

PP/PA6/APP/OMMT 复合材料的湿热老化性能研究

陈雨玲^{1,2} 伍玉娇^{1,2} 蒙日亮³

(1. 贵州大学材料科学与冶金工程学院, 贵阳 550003; 2. 贵州省材料技术创新基地, 贵阳 550014;

3. 东风柳州汽车有限公司, 柳州 545000)

摘要 采用熔融挤出插层制备聚丙烯(PP)/尼龙6(PA6)/聚磷酸铵(APP)/有机蒙脱土(OMMT)阻燃复合材料,研究温度80℃、湿度93.1%的湿热老化条件对复合材料性能的影响。结果表明,随着湿热老化时间的延长,复合材料的表面形貌变得很差,产生大量的粗糙白斑。当OMMT含量较低时,复合材料的拉伸强度随湿热老化时间的延长先上升后下降。而当OMMT含量较高时,复合材料的拉伸强度随着湿热老化时间的延长而下降。弯曲强度的变化规律与拉伸强度相似。缺口冲击强度则随着老化时间的延长而提高。引起复合材料破坏的主要原因并非是湿热老化反应导致的分子链断裂,而是复合材料内积聚的水泡和水分子渗入到各相界面引起界面粘结强度下降导致的结果。

关键词 聚丙烯 尼龙6 蒙脱土 湿热老化 力学性能

聚合物材料由于种类众多,合成方法简单,价格低廉,具有良好的物理力学性能与加工性能,因而在人们日常生活和工业领域中应用十分广泛。但是聚合物最大的缺点是抗老化性差,经紫外光(300~400 nm)辐照后会引引起降解^[1],其次在高温和高湿度的条件下聚合物制品易出现变色、开裂等老化现象。因此,应考虑温度、湿度和区域气候^[2~4]等因素对材料性能的影响。

老化试验是用于评价和研究材料在一定环境下的耐老化性能和老化规律的一种手段^[5~8]。复合材料老化试验的方法很多,但一般可分为两类:一类是自然老化试验方法^[9~10];另一类是人工老化试验方法,湿热老化就是人工老化中的一种。在湿热老化试验中,湿热环境对复合材料性能的影响主要是通过树脂基体、增强材料及树脂-增强材料粘接界面的不同程度的破坏而引起转变;温度变化产生热应力损伤;吸湿结晶化产生裂纹扩展、基体降解等^[11~12]。

笔者采用熔融挤出插层法制备出改性聚丙烯(PP)阻燃复合材料,研究了温度80℃、湿度93.1%湿热条件下老化时间对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: T30S, 广东茂名石化公司;

尼龙6(PA6): 1013B, 日本宇部兴产株式会社;

有机蒙脱土(OMMT): 浙江丰虹粘土化工有限公司;

马来酸酐接枝(乙烯/辛烯)共聚物(POE-g-

MAH): CMG9805, 上海日之升新技术发展有限公司;

聚磷酸铵(APP): APP-1000, 杭州三鑫贸易公司。

1.2 主要仪器与设备

同向双螺杆混炼挤出机: TSE-40A型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: CJ80MZ-NC II型, 震德塑料机械厂有限公司;

恒温湿热老化箱: DHS-800型, 重庆银河设备有限公司;

液晶式摆锤冲击试验机: ZBC-4B型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

微机控制电子万能试验机: WDW-10C型, 上海华龙测试仪器公司;

红外光谱仪: 670型, 美国 Nicolet 公司;

扫描电子显微镜(SEM): KYKY-2800B型, 北京中科科仪技术发展有限公司。

1.3 试样制备

先将PA6、POE-g-MAH、OMMT进行一次挤出共混,然后再与PP基体和APP共混并挤出造粒,经切粒后再烘干,然后注塑试样。注塑温度设定为205℃/215℃/225℃,注塑时间8 s,冷却时间20 s。其中组分PA6/POE-g-MAH/APP为定量,OMMT质量分数从0到8%进行变化,步长为2%。试样依次标记为A、B、C、D和E,试样于恒温箱中放置24 h进行热应力消除。将试样在温度80℃、湿度93.1%

的湿热条件下放置不同时间,考察性能变化情况。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试,拉伸速率 50 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试,压缩速率 2 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试;
微观形貌用 SEM 观察,工作电压 25 kV;
红外测试采用 KBr 压片法,测出复合材料湿热老化前后的红外谱图,观察其差别。

