

POE-g-MAH 对 PA66 共混体系性能的影响

王小黎¹ 汤 炜¹ 王克俭²

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 北京化工大学塑料机械与工程研究所,北京 100029)

文 摘 讨论了 POE-g-MAH 含量、MAH 接枝率对 PA66/POE/POE-g-MAH 共混物性能的影响。当 POE-g-MAH 含量为 10wt% ~ 15wt% 时,PA66/POE-g-MAH 共混物发生脆-韧转变;随 POE-g-MAH 含量增加,共混物的缺口冲击强度、断裂伸长率显著增大,拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量、熔体流动速率、吸水率均明显下降。当 POE-g-MAH 接枝率为 0.05wt% ~ 0.2wt% 时,PA66/POE/POE-g-MAH 共混物发生脆-韧转变;随 POE-g-MAH 接枝率增加,共混物的缺口冲击强度、断裂伸长率增大,拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量、吸水率变化不大,熔体流动速率下降。SEM 照片和 Molau 实验表明,POE-g-MAH 对 PA66 具有显著的增容增韧效果。

关键词 PA66, POE-g-MAH, 增容, 增韧

Effect of POE-g-MAH on Properties of PA66 Blends

Wang Xiaoli¹ Tang Wei¹ Wang Kejian²

(1 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Institute of Plastic Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The influence of POE-g-MAH content and MAH grafting rate on the blends of PA66/POE/POE-g-MAH were investigated. The brittle-ductile transition occurred when the content of POE-g-MAH changed from 10wt% to 15wt% in the blends. With increase of the content of POE-g-MAH, the notched impact strength and the elongation at break of the blends increased significantly, while the tensile strength, bending strength and modulus declined, the melt flow rate and the water absorption decreased. While in PA66/POE/POE-g-MAH blends, the brittle-ductile transition occurred when the graft rate of POE-g-MAH changed from 0.05wt% to 0.2wt%. With the increase of graft rate of POE-g-MAH, the notched impact strength and the elongation at break of blends increased, while the tensile strength, bending strength and modulus, the water absorption did not change obviously, and the melt flow rate decreased. SEM photographs and Molau compatibility experiment showed that, POE-g-MAH had a significant effect both on the compatibility and toughness on PA66.

Key words PA66, POE-g-MAH, Compatibility, Toughening

0 引言

尼龙具有良好的综合性能,但缺口敏感性较强,干态和低温下韧性差,易吸水,产品尺寸稳定性差,为此国内外对尼龙增韧改性进行了大量研究^[1-5]。弹性体是尼龙的主要增韧剂,其中乙烯-1-辛烯共聚物(POE)是尼龙抗低温增韧改性的最有效的热塑性弹性体之一^[6-7]。但 POE 呈非极性,难以与极性尼龙相容制备抗低温的超韧共混物,通常需采用接枝增容技术来制得增韧共混物,其中接枝物起反应性增容剂的

作用^[8-10]。目前最有效的方法之一是在 POE 分子链上接枝能和尼龙分子链的末端胺基或酰胺基反应的小分子,最常用的是马来酸酐(MAH)^[11-13]。

本文通过双螺杆挤出机制备高韧性的 PA66/POE/POE-g-MAH 共混物,讨论 POE-g-MAH 含量及 MAH 接枝率对共混物性能的影响,考察了共混物的性能和形态。

1 实验

1.1 原料

收稿日期:2012-11-05

作者简介:王小黎,1984 年出生,硕士,主要从事工程塑料及其成型工艺研究。E-mail:shuihewuren@163.com

尼龙66(PA66),EPR27,神马集团;乙烯辛烯共聚物(POE),Engage 8150,杜邦陶氏特殊聚合物公司;POE接枝MAH(POE-g-MAH),493D,接枝率0.8wt%,杜邦陶氏特殊聚合物公司;抗氧剂1010和168,市售。

