

大分子界面改性剂对 PA6/水镁石力学性能的影响

常素芹¹ 项素云¹ 冯 钠² 张 爽² 李建丰¹

(1. 大连理工大学, 大连 116012; 2. 大连轻工业学院, 大连 116034)

摘要 通过力学性能测试及扫描电子显微镜分析,探讨了自制的大分子界面改性剂对 PA6/水镁石力学性能的影响,并与偶联剂 TC-114 进行了对比。结果表明,加入大分子界面改性剂与偶联剂 TC-114 相比,可以明显提高 PA6/水镁石的力学性能,特别是断裂伸长率和冲击强度提高较大。

关键词 尼龙 6 水镁石 偶联剂 大分子界面改性剂 力学性能

天然水镁石的主要成份是 $Mg(OH)_2$, 其价格低廉, 分解温度较高, 可用于加工温度较高的尼龙 (PA) 阻燃, 具有有机阻燃剂无法比拟的无毒、无二次污染、消焰、抑烟的优势, 在日益强调阻燃材料对环境友好性的今天, 无疑具有很好的应用前景, 而目前国内关于水镁石阻燃 PA 的研究报道很少。

水镁石表面呈极性, 与 PA 相容性差, 会使 PA 的力学性能降低。为使 PA 在有良好阻燃性能的同时, 保持良好的力学性能, 必须解决水镁石在 PA 中的分散性、相容性和界面特性等问题。为此, 笔者自制了一种大分子界面改性剂, 在研究了大分子界面改性剂对 PA6/水镁石阻燃性能影响^[1]的基础上, 探讨大分子界面改性剂对 PA6/水镁石力学性能的影响, 并与低分子偶联剂 TC-114 处理的 PA6/水镁石体系进行了对比。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: 无锡长安塑料尼龙厂;

聚丙烯 (PP): T30S, 抚顺石化公司;

(乙烯/丙烯/二烯) 共聚物 (EPDM): 1401, 美国杜邦公司;

水镁石: 2 μm 、5 μm , 丹东永兴矿业有限公司;

偶联剂: TC-114, 钛酸酯类, 工业级, 市售;

抗氧剂: 1010, 天津市力生化工厂;

大分子界面改性剂: 自制。由 PP、EPDM、分散剂邻苯二甲酸二辛酯、接枝单体等混合均匀, 在双螺杆挤出机中挤出、造粒制备。

1.2 仪器与设备

高速混合机: GH-10 型, 北京塑料机械厂;

双螺杆挤出机: TE-35 型, 南京科亚公司;

注塑机: X8-ZY-125 型, 余姚市注塑机厂;

万能材料试验机: AG-2000A 型, 日本岛津公

司;

冲击试验机: UJ-4 型, 承德试验机厂;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-5600LV 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

按不同配比称取 PA6、水镁石、界面改性剂 (大分子界面改性剂或 TC-114)、抗氧剂等, 经高速混合机混合后, 用双螺杆挤出机熔融挤出, 经冷却、牵引、切粒得到 PA6/水镁石粒料, 然后注塑成标准试样。

1.4 力学性能测试

拉伸强度及断裂伸长率按 GB/T 1040-1992 测定, 拉伸速度为 50 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测定。

1.5 SEM 分析

将试样在液氮中冷却后脆断, 镀金后用 SEM 分析断面并拍照。

2 结果与讨论

2.1 不同界面改性剂对 PA6/水镁石力学性能的影响

以粒径 5 μm 的水镁石改性 PA6 体系为例, 讨论不同界面改性剂处理 (界面改性剂与水镁石比例一定) 时, 水镁石含量对 PA6/水镁石力学性能的影响。

(1) 拉伸强度

水镁石含量对 PA6/水镁石拉伸强度的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出, 对于 TC-114 处理的水镁石填充 PA6 体系, 拉伸强度随水镁石含量的增加而提高, 可见该体系中水镁石对 PA6 有增强作用,

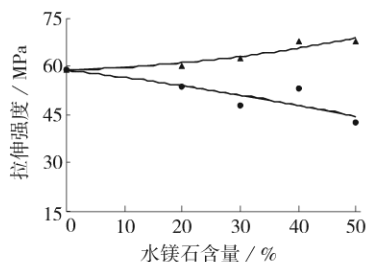


图1 水镁石含量与 PA6/水镁石拉伸强度的关系

这是由于本试验所用的水镁石有一定的长径比,在 TC-114 作用下能很好地分散于 PA6 树脂基体中,作为刚性粒子起到增强作用。而加入一定比例的大分子界面改性剂后,拉伸强度随着水镁石含量的增加而降低。

