

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.10.018

苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球 在尼龙6轻量化中的应用

王利¹, 许贺¹, 苑会林¹, 钱丹², 张胜¹, 谷晓昱¹, 孙军¹, 李洪飞¹

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 先进功能高分子复合材料北京市重点实验室, 北京 100029;

2. 中国化工经济技术发展中心, 北京 100723)

摘要: 采用苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球对尼龙6的轻量化改性进行了研究。采用傅立叶变换红外光谱仪对苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球进行了表征, 采用差示扫描量热仪和热失重分析仪对苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球进行了热分析。将苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球以不同比例与尼龙6熔融共混制备轻量化共混料, 测定其成型样品的减重效果和拉伸性能并采用扫描电子纤维镜表征共混物中空微球的结构与形态。结果表明, 中空微球具有良好的刚性和耐热性, 与尼龙6相容性良好。当中空微球添加量为5%时, 尼龙6/苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球共混物的实际质量减轻10%, 拉伸强度为40 MPa。

关键词: 苯乙烯-马来酸酐共聚物; 尼龙6; 中空微球; 轻量化

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)10-0098-05

Application of Styrene-Maleic Anhydride Copolymer Hollow Microspheres on Lightweight of Nylon 6

Wang Li¹, Xu He¹, Yuan Huilin¹, Qian Dan², Zhang Sheng¹, Gu Xiaoyu¹, Sun Jun¹, Li Hongfei¹

(1. Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology Institute, Beijing Key Laboratory of Advanced Functional Polymer Composites, Beijing 100029, China; 2. China Chemical Economy and Technology Development Center, Beijing 100723, China)

Abstract: The lightweight of nylon 6 (PA6) was investigated by introducing the hollow microspheres of styrene-maleic anhydride copolymer. The hollow microspheres of styrene-maleic anhydride copolymer were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. The thermal analysis of hollow microspheres was carried out by differential scanning calorimetry and thermo gravimetric analysis. Different loadings of styrene-maleic anhydride copolymer hollow microspheres were blended into nylon 6 by melting-compound method. The tensile properties and the lightweight effects of the blend samples were discussed combining with the morphology characterizations of the hollow microspheres and the blends. The results show that the microspheres have a great potential of lightweight because of their stiffness, high temperature resistance and good compatibility with nylon 6. When the loading amount of hollow microspheres is 5%, the weight of blends decreases by 10%, and the tensile strength is 40 MPa.

Keywords: styrene-maleic anhydride copolymer; nylon 6; hollow microsphere; lightweight

工程塑料在工业、日常生活中应用非常广泛, 特别是在汽车行业等领域, 轻量化已成为汽车行业发展的重点方向^[1]。尼龙6 (PA6) 是重要的通用工程塑料, 具有优良拉伸强度和冲击性能, 耐热, 摩擦系数低, 耐磨损, 自润滑, 耐油性能好等特点, 广泛应用于汽车配件等行业。因此对PA6的轻量化研究具有十分重要的意义^[2]。

目前, 硬质塑料制品多采用微发泡成型技术实现轻量化^[3-4], 但该技术具有设备成本较高、工艺较复杂、表面质量控制难度大、树脂适应性较差等问题, 限制了其推广应用。近年来, 具有特殊结构和特殊形貌的微球材料备受人们关注。相比于实心微球

材料, 中空微球^[5-7]由于内部具有空腔结构而表现出低密度、高比表面积且可以容纳客体分子等特点, 因此在涂料、电子、催化、分离、生物医药等众多领域有着广阔的应用前景^[8-12]。

北京化工大学采用苯乙烯和马来酸酐作为单体, 在偶氮二异丁腈引发剂作用下合成了苯乙烯-马来酸酐共聚物^[13], 并通过后处理得到了中空微球。该微球易于规模化生产, 直径约为0.8 μm , 壁厚为55~105 nm, 密度为0.2 g/cm^3 。共聚微球中

联系人: 李洪飞, 博士, 讲师, 主要从事以塑料为主的聚合物成型、加工和改性研究

收稿日期: 2017-08-09

含有大量强极性的酸酐基团,可与 PA6 分子中强极性的酰胺基团发生作用促进两者的相容性,因此有望采用熔融共混的方式应用于 PA6 中实现其轻量化。

笔者选取壁厚为 85 nm 的苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球,从结构特点入手,结合减重效果、力学性能测试,探讨了共聚中空微球与 PA6 熔融共混加工的可操作性及其相容性,并对混合物进行表征。

1 实验部分

1.1 主要原材料

苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球:自制;