1.2 共混造粒及试样制备

PA66在90~100℃下真空干燥8~10h后与POE、POE-g-MAH、抗氧剂等按配比混合均匀,然后通过双螺杆挤出机熔融挤出造粒,粒料经注射机注射成待测样条。样条放置24h后进行性能测试。PA66共混物的制备工艺流程如图1所示。

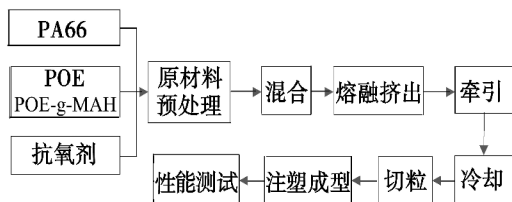


图1 PA66共混物制备工艺流程图

Fig.1 Processing flow chart of PA66 blends

1.3 性能测试

缺口冲击强度按照GB/T1043.1—2008测试;拉伸性能按GB/T1040—1992测试,I型试样,拉伸速率为20mm/min;弯曲性能按GB/T9341—2000测试,弯曲速率为2mm/min。

PA66共混物相态由SEM观察,样条在液氮中冷冻0.5h,用二甲苯溶液对断面进行表面刻蚀处理,固定到样品台,断面喷金,然后在扫描电镜下观察并拍照。

按照GB/T3682—2000,称取5g左右样品,PA66共混物在270℃、2.16kg砝码下测试材料的熔体流动速率(MFR)。计算公式:

$$MFR = \frac{600 \times W}{t} \quad (1)$$

式中,W为样条的平均质量,t为取样时间。

按照GB/T1034—2008,将共混物制成直径30mm,厚3mm的圆形薄片,先称取干态时每个样品质量 W_1 ,放入23℃水中24h,再称取样品质量 W_2 ,吸水率Q计算公式:

$$Q = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (2)$$

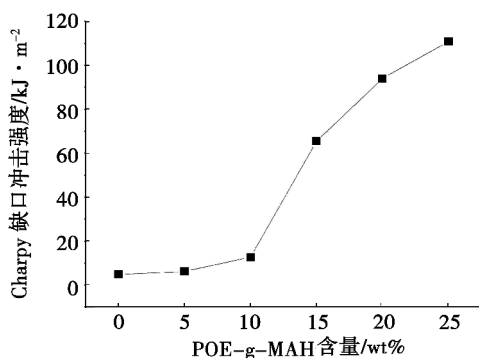
1.4 Molau实验

采用Molau溶解实验的方法,可以定性地表征尼龙合金的相容性。分别称取1g尼龙样品放入3个250mL锥形瓶中,加入100mL甲酸,微热至完全溶解,分别置于试管中。静置不同时间后观察样品的分层情况。

