

PA6/PP 合金的研制

吴清鹤 谭寿再 吴健文 余莉娇

(广东轻工职业技术学院, 广州 510300)

摘要 以马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)为增容剂,制备了PA6/PP合金,研究了PA6/PP配比及PP-g-MAH用量对PA6/PP合金性能的影响。结果表明,加入一定量的PP-g-MAH能有效地改善PA6与PP之间的相容性,提高合金材料的各项性能指标。当PP-g-MAH用量为4份时,合金的力学性能最好;SEM分析显示,未加入PP-g-MAH时,PP在PA6基体中的分散不均匀、粒径大,当加入适量(4份)的PP-g-MAH时,PP在PA6中分散比较均匀,粒径尺寸明显减小;在PA6/PP(80/20)体系中加入4份PP-g-MAH制得合金的吸水率约为PA6的15%,缺口冲击强度分别比PA6、PP提高了72%和109%,热变形温度分别比PA6、PP提高了12℃和5.5℃。

关键词 尼龙6 聚丙烯 合金 马来酸酐接枝聚丙烯 增容剂

尼龙6(PA6)具有高韧性、耐磨损、自润滑、自熄性、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,提高合金材料的耐热性、耐磨损性、耐水性、成型加工性及制品的尺寸稳定性,是改善PA6缺点的有效方法之一^[1-4]。

当前,汽车工业已成为我国国民经济的重要支柱产业,随着世界性的能源紧张和使用成本的日益增加,要求不断提高汽车、铁路(地铁)等交通运输工具的高速化和轻量化水平,这将促使汽车等工业领域塑料使用量的大幅提高,特别是高性能、低价格的塑料合金将日益受到关注^[5-7]。

笔者以马来酸酐接枝PP(PP-g-MAH)为增容剂,制备了PA6/PP合金,用于生产汽车零配件,如发动机罩周边的导管或进气歧管、接插件、紧固件、密封件等,在满足制件性能和加工要求的同时,可降低成本。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6: 1010C2, 熔体流动速率(MFR)为26.5 g/10 min, 日本三菱瓦斯化学株式会社;

PP: T30S, MFR为2.0 g/10 min, 广东茂名石化公司;

PP-g-MAH: 工业级, 接枝率1.0%, 佛山市罗河胜工程塑料材料有限公司;

其它助剂, 市售。

1.2 主要仪器设备

高速混合机: GH-10型, 北京市塑料机械厂;

同向平行双螺杆造粒机组: SHJ-35型, 广州华新科机械有限公司;

注塑机: HTL980-F5型, 宁波海太塑料机械有限公司;

电子万能试验机: CMT-4204型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: ZBC-4B型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: 101-4-BS型, 上海跃进医疗器械厂;

MFR仪: XRZ-300型, 长春市试验机厂;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5910型, 日本电子公司。

1.3 试样制备

将PA6在80℃鼓风干燥箱中干燥12 h, PP-g-MAH在80℃鼓风干燥箱中干燥2.5 h, 然后将PA6、PP、PP-g-MAH与其它助剂按比例混合均匀, 在同向平行双螺杆造粒机组中熔融共混、挤出造粒。挤出机的各段温度分别为170、185、190、200、220、225、230℃。

将PA6/PP合金粒料用注塑机注塑成标准试样。注射成型工艺为: 温度220~260℃, 模温95~110℃, 注塑压力0.78~0.98 MPa(表压)。

1.4 性能测试

吸水性按GB/T 1034-1998测试, 在25℃浸水

24 h, 计算吸水率;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

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

将试样冲击断面经真空镀金后, 用 SEM 观察其断面形态并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PA6/PP 配比及 PP-g-MAH 用量对 PA6/PP 合金吸水性的影响

