

界面改性 PA6/TPE 共混物的形态结构与性能^{*}

唐雪刚 杨 伟 单桂芳 谢邦互 杨鸣波

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要 通过控制马来酸酐(MAH)的用量制得不同接枝率的马来酸酐接枝热塑性弹性体(TPE-g-MAH),利用其与尼龙 6(PA6)在共混过程中的反应增容作用,实现了与 PA6 的相容共混,并研究了 PA6/TPE 共混物的结构与性能。结果表明,TPE-g-MAH 可有效地提高 PA6/TPE 共混物的韧性,且随着其接枝率的增加,共混物的韧性提高;TPE-g-MAH 有效地改善了 PA6/TPE 共混物的界面相容性,并且随着其含量的增加,相界面增容效果变好。

关键词 聚酰胺 6 (乙烯/丙烯/二烯)共聚物 马来酸酐接枝热塑性弹性体 界面改性

尼龙(PA)是通用工程塑料中产量最大、品种最多的一种。自发明以来,PA 的生产能力和产量都居工程塑料的第一位^[1]。PA6 作为 PA 中应用最广泛的一种,由于具有耐磨、自润滑、绝缘及优良的力学性能而被广泛用于汽车、机械、电器行业。但其极性、吸水性强、尺寸稳定性差、抗蠕变性差,在低温和干燥状态下易脆化、耐冲击性差,大大限制了其应用领域。

为适应工业发展的需要,近年来对 PA6 的改性十分活跃,使其向高抗冲、低吸水 and 优化加工性等方面发展的研究已成为备受关注的课题^[2-3]。共混改性是改善 PA6 性能的一种非常重要的方法。而 PA6 共混物多为不相容体系,因此其界面性能对其最终的性能有非常重要的影响。通常通过加入增容剂或熔融原位反应接枝极性基团来改善其界面性能,从而得到性能优异的产品^[4]。笔者采用马来酸酐接枝热塑性弹性体(TPE-g-MAH)来改性 PA6,通过改变 MAH 加入量来制得不同接枝率的 TPE-g-MAH,并研究了它对 PA6/TPE 共混物力学性能和形态结构的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6: M2800,密度 1.14 g/cm³,熔体流动速率(MFR) 11 g/10 min,广东新会美达锦纶股份有限公司;

PP: F401,密度 0.918 g/cm³,MFR 2.0 g/10 min,燕山石化公司;

(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM): Nordel 4725p,美国杜邦公司;

MAH: 市售。

1.2 实验仪器及设备

拉伸试验机: AGS-J 型,日本岛津制作所有限

公司;

缺口制样机: XQZ-1 型,承德市金德检测仪器制造厂;

双螺杆挤出机: SHJ-20 型,南京杰恩特机电有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJJ-5 型,河北省承德试验机总厂;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5900LV 型,日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

(1) TPE-g-MAH 的制备

将 PP 与 EPDM 按质量比 5:5 混合,控制 MAH 的用量以 0.05%、1.0%、2.0% 的质量分数加入体系中,使之反应,分别制得不同接枝率的 TPE-g-MAH,分别记为 a、b、c、d。

(2) PA6/TPE 共混物的制备

将所制得的不同 MAH 含量的 TPE-g-MAH(a、b、c、d)分别与 PA6 以 20:80 的质量比在双螺杆挤出机中熔融共混挤出造粒,制得 PA6/TPE 共混物,挤出温度为 230~245℃。将所得物料干燥后在注射温度 230~250℃、注塑压力 30 MPa 下注射成型为拉伸、冲击测试试样,分别记为试样 A、B、C、D。

1.4 测试与表征

拉伸性能按 ASTM D 638-82a 测试,拉伸速率为 20 mm/min,测试温度室温;

缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试,测试温度室温;

将试样在液氮中冷却 20 min 后脆断,断面经真空镀金后,用 SEM 观察其断面形貌并拍照。

^{*} 国家自然科学基金项目(50503014)、教育部博士点基金资助项目(20060610029)