2 结果与讨论

2.1 湿热老化时间对 PP/PA6/APP/OMMT 复合材料力学性能的影响

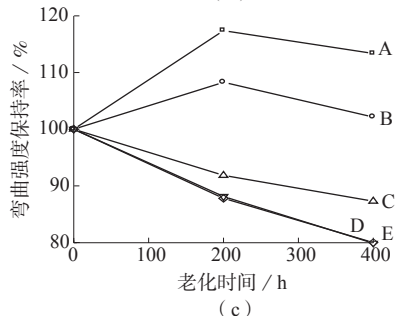
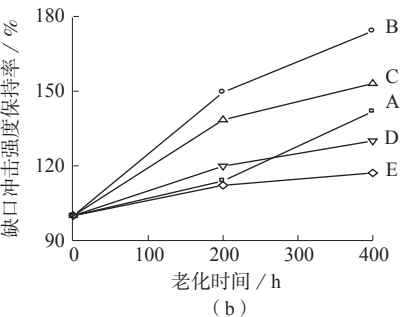
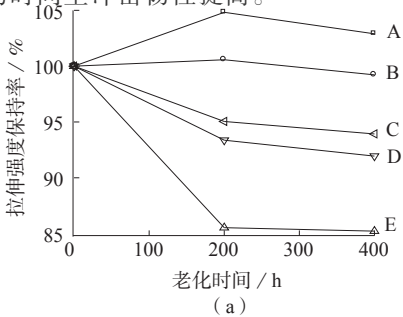
表 1 示出湿热老化时间对 PP/PA6/APP/OMMT 复合材料力学性能的影响,图 1 为湿热老化不同时间的力学性能保持率。

表 1 湿热老化时间对复合材料力学性能的影响

试样	老化时间 / h	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa
A	0	5.545	31.1	27.2
	200	6.319	32.6	31.9
	400	7.862	32.0	30.8
B	0	4.348	29.7	27.8
	200	6.504	29.9	30.1
	400	7.572	29.5	28.4
C	0	3.587	31.8	28.6
	200	4.969	27.2	26.3
	400	5.492	27.1	25.0
D	0	3.251	28.6	30.3
	200	3.897	26.2	26.7
	400	4.227	25.8	24.2
E	0	3.338	26.8	29.5
	200	3.744	25.5	25.9
	400	3.911	25.2	23.6

从表 1 和图 1 可知,复合材料 A 和 B 的拉伸强度保持得比较好,在湿热老化时间 200 h 前有上升的趋势,之后趋势变得平缓。即在没有添加 OMMT 和添加 2% 的 OMMT 时,随着老化时间的延长复合材料的拉伸强度保持较好。拉伸强度提高是由于试样在湿热老化箱里受到了温度的影响而消除材料内部热应力,并能促进聚合物分子链运动重排,相态结构发生改变。在温度作用下,聚合物分子链具备一定的运动能力,一些分子链重新规整排列,形成新的结晶结构,分子链运动能力进一步增强,结晶结构的完善程度增加,使材料的拉伸性能有所提高。而对于 OMMT 质量分数为 4%、6% 和 8% 的复合材料,由于存在较多的 OMMT 导致了空间位阻作用,不利

于分子链作规整的运动。当老化进行到 400 h 时,复合材料的拉伸强度出现大幅度降低,这可能有三方面的原因:一是水分子逐步渗透到材料体系内部降低了大分子的作用力,水分子进一步积聚形成水泡;二是水分子的渗入导致 PP 基体分子链断裂,发生化学降解,分子量下降;三是水分子的渗入降低了界面处 PP 基体与 PA6 和 OMMT 的粘接强度,导致界面脱粘^[13]。弯曲强度的变化规律与拉伸强度相似。缺口冲击强度则随着老化时间的延长而提高,这是由于扩散进入 PP 基体内部的水分子引起物理水增塑,水增塑会使 PP 材料的韧性增加。特别是 PA6 容易吸水,促使 PP/PA6/APP/OMMT 复合材料在更短的时间里冲击韧性提高。



a—拉伸强度保持率; b—缺口冲击强度保持率; c—弯曲强度保持率

图 1 湿热老化时间对复合材料力学性能的影响

2.2 湿热老化时间对 PP/PA6/APP/OMMT 复合材料表面形貌的影响

图 2 示出湿热老化时间对 PP/PA6/APP/OMMT 复合材料表面形貌的影响。

从图 2 可以看出,这 5 种复合材料的表面随着

老化时间达到 200 h 时, 表面形貌变得很差, 产生大量的粗糙白斑, 起白泡等, 到老化时间达到 400 h 时白斑则变少。这是 APP 从复合材料芯部向表面迁移的结果。