图 1 示出在加入 6 份 PP-g-MAH 的条件下 PA6/PP 配比对 PA6/PP 合金吸水率的影响。由图 1 可以看出, 随着 PP 用量的增加, PA6/PP 合金的吸水率呈下降的趋势, 这是因为 PP 为非极性材料, 有较好的阻水性, 加入适量的增容剂后 PP 与 PA6 之间的相容性得到改善, 同时 PP 在 PA6 基体中的分散性提高, 从而抑制了水分子向基体内部迁移, 降低了体系的吸水性。

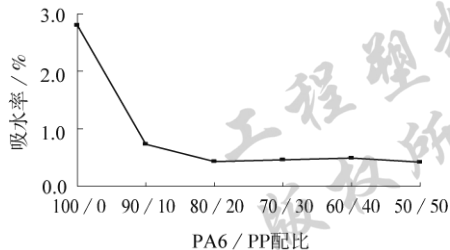


图 1 PA6/PP 配比对 PA6/PP 合金吸水率的影响

图 2 示出在 PA6/PP 配比为 80 :20 时 PP-g-MAH 用量对 PA6/PP 合金吸水率的影响。从图 2 可以看出, 随着 PP-g-MAH 用量的增加, PA6/PP 合金的吸水率下降, 当添加 2 份 PP-g-MAH 时, 体系的吸水率有较大幅度的下降。这是因为 PA6 分子中含有强极性基团, 易与水分子形成氢键, 吸水性较大, 当体系中添加 PP-g-MAH 之后其酸酐与 PA6 的胺基发生化学反应, 削弱了水与 PA6 的作用所致。

2.2 PA6/PP 配比及 PP-g-MAH 用量对 PA6/PP 合金 MFR 的影响

图 3 示出在加入 6 份 PP-g-MAH 的条件下 PA6/PP 配比对 PA6/PP 合金 MFR 的影响。由图 3 可知, 随着 PP 用量的增加, PA6/PP 合金的 MFR 呈明显下降趋势。这是因为 PP 的熔体粘度比 PA6 的大, 随着 PP 用量的增加, 其 MFR 就随着下降。

图 4 示出 PA6/PP 配比为 80 :20 时 PP-g-MAH 用量对 PA6/PP 合金 MFR 的影响。从图 4 可看出,

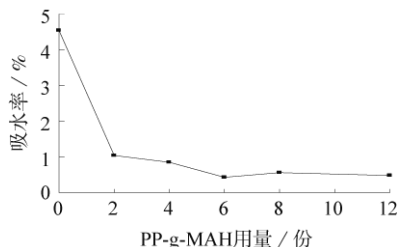


图 2 PP-g-MAH 用量对 PA6/PP 合金吸水率的影响

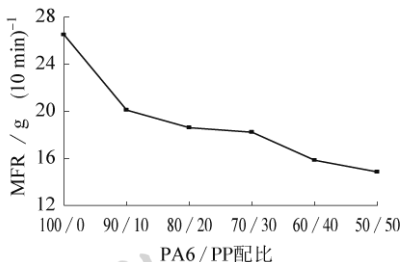


图 3 PA6/PP 配比对 PA6/PP 合金 MFR 的影响

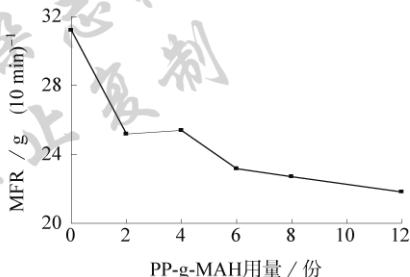


图 4 PP-g-MAH 用量对 PA6/PP 合金 MFR 的影响

随着 PP-g-MAH 用量的增加, PA6/PP 合金的 MFR 明显降低。这是因为 PP-g-MAH 与 PA6 和 PP 分子间存在着一定的物理和化学作用, 使 PA6 分子链和 PP 分子链易于形成链缠结, 增强了 PA6 与 PP 分子间的相互作用, 合金的熔体在流动过程中的运动阻力增加, 表观粘度增大, 其 MFR 减小, 所以当加入少量 PP-g-MAH 时, MFR 就会明显下降, 随着 PP-g-MAH 用量的继续增加, 合金的粘度继续增大而使 MFR 降幅趋缓。

