

# 增容技术在尼龙合金中的应用及研究进展

杨 林

(焦作大学生化与环境工程系, 焦作 454001)

**摘要** 简述增容技术及其在合金制备中的地位和发展现状,以甲基丙烯酸缩水甘油酯类接枝共聚物、马来酸酐类接枝物、(乙烯/乙酸乙烯酯)类接枝物、磺化高分子及三(多)元接枝物等反应型增容剂为例,分析增容机理及其对材料力学性能的影响,重点综述了增容技术在尼龙合金中的应用现状和研究进展,同时对今后的发展进行了展望。

**关键词** 增容技术 尼龙合金 增容剂

塑料合金是目前材料领域人们研究的一个热点。其中,尼龙(PA)合金占有极其重要的地位。目前不论在品种数量上还是在材料性能上PA合金都已达到了前所未有的高度,并已逐渐成为汽车、飞机、建材及日常用品等领域使用最为广泛的高性能材料之一。

增容技术为PA合金的研究和开发提供了宽阔的技术平台。它不仅使高分子合金化理念在塑料材料的开发和应用中得到了完美体现,而且也将塑料合金推到了材料科学的前沿。目前,人们已开始从微相结构、形态结构等角度在更深的层面上考虑塑料合金化问题,并且实现了从产品结构设计到制备工艺设计、原材料设计、产品结构表征方法设计的系统化、模式化;研发的品种几乎涵盖了所有的塑料种类,性能也不断提高<sup>[1]</sup>。笔者仅就增容技术在PA合金中的应用和发展现状进行评述,并对其发展前景进行展望。

## 1 增容技术及其地位和现状

为了获得具有优良性能或新颖结构特征的塑料合金,常常需要将结构和性能相差较大或分子结构相似但反应热力学上不相容的树脂进行共混。为了提高组分的相容性,必须利用增容技术即加入一种适用的增容剂在一定的制备条件下通过与树脂直接键合、有效降低树脂间表面能差、改变树脂分子间临界缠绕长度,以及改善界面粘合力等方式来提高组分间的相容性。通过增容可使材料内部形成全新的多相结构,具有这类结构的材料通常可产生特殊的力学、化学性能。因此,增容技术是目前高分子材料最常用的改性手段之一,也是人们获取新材料的一种重要途径。

增容技术还包括制备方法、工艺条件等。目前最常用的制备方法是反应性“就地增容”热-机熔体共混技术。该方法可使树脂与增容剂在强烈的机械剪切力场或热能作用下均匀分散,从而制得宏观均匀的亚微观或微观上可能为多相的合金材料。在材料微观结构内增容剂于基体树脂相界面定位而产生增容,或与基体树脂发生链劈裂、接枝、交联形成离子键而产生增容。同时少量高分子断链所形成的大分子自由基也形成少量的接枝物或共聚物进一步增加组分的相容性。

增容剂的合成和应用是塑料合金开发研究的核心内容。反应型和非反应型增容剂均可采用阴(阳)离子活性聚合、

阳离子活性聚合物与阴离子活性聚合物偶联、利用末端功能基团合成、活性中心变换、配位聚合等方法来合成。增容剂既可以预合成也可以“就地”产生。近年来增容技术正以增容剂的研究为先导,朝着多元化、多层次的方向快速发展,塑料合金的性能也不断达到新的境界。

## 2 增容技术在PA合金中的应用

PA具有优良的力学性能,但其存在热变形温度低、吸水率高等缺点。长期以来人们一直在探索解决这些问题的途径。随着增容技术的快速发展,合金化已成为克服PA缺点的最有效方法之一,新的品种也不断得到开发和应用。

PA属极性结晶性聚合物,其结构特征适于采用外加反应型增容剂的方式来增容。目前,以(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)或聚丙烯(PP)与马来酸酐(MAH)的接枝物来增容PA/聚烯烃(PO)体系的研究较多,且无论是增容剂的制备、增容机理的研究还是实际的应用都已比较成熟。近期人们又开始研究该类合金的其它行为。比如,施德安等<sup>[2]</sup>对以MAH接枝PP(PP-g-MAH)为增容剂的PA6/PP共混体系进行了应力松弛行为的研究。金和等<sup>[3]</sup>则研究了MAH接枝(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物[(E/VAC)-g-MAH]与PA6共混体系的热致形状记忆功能。但是该类合金的研究主题依然是如何提高合金的物理化学性能。并且人们一直为此在不断探索,开发新型增容剂,制取新的PA合金。