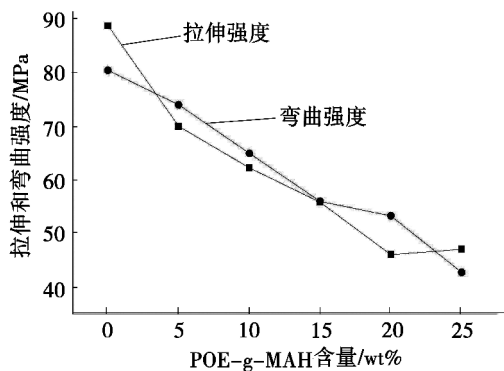
2 结果与讨论

2.1 POE-g-MAH含量对PA66共混物性能影响

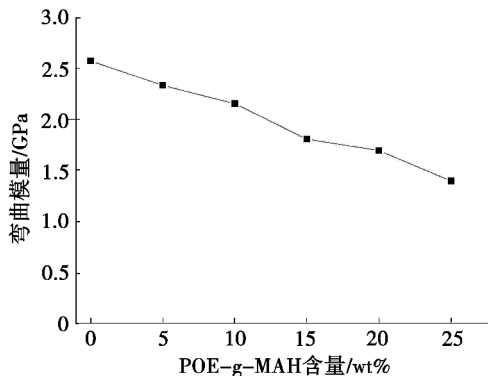
图2为POE-g-MAH含量对PA66/POE-g-MAH共混物力学性能的影响。由图2(a)可见,随POE-g-MAH含量增加,共混物缺口冲击强度显著增大,POE-g-MAH含量小于10wt%时,共混物增韧幅度相对较小;含量为10wt%~15wt%时,共混物发生了由脆性到高韧性的快速转变;含量为25wt%时,共混物缺口冲击强度较纯PA66提高了21.8倍,达到增韧目的。这是由于当MAH基团较少时,不足以改善POE与PA66的相容性,随POE-g-MAH含量增加,更多的MAH基团与PA66的端胺基或酰胺基发生了原位增容反应,形成牢固的共价键,生成更多的接枝或嵌段共聚物,并且分散在两相界面上,增强了界面的粘结力,两相界面能够有效传递应力,所以冲击强度得到大幅度提高。



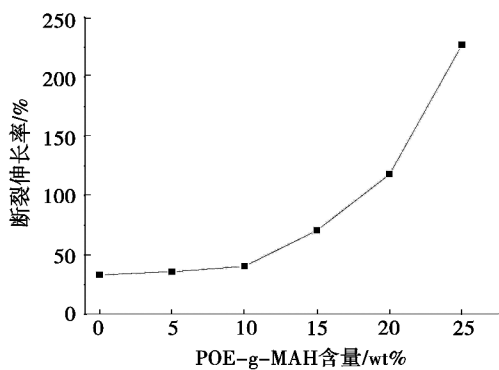
(a) 缺口冲击强度



(b) 拉伸和弯曲强度



(c) 弯曲模量



(d) 断裂伸长率

图2 POE-g-MAH 含量对 PA66/POE-g-MAH 共混物力学性能的影响

Fig. 2 Influence of POE-g-MAH content on mechanical properties of PA66/POE-g-MAH blends

图2(b)和(c)显示,共混物拉伸和弯曲强度及弯曲模量随 POE-g-MAH 含量的增加均有一定的下降,这是由于分散相 POE 的强度和模量均小于 PA66 基体的强度和模量,此现象符合一般弹性体增韧聚合物共混的规律。

图2(d)显示,共混物的断裂伸长率随着 POE-g-MAH 含量的增加而增大,当 POE-g-MAH 含量小于 10wt% 时,断裂伸长率增加幅度较小;而当含量大于 10wt% 时,断裂伸长率则急速增加。此结果反应了基体与弹性体间随接枝物含量的增加界面粘结力增加,共混物在受到拉伸作用时,应力可均匀分散和传递,基体与弹性体在脱粘前能够产生大的形变,断裂伸长率得到提高。

图3为 POE-g-MAH 含量对 PA66/POE-g-MAH 共混物 MFR 的影响。

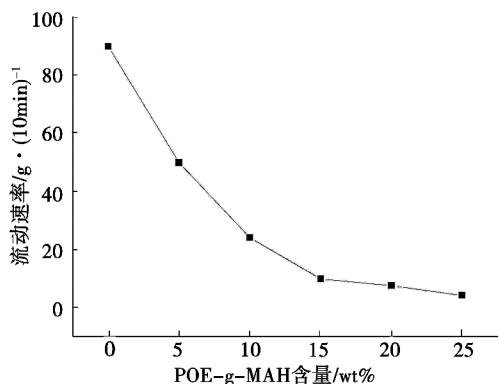


图3 POE-g-MAH 含量对 PA66/POE-g-MAH 共混物 MFR 的影响

Fig. 3 Influence of POE-g-MAH content on MFR of PA66/POE-g-MAH blends

由图3可知,随着 POE-g-MAH 含量的增加,共混物的 MFR 大幅度下降。PA66 的熔体黏度很小,在挤出加工过程中经常出现流涎现象,加入 POE-g-MAH 后,与 PA66 发生原位反应生成大分子,使得两

相良好结合,但共混物相对分子量变大,分子链缠结程度变大,熔体黏度增加,所以 MFR 降低。而共混物黏度的适当增加有利于挤出加工稳定的进行,可提高 PA66 的加工性能。