PA6:112,中国石油化工股份有限公司石家庄炼化分公司。

1.2 主要设备及仪器

密炼机:RM-200A 型,江苏昆山科信橡塑机械有限公司;

平板硫化机:406 型,东莞市锡华检测仪器有限公司;

真空烘箱:DGX-9073 B-2 型,上海福玛实验设备有限公司;

万能试验机:WDW-50E 型,济南试金集团有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:Tensor-27 型,美国 Bruker 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:Q20 型,美国 TA 公司;

热失重 (TG) 分析仪:Q50 型,美国 TA 公司;

扫描电子显微镜 (SEM):S-4700 型,日本 HITACHI 公司。

1.3 样品制备

按照表 1 配方制备不同微球含量的 PA6/苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球共混物。将在烘箱 120℃ 下干燥 4 h 的苯乙烯-马来酸酐共聚微球和 PA6 按比例混合好加入到密炼机中,然后将密炼机的温度设置为 225℃,转速为 20 r/min,粉状的苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球和粒状的 PA6 逐渐熔融成为乳白色团状物,共混 10 min 后,将密炼机制得的样品取出。

将从密炼机中取出的样品置于温度为 230℃ 的平板硫化机上,在 2 kPa 压力下预热 5 min,之后在 17 kPa 的压力下热压 8 min,在室温冷压 5 min 后获得厚度为 0.5 mm 的薄片,脱模后切割成哑铃型试样。

表 1 PA6/苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球共混物的配方 %

编号	PA6	苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球
1 [#]	100	0
2 [#]	95	5
3 [#]	90	10
4 [#]	85	15
5 [#]	80	20

1.4 性能测试与表征

FTIR 测试:用溴化钾压片法测定苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球的 FTIR 谱图,扫描次数为 32 次。

TG 测试:样品质量为 3~5 mg,测试温度为 30~800℃,氮气流速为 30 mL/min,升温速率为 10℃/min。

DSC 测试:测定温度为 -40~285℃,氮气流速为 30 mL/min,升温速率为 10℃/min,样品质量为 5~6 mg。

加工现象分析:观察加工过程样品表面颜色、质地均一程度和表面质量的变化。

力学性能测试:拉伸性能按 ISO 527-2012 测试,拉伸速率为 50 mm/min。

在实验过程中,保持共混物的体积和纯尼龙的体积相同。PA6/苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球共混物的理论减重率按式 (1) 计算,实际减重率按式 (2) 计算:

$$w_1 = 1 - \frac{\rho_1}{\rho_0} = 1 - \frac{\left(\frac{m_1}{v_1}\right)}{\left(\frac{100}{100-c} + \frac{c}{\rho_2}\right)} \quad (1)$$

$$w_0 = 1 - \frac{\rho_1}{\rho_0} = 1 - \frac{\left(\frac{m_1}{v_1}\right)}{\left(\frac{m_0}{v_0}\right)} \quad (2)$$

$$= \frac{m_0 - m_1}{m_0}$$

式中: w_1 ——理论减重率;

w_0 ——实际减重率;

ρ_1 ——共混物的密度;

ρ_0 ——纯尼龙的密度,本实验中 $\rho_0=1.12 \text{ g/cm}^3$;

ρ_2 ——中空微球的密度,本实验中 $\rho_2=0.2 \text{ g/cm}^3$;

m_1 ——共混物的质量;
 m_0 ——纯尼龙的质量;
 v_1 ——共混物的体积;
 v_0 ——纯尼龙的体积;
 c ——100 g 共混物中空微球的质量。

SEM 测试: 常温下对冲击断口喷金, 用 SEM 观察拍照。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球的 FTIR 谱图如图 1 所示。

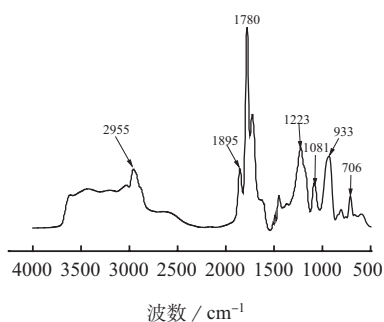


图 1 苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球的 FTIR 谱图

由图 1 可知, 在 2955 cm^{-1} 处为碳氢键 (C—H) 的伸缩振动吸收峰, 1895 cm^{-1} 处为马来酸酐 C=O 的非对称伸缩振动吸收峰, 1780 cm^{-1} 处为马来酸酐 C=O 的对称伸缩振动吸收峰, 1223 cm^{-1} 处为马来酸酐五元环的伸缩振动吸收峰, 1081 cm^{-1} 处为酸酐基团 C—O—C 的振动吸收峰, 933 cm^{-1} 处为苯环中 C—H 面外弯曲的振动吸收峰, 706 cm^{-1} 处为苯环中 C—H 面外弯曲的振动吸收峰。从以上的特征峰中可以看出, 制备的共聚物为马来酸酐与苯乙烯或苯二乙烯的共聚物。