2 结果与讨论

2.1 TPE-g-MAH 的接枝率

分别精确称取不同 MAH 含量的 TPE-g-MAH 1 g, 放入 100 mL 二甲苯溶液中, 加热回流, 待接枝物全部溶解后, 冷却至 70℃, 加入浓度为 0. 103 mol/L 的 KOH - 乙醇溶液(经乙酸 - 乙醇溶液标定) 20 mL, 搅拌约 5 min, 然后用乙酸 - 乙醇溶液进行滴定直至终点(以酚酞作指示剂)。

为探讨不同 MAH 含量的接枝物的接枝情况, 采用式(1)来计算接枝率:

G = N/M (1)

式中: G——接枝率, mol · g⁻¹
N——接枝物中 MAH 的物质的量, mol;
M——接枝物的物质的量, g。

表 1 列出制备的 4 种 TPE-g-MAH 的接枝率。

表 1 TPE-g-MAH 的接枝率

TPE-g-MAH	接枝率/10 ⁻³ mol · g ⁻¹
a	0
b	0.020 7
c	0.037 7
d	0.067 4

由表 1 可见, 随 MAH 含量的增加, TPE-g-MAH 的接枝率逐渐增加, 且 d 的接枝率最高, 这表明可以通过控制 MAH 用量来制备不同接枝率的 TPE-g-MAH。

2.2 PA6/TPE 共混物的力学性能

(1) 冲击性能

图 1 示出不同接枝率的 TPE-g-MAH 对 PA6/TPE 共混物冲击性能的影响。由图 1 可见, 作为分散相的 TPE-g-MAH 的接枝率对 PA6/TPE 共混物的冲击性能有非常明显的影响, 随其接枝率的增加, 共混物的缺口冲击强度显著提高。这可能是由于接枝率增加时分散相与基体 PA6 的界面作用增强, 界面性能得到改善, 从而导致其缺口冲击强度提高。

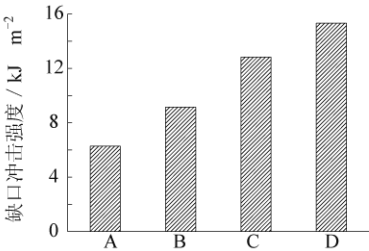


图 1 TPE-g-MAH 对 PA6/TPE 共混物冲击性能的影响

(2) 应力 - 应变行为

图 2 是 PA6/TPE 共混物的应力 - 应变行为。

由图 2 可以看出, 共混物在拉伸形变过程中存在明显的屈服现象。试样加载后, 应力随应变呈线性增加, 试样被均匀地拉长, 随后试样表面突然变得不均匀而出现屈服现象。屈服后应力先缓慢下降, 而后快速下降, 形成稳定生长的细颈后在形变过程中发生断裂。

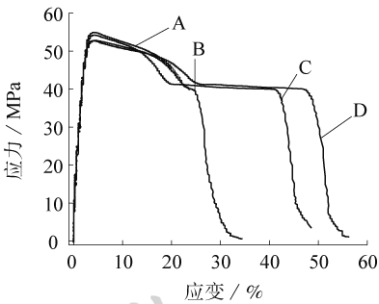


图 2 TPE-g-MAH 的接枝率对 PA6/TPE 共混物应力 - 应变行为的影响

但试样 A、B、C、D 的应力 - 应变行为也表现出一定的差异: 试样 A 最早断裂, 试样 B、C、D 的断裂应变依次增加; 试样屈服后的应力下降表现形式也有所不同。这可能是由于不同接枝率的分散相与基体的相互作用不同, 从而在拉伸过程中的表现也有所不同。但从应力 - 应变曲线也可以看出, PA6/TPE 共混物的拉伸弹性模量和拉伸屈服强度变化不大, 说明分散相 TPE-g-MAH 的接枝率并不显著影响体系的强度和刚性。