PA66 吸水性较强,抗蠕变性差。将 PA66 和各种聚烯烃共混,借助聚烯烃的疏水性及其在共混物结构中的交联点作用,可降低材料吸水性。图4是 PA66/POE-g-MAH 共混物吸水率随 POE-g-MAH 含量的变化情况。从图4可见,随增容剂 POE-g-MAH 含量增加,共混物吸水率明显下降。原因包括:增容剂主要在两相界面富集并降低两相间的界面张力,当增容剂用量增加,界面性能得到较大改善,界面上的 POE 非极性长链分子对水起阻透作用,阻碍水分子向共混物内部渗透,导致吸水率减小;另外,增容剂中酸酐与 PA66 的末端胺基或酰胺基发生化学反应,削弱了水与 PA66 中亲水基团的作用。

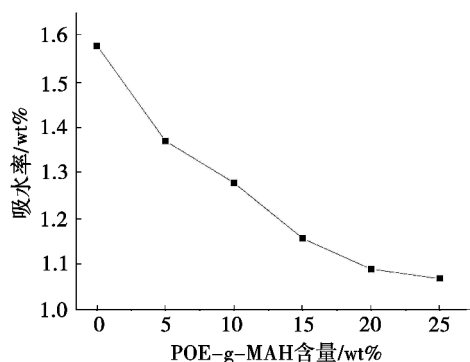


图4 POE-g-MAH 含量对 PA66/POE-g-MAH 共混物吸水率的影响

Fig. 4 Influence of POE-g-MAH content on water absorption rate of PA66/POE-g-MAH blends

2.2 接枝率对 PA66/POE/POE-g-MAH 共混物性能影响

为研究 POE-g-MAH 中 MAH 接枝率对 PA66/POE-g-MAH 共混物性能的影响,按照表1 配方进行试验,其中 PA66/弹性体为 80/20,弹性体为 POE/POE-g-MAH。

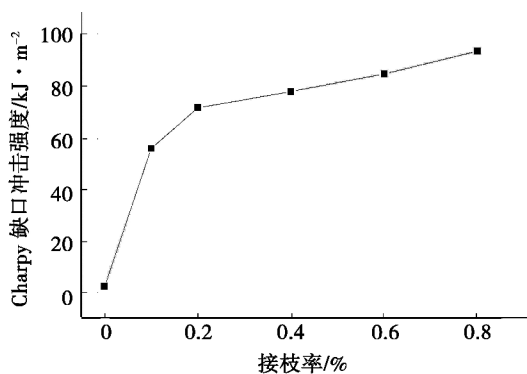
表1 PA66/POE/POE-g-MAH 共混体系配方

Tab. 1 Prescription of PA66/POE/POE-g-MAH blends

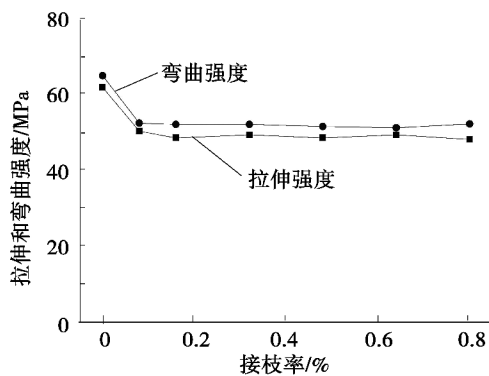
样品	PA66/POE/POE-g-MAH	接枝率/wt%
1#	80/20/0	0.00
2#	80/18/2	0.08
3#	80/16/4	0.16
4#	80/12/8	0.32
5#	80/8/12	0.48
6#	80/4/16	0.64
7#	80/0/20	0.80

图 5 为 MAH 接枝率对 PA66/POE/POE-g-MAH 共混物力学性能的影响。从图 5(a) 中可看出, 共混物的缺口冲击强度随接枝率的增加而增大, 1# 样品的缺口冲击强度很低, 为脆性断裂; 随 POE-g-MAH 的加入, 在接枝率为 0.05wt% ~ 0.2wt% 时共混物出现了脆-韧转变; 当接枝率大于 0.2wt% 时缺口冲击强度增加缓慢。这一现象与弹性体和基体间的界面性质有关, 说明 POE-g-MAH 的加入增强了两相间的相互作用, 加大了界面层的厚度, 有利于外力在两相间的传递, 吸收大量冲击能, 所以缺口冲击强度得到提高。

