

·研究简报·

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*

张甲敏^{1,2} 李 岩¹ 谢续明^{1**}

(¹先进材料教育部重点实验室 清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

(²河南科技学院化学化工学院 新乡 453003)

摘 要 使用挤出机对乙丙共聚物 Versify2300(乙烯含量 12 wt%) (V-2300)进行马来酸酐(MAH)和苯乙烯(St)多单体熔融接枝得到接枝物 Versify-*g*-(MAH-*co*-St) (*g*-V-2300). 通过 SEM、FTIR 和力学性能测试,研究了 *g*-V-2300 对 PA6/(V-2300 + *g*-V-2300) (70/30) 共混物形态和性能的影响. 研究表明,随着 *g*-V-2300 含量的提高, V-2300 分散相粒径不断减小且分散均匀. 当 *g*-V-2300 比例为 25 wt% 时,分散相尺寸只有 0.27 μm ,此时共混物的 izod 冲击强度达到 324.54 J/m,为 PA6/(V-2300 + *g*-V-2300) (70/(30+0)) 共混物的 16 倍. *g*-V-2300 的加入,显著改善了 PA6/(V-2300 + *g*-V-2300) (70/30) 共混物的冲击强度,其伸长率,拉伸强度和抗弯强度也得到提高,从而得到具有均衡力学性能的增韧尼龙 6 合金.

关键词 PA6/Versify 共混物, 增韧增强, 形态

尼龙合金的研究和开发一直受到人们的广泛关注,尼龙/聚丙烯(PA/PP)合金是其中最典型的代表. 在很多场合,需要增强尼龙的韧性,加入橡胶或热塑性弹性体,如 EPDM、POE 等^[1-5] 均可有效改善尼龙的韧性,甚至得到超韧尼龙. 但橡胶和热塑性弹性体的加入,往往会使拉伸、弯曲等其他力学性能大幅下降,从而使材料的适用性受到局限,如何使共混合金获得均衡的力学性能成为研究者长期关注努力的焦点.

Versify 是 Dow 化学公司在聚丙烯合成过程中加入少量的乙烯单体得到的乙丙共聚物. 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机械强度的产品. 多单体熔融接枝可以抑制接枝过程中 PP 的降解,同时提高其接枝率^[6-9],本研究用苯乙烯(St)作为共单体对 V-2300 进行马来酸酐(MAH)的熔融接枝,并用多单体接枝的 V-2300 制备了 PA6/Versify 共混合金,探讨了获得力学性能均衡提高的高性能尼龙合金的可能性.

1 原料

尼龙 6 (PA6), 日本宇部兴产株式会社产品;

Versify2300(V-2300), Dow 公司产品, MFR 为 2.0 g/10 min, 乙烯含量为 12%. 过氧化二异丙苯(DCP), 分析纯, 北京笃信精细制剂厂; MAH、St 均为分析级试剂, 北京化工厂生产.

2 试样制备、测试与表征

参照文献[10]使用单螺杆挤出机(螺杆直径 $\Phi = 30 \text{ mm}$, $L/D = 25$) 采用质量配比 DCP 为 0.3%, MAH 为 3%, St 比例为 6%, 进行 V-2300 的熔融接枝, 挤出后造粒, 干燥得到接枝物 Versify-*g*-(MAH-*co*-St) (*g*-V-2300). 共混物制备是将干燥好的 PA6、V-2300 和 *g*-V-2300 按一定配比混合后, 用 SHL-35 双螺杆挤出机在机筒温度为 200~240℃条件下熔融挤出. 共混物造粒、干燥后用 ZG-630 注射成型机制成力学性能测试标准试样.

用 GOTECH-2000 型拉力试验机按 ASTM D638 和 ASTM D790 标准测定试样的拉伸性能和弯曲性能, 拉伸和弯曲速率分别为 50 mm/min 和 10 mm/min; Izod 缺口冲击强度按 ASTM D256 用 XJUD-5.5 冲击试验机(承德金建检测仪器有限公司)测定. 试样在环境湿度为 60% 的室温下, 放置

* 2008-06-25 收稿, 2008-10-24 修稿, 国家自然科学基金(基金号 10334020, 50573038)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

xxm-dce@mail. tsinghua. edu. cn

24 h 后用于测试.

扫描电镜(SEM)观察是将试样用液氮冷冻脆断,以二甲苯为溶剂,加热回流 24 h,刻蚀掉 V-2300 相,断面进行真空镀金后通过 Hitachi S-450 型 SEM 观察.使用 Photoshop 等图象处理软件,人工将图像中的两相区分别用白色(表示连续相)和黑色(表示分散相)分开,即图像二值化.最后存储为单色 BMP 格式图像,由二值化图像,用本实验室自编的软件,计算相尺寸及其分布.

