

共单体固相接枝 PP 对 PA6/PP 合金增容作用的研究

施孝众 袁英樱 黄柯伟 黄之洋 钱 欣

(浙江工业大学化学工程与材料学院,杭州 310014)

摘要 研究了马来酸酐、苯乙烯共单体固相接枝聚丙烯[PP-g-(MAH-co-St)]增容尼龙6(PA6)/PP合金的两相形态结构、力学性能及结晶性能。结果表明,PP-g-(MAH-co-St)是PA6/PP合金的有效增容剂,少量的PP-g-(MAH-co-St)即可达到良好的增容效果,能够显著提高合金的力学性能。加入增容剂后,PP在基体PA6中的分散更均匀,颗粒尺寸更细小。增容剂使PA6/PP合金的结晶性能发生改变,PP结晶度增加,PA6结晶度下降。

关键词 马来酸酐、苯乙烯共单体固相接枝聚丙烯 相形态 力学性能 结晶性能

尼龙6(PA6)具有高韧性、耐磨损、自润滑、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,被广泛应用于汽车、电子电气、机械、建筑等领域。但由于PA6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,从而限制了其应用。聚丙烯(PP)具有易加工、耐热、低吸水等优良性能,且价格仅为PA6的1/2。利用PP与PA6共混制备PA6/PP合金能克服PA6与PP固有的缺点,提高PA6的耐热性、耐磨损性、耐水性、成型加工性及制品的尺寸稳定性等,是改善PA6性能的有效方法之一^[1-3]。

目前PA6/PP合金在汽车、机械、电子、电工等领域已逐步推广应用。但PP和PA6极性相差很大,PA6/PP体系为不相容体系,这使PA6/PP合金的使用受到了很大的限制。

笔者研究了马来酸酐、苯乙烯共单体固相接枝PP[PP-g-(MAH-co-St)]增容剂对PA6/PP合金的力学性能、结晶性能及两相形态结构的影响,以期大幅度改善PA6/PP合金的性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP-g-(MAH-co-St):接枝率分别为2.6%、5.8%[分别记为PP-g-(MAH-co-St)-1、PP-g-(MAH-co-St)-2],自制;

PA6:1013B,日本宇部兴产株式会社;

PP:R005,南京金陵塑胶化工有限公司。

1.2 仪器、设备

电子万能试验机: CMT5104型,深圳新三思计量技术有限公司;

毛细管流变仪: RH7型,英国 Bohlin 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q100型,美国 TA 公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM): S-4700型,日本日立公司;

WT-MiVnt图像分析软件系统:上海微图仪器科技发展有限公司。

1.3 试样制备

先将PA6在100℃烘箱中干燥8h,将PP、PA6和PP-g-(MAH-co-St)按表1配比熔融造粒,干燥处理后将其注塑成试样。

表1 实验配比

编号	PP/%	PA6/%	PP-g-(MAH-co-St)-1/%	PP-g-(MAH-co-St)-2/%
a	30	70	0	0
b	25	70	5	0
c	20	70	10	0
d	25	70	0	5
e	20	70	0	10

1.4 性能测试

拉伸强度按GB/T 1040-1992测试;

弯曲强度按GB/T 9341-2000测试;

缺口冲击强度按GB/T 1843-1996测试;

SEM分析:先将试样在液氮中脆断,将断面在二甲苯中刻蚀2h后进行喷金处理,用SEM观察其断面形貌并拍照;

分散相平均粒径的统计:将SEM照片经WT-MiVnt图像分析软件系统统计得到;

DSC测试:样品质量为9~10mg,氮气保护,升降温速率为10℃/min。迅速升温至250℃,恒温3min,去除样品的热历史,然后降温至50℃,记录结晶曲线,恒温1min,再升温至250℃,记录熔融曲线。结晶度 X_c 可按式(1)计算^[4]:

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0 \times 100\%$$
 (1)