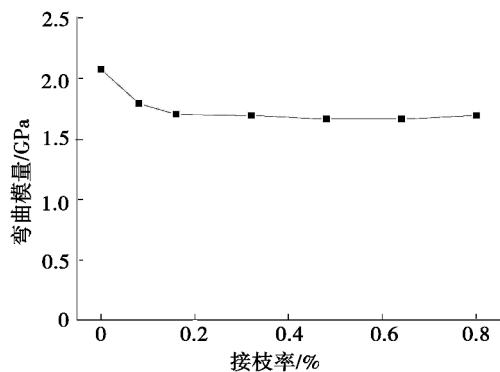
图 5(b) 和 (c) 为 PA66/POE/POE-g-MAH 共混物拉伸和弯曲强度及模量随接枝率变化的关系。接枝改性共混物的拉伸和弯曲强度、模量均低于未接枝改性的。随着接枝率的增加, 共混物在脆-韧转变点的拉伸和弯曲强度、模量开始趋于稳定, 说明接枝物中 MAH 含量对共混物的强度和模量影响不大。由于 MAH 含量影响界面粘结与弹性体分散相粒子尺寸, 这也同时说明共混物强度和模量与界面粘结与分散相粒子尺寸无关, 仅与弹性体含量有关。这是由于共混物中弹性体与 PA66 模量相差太大, 拉伸时受力部分为连续相的 PA66, 分散相粒径大小并不能改变 PA66 链段运动能力, 因此基本不影响共混物的强度和模量。



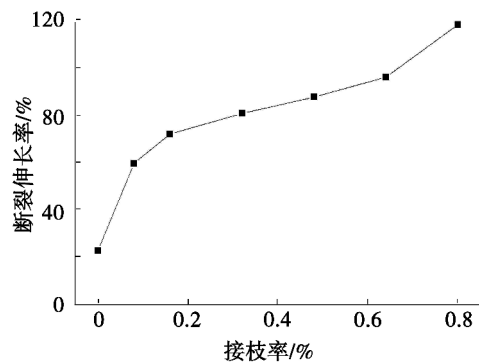
(a) 缺口冲击强度



(b) 拉伸和弯曲强度



(c) 弯曲模量



(d) 断裂伸长率

图 5 接枝率对 PA66/POE/POE-g-MAH 共混物力学性能的影响

Fig. 5 Influence of graft rate on mechanical properties of PA66/POE/POE-g-MAH blends

图 5(d) 显示共混物断裂伸长率随接枝率增加而增大, 此结果反应基体与弹性体之间相容性变化。PA66/POE 共混物中两相不相容, 界面粘结力差, 材料被拉伸时, 很容易在两相界面处脱粘, 断裂伸长率很低; 而 POE 接枝 MAH 后, 基体与弹性体间产生了结合点, 且接枝率越高界面粘结力越强, 共混物被拉伸时应力均匀分散和传递, 基体与弹性体脱粘前能产生较大形变, 断裂伸长率得到提高。

图 6 为 MAH 接枝率对 PA66/POE/POE-g-MAH 共混物 MFR 的影响。

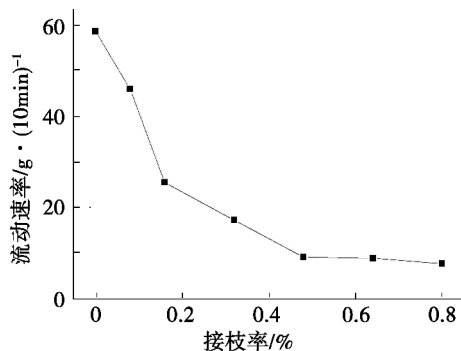


图 6 接枝率对 PA66/POE/POE-g-MAH 共混物 MFR 的影响

Fig. 6 Influence of graft rate on MFR of PA66/POE-g-MAH blends

由图6可知,随着接枝率的增加,共混物的 *MFR* 大幅度下降。这是由于随 MAH 含量增加的越多, POE 与 PA66 发生原位反应生成的接枝或嵌段大分子就越多,共混物相对分子量变大,分子链缠结程度也越大,熔体黏度变化较大, *MFR* 迅速下降。