2.2 热分析

苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球的 TG, DSC 曲线分别如图 2、图 3 所示。

由图 2 可以看出, 在 $100\sim 270^\circ\text{C}$ 之间发生了轻微的失重, 其热解质量损失约占过程失重总量的 10%, 应该为树脂中水分或者小分子的挥发。而在 $300\sim 450^\circ\text{C}$ 发生了明显的失重, 约占失重总量的 70%, 主要是苯乙烯-马来酸酐共聚中空微球主链降解引起的, 此后继续升高温度, 样品质量不变, 说明该共聚物样品已经完全分解。可见苯乙烯-马来酸酐共聚中空微球具有良好的耐热性, 但加工温度不宜超过 300°C [14]。

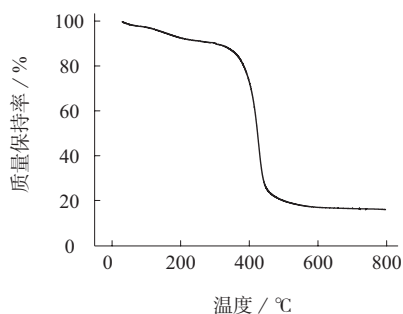


图 2 苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球 TG 曲线

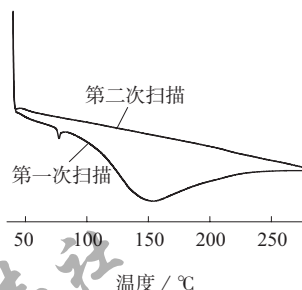


图 3 苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球 DSC 曲线

由图 3 可知, 在 $50\sim 275^\circ\text{C}$ 范围内, 苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球的 DSC 首次扫描曲线有一个很宽的吸热峰, 但该吸热峰在回扫后二次扫描中完全消失, 说明微球中含有小分子物质, 结合 TG 曲线知, 其含量约为 10%。经分析, 苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球中马来酸酐组分易吸水, 该中空微球又是薄壁多孔的空心壳层结构, 可能存在水分等小分子物质, 也可能含有少量聚合时未除尽的溶剂和单体。在二次扫描中无吸热峰, 可知苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球没有明显的熔点。这是因为中空微球的分子主要为交联结构, 因此受热后不发生熔融。

综合图 2 和图 3 可知, 在不超过 300°C 的条件下, 苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球不会发生明显的软化熔融和热降解, 且在加工之前应该进行干燥。

2.3 加工现象分析

在密炼机温度为 225°C 、转速为 20 r/min 下进行的熔融加工过程中, 添加不同含量苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球的 PA6 共混物均表现出较好的可加工性能和流动性, 密炼机扭矩无明显变化, 熔体保持较低黏度且无气泡向表面迁移现象出现。加工实验情况表明, 苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球在 225°C 的熔融加工中具有足够的耐热性能以维持其空心结构, 在 PA6 熔体中形成了刚性微孔结构。

但加工 10 min 后从密炼机取出的共混物颜色、质地均一程度、表面质量等随微球含量增加均有所变化,结果列于表 2。

表 2 密炼后 PA6/苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球共混物的颜色、质地均一程度及表面质量

编号	颜色	质地均一程度	表面质量
1 [#]	米黄	均一	光滑
2 [#]	米黄	均一	光滑
3 [#]	浅黄	轻微分相	轻微麻点
4 [#]	浅棕	分相	麻点
5 [#]	棕色	分相	严重气穴

由表 2 可以看出,当苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球的加入量为 5% 时,PA6/苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球共混物的颜色、质地均一程度、表面质量较好。随着苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球含量的增加,共混物样片的颜色越来越深,质地不均一程度与表面质量也越来越差。经分析,一方面是由于随着中空微球含量增大,使其在 PA6 基体中团聚倾向变大,导致其中酸性基团或留存的水分局部富集,从而出现蒸汽迁移出表面的气穴,并在高温高压的密炼机加工条件下促进了 PA6 基体的热降解,使其颜色发生了变化;另一方面,过多处于固体状态的中空微球会导致共混物的黏度大幅增加,从而在其加工过程中产生更多的剪切热,使共混物局部过热而降解。

2.4 拉伸性能及减重率分析

表 3 为不同配比的 PA6 和苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球共混后模压样品的拉伸性能及减重率。