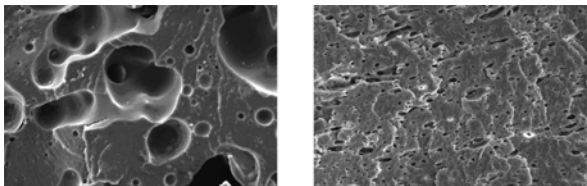
式中: ΔH_m ——各组分的熔融焓, J/g;

ΔH_m^0 ——各组分 100% 结晶时的熔融焓, J/g。
其中 PA6 的 $\Delta H_m^0 = 230$ J/g, PP 的 $\Delta H_m^0 = 207$ J/g。

2 结果与讨论

2.1 PP-g-(MAH-co-St) 对 PA6/PP 合金形态结构的影响

聚合物合金的形态结构是决定其性能优劣的最基本因素之一。PP 与 PA6 相容性的好坏, 直接影响到合金的综合性能。通过 SEM 来观察合金中分散相的分散状态及粒径大小。若分散相粒径大, 分散不均匀, 则两相相容性差; 反之, 相容性好。图 1 是经过刻蚀之后 PA6/PP 合金的 SEM 照片。图中孔洞处是被刻蚀掉的 PP 相, 连续相是 PA6。



(a) (b)
a—无增容剂; b—加入质量分数 10% 的 PP-g-(MAH-co-St) 2
图 1 PA6/PP 合金的 SEM 照片 (×500)

由图 1 可知, 当 PA6/PP 合金中未加入增容剂 PP-g-(MAH-co-St) 时, PP 以较大的球状粒子分布在基体 PA6 中, 呈“海-岛”型结构, 并且分布很不均匀, 孔洞平均直径大, 约为 10.2 μm, 两相界面非常明显, 说明 PP 与 PA6 两相相容差。当加入质量分数 10% 的 PP-g-(MAH-co-St) 2 后, PP 在基体中分散均匀, PP 相形成的孔洞平均直径只有 3.6 μm, 两相界面模糊, 相容性提高。由此可见 PP-g-(MAH-co-St) 能够很好地改善 PP 和 PA6 的相容性。

2.2 PP-g-(MAH-co-St) 对 PA6/PP 合金力学性能的影响

表 2 列出 PP-g-(MAH-co-St) 对 PA6/PP 合金力学性能的影响。

表 2 PP-g-(MAH-co-St) 对 PA6/PP 合金力学性能的影响

编 号	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa
a	4.93	23.68	28.87
b	7.11	38.72	45.85
c	9.40	41.02	49.62
d	10.10	44.16	47.69
e	10.40	47.07	52.07

从表 2 可以看到, 增容剂 PP-g-(MAH-co-St) 使 PA6/PP 合金的缺口冲击强度、拉伸强度和弯曲强度大幅度提高, 并且随着增容剂添加量的提高,

PA6/PP 合金的力学性能也随之提高。这是因为增容剂与 PA6 在加工过程中原位生成接枝共聚物 PP-g-PA6, 后者与 PA6、PP 的相容性很好, 因而使合金中 PA6 与 PP 之间的相界面变得模糊, 相容性变好, 使增容体系的拉伸强度与弯曲强度明显高于未增容体系。加入增容剂后, 由于体系中分散相颗粒尺寸变小, 分散均匀性提高, 有利于吸收冲击能, 所以缺口冲击强度的提高最明显。

从表 2 还可以发现, 两种不同接枝率的增容剂在添加量相同时, PP-g-(MAH-co-St) 2 的增容效果要优于 PP-g-(MAH-co-St) 1, 这说明随着增容剂接枝率的提高, 有更多的极性基团参与了增容反应, 生成了更多 PP-g-PA6^[3], 从而能够更有效地提高 PA6/PP 合金的力学性能。而同一接枝率下, 随着增容剂添加量的提高, PA6/PP 合金的力学性能也随之提高。虽然同样都是增加了极性基团的数量, 但提高增容剂 PP-g-(MAH-co-St) 的接枝率对 PA6/PP 合金力学性能的改善效果更好。尤其在缺口冲击强度上, 只需加入质量分数 5% 的 PP-g-(MAH-co-St) 2 就已经超过了添加质量分数 10% 的 PP-g-(MAH-co-St) 1 的效果。