最近人们对甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝共聚物十分关注。究其原因,一是GMA不仅可与PE、PP、乙丙烯橡胶(EPR)、EPDM等接枝共聚,而且还可与乙烯、E/VAC等不饱和单体共聚,将这些接枝共聚物用作增容剂具有很大的发展空间;二是这类共聚物具有多功能性,既可用作PA/聚苯醚(PPO)、聚苯硫醚(PPS)/PPO、PA6/PP等多种合金的反应型增容剂,也可作为增韧剂。目前该类增容剂的研究和应用也已成为一个热点。

孙洪梅等<sup>[4]</sup>采用本体聚合法合成了一种用于PA1010/ABS合金的反应型增容剂——GMA嵌段共聚聚苯乙烯(PS-co-GMA),当PA1010/ABS合金中含有质量分数5%的该增容剂时,体系的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率可分

别出现最大值。

王文一等<sup>[5]</sup>采用辐照法制备了(苯乙烯/丙烯腈)共聚物与 GMA 的接枝物,并将其用于制备 PA6/ABS 合金,证明该接枝物具有明显的增容作用。

GMA 与 PS 或高抗冲聚苯乙烯(HIPS)的接枝物是理想的反应型增容剂。用其制备的塑料合金具有工艺简单、性能优异等特点。唐成华<sup>[6]</sup>采用悬浮聚合工艺合成了 PS-co-GMA,用其增容 PA6/PPO 体系可使合金的拉伸强度和断裂伸长率远高于 PA6/PPO 二元体系,当增容剂质量分数为 6% 时,拉伸强度和断裂伸长率均可达到最佳值。这是由于该增容剂在共混过程中分别与 PA6 的胺基、端羧基及 PPO 的羟基发生了交联和接枝反应,与醚基也发生了较强的相互作用,其结果使合金体系获得了较为明显的增容效果。在合成增容剂中还发现,当 GMA 的质量分数为 0~15% 时,单体配比与共聚物中 GMA 结构单元的质量分数呈近似的线性关系。这说明合成该共聚物时其组成的可调控性很强。

GMA 的接枝率高低对增容剂的用量、增容效果及合金的性能都有重要影响。张师军等<sup>[7]</sup>通过熔融接枝反应制备出一种高接枝率的 PP-g-GMA,将其应用于 PA6/PP 合金体系后发现,少量的增容剂即可产生明显的增容效果。胡伟等<sup>[8]</sup>研究了 PS/MAH/GMA 在 PA1010/ABS 合金体系中的增容作用。

磺化高分子是一类便于合成的增容剂,其磺酸基能分别通过分子间力或直接键合等方式产生增容。王进等<sup>[9]</sup>用磺化间规 PS 增容 PA6/PS 后,发现体系产生了良好的相容性。并认为相容性的产生是磺酸基与 PA6 的氨基间相互作用的结果。性能测试表明,当增容剂的质量分数为 5% 时,其冲击强度达到了最高值,体系的力学强度和加工性能也同时得到了改善或提高。

E/VAC 是一种常用的增韧树脂。它与 MAH 的接枝共聚物——(E/VAC)-g-MAH 可用作 PA 合金的反应型增容剂,具有很好的增容效果,并能显著提高体系的冲击强度。刘安祥等<sup>[10]</sup>将其用于 PA6/(E/VAC)体系后取得了良好的增容效果,材料的韧性大为提高,当 PA6、(E/VAC)-g-MAH 和 E/VAC 的配比为 80:4:16 时,冲击强度可达 32.8 kJ/m<sup>2</sup>,比 PA6 提高了 6 倍多。