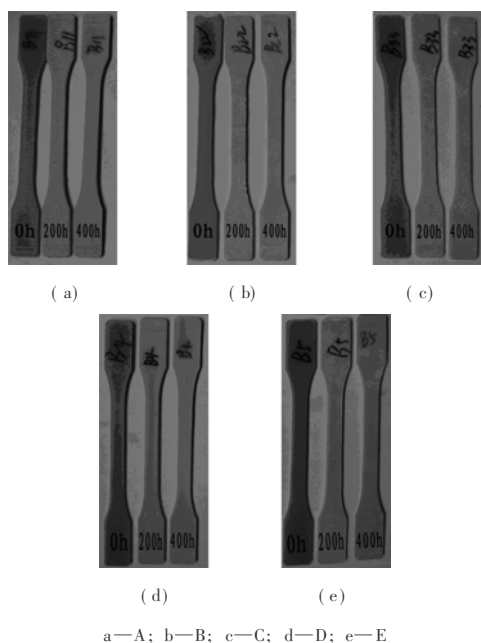


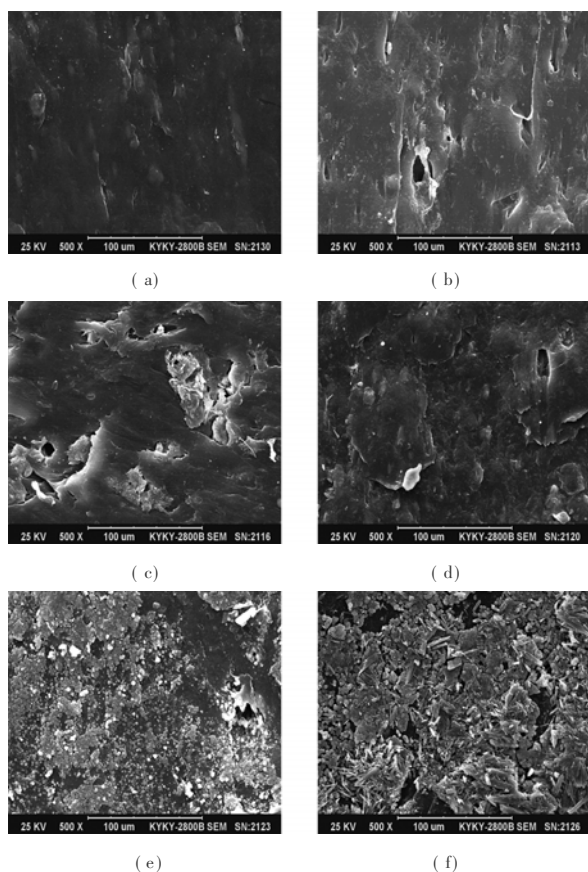
图2 湿热老化时间对 PP/PA6/APP/OMMT 复合材料表面形貌的影响

为了更清楚地反映湿热老化后表面变化情况, 选取了不加 OMT 的 A 复合材料和达到 FV-0 级别的 C 复合材料进行 SEM 分析, 结果见图 3。

从图 3 可以看出, A 和 C 在老化后表面均有不同程度的 APP 迁移到表面, 特别是 e 和 f 图, 表面几乎被一层 APP 所覆盖。

水分子对复合材料的影响主要有对化学键的削弱甚至破坏和物理吸附两方面。前者是不可逆的, 后者随着高温时间的延长或温度的升高会发生脱附^[14]。在 PP/PA6/APP/OMMT 复合材料湿热老化初期, 水分子只在材料表面吸附, 这属于物理吸附, 渗透速度慢。但随着老化时间的延长和水的刻蚀和溶剂化作用, 复合材料产生表面微孔和龟裂数增加, 形成毛细现象。这时水渗透扩散速度增高, 吸水率也变大, 使复合材料的裂纹进一步增大, 有可能发展成使表层脱落。同时, 由于复合材料内存在空隙, 它的存在加剧了水分的吸收, 进而加速复合材料的水解反应。

