

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.05.024

不同接枝率的增容剂对 PA66 / PP 共混物结构与性能的影响

张甲敏¹, 陈军龙²

(1. 河南科技学院化学化工学院, 河南新乡 453003; 2. 河南新乡一三四厂, 河南新乡 453009)

摘要: 用熔融接枝的方法以苯乙烯 (St) 作共单体将马来酸酐 (MAH) 接枝于乙丙共聚物 VERSIFY(V) 上, 制得不同 MAH 相对接枝率的接枝物 V-g-(MAH-co-St), 用双螺杆挤出机制备了 V-g-(MAH-co-St) 增容的尼龙 (PA) 66 / 聚丙烯 (PP) 共混物。利用扫描电子显微镜、熔体流动速率 (MFR) 和力学性能等测试方法, 研究了不同 MAH 相对接枝率的增容剂 V-g-(MAH-co-St) 对 PA66 / PP 共混物形态结构和力学性能的影响。结果表明, 提高 St 的含量可以得到高 MAH 相对接枝率的 V-g-(MAH-co-St), 当 MAH / St 质量比从 2 / 1 变为 1 / 1 时, 接枝率显著提高, 继续提高 St 含量, 接枝率提高幅度减小。V-g-(MAH-co-St) 可使共混物中 PP 分散相的尺寸减小、分散均匀。当增容剂质量分数从 0% 增加到 10% 时, 共混物的力学性能在总体上得到提高, MFR 迅速降低; 增容剂中 MAH 相对接枝率越高, 共混物的弯曲强度越高, MFR 越低, 而缺口冲击强度相差不大。当增容剂质量分数从 10% 增加到 25% 时, 共混物的缺口冲击强度大幅提高, 且 MAH 相对接枝率越高, 其提高的幅度越大, 但拉伸强度和弯曲强度均明显下降, MFR 下降幅度变小。

关键词: PA66 / PP 共混物; 增容剂; 接枝率; 力学性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)05-0115-05

Influences of Compatibilizers with Different Graft Ratio on Structure and Mechanical Properties of PA66 / PP Blends

Zhang Jiamin¹, Chen Junlong²

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China ;

2. Factory No.134, Xinxiang 453009, China)

Abstract : Through melt-grafting maleic anhydride (MAH) onto ethylene-propylene copolymer [VERSIFY(V)] with taking styrene(St) as the co-monomer, the grafted materials [V-g-(MAH-co-St)] with different MAH relative grafting ratio were made. Then the PA66 / PP blends which were compatibilized by the grafted materials were prepared via twin-screw extruder. Using SEM, MFR and mechanical properties testing methods, the influences of the grafted materials with different MAH relative grafting ratio on the structure and mechanical properties of the PA66 / PP blends were studied. The results show that improving St content can obtain a high MAH relative grafting ratio of the graft materials, when the mass ratio of MAH / St changes from 2 / 1 to 1 / 1, the grafting ratio increases significantly but increase slightly when the St content is continued to improve. The graft materials V-g-(MAH-co-St) can reduce the size of PP dispersed phase in the blend and distribute it evenly. When the mass fraction of the compatibilizer increases from 0% to 10%, the mechanical properties of the blends improve generally, while MFR decreases rapidly. The MAH relative grafting ratio is higher, the flexural strength of the blend is higher, MFR is lower but the difference of the notched impact strength is little. When the mass fraction of the compatibilizer increases from 10% to 25%, the notched impact strength of the blend improves greatly, and the MAH relative grafting rate is higher, the increase is higher, while the tensile strength and bending strength both decrease obviously, MFR decreases slightly.

Keywords : PA66 / PP blend ; compatibilizer ; graft ratio ; mechanical property

尼龙 (PA)66 与聚丙烯 (PP) 的共混合合金化, 既可保持 PA66 和 PP 的优良性能, 又改进了各自性能的不足。PA66 是极性材料, PP 是非极性材料, 要实现两者相容, 需要添加增容剂。VERSIFY 是 DOW 化学公司在 PP 合成过程中加入少量的乙烯单体得到的乙丙共聚物的商品名。由于乙烯链段在共聚物