(2) 断裂伸长率

水镁石含量对 PA6/水镁石断裂伸长率的影响如图2所示。从图2可以看出,两个体系的断裂伸长率都随水镁石含量增加而先升高后降低,但用大分子界面改性剂处理的 PA6/水镁石的断裂伸长率明显高于用 TC-114 处理的体系。当水镁石含量为20%时,加入大分子界面改性剂的 PA6/水镁石体系的断裂伸长率是 TC-114 处理体系的2倍多;在含量为50%时,加入大分子界面改性剂的体系的断裂伸长率仍为 TC-114 处理体系的近2倍。由于界面改性剂相对于水镁石的含量是一定的,水镁石含量较少时,它可和界面改性剂充分作用,相界面作用力强,断裂伸长率提高。而当水镁石含量继续增大时,其与 PA6 接触的比表面积增大,体系中的界面改性剂不够充分,相界面结合力差,断裂伸长率降低。

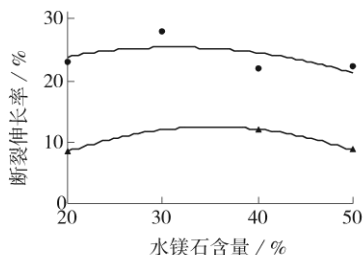


图2 水镁石含量与 PA6/水镁石断裂伸长率的关系

(3) 悬臂梁缺口冲击强度

水镁石含量对 PA6/水镁石悬臂梁缺口冲击强度的影响如图3所示。由图3可以看出,随着水镁石含量的增加,两体系的冲击强度都呈下降趋势。经 TC-114 处理体系的冲击强度下降幅度明显大于加入大分子界面改性剂的体系,并且下降幅度随

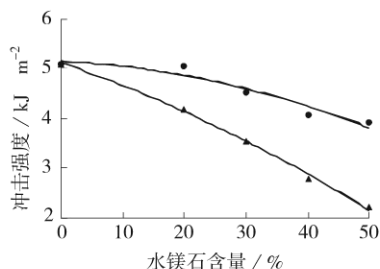


图3 水镁石含量与 PA6/水镁石冲击强度关系

着水镁石含量的增加而增大。当水镁石含量为30%时,加入大分子界面改性剂体系的冲击强度比经 TC-114 处理的体系高46.6%;当水镁石含量为50%时,加入大分子界面改性剂体系的冲击强度比经 TC-114 处理的体系高93.5%,说明大分子界面改性剂对 PA6/水镁石体系有明显的增容作用。这是因为大分子界面改性剂分散于水镁石和 PA6 树脂基体的两相界面之间,通过与水镁石表面的化学键合或物理作用及与 PA6 分子链的缠结作用来改善水镁石与 PA6 树脂基体的相容性。大分子界面改性剂在 PA6/水镁石体系中是一个应力集中点,主要作用是引起许多小银纹,从而分散能量并能牵制住最终的破坏性断裂。因而,大分子界面改性剂的存在增加了最终断裂能,表现为大分子界面改性剂处理的 PA6/水镁石的冲击强度高。

2.2 大分子界面改性剂用量对 PA6/水镁石力学性能的影响

综合考虑界面改性剂对 PA6/水镁石阻燃性能和力学性能的影响,决定选用大分子界面改性剂来改善 PA6/水镁石体系。以一定含量的粒径2 μm 的水镁石填充 PA6 体系为例,讨论了大分子界面改性剂用量对 PA6/水镁石性能的影响。

不同用量的大分子界面改性剂对 PA6/水镁石拉伸强度的影响如图4所示。由图4可以看出,随着大分子界面改性剂用量的增大,体系的拉伸强度稍有下降,这是因为大分子界面改性剂含有强度小的组分,使得体系韧性增加,拉伸强度下降。

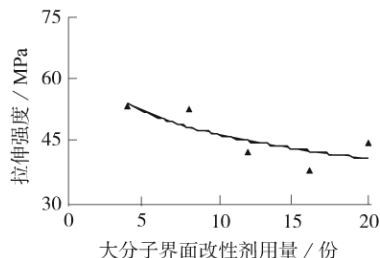


图4 大分子界面改性剂用量与 PA6/水镁石拉伸强度的关系

不同用量的大分子界面改性剂对 PA6/水镁石悬臂梁缺口冲击强度的影响如图 5 所示。从图 5 可以看出, 由于在共混体系中引入了含极性羧基基团的大分子界面改性剂, 其与 PA6 的相界面有良好的相容性^[2], 随着大分子界面改性剂用量的增加, PA6/水镁石的冲击强度明显提高。实验结果与理论相吻合。