PP/PA6/APP/OMMT 复合材料的湿热老化过程中水分子扩散的途径较为复杂^[13]: 一是水分子通过 PP 基体表面向内扩散; 二是水分子通过基体的裂纹或缺陷向内扩散; 三是水分子通过 PA6 表面向



a—A 老化 0 h; b—A 老化 200 h; c—A 老化 400 h;
d—C 老化 0 h; e—C 老化 200 h; f—C 老化 400 h

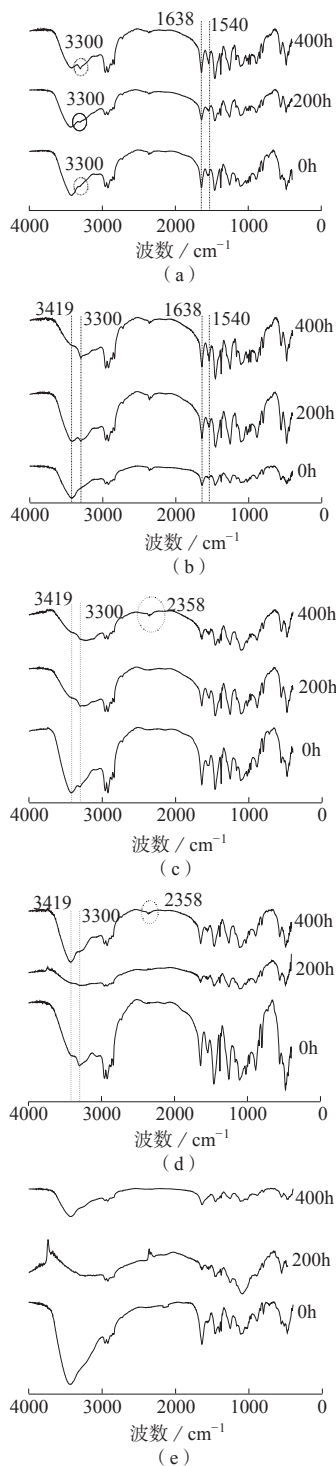
图3 湿热老化时间对 A 和 C 表面影响的 SEM 照片

内扩散; 四是水分子通过复合材料相界面向内扩散。其中由于毛细作用的加速现象, 界面扩散是复合材料湿热老化的重要途径。PA6 容易吸水, APP 容易受潮且随着水分子迁移到表面, 导致了表面出现光斑现象, 如果用手触摸湿热老化后的试样, 可以有 APP 浸水后滑溜的感觉。

2.3 PP/PA6/APP/OMMT 复合材料湿热老化前后的红外光谱分析

图 4 示出 PP/PA6/APP/OMMT 复合材料湿热老化前后的红外光谱图。

从图 4 可看出, 老化时间对材料中酰胺基的影响最大。3250 ~ 3300 cm^{-1} 处的吸收峰为 PA6 大分子上的 N—H 键的伸缩振动特征吸收峰, 1650 ~ 1620 cm^{-1} 之间的吸收峰是酰胺的羰基伸缩振动吸收峰, 1560 cm^{-1} 附近的吸收峰是 N—H 键弯曲振动特征吸收峰。3419 cm^{-1} 处是酰胺的一个游离 N—H 键吸收峰, 2358 cm^{-1} 处的峰是 α -羰基酰胺结构产生的一 CONH—峰。正是这样的一个 α -羰基酰胺结构, 导致材料表面颜色的变化。对图 4 进一步比较



a—A; b—B; c—C; d—D; e—E

图4 PP/PA6/APP/OMMT 复合材料湿热老化前后的红外光谱图分析, A、B 和 C 材料中波数为 3300 cm^{-1} 的 N—H 键伸缩振动吸收峰随着老化时间延长振动越加明显,同时波数为 3419 cm^{-1} 的 N—H 键吸收峰越来越弱。从对比结果来看, 羰基区没有明显的氧化产物产生。这种现象有点意外, 毕竟复合材料的拉伸强

度和弯曲强度在 400 h 后受损。由此可见引起复合材料破坏的主要原因并非是湿热老化反应导致的分子链断裂, 而是湿热老化时间的增长使得复合材料内积聚的水泡和水分子渗入到各相界面引起界面粘结强度下降导致的结果。

3 结论

(1) OMMT 含量较低时, 复合材料的拉伸强度随湿热老化时间的延长先上升后下降, 这是在湿热老化箱里受到了温度的影响而消除材料内部热应力的作用。OMMT 含量较大时, 复合材料的拉伸强度随着湿热老化时间的延长而下降。弯曲强度的变化规律与拉伸强度相似。缺口冲击强度则随老化时间的延长而提高, 主要是 PA6 容易吸水, 产生水增塑作用的结果。