中分散非常均匀, 从而使 PP 的结晶受到抑制, 得到了类似弹性体但具有一定强度的产品, 其经过接枝极性单体后可作为 PA66 / PP 共混物的增容剂。多

联系人: 张甲敏, 硕士, 教授, 主要从事高分子改性和高分子材料加工的研究

收稿日期: 2015-03-20

单体熔融接枝可以抑制接枝过程中PP的降解,同时提高极性单体的接枝率^[1-4]。笔者用苯乙烯(St)作为共单体在VERSIFY 2300上引入可反应的极性官能团马来酸酐(MAH),制备出不同接枝率的VERSIFY接枝物V-g-(MAH-co-St),并将其作为增容剂应用于PA66/PP共混体系,研究了不同接枝率的V-g-(MAH-co-St)对PA66/PP合金的形态结构和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

PA66: 1300S,旭化成株式会社;

PP: S1003,熔体流动速率(MFR)为3.2 g/10 min,北京燕山石化公司;

乙丙共聚物: 商品名VERSIFY 2300,乙烯质量分数12%,DOW化学公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 分析纯,北京笃信精细制剂厂;

MAH: 北京益利精细化工产品有限公司;

St: 天津化学试剂厂。

1.2 主要仪器及设备

单螺杆挤出机: SJ30型,螺杆直径为30 mm,长径比 $L/D=25$,上海塑料机械厂;

双螺杆挤出机: SHL-35型,上海塑料机械厂;

注塑机: HTF80X1型,宁波海天集团股份有限公司;

拉力试验机: GOTECH-2000型,台湾GOTECH科技股份有限公司;

冲击试验机: XJUD-5.5型,承德金建检测仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: 560型,日本Nicolet公司;

电热恒温鼓风干燥箱: 101-4-BS型,上海新诺仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM): Hitachi S-450型,日本Hitachi公司;

MFR测定仪: XRZ-400-1型,吉林大学科教仪器厂。

1.3 试样制备

(1) V-g-(MAH-co-St)的制备。

将一定质量的DCP, MAH, VERSIFY 2300与不同含量的St混合后,在单螺杆挤出机中进行VERSIFY 2300的熔融接枝,然后造粒并干燥。其中DCP质量分数为0.3%, MAH质量分数为3%,

MAH/St质量比分别为2/1, 1/1和1/2,由此制得的V-g-(MAH-co-St)分别用g-1[#], g-2[#], g-3[#]表示。

(2) PA66/PP共混物的制备。

将干燥好的PA66, PP和V-g-(MAH-co-St)按一定质量比(其中PA66的质量分数固定为70%)混合后,用双螺杆挤出机在机筒温度为200~240℃、螺杆转速80 r/min的条件下熔融挤出。共混物经造粒、干燥后用注塑机制成标准试样。

1.4 测试与表征

(1) 接枝率测定。

将1 g左右的V-g-(MAH-co-St)加入到80 mL的二甲苯中,加热回流24 h,除去接枝反应过程中可能生成的MAH自聚物以及残存的MAH,用过量的丙酮沉淀后,过滤、干燥得到纯化的V-g-(MAH-co-St);将纯化后的V-g-(MAH-co-St),经220℃热压成膜,膜厚20~50 μm,然后对其进行FTIR定量分析。定量分析时以2723 cm⁻¹处的PP特征峰作为内标分别对FTIR谱图上的羰基特征峰(1782, 1790 cm⁻¹)和PP特征峰(2723 cm⁻¹)的峰面积进行积分,其峰面积之比即为两基团吸光度之比,它反映了PP上MAH接枝量的相对大小,即MAH的相对接枝率^[5]。

(2) MFR和力学性能测试。

MFR按ASTM D1238-2010测试,测试条件为240℃, 2.16 kg;

拉伸性能按ASTM D638-2003测试,拉伸速率50 mm/min;

弯曲性能按ASTM D790-2003测试,测试速率为10 mm/min;

缺口冲击强度按ASTM D256-2006测试。

(3) SEM观察。

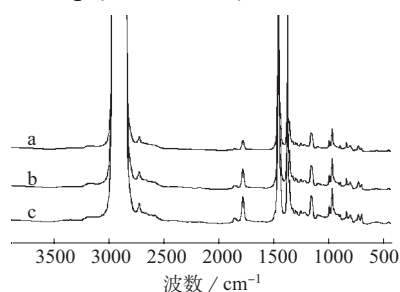
将试样在液氮中冷却后脆断,以二甲苯为溶剂,刻蚀掉PP相,然后利用SEM观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 V-g-(MAH-co-St)接枝率分析