2.3 PA6/PP 配比及 PP-g-MAH 用量对 PA6/PP 合金力学性能的影响

图 5 为在加入 6 份 PP-g-MAH 的条件下 PA6/PP 配比对 PA6/PP 合金拉伸性能的影响。由图 5 可见, 随着 PP 用量的增加, 合金的拉伸强度降低, 而断裂伸长率增加。这是因为 PA6 和 PP 均为半结晶聚合物, 前者强度大, 后者强度小, 因此合金的拉伸应力随着 PP 用量的增加而降低, 同时由于体系中存在一定的相界面, 分散相和连续相之间仅靠分子间的作用力和就地生成增容剂的化学力结合在一起, 因而其拉伸应力很难出现协同效应, 相界面的存

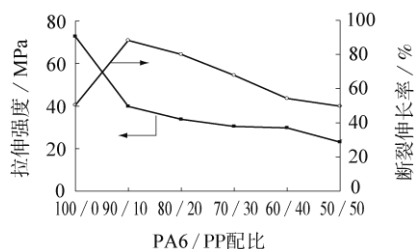


图5 PA6/PP 配比对 PA6/PP 合金拉伸性能的影响

在同样导致拉伸应变下降,因此PP的用量应根据具体应用的场合来确定。

图6为在PA6/PP配比为80/20时,PP-g-MAH用量对PA6/PP合金拉伸性能的影响。由图6可见,随着PP-g-MAH用量的增加,合金的拉伸强度呈现先增大后减小的趋势,当加入4份PP-g-MAH时拉伸强度达到最大值,而断裂伸长率基本上随着PP-g-MAH用量的增加而增大。这是由于PP-g-MAH的加入使PP接枝链上的MAH可以与PA6的端氨基发生反应而形成酰亚胺键,有效地改善了PA6与PP两相间的粘合力,降低了分散相尺寸,它对提高共混组分的分散性和合金的力学性能起着积极的作用^[8-10],因此PA6/PP合金在宏观上表现为拉伸强度和断裂伸长率提高,但由于增容剂的分子量较低,当其用量继续增大时,则出现部分积聚而使合金的拉伸强度降低。

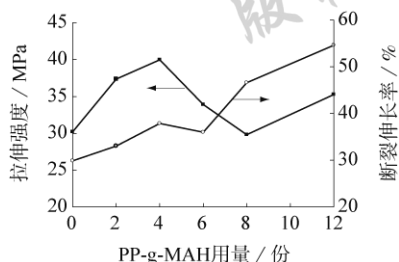


图6 PP-g-MAH 用量对 PA6/PP 合金拉伸性能的影响

图7示出在加入6份PP-g-MAH的条件下PA6/PP配比对PA6/PP合金冲击性能的影响。由图7可见,随体系中PP用量的增加,其缺口冲击强度呈现先上升后降低的趋势,在PP质量分数约为10%时出现峰值,原因在于此时体系中分散相粒径小而均匀所致。图8示出在PA6/PP配比为80/20时PP-g-MAH用量对PA6/PP合金缺口冲击强度的影响。由图8可知,当PP-g-MAH用量为4份时,合金的缺口冲击强度最高,比未加入PP-g-MAH时提高了约60%,而后随着PP-g-MAH用量的增加而降低。这进一步说明了少量的PP-g-MAH即可有效地改善PA6与PP两相之间的相容性,增加两相间的