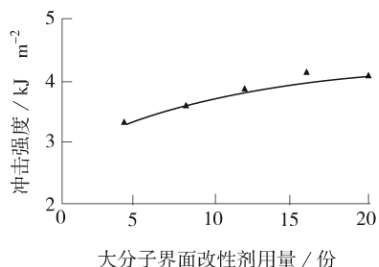
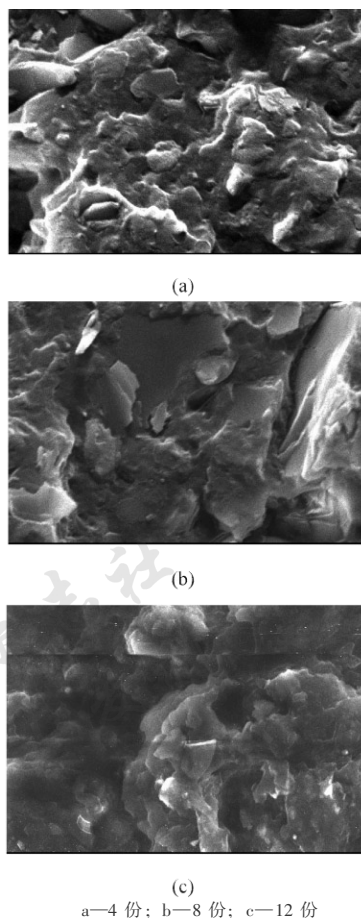


图 5 大分子界面改性剂用量与 PA6/水镁石冲击强度关系

2.3 大分子界面改性剂用量对 PA6/水镁石形态结构的影响

图 6 为水镁石含量一定的情况下, 不同大分子界面改性剂用量时 PA6/水镁石的 SEM 照片。由图 6a 可以看出, 在加入 4 份大分子界面改性剂试样的断面上仍存在水镁石粉的附聚体和孔洞; 由图 6b 可以看出, 加入 8 份大分子界面改性剂的试样断面基本没有水镁石粉附聚体和孔洞, 说明提高界面改性剂用量可减小水镁石粉附聚体的尺寸, 改善其分散状态; 由图 6c 可以看出, 加入 12 份大分子界面改性剂的试样断面没有水镁石粉的附聚体和空洞, 界面比较模糊, 分散性改善更加明显, 但由于大分子界面改性剂中含有强度较低的 EPDM, 加入过多的大分子界面改性剂对 PA6/水镁石拉伸强度影响较大, 所以笔者认为加入 8 份时体系综合性能最佳。由图 6 还可以看出, 试样断面上出现了不同程度的细微裂纹和剪切带, 这正是材料受力时发生塑性变形和应力屈服的结果, 呈现出韧性断裂现象, 微观结构分析同前面的力学性能测试结果相吻合。



a—4 份; b—8 份; c—12 份

图 6 不同大分子界面改性剂用量时 PA6/水镁石的 SEM 照片

3 结论

大分子界面改性剂可以改善水镁石与 PA6 的界面结合状态, 且比偶联剂 TC-114 更能增加水镁石与 PA6 之间的相容性, 使 PA6/水镁石的力学性能显著提高。在 PA6/水镁石中加入大分子界面改性剂后, 体系的冲击强度和断裂伸长率比偶联剂 TC-114 处理体系高。

参考文献

- 常素芹, 项素云, 冯钠, 等. 大分子界面改性剂对 PA6/水镁石阻燃性能的影响. 工程塑料应用, 2004, 32(5): 10
- 福本修. 聚酰胺树脂手册. 北京: 化学工业出版社, 1994. 4

EFFECT OF MACROMOLECULE INTERFACIAL MODIFIER ON MECHANICAL PROPERTIES OF PA6/BRUCITE COMPOSITES

Chang Suqin¹, Xiang Suyun¹, Feng Na², Zhang Shuang², Li Jianfeng¹

(1. Dalian University of Technology, Dalian 116012, China; 2. Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034, China)

ABSTRACT With the measurement of mechanical properties and analysis of SEM, effects of selfmade macromolecule interfacial modifier on the mechanical properties of PA6/brucite composites were studied, and they were compared with those of coupling agent TC-114. The results showed that macromolecule interfacial modifier could improve the mechanical properties of PA6/brucite composites obviously, especially the impact strength and breaking elongation.

KEYWORDS nylon 6, brucite, coupling agent, macromolecule interfacial modifier, mechanical property