对不同MAH/St质量比的V-g-(MAH-co-St)进行FTIR测试,谱图见图1,相应的MAH相对接枝率见表1。图1中1782, 1857 cm⁻¹两处为酸酐环上的羰基吸收峰。从图1和表1可以明显看出,当MAH/St质量比为2/1时,羰基峰较小;当MAH/St质量比为1/2时,羰基峰显著增高,此时接枝物的MAH相对接枝率较高。由表1可见,随着St含量的增加,MAH相对接枝率不断增加;当

将 MAH/St 质量比从 2/1 变为 1/1 时, MAH 相对接枝率从 0.64 增加到 2.57, 增加幅度较大; 当将 MAH/St 质量比从 1/1 变为 1/2 时, MAH 相对接枝率从 2.57 增加到 2.97, 增加幅度很小。这说明在 DCP 质量分数为 0.3%, MAH 质量分数为 3%, St 质量分数为 3% 的条件下, 即可得到 MAH 相对接枝率较高的 V-g-(MAH-co-St)。



MAH/St 质量比: a—2/1; b—1/1; c—1/2

图 1 不同 MAH/St 质量比的 V-g-(MAH-co-St) 的 FTIR 谱图

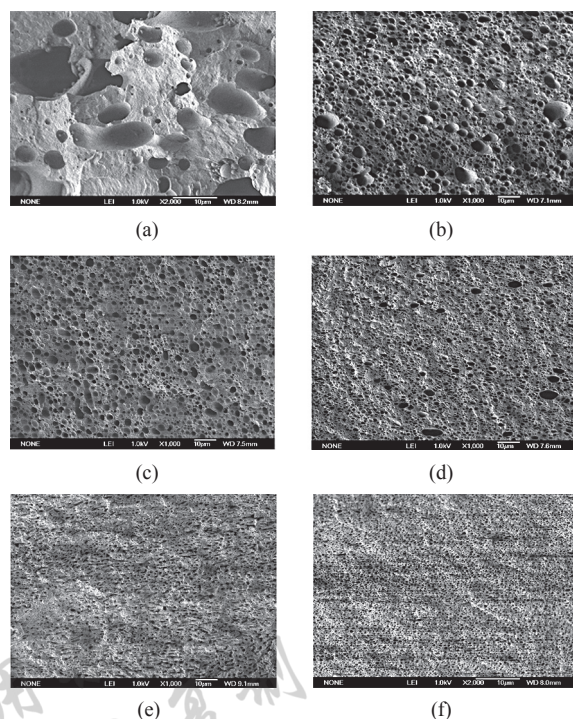
表 1 不同 MAH/St 质量比的 V-g-(MAH-co-St) 的 MAH 相对接枝率

MAH/St 质量比	MAH 相对接枝率
2/1	0.64
1/1	2.57
1/2	2.97

2.2 共混物 SEM 分析

图 2 为未加增容剂的 PA66/PP 简单共混物、加入质量分数为 5% 的 g-1[#], g-2[#], g-3[#] 的 PA66/PP 共混物及加入质量分数为 10% 和 25% 的 g-2[#] 的 PA66/PP 共混物断面刻蚀后的 SEM 照片。由图 2a 可以看出, PA66/PP 简单共混物中, PP 分散相的尺寸较大, 且大小不均匀; 同时, PP 分散相颗粒与 PA6 基体间的界面清晰, 这些均表明 PA66/PP 简单共混物是明显分相的两相体系。由图 2b~图 2d 可以看出, 当在共混物中加入质量分数为 5% 的 V-g-(MAH-co-St) 后, PP 分散相的尺寸明显减小且较均一, 其与 PA66 基体的界面变得较模糊, 表明界面相互作用增强。这是因为在共混过程中 V-g-(MAH-co-St) 中的 MAH 基团与 PA66 的端氨基发生了化学反应, 而其 PP 分子链与 PP 分散相相容性较好, 从而对 PA66/PP 共混物起到了有效的增容作用。进一步对比图 2b、图 2c 和图 2d 可以看出, MAH 相对接枝率为 0.64 时, 共混物中 PP 分散相颗粒的尺寸较接枝率为 2.57 和 2.97 的大。MAH 相对接枝率为 2.57 和 2.97 时, 共混物的 PP 分散相颗粒的尺寸差别不大。对比图 2c、图 2e、图 2f 可以看出, 随着 V-g-(MAH-co-St) 含量的不断提高, 分散相粒径不断减小, 分散均匀, 表明 V-g-(MAH-co-St) 起

