说明,采用 MAH 可以改善 PA6/BIIR 合金的相容性。

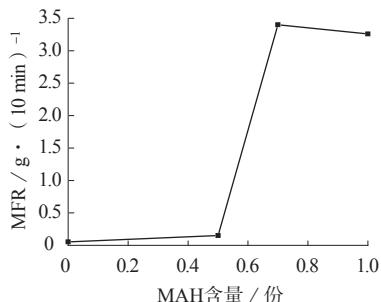
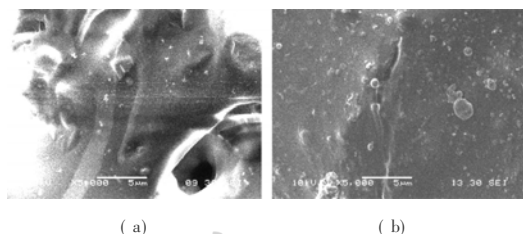


图6 MAH 的含量对合金 MFR 的影响

3 断面结构表征

图7为未加 MAH 和添加 MAH 的 PA6/BIIR

(质量比 4:6) 合金断面的 SEM 照片。由图7可以看出,球状粒子为分散相 BIIR,黑洞为合金受高速冲击断裂时 BIIR 粒子被扯走脱落所留下来的空穴。由图7a可以看出,在未加入 MAH 时,BIIR 粒子分散不均匀,有些粒子已经团聚成块,且脱落后留下的空穴较大。而图7b中,BIIR 粒子分散较为均匀,PA6 和 BIIR 相容情况较好。这说明 MAH 在 PA6/BIIR 合金中起到了良好的增容作用。



a—未加 MAH; b—添加 0.5 份 MAH

图7 未加 MAH 和添加 MAH 的 PA6/BIIR 合金断面的 SEM 照片

4 PA6/BIIR 动态硫化合金的应用分析

PA6 作为一种性能优异的工程塑料,广泛用于汽车、电子、电器、电讯、机械等领域,由于材料本身固有的缺陷及越来越苛刻的使用条件,将 PA6 通过与各种材料共混以改善其性能的研究应用非常广泛。笔者制得的 MAH 增容 PA6/BIIR 动态硫化合金兼具 PA6 和 BIIR 本身特有的性能,即在具有 PA6 高强度和塑性的同时,又具有 BIIR 的高弹性,从而使得合金本身既有较高的韧性,又有良好的流动性,其可以作为阻气材料的衬里使用。另外,PA6 赋予合金极好的气密性、良好的耐低温性,所以其也可以用来制成橡胶气密层。

5 结论

(1) 在未加入 MAH 的条件下,随着 BIIR 含量的增加,PA6/BIIR 动态硫化合金的拉伸强度、断裂伸长率都有不同程度的降低,而缺口冲击强度逐渐上升,熔体的 MFR 逐渐下降。基于合金韧性的考虑,确定 PA6/BIIR 质量比为 4:6,此时合金的拉伸强度为 18.5 MPa,断裂伸长率为 14%,缺口冲击强度为 19.9 kJ/m^2 ,MFR 为 $0.053 \text{ g}/(10 \text{ min})$ 。

(2) 在此基础上以 MAH 作为增容剂,提高了合金的力学性能,尤其是缺口冲击强度。当 MAH 的含量为 0.5 份时,合金力学性能达到最佳,此时的拉伸强度为 19.8 MPa,断裂伸长率为 15%,缺口冲击强度为 26.1 kJ/m^2 ,MFR 为 $0.15 \text{ g}/(10 \text{ min})$ 。

(3) 该合金具有良好的韧性和流动性,可以用来制备成阻气材料的衬里或橡胶气密层。

参考文献

- [1] Gessler A M. Process for preparing a vulcanized blend of crystalline polypropylene and chlorinated butyl rubber: US, 3037954 [P]. 1962-06-05.
- [2] Fisher W K. Thermoplastic blend of partially cured monoolefin co-

polymer rubber and polyolefin plastic: US: 3758643 [P]. 1973-09-11.

- [3] Coran A Y, Patel R P. Rubber-thermoplastic compositions part I: EPDM-polypropylene thermoplastic vulcanizates [J]. Rubber Chem Technol, 1980, 53(1): 141-150.

PREPARATION, PROPERTY AND APPLICATION OF PA6/BIIR DYNAMIC VULCANIZING ALLOY

Deng Xu, Lu Bo

(Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

ABSTRACT PA6/BIIR alloy was prepared by dynamic vulcanizing method. The effects of MAH on mechanical properties and flow properties of PA6/BIIR alloy were discussed through the tests of tensile strength, impact strength and melt flow rate (MFR), and the impact fracture surface morphology of the alloy was observed by SEM. The results indicated that the mechanical properties and flow properties of PA6/BIIR alloy were best when the content of MAH was 0.5 phr, and tensile strength, elongation at break, notched impact strength and MFR of the alloy was 19.8 MPa, 15%, 26.1 kJ/m², and 0.15 g/(10 min) respectively. The alloy could be used as the lining of gas-barrier material.

KEYWORDS PA6, BIIR, alloy, MAH, dynamic vulcanizing, mechanical property, flow property

福建省二轻工业研究所

福建省二轻工业研究所、福建省高达新技术开发中心最新研发成功再生塑料管材增韧、增强改性剂。该改性剂内含高分子材料调节剂、表面分散剂、功能树脂、热稳定剂、弹性体、补强剂等材料。经塑料管材厂家试用,相同配方下,添加少量(5-8份)改性剂可使塑料管材的伸长率提高4-6倍,拉伸强度提升10%,效果明显。该改性剂可增加再生塑料在塑料管材的使用比例,具有较好的实际应用效果。

联系人: 李伟光 13805065107 陈侃 15259128657

电话: 0591-83702347 83702346

传真: 0591-83702321

地址: 福州市杨桥中路50号西城公寓2座

邮编: 350001

网址: www.fjerqjng.com

E-mail: cyz233@sina.com

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