2.3 PP-g-(MAH-co-St) 对 PA6/PP 合金结晶性能的影响

PP-g-(MAH-co-St) 对 PA6/PP 合金结晶性能的影响见表 3。

其中过冷度 ΔT_c 依据式 (2) 计算:

$$\Delta T_c = T_m - T_c \tag{2}$$

式中: T_m ——熔融温度;
 T_c ——结晶温度。

表 3 PP-g-(MAH-co-St) 对 PA6/PP 合金结晶性能的影响

编 号	$T_c / ^\circ\text{C}$		$T_m / ^\circ\text{C}$		$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$		$X_c / \%$	
	PP	PA6	PP	PA6	PP	PA6	PP	PA6
a	106.5	186.7	152.6	220.9	10.37	30.41	5.0	13.2
c	110.4	185.1	152.8	220.4	12.08	26.43	5.8	11.4
e	112.7	184.5	153.0	219.7	12.81	25.92	6.1	11.3

由表 3 可以看出, 加入 PP-g-(MAH-co-St) 后, PP 的结晶温度升高, 熔融温度基本保持不变, 熔融焓增大。相反 PA6 的结晶温度降低, 熔融温度略有变化, 熔融焓明显降低。过冷度越小, 表明聚合物的结晶能力越强^[6]。从表 3 还可以看出, 加入 PP-g-(MAH-co-St) 2 后, PA6/PP 合金中 PP 相的过冷度从未加入 PP-g-(MAH-co-St) 时的 46.1℃ 减小到 40.3℃, 这使 PP 相的结晶能力增强, 结晶度提高。而增容剂 PP-g-(MAH-co-St) 的加入产生的 PP-g-

PA6 破坏了 PA6 的结晶结构,出现了较多的结晶缺陷^[7],而结晶缺陷的产生会很大程度地限制 PA6 的结晶。增容剂的接枝率越高,PA6 和 PP 两相产生的 PP-g-PA6 越多,PA6 结晶缺陷越多,结晶度越低。

3 结论

(1) 增容剂 PP-g-(MAH-co-St) 可以显著提高 PA6/PP 合金的力学性能,特别是缺口冲击强度;增容剂接枝率的提高和添加量的增加都能使合金的力学性能提高,但提高接枝率的方法对提高合金的力学性能更为显著。

(2) 加入增容剂 PP-g-(MAH-co-St) 后,PP 在基体 PA6 中的分散更均匀,颗粒尺寸更细小,平均直径从原来的 10.2 μm 减小到 3.6 μm 。

(3) 加入增容剂后,PA6/PP 合金的结晶性能发生变化,PP 的结晶温度升高,结晶度增加,PA6 的

结晶温度降低,结晶度下降。

参考文献

- [1] 福本.聚酰胺树脂手册[M].施祖培,杨维榕,唐立春,译.北京:中国石化出版社,1994:309-325,415-451.
- [2] 刘卫平,冯美平.国外聚酰胺工程塑料发展概况[J].工程塑料应用,1998,26(3):27-41.
- [3] 刘卫平,冯美平.国内聚酰胺工程塑料现状及发展前景[J].现代塑料加工应用,1998,10(4):4-9.
- [4] Mark James E. Polymer data handbook[M]. New York: Oxford University Press, 1999: 772.
- [5] 谢续明,陈年欢,李松.尼龙 6/多单体接枝聚丙烯共混物的形态结构及力学性能的研究[J].高分子学报,1999(5):527-533.
- [6] 史学涛,张广成.成核剂对 PET 结晶行为的影响[J].材料科学与工程学报,2005,23(3):397-400.
- [7] 傅强,张琴,刘云凤.PC/尼龙 6 共混合金的结晶结构与性能[J].高等学校化学学报,2000,21(4):659-661.