表 3 不同配比的 PA6 和苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球共混后模压样品的拉伸性能及减重率

编号	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	实际减重率 / %	理论减重率 / %
1 [#]	56	54.50	—	—
2 [#]	40	16.00	10	18
3 [#]	36	15.25	18	32
4 [#]	34	14.50	23	41
5 [#]	31	14.00	25	48

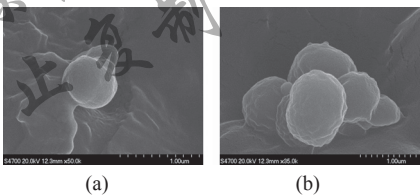
由表 3 可知,随着苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球添加量的增多,PA6/苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球共混物的拉伸性能逐渐下降,当中空微球添加量为 5% 时,拉伸强度由未加中空微球时的 56 MPa 下降到 40 MPa,断裂伸长率由未加中空微球时的 54.50% 下降到 16.00%;当中空微球添加量为 20% 时,拉伸强度下降到 31 MPa,断裂伸长率下降到 14.00%。拉伸性能下降显著。经分析,一方面可能因中空微球含量越多,分散性越差,影响了共混物的界面结合能力,使得 PA6 与中空微球的相容

性下降;另一方面是因为随着中空微球混入的水分促进了 PA6 的降解,使共混物的拉伸性能显著降低。由此可见,要让中空微球在 PA6 中发挥轻量化作用,需在熔融共混前严格控制中空微球中的水分含量。

由表 3 还可以看出,加入 5% 的中空微球时实际减重率为 10%,与理论计算值 18% 最接近,且达到了采用微发泡注射法 (Mucell) 成型同类 PA 制品的减重效果^[15]。随着中空微球的添加量增大,实际减重效果反而偏离理论计算值越多,说明部分中空微球的刚性受到了破坏。导致该现象的原因可能是中空微球含量增多出现了团聚现象,导致酸性基团局部富集,从而促进了中空微球的分解,使其耐热性能和刚性下降。但是整体上来看,中空微球还是有比较好的刚性,确实可以实现 PA6 制品的轻量化。

2.5 SEM 分析

PA6/苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球 (95/5) 共混物的 SEM 照片如图 4 所示。



a—中空微球与 PA6 的界面粘附; b—中空微球团聚

图 4 PA6/苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球 (95/5) 共混物 SEM 照片

从图 4a 可以看出,PA6/苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球共混物中的中空微球结构完整且与 PA6 基体的界面不清晰,表明中空微球与 PA6 相容性良好,这保证了共混物较好的力学性能和分散性。从图 4b 可以看出,一些位置也出现了中空微球团聚的现象,可能是因为微球之间存在水分易粘连,在密炼机中与 PA6 共混时分布不均匀造成的。

3 结论

(1) 采用 FTIR 对苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球进行了表征,确认了制备的共聚物为马来酸酐与苯乙烯或苯二乙烯的共聚物。采用 TG, DSC 对苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球进行了热分析,确定了苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球的加工温度不宜超过 300℃。

(2) 将密度为 0.2 g/cm³ 的苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球采用熔融共混方式应用于 PA6 中可实现其制品的轻量化。当苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球的加入量为 5% 时,PA6/苯乙烯-马来酸酐共聚物中空微球共混物的效果最佳,此时