2.3 PA6/TPE 共混物的微观形态

对于共混体系来说, 形态结构和界面性能是影响其性能的非常重要的因素。由于共混物多呈现出皮芯结构^[5-8], 所以笔者考察了注塑试样不同位置的形态结构。

图 3 ~图 5 分别为试样 A、B、C、D 表层、次表层和芯层形态结构的 SEM 照片。由图 3 ~图 5 可以看出, 共混物均呈现出典型的皮芯结构。但随分散相 TPE-g-MAH 接枝率的增加, 皮芯结构变得越来越不明显。在表层和次表层分散相主要以条状结构存在, 在表层, 随 TPE-g-MAH 的接枝率增加, 条状结构变少, 长径比变小(见图 3); 在次表层, 条状结构变小, 长径比变小, 特别是当 TPE-g-MAH 的接枝率增加到 0.0377 × 10⁻³、0.0674 × 10⁻³ mol/g 时, 分散相更多地以椭球状、球状结构存在(见图 4); 在芯层, 分散相以球状结构存在, 随着 TPE-g-MAH 接枝率的增加, 粒子直径变小(见图 5)。

从总体来看, 随着 TPE-g-MAH 接枝率的增加,

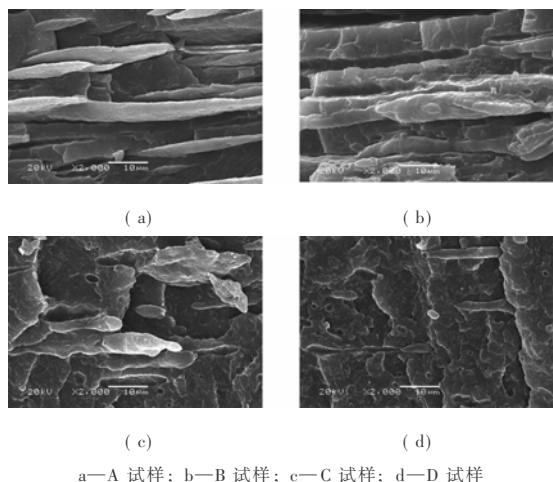


图 3 共混物注塑试样表层形态结构的 SEM 照片

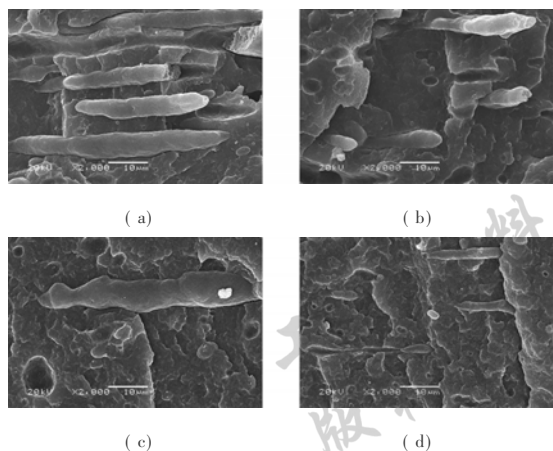


图 4 共混物注塑试样次表层形态结构的 SEM 照片

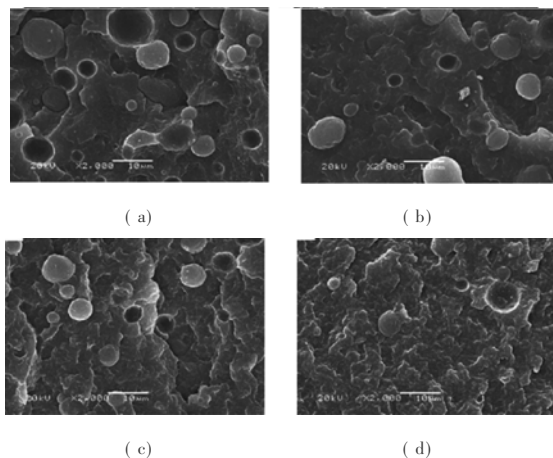


图 5 共混物注塑试样芯层形态结构的 SEM 照片

两相界面变得更加模糊。这就是随着 MAH 含量的增加其冲击性能提高的原因。

分析上述形态结构变化的原因,可能是由于界面性能的改善,使注射过程中剪切应力更容易传递,

从而引起分散相发生取向变形。随着 TPE-g-MAH 接枝率的增加,变形程度更大,形成直径更小的分散相。这些结构在冷却过程中发生松弛,直径较大的分散相松弛成为直径更大、长径比更小的分散相;而直径较小的分散相在形变过程中发生断裂,形成尺寸更小的分散相,甚至松弛成为椭球状、球状结构。而对于芯层结构,随着界面作用的改善,分散相的粗化变弱,从而导致其直径减小。