罗明俊等<sup>[11]</sup>用部分水解的 E/VAC 与 MAH 进行催化接枝后,合成了一种性能卓越的用于制备 PA/PO 类合金的反应型增容剂。该增容剂之所以具有这种增容效果,一方面是因为其分子内的 CH<sub>3</sub>-COO-、-OH 及 -COOH 等基团可与 PA 分子产生强烈的相互作用;另一方面则是因为该增容剂还能通过其碳链部分与 PO 组分的分子链段发生互溶缠绕。多种 PA/PO 体系的实验结果表明,该增容剂均可产生很好的增容效果。

PE、LDPE 或 HDPE 与 MAH 的接枝物是一类常见增容剂。但用其增容 PA/超高分子量聚乙烯(UHMWPE)体系的例子却很少。其原因有两方面:一是 UHMWPE 的表面惰性

强,界面粘结强度很低;二是其分子量巨大,且与 PA 的极性、结晶温度及熔体流动速率(MFR)均存在差异,因而不经过表面处理直接与 PA 共混,一般难以达到理想的效果。

孙国恩等<sup>[12]</sup>以 HDPE-g-MAH 为增容剂制备了力学性能较好的 PA6/UHMWPE 合金。该增容剂的 HDPE 链不仅增加了熔体流动性,而且在冷却时还可与 UHMWPE 微纤产生互溶缠绕甚至共结晶,而 MAH 端基则与 PA6 产生了强烈的相互作用。通过扫描电子显微镜(SEM)观察发现,合金组分的分散性得到了明显改善,且相界面模糊。

林大杰等<sup>[13]</sup>用 HDPE-g-MAH 增容 PA66/UHMWPE 体系,并研究了该合金的力学性能和微观结构。性能测试表明,合金的冲击强度比纯 PA66 提高 304%;对合金冲击断面进行 SEM 观察后发现,UHMWPE 分散相粒子未曾脱落。这说明增容剂使得两者的界面结合力提高,从而使体系获得了较好的冲击性能。同时还发现,随着 UHMWPE 和增容剂用量的增加,合金的拉伸强度和拉伸弹性模量均降低。其原因在于 UHMWPE 分散相粒子与 PA66 产生了分相,导致银纹扩展为裂纹而发生断裂。因此新型增容剂的选配就显得尤为重要。

采用三元接枝物增容 PA 合金体系是一种有益的探索。叶挺进等<sup>[14]</sup>根据增容体系的特点,设计并合成了具有三元结构特征的接枝物——PP-g-PS-g-MAH,用其增容 PA6/PS 体系后发现,材料的各项力学性能指标都得到较大提高。

刘秩良等<sup>[15]</sup>用 PS 与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)类衍生物的接枝物增容 PA6/PA66 合金体系,在考察材料性能后发现,制品的刚度、耐热性及综合性能都得到了提高或改善。

王玮等<sup>[16]</sup>用自制的(苯乙烯/丙烯腈/MAH)共聚物(SAM)增容剂通过熔融共混制得 PA6/ABS 合金,并研究了增容剂对该合金的增容作用。结果表明,该增容剂能明显提高合金的力学性能,当 PA6、ABS、SAM 的质量比为 60:40:4 时,合金的悬臂梁冲击强度可达 1 kJ/m,断裂伸长率也明显提高。

李笃信等<sup>[17]</sup>研究了 PP 与 MAH、MMA 和第三单体 TM 的固相接枝反应,并用所制得的增容剂 PP-g-(MAH/MMA/TM)增容 PP/PA6 合金,结构观察和性能测试表明,该增容剂具有明显的增容作用。

董静等<sup>[18]</sup>选用 MAH 接枝[苯乙烯/(乙烯-丁烯)/苯乙烯]嵌段共聚物(SEBS-g-MAH)增容剂和两种不同的低分子增塑剂邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、N-丁基苯磺酰胺(BSBA),采用共混挤出法制备了 PA1212/SEBS-g-MAH/BSBA 合金,并对其力学性能进行了研究。结果表明,随着增容剂含量的增加,合金的冲击强度明显提高,当增容剂的质量分数为 10% 时,其缺口冲击强度达 89.3 kJ/m<sup>2</sup>,为纯 PA1212 的 20 倍;拉伸强度是纯 PA1212 的 90%。体系冲击强度提高的原因是,SEBS-g-MAH 在熔融挤出时可与 PA 发生接枝反应,所形成的接枝物具有提高相界面亲和力、增加相界面厚度的增容作用,从而使外力在相间更利于传递;同

