

PA6/PPO 合金改性技术

摘要 研究聚酰胺 (PA) 6与聚苯醚 (PPO)合金的工程化,在玻璃纤维增强的 PA6/PPO合金中加入增容剂、增韧剂等,经双螺杆挤出机共混制备了增强 PA6/PPO合金,讨论了 PPO含量、增容剂及增韧剂对 PA6/PPO合金性能的影响。

关键词 聚酰胺 聚苯醚 改性 合金 PPO PA6

聚苯醚 (PPO)的分子结构决定了其具有良好的热力学性能,它可在 160~ 190e 范围内连续工作,高温下的耐蠕变性是热塑性工程塑料中较为优异的。PPO在较宽的温度范围内均能保持良好的力学性能、电性能、耐热性、阻燃性及化学稳定性等^[1]。但是纯 PPO的致命弱点是熔体粘度高、成型加工性差,这影响了 PPO的推广应用。真正得到工业应用的 PPO其 90%以上均为改性 PPO。

聚酰胺 (PA)是一种性能优异的工程塑料,它由于结晶度较高使得其具有耐溶剂性好、力学强度高、易加工等优点。但其存在冲击强度低、耐热性较差、因高吸水性造成的制品尺寸稳定性差等缺点,使得其在很多领域的应用受到限制。

为了使 PA、PPO的性能互补,可采用共混改性的方法制备综合性能优异的 PA/PPO合金。国外 20世纪 80年代中期已开发出 PA/PPO合金,目前产能已达到万吨级规模^[2]。国内尚有 PA66/PPO合金的应用,但有关 PA6/PPO合金的应用报道则甚少。因此,开展 PA6/PPO合金技术的研究,有利于缩短与国外先进材料技术的差距。但由于 PA6为结晶性树脂,PPO为非结晶性树脂,两种不相容聚合物的简单共混物的界面粘结强度弱,导致在应力作用下裂纹快速引发和增长,使其冲击性能和拉伸性能均较差^[3],通常可加入第三组分进行改性处理。笔者在玻璃纤维增强的 PA6/PPO合金中加入增容剂、增韧剂等,经双螺杆挤出机共混制备了增强 PA6/PPO合金,探讨了增容剂、增韧剂对 PA6/PPO合金性能的影响,以期实现 PA6/PPO合金的工程化。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6 湖南岳华石油化工总厂;

PPO: 山西致诚化工厂;

玻璃纤维 (GF): 巨石集团;

KT- 5A、KT- 6、KT- 15 自制;

氢化 (苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物 (SEBS): 美国 Shell公司;

(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物 (SBS): 美国 Shell公司;

抗氧剂: 1010、168, 瑞士汽巴公司;

硅酮粉: 连云港鹏瑞化工有限公司;

硅烷偶联剂: 南京曙光化工总厂。

1.2 设备及仪器

高速混合机: GH- 100Y型,北京市塑料机械厂;

双螺杆挤出机: TSE- 30型,南京瑞华机械电子有限公司;

注塑机: WG- 100型,无锡格兰机械有限公司;

悬臂梁冲击试验机: RXJ- 5 5型,深圳瑞格尔仪器有限公司;

熔体流动速率 (MFR)仪: SRZ- 400C型,长春市智能仪器设备研究所;

万能材料试验机: RGL- 20型,深圳瑞格尔仪器有限公司;

真空干燥箱: ZK- 82B型,上海市实验仪器总厂;

电子分析天平: ESJ120- 4型,沈阳市龙腾电子有限公司。

1.3 试样制备

先将干燥好的 PPO、PA6、增容剂、增韧剂和各种助剂在高速混合机中混合均匀,然后将混合均匀的物料投入双螺杆挤出机中进行熔融挤出,经牵条、

冷却、切粒后得到改性 PA6/PPO 合金。最后将改性合金料注塑成标准试样。PA6/PPO 合金的挤出加工温度范围为 250~260e; 注塑温度范围为 250~260e; 主机转速为 900 r/min, 喂料转速为 60 r/min.

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速度为 10 mm/min

弯曲强度按 GB 1042-1979 测试, 弯曲速度为 2 mm/min

缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

MFR 按 GB 3682-2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同 PA6、PPO 对比对合金性能的影响

在用 PA6 和 PPO 制备合金的过程中, PA6 作为连续相, 而 PPO 为分散相, 因此 PA6、PPO 的不同配比会直接影响合金材料的性能。表 1 示出 PPO 含量对 PA6/PPO 合金性能的影响。

表 1 PPO 含量对 PA6/PPO 合金性能的影响¹⁾

PPO 质量分数 %	MFR / g/(10 min) ⁻¹	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 %	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / kJ·m ⁻²
20	3.720	124.99	9.37	171.00	8.28
25	2.820	133.38	9.43	172.87	9.47
30	2.292	121.34	8.34	152.66	7.05

注: 1) 配方中加入 30% GF、0.5% 增容剂及其它助剂。

从表 1 可以看出, PPO 质量分数为 25% 时所制得的 PA6/PPO 合金的冲击强度、拉伸强度及弯曲强度都最大。而断裂伸长率和 MFR 受材料配比的影响较小, 数据变化幅度小。