将 1 g 左右的接枝物 g -V-2300 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聚马来酸酐、苯乙烯马来酸酐共聚物、以及残存的马来酸酐,过滤、干燥得到纯化的接枝产物. V-2300 及纯化后的接枝物 g -V-2300,经 220℃热压成膜,膜厚约 20 ~ 50 μm . 利用 Nicolet 560 红外光谱仪对样品进行红外测试.定量分析时以 2723 cm^{-1} 处的 PP 特征峰作为内标分别对红外谱图上的羰基特征峰(1782 cm^{-1} 和 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(absorbance ratio 或 R_a),它反映了 PP 上 MAH 接枝量的相对大小,即 MAH 的相对接枝率^[10,11],然后与标准曲线对比得到 MAH 的接枝率.

3 接枝物红外分析

图 1 为 V-2300 及纯化后的 g -V-2300 红外谱图.图中 1782 cm^{-1} 和 1857 cm^{-1} 两处为酸酐环上的羰基吸收峰,702 cm^{-1} 和 2723 cm^{-1} 为苯环和 V-

2300 的特征峰,表明马来酸酐、苯乙烯接到 V-2300 分子链上,MAH 接枝率约为 1.02%.

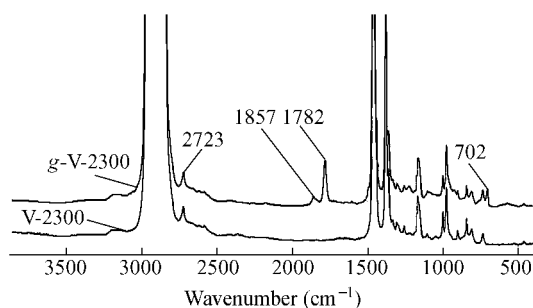


Fig. 1 FTIR spectra of V-2300 and g -V-2300

4 共混物相形态及性能

固定 V-2300 + g -V-2300 在共混物中的比例为 30 wt%,改变 g -V-2300 的添加量时,共混物脆断面经二甲苯刻蚀的相形态变化的 SEM 照片如图 2 所示.由图 2 可以看出,随着接枝物比例的不断升高,分散相粒径不断减小,分散均匀,表明其起到了良好的相容作用.原因是在共混过程中 g -V-2300 中的酸酐基团与 PA6 的端氨基反应,形成的 PA6-Versify 共聚物作为相容剂,使得分散相粒径减小、界面厚度增加、界面粘接增强、体系分散性和均匀性极大改善;当 g -V-2300 比例的增加到 15%左右后, g -V-2300 还可能以微小的 g -V-2300 颗粒的形式独立存在,从而起到了进一步减小了分散相平均尺寸的目的.当接枝物的添加量为 25 wt%时,共混物中分散相的平均粒径仅为 0.27 μm .

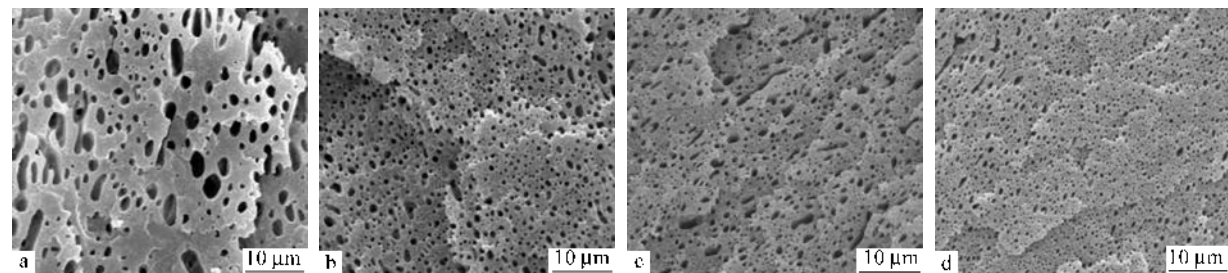


Fig. 2 SEM micrographs of cryo-fracture surfaces of the PA6/(V-2300 + g -V-2300) (70/30) blends etched by xylene
a) 70/(20+10); b) 70/(15+15); c) 70/(10+20); d) 70/(5+25)

图 3 为 PA6/(V-2300 + g -V-2300) (70/30) 共混物的冲击强度随 g -V-2300 含量增加的变化情况.可以看出冲击强度变化规律与平均粒径变化趋势相吻合,即随粒径减小而冲击强度不断升高.尤其是当共混物中 g -V-2300 含量超过 15 wt%时,冲击强度的提高幅度迅速增加,含量为 25 wt%时的冲击强度高达 324.54 J/m.由于体系中分散相 V-

2300 + g -V-2300 在共混物中的比例始终保持在 30 wt% 不变,表明通过提高共混物的相容性从而减小分散相平均粒径,就可达到增韧尼龙,获得高性能尼龙合金的目的.

表 1 列出了使用 g -V-2300 作为相容剂增韧 PA6 所得到的 PA6/(V-2300 + g -V-2300) (70/30) 共混物的力学性能.随着 g -V-2300 的比例增加,

PA6/Versify 共混物的冲击强度、断裂伸长率均有显著的提高,分别提高了约 16 倍和 10 倍.而且弯曲强度、拉伸强度也同时提高了约 9% 和 13%,从而得到力学性能均衡的共混合金.