共混物的颜色、质地均一程度、表面质量较好,实际减重率为10%,拉伸强度为40 MPa,断裂伸长率为16.00%,可保持良好的性能。

参考文献

- [1] 郭玉琴,朱新峰,杨艳,等.汽车轻量化材料及制造工艺研究现状[J].锻压技术,2015,40(3):1-6.
Guo Yuqin, Zhu Xinfeng, Yang Yan, et al. Status of lightweight material and manufacturing process in automotive industry[J]. Forging & Stamping Technology, 2015, 40(3):1-6.
- [2] 刘金鹏.汽车零部件的塑料化趋势及尼龙产品的目标市场定位[D].天津:天津大学,2013.
Liu Jinpeng. Engineering plastics Application and nylon target market in the automotive parts[D]. Tianjin:Tianjin University, 2013.
- [3] 段焕德.微发泡聚丙烯复合材料力学性能的研究[D].贵阳:贵州大学,2015.
Duan Huande. Study on the mechanical properties of micro-foamed polypropylene composites [D]. Guiyang:Guizhou University, 2015.
- [4] 刘臻青.化学微发泡注塑在汽车门内饰板的应用[J].汽车工程师,2017(4):47-50.
Liu Zhenqing. Application of chemical foaming injection on door trim panel[J]. Automotive Engineer, 2017(4):47-50.
- [5] 李鹏辉,胡晓熙,易昌凤,等.中空型聚合物微球的应用进展[J].化工新型材料,2010,38(3):38-40.
Li Penghui, Hu Xiaoxi, Yi Changfeng, et al. Progress in applications of hollow polymer microspheres[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(3):38-40.
- [6] 王野,龚维,吴小云,等.聚合物中空微球的研究进展[J].化工新型材料,2016(9):1-3.
Wang Ye, Gong Wei, Wu Xiaoyun, et al. Research progress of polymer hollow microspheres[J]. New Chemical Materials, 2016(9):1-3.
- [7] 王东伟.中空结构聚合物微球的制备及其性能研究[D].济南:山东大学,2008.
Wang Dongwei. Study on preparation and properties of hollow structure polymer microspheres[D]. Jinan:Shandong University, 2008.
- [8] Deng Wei, Guo Huachao, Zhang Wennan, et al. Fabrication and morphology control of hollow polymer particles by altering core particle size[J]. Colloid & Polymer Science, 2014, 292(10):2 687-2 694.
- [9] Tang Haowei, Lu Guanghao, Li Ligui, et al. Precise construction of PCBM aggregates for polymer solar cells via multi-step controlled solvent vapor annealing[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(4):683-688.
- [10] Huang H, Zhang X, Hu X, et al. Directing chondrogenic differentiation of mesenchymal stem cells with a solid-supported chitosan thermogel for cartilage tissue engineering[J]. Biomedical Materials, 2014, 9(3):doi:10.1088/1748-6041/9/3/035008.
- [11] Wang Yuting, Lu Anhui, Li Wencui. Mesoporous manganese dioxide prepared under acidic conditions as high performance electrode material for hybrid supercapacitors[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 153(6):247-253.
- [12] Wang Lei, Zhang Guanghui, Liu Xitao, et al. A novel L-arginine salt nonlinear optical crystal:L-arginine p-nitrobenzoate monohydrate (LANB)[J]. Journal of Molecular Structure, 2014, 1058:155-162.
- [13] 刘振杰,杨万泰,邓建元.一种苯乙烯/马来酸酐共聚反应的方法:中国,101235117A[P].2008-08-06.
Liu Zhenjie, Yang Wantai, Deng Jianyuan. A method for copolymerization of styrene / maleic anhydride :CN, 101235117A[P].2008-08-06.
- [14] 吴颖.低分子量苯乙烯/马来酸酐共聚物合成及其性能研究[D].广州:广东工业大学,2013.
Wu Ying. Study on synthesis and properties of low molecular weight styrene / maleic anhydride copolymer[D]. Guangzhou : Guangdong University of Technology, 2013
- [15] 唐锦荣. MuCell微发泡注塑成型技术应用[J].国外塑料, 2011(4):60-61.
Tang Jinrong. Application of MuCell microfoam injection molding technology[J]. World Plastics, 2011(4) : 60-61.

陶氏杜邦扩充深圳工厂产能

陶氏杜邦特种产品业务部旗下的交通运输与先进材料事业部宣布,将扩充其深圳工厂的产能,以满足汽车、消费品和电子产品市场的客户对于工程聚合物的强劲需求。

陶氏杜邦特种产品业务部将投资约4 200万美元,用于安装三条全新的生产线以实现产能扩充。这三条生产线预计将于2019年第二季度前安装完成,并于同年年底前全面投产。此次扩能投资将助力杜邦特种树脂产品日益增长的市场需求,包括:杜邦 Zytel 聚酰胺尼龙(PA)、杜邦 Zytel HTN(高温尼龙)、杜邦 Zytel 特种尼龙以及杜邦 Hytrel 热塑性聚酯弹性体。值得一提的是,这是杜邦首次在亚太区具备 Hytrel 热塑性聚酯弹性体的共混产能。

“杜邦深圳工厂于2016年6月隆重开业,自此我们留意到客户对工程聚合物的需求日益强劲,”陶氏杜邦交通运输与先进材料事业部总裁石睿(Randy Stone)先生表示,“此次投资并扩充深圳工厂的产能体现了我们致力于通过提供满足客户及市场需求的创新材料和解决方案,来应对客户迅速增长的需求的承诺。”

“我们的客户依靠杜邦专业级的应用开发能力和新产品的不断供应来实现业务增长。这次对杜邦在亚太地区规模最大的共混工厂进一步的投资,加强了我们为满足不同地区和亚太区客户日益增长的需求所做出的承诺。”陶氏杜邦交通运输与先进材料事业部亚太区业务总监吴桐(Tina Wu)女士表示。
(工程塑料网)