到了良好的增容作用。

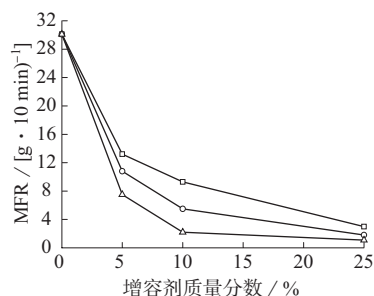


a—PA66/PP (70/30); b—PA66/PP/g-1[#] (70/25/5); c—PA66/PP/g-2[#] (70/25/5); d—PA66/PP/g-3[#] (70/25/5); e—PA66/PP/g-2[#] (70/20/10); f—PA66/PP/g-2[#] (70/5/25)

图 2 添加增容剂前后的 PA66/PP 共混物断面 SEM 照片

2.3 共混物性能分析

不同 MAH 相对接枝率增容剂 V-g-(MAH-co-St) 含量对 PA66/PP 共混物 MFR 的影响如图 3 所示。



□—PA66/PP/g-1[#]; ○—PA66/PP/g-2[#]; △—PA66/PP/g-3[#]

图 3 不同 MAH 相对接枝率增容剂含量对共混物 MFR 的影响

由图 3 可以看出, 当增容剂质量分数从 0% 增加到 10% 时, MFR 迅速下降, 说明增容剂有效改进了 PA66/PP 的相容性, 使 PA66 与 PP 之间的作用力增大, 从而降低了熔体的流动性; 当增容剂质量分数从 10% 增加到 25% 时, MFR 虽然仍呈降低趋势, 但降低幅度变小。其中, PA66/PP/g-3[#] 共混物 MFR 下降幅度最大, 但当增容剂质量分数为 25% 时, 3 种共混物 MFR 相差较小。

不同 MAH 相对接枝率增容剂 V-g-(MAH-co-St) 含量对 PA66 / PP 共混物缺口冲击强度的影响如图 4 所示。

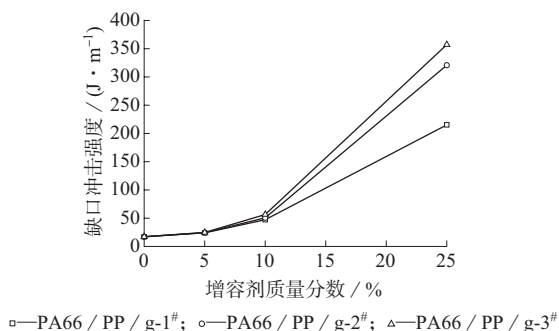


图 4 不同 MAH 相对接枝率增容剂含量对共混物

缺口冲击强度的影响

由图 4 可以看出,当增容剂质量分数从 0% 增加到 10% 时,共混物的缺口冲击强度逐渐升高,但添加不同 MAH 相对接枝率增容剂的共混物缺口冲击强度相差不大;当增容剂质量分数从 10% 增加到 25% 时,共混物的缺口冲击强度大幅提高,出现了脆韧转变。当增容剂质量分数为 25% 时, MAH 相对接枝率较高的增容剂对共混物的增韧效果更好,其中 MAH 相对接枝率为 2.97 的增容剂的增韧效果最好。

不同 MAH 相对接枝率增容剂 V-g-(MAH-co-St) 含量对 PA66 / PP 共混物拉伸强度的影响如图 5 所示。

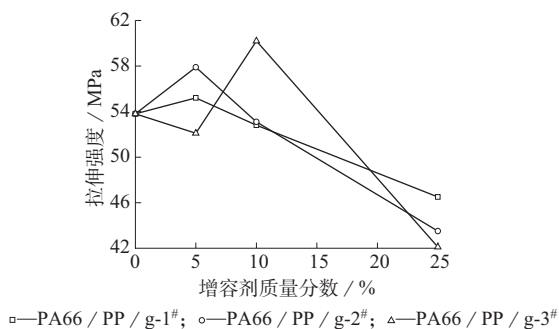


图 5 不同 MAH 相对接枝率增容剂含量对共混物拉伸强度的影响

由图 5 可以看出,当增容剂含量较低时,3 种共混物的拉伸强度在某种程度上有所提高;但当增容剂含量增加时,3 种共混物的拉伸强度下降,当增容剂质量分数增加到 25% 时,拉伸强度下降明显。

不同 MAH 相对接枝率增容剂 V-g-(MAH-co-St) 含量对 PA66 / PP 共混物弯曲强度的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出,当增容剂质量分数从 0% 增加到 10% 时,3 种共混物的弯曲强度均有所上升,且增容剂的 MAH 相对接枝率越高,相应共混物的