3 结论

(1) 通过控制 MAH 的用量可以制备不同接枝率的 TPE-g-MAH。

(2) 不同接枝率的 TPE-g-MAH 对 PA6/TPE 共混物的力学性能有非常明显的影响。接枝率越大,共混物的冲击强度越大,断裂伸长率越高,但是拉伸弹性模量和屈服强度变化不大。说明通过改变 TPE-g-MAH 的接枝率可以在不改变共混物的刚性的情况下改善体系的韧性。

(3) SEM 观察发现,PA6/TPE 共混物的注塑试样呈现典型的皮芯结构,在表层分散相主要以取向结构存在,而在次表层、芯层分散相以球状或椭球状粒子存在,而且随着 TPE-g-MAH 接枝率的增加,界面变得更加模糊,从而导致共混物韧性的改善。

参考文献

- [1] 邓如生. 共混改性工程塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 161-162.
- [2] 左建东, 冯绍华, 刘忠杰, 等. 尼龙的增韧耐磨共混改性[J]. 塑料科技, 2003(6): 58-61.
- [3] 宋国君, 殷兰兰, 李培耀. 尼龙 6 共混增韧改性的研究[J]. 塑料, 2004, 33(6): 66-70.
- [4] Dilma A C, Clara M F. Oliveira blends of polyamide 6, polycarbonate, and poly(propylene oxide): I. Reactive compatibilization-morphology relationships[J]. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 857-864.
- [5] Bureau M N, Kadi H E, Denault J, et al. Injection and compression molding of polystyrene/high-density polyethylene blends-phase morphology and tensile behavior[J]. Polym Eng Sci, 1997, 37: 377-390.
- [6] Taha M, Frerejean V. Morphology development of LDPE-PS blend compatibilization[J]. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 969-979.
- [7] Orazio L D, Mancarella C, Martuscelli E, et al. Isotactic polypropylene/ethylene-co-propylene blends: Effects of the copolymer microstructure and content on rheology, morphology and properties of injection moulded samples[J]. Polymer, 1999, 40: 2745-2757.
- [8] Fellahi S, Favis B D, Fisa B. Morphological stability in injection-moulded high-density polyethylene/polyamide 6 blends[J]. Polymer, 1996, 37: 2615-2626.

MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF INTERFACE MODIFIED PA6/TPE BLENDS

Tang Xuegang, Yang Wei, Shan Guifang, Xie Banghu, Yang Mingbo

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT TPEs with different graft yield were prepared by using different MAH content. The compatible crossblend of the PA6/TPE were actualized by using the TPE-g-MAH. And the mechanical properties and morphology of the blends were studied. The results indicated that the graft yield exhibited much effect on the impact strength, which increased with the increasing of graft yield. MAH improved the surface compatibility of PA6/TPE effectively, and the compatible effect meliorated with the increasing of the MAH.

KEYWORDS PA6, EPDM, TPE-g-MAH, interface modification

扬子石化研发 PP 管材专用料实现工业化试生产

最近经过扬子石化公司研究院和塑料厂的共同努力,公司自主研发的高性能管材专用料在 1 套聚丙烯(PP)装置上成功实现了工业化试生产,这种新命名为 R503 的管材专用料的性能超过了国外同类产品,成为国内市场上 PP 管材专用料的领跑者。它以出众的性能和高附加值成为该公司塑料专用料中的新成员。

新开发的 PP 管材专用料具有较宽的分子量分布、较好的共聚单体序列结构分布,兼有良好的刚性与韧性,而且加工性能优异,能满足 63 mm 以上大口径给水管材的生产需求。中试生产的 R503 产品经过国家建材测试中心检测,达到了 1000 h 以下的短期静液压试验和 8760 h 长期热稳定性试验标准。

R503 产品的附加值高,性能优异,市场容量大,前景十分广阔。它的成功生产标志着扬子石化公司具有了占领 PP 管材材料高端市场的能力。

(芳)