RESEARCH ON POLYPROPYLENE SOLID PHASE GRAFT COMPATIBILIZED PA6/PP

Shi Xiaozhong, Yuan Yingying, Huang Kewei, Huang Zhiyang, Qian Xin

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

ABSTRACT The morphology, mechanical properties and crystallization of compatibilized PA6/PP blended by the solid phase graft copolymer PP-g-(MAH-co-St) were studied. The results showed that PP-g-(MAH-co-St) was a kind of effective compatibilizer, it could significantly improve the mechanical properties of the blends even if with a little amount. SEM photographs showed that PP dispersed uniformly in PA6 matrix, and had smaller particle size after adding PP-g-(MAH-co-St). The crystallization of PA6/PP was changed as the participation of PP-g-(MAH-co-St). The crystallinity of PP were increased and the crystallinity of PA6 were decreased.

KEYWORDS PP-g-(MAH-co-St), phase morphology, mechanical properties, crystallization

高发泡聚丙烯研发获重要进展

中科院宁波材料所研发的超临界流体发泡通用大品种聚丙烯项目日前取得重要进展,实现了高发泡倍率(密度小于 0.04 g/cm³)发泡聚丙烯的长时间稳定量产,且生产重复性好。他们在此基础上开发的低发泡倍率的聚丙烯微发泡仿藤条产品及窄幅片材产品引起了厂家的兴趣。

日前,科研人员自主设计的切粒设备已安装完毕并完成调试,顺利制备出了第一批聚丙烯发泡珠粒,发泡倍率达 20 倍以上,且泡孔均匀。科研人员表示,随着发泡珠粒的顺利制备,将在二次成型加工上加快研发步伐,从而扩大产品应用领域。

(工程塑料网)

东北林业大学研发高效无卤阻燃剂获成功

近日,由东北林业大学专家自主研发的高效无卤阻燃剂成功实现产业化。据企业预测,该成果至少会为企业带来几亿元的产值。由该大学理学院院长李斌主持开发的成炭发泡剂、高效膨胀阻燃剂,是具有国际领先水平的无卤阻燃剂。

据介绍,目前,要达到 UL 94 V-0 级的高阻燃级别,国际上一般需要在材料中加入 20%~28% 的阻燃剂,国内的添加比例一般要在 26%~30% 左右。而东北林业大学研制

的高效无卤阻燃剂在添加 19%~20% 的情况下,即可达到 UL 94 V-0 级,大大降低了产品生产成本。(工程塑料网)

赢创集团推出高性能微晶型尼龙

赢创集团再次拓展了其适用于光学行业的 TROGAMID. CX 系列产品,在第 23 届中国国际橡塑展上推出最新的 TROGAMID. myCX 规格。TROGAMID. myCX 是一种高性能微晶型尼龙产品,是专为制造运动眼镜和太阳眼镜镜片而特别改进的。与其它材料相比,这一新型材料提高了镜片的生产效率。赢创同时还提供由 TROGAMID. myCX 制成的薄膜产品,无色且晶莹剔透,可用于层压和装饰光学部件。

TROGAMID. myCX 可保持永久透明,透光率达 92%。由于该高性能尼龙密度低,且抗应力开裂性及耐刮擦性能强,因此用该材料制成的太阳眼镜镜片既轻便又安全。相比其他透明塑料产品,TROGAMID. myCX 表面接触侵蚀剂后的耐久性更高,因此佩戴者无须担心是否会因为使用香水、防晒霜和清洁剂而对眼镜镜片有任何影响。

由高性能尼龙材料制成的镜片可钻孔、研磨和碾压,也可被染上各种颜色。TROGAMID. myCX 特别适用于制造渐变色镜片。TROGAMID. myCX 既可以粒料形式供应,也可以一种无色透明的薄膜形式供应。

(垣)