图7是 PA66/POE/POE-g-MAH 共混物吸水率随接枝率的变化情况。从图7可知,随接枝率的增大,共混物吸水率基本不变,说明吸水率与 POE 含量有关,而与接枝率关系不大。

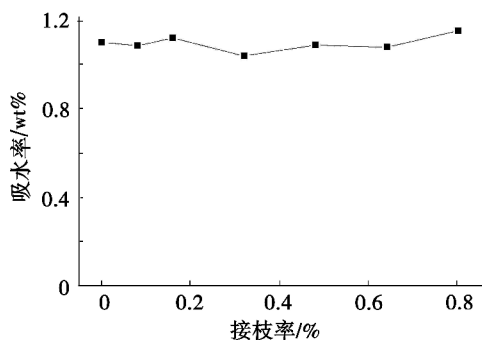
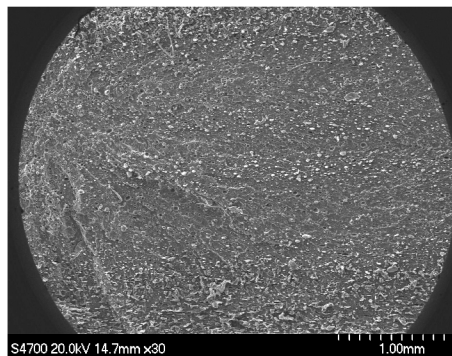


图7 接枝率对 PA66/POE/POE-g-MAH 共混物吸水率的影响

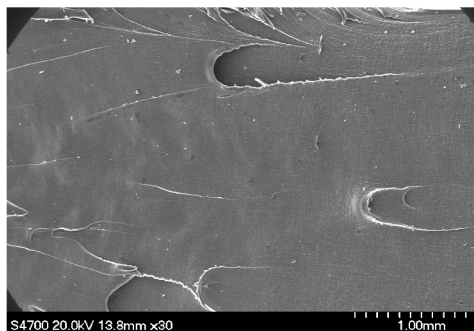
Fig.7 Influence of graft rate on water absorption rate of PA66/POE-g-MAH blends