(2) 从外观形貌的照片和 SEM 照片可以看出, 湿热老化使复合材料中的 APP 从材料芯部向表面迁移, 从外观上可以看到表面形貌变得很差, 产生粗糙的白斑。

(3) 红外光谱分析证明, 引起复合材料破坏的主要原因并非是湿热老化反应导致的分子链断裂, 而是湿热老化时间的增长使得复合材料内积聚的水泡和水分子渗入到各相界面引起界面粘结强度下降导致的结果。

参考文献

- [1] 马继盛, 漆宗能, 张树范, 等. 插层聚合制备聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料及其结构性能表征[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(10): 1767-1770.
- [2] 秦怀礼, 张世民, 阳明书, 等. 聚酰胺 6/蒙脱石纳米复合材料的紫外光老化[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(1): 197-198.
- [3] Ma Jisheng, Qi Zongneng, Hu Youliang. Synthesis and characterization of polypropylene/clay nanocomposites[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 82(14): 3611-3617.
- [4] 赵海超, 杨风, 张学全, 等. 原位聚合制备聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料及其结构性能表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(2): 185-187.
- [5] 过梅丽, 肇研, 许凤和, 等. 先进聚合物基复合材料的老化研究[J]. 航空学报, 2000, 21: 62-65.
- [6] Wang J Z. Physical aging behavior of high-performance composites[J]. Composites Science and Technology, 1995(5): 405-415.
- [7] Arun Pasricha. Effect of physical aging and variable stress history on the strain response of polymeric composites[J]. Composites Science and Technology, 1997, 57: 1271-1279.
- [8] 叶宏军, 詹美珍, 古尼耶夫, 等. T300/4211 复合材料的使用寿命评估[J]. 材料工程, 1995(10): 3-5.
- [9] 田晶, 田开漠, 陈光烈. 碳纤维复合材料壳体老化性能[J]. 玻璃钢/复合材料, 2001(6): 33-36.
- [10] 肇研, 梁朝虎. 聚合物基复合材料自然老化寿命预测方法

[J]. 航空材料学报, 2001 (2) : 55 - 58.

[11] 郭宝春, 傅伟文, 贾德民, 等. 湿热老化对 羧酸酯树脂 / 酚醛环氧树脂共混物结构与性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2002 (3) : 6 - 9.

[12] 杨育农, 胡行俊, 龚浏澄. 塑料老化与防老化技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 28 - 29.

[13] 马建忠. 聚丙烯 / 蒙脱土纳米复合材料老化性能研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2007.

[14] 王晓洁, 梁国正, 张炜, 等. 湿热老化对高性能复合材料性能的影响 [J]. 固体火箭技术, 2006, 29 (4) : 301 - 304.

HYDROTHERMAL AGING OF PP/PA6/APP/OMMT COMPOSITES

Chen Yuling^{1,2}, Wu Yujiao^{1,2}, Meng Riliang³

(1. School of Materials and Metallurgical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China;
2. Materials Engineering and Technology Innovation Center of Guizhou, Guiyang 550014, China;
3. Dongfeng Liuzhou Motor Co. Ltd., Liuzhou 545000, China)

ABSTRACT The polypropylene/ polyamid 6/polyphosphate amine/organic montmorillonite(PP/PA6/APP/OMMT) composites were prepared by melt intercalation. Performance of samples on the condition of temperature of 80℃ and humidity of 93.1% was studied. The results showed that as increasing the aging time, the surface of composite material became very poor and also brought a lot of rough spot. When the OMMT contents was low, the tensile strength increased with aging time increased and then decreased. When the OMMT contents was high, the tensile strength decreased with aging time decreased. The bending strength was similar as tensile strength. But as the aging time increased, the notched impact strength increased. The main reason was not rely on the fragmentation of polymer chain but the water molecules that penetrate into each interfaces.

KEYWORDS polypropylene, polyamid 6, montmorillonite, hydrothermal aging, mechanical property

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com) 网站已开设“技术转让与合作”栏目, 以便买卖双方有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让, 公司新产品、新技术简介等方面。另外, 为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍, 人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内, 可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 国内外公开发行, 屡获国家期刊奖, 是中国塑料行业的权威媒体, 知名度高, 发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!
投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。
地址: 济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031
电话: 0531 - 85878057 85878278 传真: 0531 - 85947355 85878057
E-mail: epa@epa1973.com

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____ 邮政编码 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ E-mail: _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社 邮政编码: 250031