宏远化工公司研发出环保型改性水滑石系列

江西宏远化工有限公司研发成功可替代传统铅盐类热稳定剂的新一代环保塑料助剂——改性水滑石系列,并于最近投放市场。

改性水滑石因具有极强的卤素捕捉能力,与钙皂/锌皂复配具有极强的协同效应,可广泛应用于钙锌复合热稳定剂中。采用改性水滑石复配的钙锌复合热稳定剂具有极优异的初期着色特点,优于常用的铅盐类热稳定剂,接近有机锡热稳定剂,长期热稳定性优于有机锡和铅盐类热稳定剂,而且改性水滑石不含重金属,具有极强的使用安全性,因而应用广泛。目前,宏远公司已形成 1000 t/a 生产规模,相关产品正在申请国家专利。

(代芳)

我国注塑机产业形成六大亮点

目前我国注塑机产业实现了跨越式的发展,形成了六大亮点:①注塑机在我国塑机产品中位居第一。在塑料机械中,注塑机占 50% 以上。②注塑机的生产总量位居世界第一。据报告,2006 年世界注塑机的年产量约为 91 480 台,其中中国大陆为 57 600 台,占 62.97%。③注塑机的总产值居世界第三。2006 年全球注塑机总产值为 112.6 亿美元,前三名分别为欧洲、日本和中国,其中中国注塑机总产值约为 15.2 亿美元。④注塑机成为塑料机械出口的第一品牌。我国海关数据显示,2006 年我国塑料机械出口总额为 7.6737

亿美元,其中注塑机出口额为 4.1277 亿美元,约占塑料机械年出口总额的 54%。⑤注塑机产业的发展速度位居行业首位。自 20 世纪 80 年代以来,我国注塑机产业平均增长率达到 20% 以上。⑥在塑料机械行业中,注塑机的技术水平与发达国家的差距最小。大部分注塑机达到了 20 世纪 80 年代中末期水平,少数产品接近 90 年代水平,某些产品已经处于国际领先地位。

(塑模网)

我国目前模具技术水平与市场预测

我国目前的模具开发制造水平距国际先进水平至少相差 10 年,特别是大型、精密、复杂、长寿命模具的产需矛盾十分突出,已成为严重制约我国制造业发展的“瓶颈”。

模具是工业的基础工艺装备,在电讯、汽车、摩托车、电机、电器、仪器、家电、建材等产品中,80% 以上都要依靠模具成型,用模具生产制件所表现出来的高精度、高复杂程度、高一致性、高生产力和低消耗,是其它加工制造方法所不能比拟的。模具又是“放大器”,用模具生产的最终产品的价值往往是模具自身价值的几十倍或上百倍,目前全世界模具的年产值约为 600 亿美元。

随着我国工业的不断发展,对模具提出越来越高的要求,因此精密、大型、复杂、长寿命模具的需求将高于总量发展速度。模具需要量是根据有关主机产量及其技术发展来进行预测的,模具需求发展高于主机发展速度是一般规律。预计我国几个主要模具市场的需求情况大致为:①汽车、摩托车行业是最大的模具市场。在工业发达国家,这一市场约占整个模具市场的一半。汽车工业是我国国民经济五大支柱产业之一,发展的重点是零部件、经济型轿车和重型汽车。在汽车制造业中,汽车模具已定为发展的重点。②家电行业对模具的需要量不可小视。“十一五”期间家电市场将有较大的发展,预计年增长率将超过 10%。③电讯行业发展潜力巨大。④建筑行业塑料型材模具增幅将高于模具行业总体发展水平。

(中塑模网)

增强聚酰胺材料的汽车气缸盖罩

德国汽车部件制造商罗伯特博世有限公司已经开发出一种宝马汽车用六气缸柴油发动机用的高度一体化气缸盖罩。这种新型气缸盖罩是以聚酰胺 66 为基体,使用 25% 玻纤和 15% 矿物纤维增强的。这种材料设计自由度灵活,节约成本,且抗油,因此已经被用来代替过去使用的金属材料。该部件只有 0.466 kg。

(中聚网)