粘合力,提高其缺口冲击强度。但是当PP-g-MAH用量过多而积聚时,反而不利于合金材料冲击性能的改善。

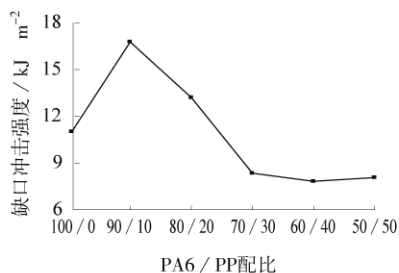


图7 PA6/PP 配比对 PA6/PP 合金缺口冲击强度的影响

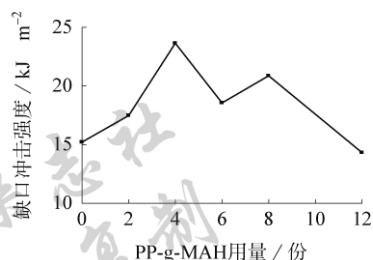
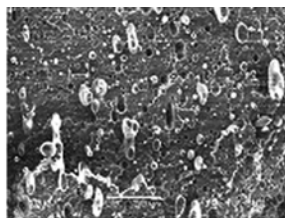
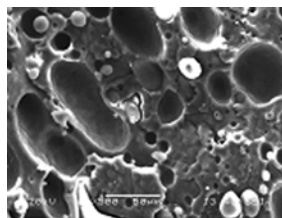


图8 PP-g-MAH 用量对 PA6/PP 合金缺口冲击强度的影响

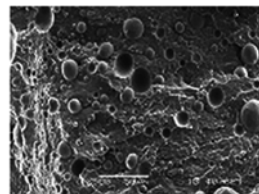
2.4 PA6/PP 合金的结构形态

图9是PA6/PP合金冲击试样断面的SEM照片。从图9a可见,未加入PP-g-MAH的试样中分散相PP在PA6基体中的粒径较大,分散不均匀,有明显的脱落,形成的孔穴边缘清晰;当加入4份PP-g-MAH时,合金的界面粘结良好,粒径显著减小,且分布均匀,没有明显的脱落现象,冲击断面粗糙不平,呈阶梯状,合金在冲击力作用下呈韧性断裂,从而使该合金的缺口冲击强度较高,见图9b。这说明PP-



(a)

(b)



(c)

a—无 PP-g-MAH; b—PP-g-MAH 4 份; c—PP-g-MAH 8 份

图9 不同 PP-g-MAH 用量的 PA6/PP 合金的 SEM 照片

g-MAH降低了PP在PA6中的界面张力,明显改善了合金的相容性,提高了分散相在基体中的分散性及界面粘结性;当PP-g-MAH用量为8份时,断面出现了少许的PP从PA6基体脱落的现象,但是其粒径比图9a的还小,这表明过量的PP-g-MAH会产生积聚的结果,对合金各组分的分散不利,见图9c。

2.5 PA6/PP合金的性能

综合考虑各项性能指标,对PA6/PP合金的配方进行了调整,即在PA6/PP(80/20)体系中加入4份PP-g-MAH制备PA6/PP合金,其性能测试结果如表1所示。由表1可见,PA6/PP合金的吸水率为0.43%,约为PA6的15%;其缺口冲击强度分别比PA6、PP提高了72%和109%,热变形温度分别比PA6、PP提高了12℃和5.5℃,可以满足汽车配件的使用要求。

表1 PA6/PP合金的性能

项 目	PA6/PP合金	PP	PA6
MFR/g·(10 min) ⁻¹	18.60	2.00	26.50
吸水率/%	0.43	0.08	2.80
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	21.65	10.36	12.60
拉伸强度/MPa	39.97	30.25	72.78
拉伸弹性模量/GPa	1.87	0.90	2.63
断裂伸长率/%	80.05	61.11	40.34
弯曲强度/MPa	42.86	51.42	91.90
弯曲弹性模量/GPa	1.72	2.02	2.52
热变形温度/℃	90.00	84.50	78.00

3 结论

(1)在PA6/PP体系中加入PP-g-MAH作增容剂,能有效地改善体系两相间的相容性,增强两相界面间的粘结强度,提高PA6/PP合金的力学性能并降低吸水率。当PP-g-MAH用量为4份时,PA6/PP