弯曲强度越高;当增容剂质量分数从 10% 增加到 25% 时,3 种共混物的弯曲强度均明显下降。

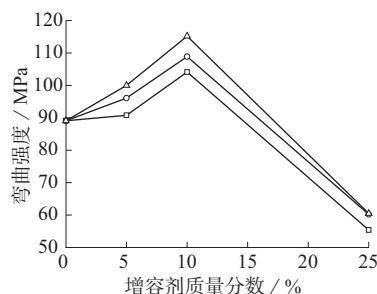


图 6 不同 MAH 相对接枝率增容剂含量对共混物弯曲强度的影响

由图 3~图 6 可以得出,当增容剂质量分数从 0% 增加到 10% 时,不同 MAH 相对接枝率的增容剂均可使共混物的力学性能在总体上得到提高,并使 MFR 迅速下降;增容剂中 MAH 相对接枝率越高,共混物的弯曲强度越高, MFR 越低,而冲击性能相差不大。当增容剂质量分数从 10% 增加到 25% 时,共混物的缺口冲击强度大幅提高,且 MAH 相对接枝率越高,缺口冲击强度提高的幅度越大,但拉伸强度和弯曲强度均下降, MFR 下降幅度变小。

3 结论

(1) 提高 St 的含量可以得到高 MAH 相对接枝率的 V-g-(MAH-co-St)。当 MAH / St 质量比从 2 / 1 变为 1 / 1 时,接枝率显著提高,继续提高 St 含量,接枝率提高幅度减小。

(2) V-g-(MAH-co-St) 对 PA66 / PP 共混物有明显的增容效果,使共混物中 PP 分散相的尺寸变小,分散均匀。

(3) 当增容剂 V-g-(MAH-co-St) 质量分数从 0% 增加到 10% 时,其可使共混物的力学性能在总体上得到提高, MFR 迅速下降;增容剂中 MAH 相对接枝率越高,共混物的弯曲强度越高, MFR 越低,而缺口冲击强度相差不大。

(4) 当增容剂质量分数从 10% 增加到 25% 时,共混物的冲击强度大幅提高,且 MAH 相对接枝率越高,冲击强度提高的幅度越大,但拉伸强度和弯曲强度均明显下降, MFR 下降幅度变小。

参考文献

- [1] Wang Dong, Xie Xuming. Novel strategy for ternary polymer blend compatibilization[J]. Polymer, 2006, 47(23):7 859-7 863.
- [2] 李岩,李颖,谢续明. 马来酸酐-苯乙烯多组分单体熔融接枝高密度聚乙烯机理及性能研究[J]. 高分子学报, 2011(4):347-353.

Li Yan, Li Ying, Xie Xuming. Styrene assisted melt free radical

grafting of maleic anhydride onto high density polyethylene and properties of the graft copolymer[J]. ACTA Polymerica Sinica, 2011(4):347-353.

- [3] 张甲敏,李岩,谢续明.Versify-g-(MAH-co-St)对改善PA6/Versify共混物增韧和均衡其力学性能的影响[J].高分子学报,2009(4):381-384.

Zhang Jiamin, Li Yan, Xie Xuming. Improvement of toughening and mechanical properties equilibrium for PA6 / Versify blends by Versify-g-(MAH-co-St)[J]. ACTA Polymerica Sinica, 2009(4):381-384.

捷豹路虎将在车厢内使用再生塑料

捷豹路虎公司正在开拓新疆域,在车厢里使用再生塑料,生产A级表面的内饰件。

捷豹路虎的工程技术服务材料创新集团主管 Robert Crow 说:“我们已经使用了有再生含量的零部件。路虎揽胜 L405 的再生塑料含量约为 34 kg,揽胜极光约为 16 kg。但这些部件都不是用户会触摸到的内饰。”

汽车制造商在不断提高零部件的再生塑料含量,以便达到欧盟规定的车辆再生材料含量目标。但截至目前,A级表面一直是一个禁地,因为含有再生料的聚合物材料尚无法达到性能要求。

但这一状况有望发生改变,捷豹路虎和其他合作伙伴一起,包括再生和改性生产商 Luxus Ltd. 公司、设备供应商科倍隆公司和汽车供应商 IAC,有望将更耐划伤且比现有材料更轻的聚丙烯改性材料投入商用化。