2.2 增容剂用量对合金性能的影响

当增容剂质量分数小于 0.2% 时, PA6、PPO 的相容性差, 成型困难; 当增容剂质量分数大于 1.0% 时, PA6/PPO 合金挤出条易拉断^[4], 增容剂用量过大还会造成制品发脆等力学性能下降, 因此应将增容剂质量分数控制在 0.2%~1.0%。表 2 示出不同增容剂用量对 PA6/PPO 合金性能的影响。

表 2 不同增容剂用量对 PA6/PPO 合金性能的影响¹⁾

增容剂质量分数 %	MFR / g/(10 min) ⁻¹	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 %	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / kJ·m ⁻²
0.3	2.76	133.54	9.03	168.28	8.03
0.5	2.82	133.38	9.43	172.87	9.47
1.0	3.01	132.23	8.96	159.23	6.88

注: 1) 配方中 PA6、PPO、GF 质量分数分别为 45%、25%、30%。

从表 2 可以看出, 增容剂质量分数为 0.5% 时, 合金的冲击强度、弯曲强度都为最大; 拉伸强度及断

裂伸长率的变化较小。原因是增容剂用量达到一定值时, 作为分散相的 PPO 能很好地分散在连续相 PA6 中, 形成微观相分离的均匀分散体系。继续增加增容剂用量, 体系中增容剂用量过大, PA6 和 PPO 间呈分子级混合, PPO 在体系中只起到增塑作用, 与 PA6 分子紧密附着, 致使冲击应力直接作用于 PA6 分子链上^[5], 使体系冲击强度、弯曲强度降低。

2.3 增容剂种类对合金性能的影响

结晶性 PA6 树脂和非结晶性 PPO 树脂是互不相容的, 两者简单机械共混时分散相不稳定, 注塑成型时易产生相分离, 制品很脆^[4]。为此, 在生产时应加入增容剂, 但不同增容剂对合金的性能影响不同。表 3 示出不同增容剂对 PA6/PPO 合金性能的影响。

表 3 不同增容剂对 PA6/PPO 合金性能的影响¹⁾

增容剂	MFR / g/(10 min) ⁻¹	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 %	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / kJ·m ⁻²
KT-5A	2.82	133.38	9.43	172.87	9.47
接枝 SEBS	3.01	99.2	9.87	130.1	8.11
接枝 POE	2.69	100.2	9.22	132.2	7.9

注: 1) 配方中 PA6、PPO、GF、增容剂质量分数分别为 45%、25%、30%、0.5%。

从表 3 可以看出, 用 KT-5A 作增容剂时, 制得的 PA6/PPO 合金的冲击强度、拉伸强度及弯曲强度最高; 断裂伸长率变化较小; 用接枝 SEBS 作增容剂时合金的 MFR 最大, 即流动性最好。

2.4 增韧剂种类对 PA6/PPO 合金性能的影响

在 PA6/PPO 合金中单纯加增容剂并不能最大限度地发挥两种塑料的优点。PPO 本身冲击性能差, 与 PA6 合金化后其冲击性能更差, 所以在合金中除加增容剂外还可以加增韧剂以提高冲击性能。

据报道, SEBS 可作为 PA6/PPO 合金的增韧剂^[6]。以此类推, SBS、接枝 SEBS 都可作为合金的增韧剂, 另外还有自制的复合增韧剂 KT-6、KT-18 也可以用于 PA6/PPO 合金的增韧。表 4 示出不同增韧剂对 PA6/PPO 合金性能的影响。

表 4 不同增韧剂对 PA6/PPO 合金性能的影响¹⁾

增韧剂	MFR / g/(10 min) ⁻¹	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 %	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / kJ·m ⁻²
SEBS	3.78	112.8	9.62	156.1	9.27
SBS	3.89	120.5	9.83	161.1	10.5
KT-6	3.88	108.1	8.97	144.9	8.8
KT-15	2.26	112.5	8.86	151.3	8.7

注: 1) 配方中均加入增韧剂、GF 质量分数分别为 5%、30%。

由表 4 可以看出, 在 PA6/PPO 合金中加入不同种类、相同用量的增韧剂时, SBS 的增韧效果最好,

可以使合金的冲击强度达到 10.5 kJ/m^2 。

3 结论

(1) PPO 在 PA6/PPO 合金中的比例为 20% ~ 25% 时, 合金的力学性能较好。

(2) 增容剂用量过大或过小都会影响 PA6/PPO 合金的力学性能, 增容剂优化用量为 0.3% ~ 0.5%。

(3) 增容剂种类对合金增容效果也有影响, 采用 KT-5A 增容效果最好, 使 PA6/PPO 合金的冲击强度可达 9.47 kJ/m^2 。

(4) SEBS、SBS、KT-6、KT-15 都对 PA6/PPO 合金有增韧作用, SBS 的增韧效果较其它 3 种好, 可使合金的冲击强度达 10.5 kJ/m^2 。