2.3 共混物的冲击断口形貌

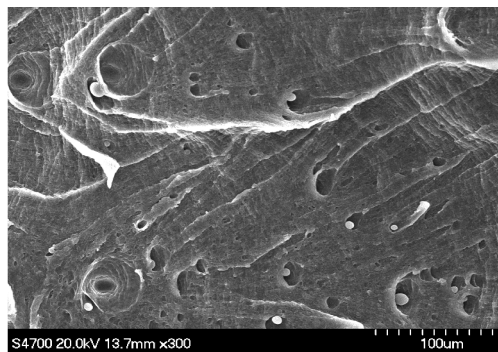
图8为 PA66/POE/POE-g-MAH 共混物的冲击断面扫描电镜照片。



(a) 1#样品



(b) 4#样品



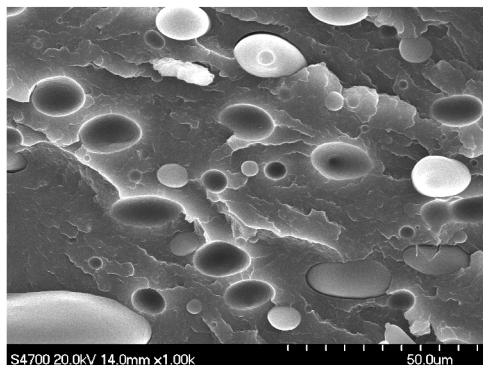
(c) 7#样品

图8 PA66/POE/POE-g-MAH 共混物的冲击断面 SEM 照片

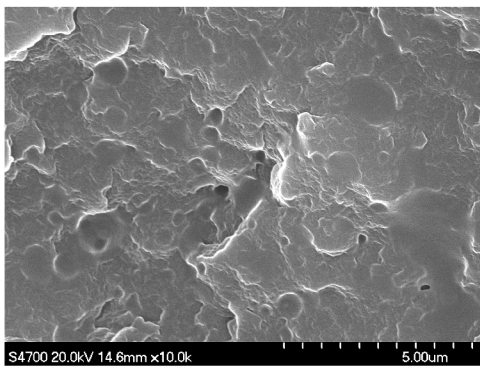
Fig.8 SEM photographs of impact fracture surface of PA66/POE/POE-g-MAH blends

从图8(a)可知,1#样品的冲击断面比较光滑,呈现脆性断裂。随增韧剂 POE-g-MAH 接枝率的增加,PA66/POE-g-MAH 共混物的冲击断面粗糙,断口表面产生了大量抛物线和韧窝,如图8(b)和(c)所示,这是韧性断裂的典型特征。而且随接枝率的增加,新表面的抛物线增多,表明断裂主要发生在连续相,材料断裂过程中产生较多的新表面,吸收大量能量,提高了材料的冲击强度。

图9为 PA66 共混物断面经二甲苯刻蚀后的 SEM 照片。从图9(a)可知,1#样品中 PA66 为连续相,分散相 POE 以大小不一的颗粒状分散在 PA66 中,两相界面清楚;POE 的粒径基本在 10 μm 以上,分散性较差,两相为不相容体系。图9(b)中,7#样品形成了连续的两相结构,POE 在 PA66 中的粒径减小,尺寸在 0.5 μm 以下,且分布均匀,两相界面边缘模糊,说明 PA66 和 POE-g-MAH 的相容性得到明显的改善。这是因为 PA66/POE-g-MAH 熔融共混过程生成的 PA66-MAH-g-POE 接枝或嵌段共聚物成为两相间的相容剂,促进了 POE 的分散。且 POE-g-MAH 的接枝率越大,生成的接枝共聚物相对较多,分散相与基体的相容性越好,分散相粒子尺寸也越小。



(a) 1#样品



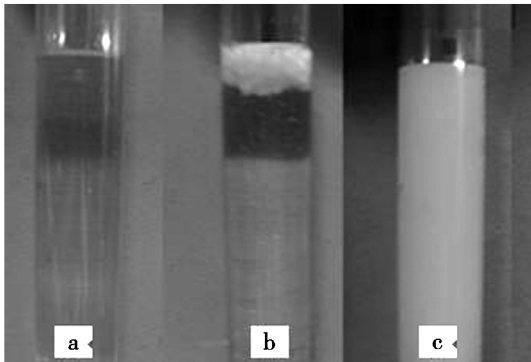
(b) 7#样品

图9 PA66共混物刻蚀断面的SEM照片

Fig. 9 SEM photographs of etching fracture surface of PA66 blends

2.4 Molau 实验

为证明增容剂 POE-g-MAH 对共混体系的增容效应,进行 Molau 实验,通过观察共混物在基体树脂 PA66 的良溶剂甲酸中溶解后的分散情况来直观地了解共混物体系的相容性。对 PA66、PA66/POE、PA66/POE-g-MAH 体系进行 Molau 实验,其中 PA66:POE = 80:20,长时间浸泡于甲酸后现象如图 10 所示。由图 10 可知,纯 PA66 易溶于甲酸,且呈长期稳定的透明溶液;PA66/POE 共混物加入甲酸后,表面悬浮有 POE 微小颗粒,说明 PA66 和 POE 的相容性极差;而 PA66/POE-g-MAH 共混物加入甲酸后能够完全溶解,且呈现均一的白色乳浊液。