Crow 称这一项目为“双赢”,因为使用再生材料和减轻材料质量都有利于减少车辆环境影响。这家汽车生产商采用了一种基于生命周期分析的方法,将可能影响产品环境足迹的一切要素都考虑在内。

供应商在生产过程中生成的数据(如生产能耗)被提供给捷豹路虎公司。这些数据可决定将哪些材料用于新车型上。

在由欧盟生态创新计划联合出资、为期两年的 Recyclite 项目中,总部位于英国 Louth 的 Luxus 公司将把其 Hycolene 系列轻型 PP 改性材料的再生含量比提高至 60%。该项目的资金可供该公司购买一台新的科倍隆双螺杆共旋转挤出机,采用新设备进行大批量商用生产。采用科倍隆 KTron 装置的螺杆配置和供料系统是重点领域。

捷豹路虎和一级内饰供应商 IAC(全球总部设于卢森堡)将在项目中对一个演示用零件进行改性材料测试。这是一个现有型号的大型 A 级零部件,鉴于形式和性能上的技术挑战性而选择了该零件。

现在还很难说 Hycolene 材料将率先被用于哪些生产零件上。Crow 说:“我们使用滑石粉填充的 PP,所以会有许多适用改性材料的零部件。”

车厢内饰是再生聚合物尚未涉足的一个应用领域,因其对性能和装饰质量的要求很高。Crow 说,诸如 Recyclite 这

- [4] 张甲敏,陈军龙,赵文庆,等. PP-g-(MAH-co-St)增容 PA6 / PP 研究[J]. 工程塑料应用,2013,41(12):40-43.

Zhang Jiamin, Chen Junlong, Zhao Wenqing, et al. Study on toughening for PA6 / PP blends by PP-g-(MAH-co-St)[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(12):40-43.

- [5] 谢续明,李颖,张景春,等. 马来酸酐-苯乙烯熔接枝聚丙烯的影响因素及其性能研究[J]. 高分子学报,2002(1):7-12.

Xie Xuming, Li Ying, Zhang Jingchun, et al. Study of melt free radical grafting of maleic anhydride and styrene onto polypropylene and its properties[J]. ACTA Polymerica Sinica, 2002(1):7-12.

样的项目可帮助捷豹路虎解决性能上的问题。

该项目的设立有助于促进更高层面的开放式讨论,从而对捷豹路虎公司现有开发工作有更好的了解。

为了迎接项目中遇到的挑战, Luxus 公司预计,不仅将交付 A 级零件所需的耐划伤材料,而且相比现有的滑石粉和白垩粉填充 PP 材料,每个零件将具备更好的刚度,质量更轻。

他们在使用一种基于合成矿物纤维的新一代增强添加剂来实现此目标。这也意味着 Hycolene 复合材料的密度低于现有的填充 PP,可将零件质量减轻 12%。除减重外,随着循环时间的大幅缩短,注塑商还能提高每吨矿物材料可生产的零件数量。Luxus 说,这将抵消这些新的先进级别材料所带来的价格上的小幅上涨。

Atterby 说,该公司计划生产 3~5 种不同的复合材料,且将分为不同的级别。

汽车内饰的性能要求在不断提升,特别是在表面漆面的质量上。

鉴于这一趋势, Luxus 公司希望证明 Hycolene 材料的未来潜力,开发出一系列可适应未来市场发展的产品。

Luxus 公司预计到 2016 年将占据欧盟内饰市场 2% 的份额。但新材料生产能力可能受到本地采购 PP 再生材料的限制。所以该公司有意将其 Hycolene 配方和知识产权许可授予欧盟境内的其他一些生产商,他们可以在当地采购有来源保障的 PP 再生材料。

他说,塑料废物流有很多种,包括新兴的各种废物流,但对于新材料来说,再生料将从稳定可靠的废物流中获取。

Atterby 说:“我们希望 Hycolene 材料的定价与普通原材料是一样的。这是因为在性能和生产成本上都是相当的,无论这种复合材料使用的是再生材料还是普通原料。”

(塑新网)

巴斯夫拟上调欧洲聚酰胺 6 聚合物及己内酰胺价格

据巴斯夫新闻发布会消息,巴斯夫即将上调欧洲地区所有聚酰胺 6 聚合物(用于薄膜、纤维和复合物应用)以及聚酰胺中间物己内酰胺的价格。

各个产品价格将上涨 128 欧元/t,即刻或者根据合同规定日生效。本次涨价是受到原材料成本上涨的影响。

(PUWORLD)