合金的力学性能有最佳值。

(2)在PA6/PP体系中,随着PP用量的增加,PA6/PP合金的吸水率、MFR降低,力学性能出现先升高后降低的趋势。

(3)以4份PP-g-MAH为增容剂增容PA6/PP(80/20)体系制备合金时,其耐水性、缺口冲击强度、热变形温度有明显的提高,各项性能指标都能满足汽车配件的使用要求。

参 考 文 献

[1] 程俊,钱军民,卢凤纪,等. PA6/PP共混物的研究进展[J]. 化工新型材料,2001,29(2):7-10.

[2] 蒋婵杰,庄建平,林志勇,等. 聚丙烯阴离子接枝尼龙6的合成[J]. 塑料,2002,31(5):50-52.

[3] 刘平安,韩甫田,宾仁茂,等. 聚丙烯/尼龙6共混物的X射线衍射研究[J]. 高分子材料科学与工程,2000,16(6):83-85.

[4] 张金柱,汪信,李丹,等. PA66/PP/POE-MAH合金的形态结构与力学性能[J]. 中国塑料,2001,15(6):39-41.

[5] 吴祥贵,黄泽雄,李汉鹏. 2006塑料应用领域的拓展与创新-机动车市场[J]. 国外塑料,2006,24(7):50-53.

[6] 白爱英. 塑料在汽车制造业中的应用与发展[J]. 科技情报开发与经济,2006,16(14):135-136.

[7] 冯美斌. 汽车轻量化技术中新材料的发展及应用[J]. 汽车工程,2006,28(3):213-220.

[8] 周应学,胡国胜,李迎春. PP-g-MAH和SMAH增容PP/PA11的研究[J]. 工程塑料应用,2004,32(5):17-19.

[9] Godshall D, White C, Wilkes G L. Effect of compatibilizer molecular weight and maleic anhydride content on interfacial adhesion of polypropylene-PA6 bicomponent fibers[J]. J Appl Polym Sci,2001,80(2):130-133.

[10] Tucker D J, Lee S, Einsporn R L. A study of the effect of PP-g-MA and SEBS-g-MA on the mechanical and morphological properties of polypropylene/nylon 6 blends. Polym Eng Sci,2000,40(2):2577-2580.

PREPARATION OF PA6/PP ALLOY

Wu Qinghe, Tan Shouzai, Wu Jianwen, Yu Lijiao

(Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China)

ABSTRACT PA6/PP alloy was prepared using PP-g-MAH as compatilizer, and the effects of varied content of PP-g-MAH and PA6/PP ratio on alloy properties were studied. The results showed that adding proper content of PP-g-MAH could effectively improve the compatibility of PA6 and PP, so as to improve the properties of the alloy. When PP-g-MAH content was of 4 phr, the mechanical properties of the alloy were the best. The SEM pictures indicated that PP with larger grain dispersed asymmetrically in the body of PA6 without PP-g-MAH. When adding proper content(4 phr) of PP-g-MAH, PP dispersed uniformly and the grain was small. The PA6/PP(80/20) alloy containing 4 phr PP-g-MAH had only 15% water absorption of that of PA6, its notched impact strength was 172% and 209% higher than those of PA6 and PP separately, and accordingly its heat distortion temperature was 12℃ and 5℃ higher.

KEYWORDS PA6, polypropylene, alloy, PP-g-MAH, compatilizer

北欧化工公司研发 PE 薄膜级新牌号

北欧化工公司最近推出新的聚乙烯薄膜级牌号 Borstar FB 4320。据称,该牌号具有良好的综合性能,如高刚性和韧

性,薄膜容易开启且能使厚度减薄(在保持要求性能的前提下),挤出产量较高,包装加工速度快。该牌号采用了该公司专有的多阶段反应釜 Borstar PE 2G 工艺。(工塑网)