时,由于 PA1212 的酰胺基相距较远,两者的接枝率较低,增容效果不高,而加入低分子 BSBA 后,BSBA 与 PA1212 和 SEBS-g-MAH 接枝,其苯基和烃基部分可与 SEBS 产生较好的物理互溶作用,从而弥补了接枝率低的不足,进一步增强了两相的相容性。为了提高体系的韧性,采用加入 DIDP 的办法来降低体系的结晶度、增加无序区的数量,因为这些无序区作为能量集中点对于吸收和释放冲击能是至关重要的。此外,DIDP 和 BSBA 的苯基还具有润滑大分子链段的功能,因此体系的拉伸强度和弯曲强度均随 SEBS-g-MAH 用量的增加而降低。

3 结语

PA 合金具有技术含量高、研发难度大及经济特性突出等诸多特点。随着新型增容剂的不断开发,树脂的选配范围也会大大拓宽,结构新颖的 PA 合金品种将会随着新的表面处理技术和界面诱导技术的发展而日益增多,性能也会不断达到新的高度。因此,我们必须以市场为导向,研究和应用并举,不断拓展应用新领域,重点发展汽车、机械、电子电气和建材用的 PA 合金。

在研究领域,要加强 PA 基础理论的研究,以合金化理念进一步解决结构、形态与性能间的关系。同时要抓住关键环节,重点开发新的增容剂和增容技术。在材料研发方面,要由 PA6 系列、PA66 系列逐渐拓展到 PA1010 系列和

PA1212<sup>[19]</sup>等系列上,不断扩大材料种类和提高质量,总之,要瞄准世界先进目标,大力发展具有自主知识产权的新材料,从而实现跨越式发展。

参考文献

1 王经武.塑料改性技术.北京:化学工业出版社,2004.

2 施德安,等.工程塑料应用,2004,32(4):35

3 金和,等.工程塑料应用,2004,32(2):11

4 孙洪梅,等.中国塑料,2000,14(5):78

5 王文一,等.塑料工业,2001,29(5):9

6 唐成华.化工进展,2003(2):199

7 张师军,等.合成树脂及塑料,2001(4):48

8 胡伟,等.塑料工业,2002,30(5):16

9 王进,等.功能高分子学报,2001(2):204

10 刘安祥,等.高分子材料科学与工程,2000,16(4):88

11 罗明俊,等.中国塑料,2000,14(3):71

12 孙国恩,等.高分子材料科学与工程,2001,17(2):64

13 林大杰,等.塑料工业,2004,32(7):13

14 叶挺进,等.现代塑料加工应用,2002(5):45

15 刘秩良,等.现代塑料加工应用,2002(1):1

16 王玮,等.塑料工业,2004,32(4):52

17 李笃信,等.中国塑料,1999,13(6):40

18 董静,等.塑料工业,2004,32(4):22

19 王玉东,等.工程塑料应用,2004,32(2):4

APPLICATION OF COMPATIBILITY TECHNOLOGY IN NYLON ALLOY AND ITS PROGRESS

Yang Lin

(Department of Biological and Chemical and Environmental Engineering, Jiaozuo University, Jiaozuo 454001, China)

**ABSTRACT** The compatibility technology and its status and development state in preparing alloy were reviewed. The compatibility mechanism and effects of compatibilizers on the mechanical properties of the alloy were analyzed with compatibilizers of GMA graft copolymers, MAH grafts, E/VAC grafts, sulphonated polymers and ternary( polynary) grafts as examples. The application status and research progress of compatibility technology in nylon alloy were summarized emphatically, and the development trend was expected.

**KEYWORDS** compatibility technology, nylon alloy, compatibilizer

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\_\_\_\_\_

通讯地址\_\_\_\_\_电话\_\_\_\_\_ 邮政编码\_\_\_\_\_

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