(a) PA66 (b) PA66/POE (c) PA66/POE-g-MAH

图 10 Molau 实验照片

Fig. 10 Photos of Molau experiment

上述现象是因为在熔融混合过程中,增容剂 POE-g-MAH 中酸基团和 PA66 中的端胺基或酰胺基间发生原位增容反应,生成了 PA66-g-POE 接枝或嵌段共聚物,这种共聚物在两相界面间起到了类似表面活性剂作用,抑制分散相粒子的聚集,降低界面张力,导致分散相粒子尺寸趋向变小。当共混物溶入甲酸后,PA66-g-POE 共聚物起作用,使不溶入甲酸的 POE 乳化,形成均一稳定的乳浊液,提高了 POE 在 PA66 中的分散程度。从宏观上也证明 POE 接枝物作为 PA66/POE 共混物的增容剂参加反应,生成

的 PA66-g-POE 共聚物有利于分散相粒径细化,提高共混物合金中两相界面的相容性,增加界面粘结力,并有效传递应力,使 POE 发挥冲击改性剂的作用。

3 结论

(1) 在 PA66/POE-g-MAH 共混物中,POE-g-MAH 含量为 10wt% ~ 15wt% 时,共混物发生脆-韧转变;随 POE-g-MAH 含量的增加,共混物的拉伸强度、弯曲强度和模量均有一定的下降,断裂伸长率变大,熔体流动速率降低,吸水率明显下降。

(2) 在 PA66/POE/POE-g-MAH 共混物中,当 POE-g-MAH 接枝率在 0.05wt% ~ 0.2wt% 时,共混物发生脆-韧转变;随 POE-g-MAH 接枝率的增加,缺口冲击强度增大,拉伸强度、弯曲强度和模量变化不大,断裂伸长率变大,熔体流动速率下降,吸水率基本不变化。

(3) SEM 照片和 Molau 实验表明,POE-g-MAH 对 PA66 具有显著的增容增韧效果。PA66/POE-g-MAH 共混物中发生了原位增容反应,产生的 PA66-g-POE 接枝或嵌段共聚物降低了界面张力,使分散相粒径变小,增强了两相界面间的相容性。

参考文献

- [1] 李昕, 黄利强, 邱庆文. 尼龙改性产品的研究展[J]. 塑料科技, 2001, 143(3): 47-50
- [2] 李献忠, 魏运芳, 邓如生. 聚酰胺工程塑料的现状与发展趋势[J]. 工程塑料应用, 2000, 28(7): 40-43
- [3] 邓如生, 魏运芳, 陈步宁. 聚酰胺树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 4-6
- [4] 李昕, 黄利强, 邱庆文. 尼龙改性产品的研究进展[J]. 塑料科技, 2001, 143(3): 47-50
- [5] 崔欣, 王静江. 增强增韧尼龙 66 汽车专用料的性能研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(4): 62-65
- [6] 彭学成. 杜邦陶氏 Engage 弹性体 POEs 及其应用[J]. 橡胶工业, 2003, 50(8): 501-504
- [7] 周琦, 王勇, 邱桂学. POE 在塑料增韧改性中的应用进展[J]. 弹性体, 2007, 17(1): 66-70
- [8] 金日光, 李齐方, 武德珍. 一种制备高强超韧尼龙合金的方法[P]. 中国专利, 1510084A. 2004-07-07
- [9] 郑宏奎, 赵文聘, 黄平, 等. 尼龙-66 增韧料的配方研究[J]. 塑料科技, 2000(6): 17-19
- [10] 王岚. 接枝 POE 弹性体的制备及其在聚酰胺改性中的应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2000
- [11] 刘亚庆, 吕孟海, 肖鹏. POE 与马来酸酐的反应挤出接枝[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(10): 17-19
- [12] 王庭慰. 马来酸酐接枝 EPDM/POE 改性尼龙的性能研究[J]. 中国塑料, 2001, 15(9): 29-31
- [13] 夏胜利, 张云灿. 机械力引发官能化 POE 及其增韧尼龙 66 的研究[J]. 南京工业大学学报, 2004, 26(5): 63-67

(编辑 吴坚)