参考文献

- [1] 邢秋, 张效礼, 朱四来. 改性聚苯醚 (MPPO) 工程塑料国内外发展现状 [J]. 热固性树脂, 2006(5): 49-53.
- [2] 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性 [M]. 北京: 中国轻工出版社, 1996
- [3] 冯威, 励杭泉, 高瑜, 等. 反应挤出法制备 PPO/PA6/SEBS 共混物的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2000 16(6): 79-82
- [4] 彭小平, 姚亮红, 刘秩良. 新型 PA6/PPO 合金的研制 [J]. 工程塑料应用, 2002 30(8): 4-6
- [5] 彭小平, 姚亮红, 刘秩良. 新型 PA6/PPO 合金的研制 [J]. 工程塑料应用, 2002 30(8): 1-3
- [6] K# 希恩, T# 厄尔曼, R# J# 弗茨耶斯基, 等. 表现出改进的冲击强度、含有聚苯醚、聚酰胺树脂的组合物: 中国, CN1141319[P]. 1997-01-29

STUDY ON PA6/PPO ALLOY

L. Tongjian^{1,3}, Wang Jianghua², Hui Cui³, Wang Yin^{1,3}, Zhang Jian⁴

(1 Institute of Polymer, Liaoning University, Shenyang 110036, China

2. The Communications Research Institute of Liaoning Province, Shenyang 110000, China

3. School of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China 4. Shenyang Ketong Plastics Co. Ltd., Shenyang 110000, China)

ABSTRACT The engineering of PA6/PPO alloy was studied. Compatilizer and toughener were added in to glass fiber reinforced PA6/PPO, and the alloy was prepared by twin screw extruder. The effects of PPO content, compatilizer and toughener on the properties of PA6/PPO alloy were discussed.

KEYWORDS PA, PPO, modification, alloy

埃克森美孚推出新型茂金属聚乙烯薄膜

埃克森美孚化工公司推出了一种独特的聚合物, 可生产比传统薄膜轻 20% 的新型柔韧性薄膜。这不仅可节约原材料、降低生产和原材料及薄膜产品运输过程中所需的能耗, 还可显著降低温室气体排放。/这是一项突破性技术, 埃克森美孚化工公司高级副总裁哈锐思说, /埃能宝™茂金属聚乙烯 (mPE) 新产品, 旨在帮助客户应对不断变化的市场需求, 创造更高附加值的薄膜产品。这一独特的新产品集优异的韧性和卓越的加工性能于一身, 远优于传统聚乙烯。埃能宝™mPE 的成功开发是我们长期重视研发投入的又一重大成果。同时, 这也体现了埃克森美孚化工一贯履行环境责任及支持自然资源可持续发展的理念。0 使用埃能宝™mPE 可使薄膜生产商在保持薄膜强度的前提下, 减少薄膜的厚度和质量。质量减轻就意味着在每次薄膜产品的运输过程中降低了能耗和温室气体排放。同时, 因为埃能宝™mPE 可在更低的温度和压力下加工, 所需能耗更低, 因而可进一步节能减排。

埃能宝™mPE 的潜在环境效益是十分可观的。该新产品可显著降低温室气体排放, 同时节省下来的能源足以供应 90 万户家庭的能源需求, 0 哈锐思说, /它还可减少垃圾填埋, 因此具有非常显著的整体环境效益。0 薄膜生产商通常使用不同聚合物配混的配方, 来平衡加工性和薄膜强度。通

过使用埃能宝™mPE, 生产商可以省去这些配混过程, 简化业务流程, 降低挤出成本。

这是使薄膜更薄、更轻、能耗更低的关键所在, 埃克森美孚化工公司聚乙烯全球市场开发经理 Dave McCannville 说, /保持强度不变的前提下进行薄膜减薄, 可以降低生产商和终端消费者的成本, 这一优点也正是埃能宝™mPE 能够快速打入市场的原因。0 (中聚网)

以塑料垃圾为原料的复合发泡塑料模板问世

从第一代的聚氯乙烯 (PVC) 模板, 历经玻璃钢模板、木塑模板、聚乙烯模板、阻燃聚丙烯单层模板、复合聚丙烯模板后, 经过一次次改进, 以塑料垃圾为原料的模板第 7 次飞跃的成果))) 复合发泡塑料模板近日问世。该模板强度高、密度低、质量优, 成功申请了国家专利, 在国内处于技术领先地位, 完全可以与发达国家制造的塑料建筑模板媲美。

单从经济角度看, 以 12 mm 的各种模板为例, 复合发泡塑料模板价格为 135 元 /m², 木模板 32 元 /m², 竹胶板 48 元 /m²。虽然复合发泡塑料模板的价格最高, 但它至少可以周转 50 次, 且有 50% 的残值, 分摊到建筑物上, 价格至多为 1.35 元 /m²。而同型号の木模板可以周转 4 次, 竹胶板可以周转 8 次, 且残值均为 0 分摊到建筑物上, 木模板和竹胶板的价格分别为 8 元 /m² 和 6 元 /m²。综合考虑周转次数和残值后, 复合发泡塑料模板的成本是木模板的 1/6。 (中色)