Table 1 Mechanical properties of PA6/(V-2300 + g-V-2300)) (70/30) blends

Blends (wt%)	Impact strength (J/m)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Flexural strength (MPa)
PA6/(V-2300 + g-V-2300) (70/(30 + 0))	19.0	40.2	10.7	59.4
PA6/(V-2300 + g-V-2300) (70/(20 + 10))	52.0	44.7	34.2	62.6
PA6/(V-2300 + g-V-2300) (70/(15 + 15))	82.4	44.4	55.4	63.2
PA6/(V-2300 + g-V-2300) (70/(10 + 20))	186.3	46.3	70.2	65.4
PA6/(V-2300 + g-V-2300) (70/(5 + 25))	324.5	45.6	116.3	65.1

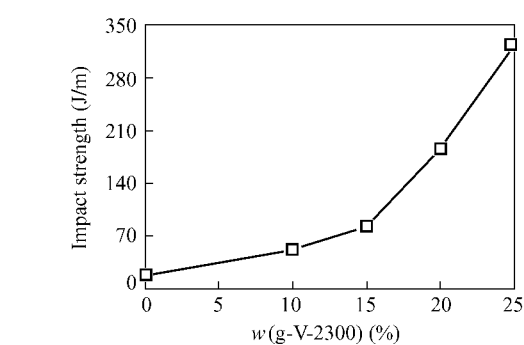


Fig. 3 Variation of impact strength of the blends with additions of g-V-2300

5 结论

将 g-V-2300 接枝物添加于 PA6/V-2300 共混体系中,熔融反应共混时,g-V-2300 接枝物与 PA6 反应生成的 PA6-VERSIFY 共聚物,有效地改善了体系的相容性.随着 g-V-2300 含量的提高,V-2300 分散相粒径不断减小且分散均匀.当共混物中 g-V-2300 含量超过 15 wt% 时,冲击强度迅速增加,共混物发生脆-韧转变.同时其伸长率,拉伸强度和弯曲强度也得到提高,从而得到了具有均衡力学性能的增韧尼龙 6 合金.

REFERENCES

1 Borggreve R J M,Gaymans R J,Schuijjer J. Polymer,1989,30(1) 71 ~ 77
2 Yu Z Z,Ou Y C,Hu G H. J Appl Polym Sci,1998,69 1711 ~ 1718
3 Teng J,Otaigbe J U,Taylor E P. Polym Eng Sci,2004,44 648 ~ 659
4 Ou Y C,Lei Y G,Fang X P,Yang G S. J Appl Polym Sci,2004,91 1806 ~ 1815
5 Abacha I N,Fellahi S. Polym Int,2005,54 909 ~ 916
6 Li Y,Xie X M,Guo B H. Polymer,2001,42 3419 ~ 3425
7 Xie X M,Chen N H,Guo B H,Li S. Polym Int,2000,49 1677 ~ 1683
8 Xie Xuming(谢续明),Chen Nianhuan(陈年欢),Li Song(李松). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),1999,20(7) 1159 ~ 1161
9 Zhang Jingchun(张景春),Xie Xuming(谢续明),Guo Baohua(郭宝华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(3) 282 ~ 286
10 Li Ying(李颖),Xie Xuming(谢续明). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),2000,21(4) 637 ~ 642
11 Xie Xuming(谢续明),Li Ying(李颖),Zhang Jingchun(张景春). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(1) 7 ~ 12

IMPROVEMENT OF TOUGHENING AND MECHANICAL PROPERTIES EQUILIBRIUM FOR PA6/VERSIFY BLENDS BY VERSIFY-*g*-(MAH-*co*-St)

ZHANG Jiamin^{1,2}, LI Yan¹, XIE Xuming¹

⁽¹⁾ Educational Ministry Laboratory of Advanced Materials, Materials Research Center, Department of Chemical Engineering, Institute of Polymer Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

⁽²⁾ School of Chemistry & Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003)

Abstract A propylene-ethylene copolymer Versify2300 with 12 wt% ethylene content (V-2300) was multi-monomer melt grafted using maleic anhydride and styrene (MAH-St) by extruder. The effect of the addition of Versify-*g*-(MAH-*co*-St) (*g*-V-2300) on the compatibility of PA6/(V-2300 + *g*-V-2300) (70/30) blends was investigated by means of SEM, FTIR and mechanical property measurements. The results showed that with increasing the *g*-V-2300 content, the size of the V-2300 dispersed phase became smaller and more uniform. When *g*-V-2300 is 25 wt%, the dispersed phase size is only 0.27 μm , and the izod impact strength of the blend is 324.54 J/m and is 16 times larger than that of the blend without *g*-V-2300. The addition of *g*-V-2300 remarkably improved the mechanical properties of PA6/(V-2300 + *g*-V-2300) (70/30) blends including elongation, tensile strength and flexural strength. Thus toughened Nylon 6 alloys could be achieved with balanced mechanical properties.

Keywords PA6/Versify blends, Toughness and enhancing, Morphology