

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.02.005

高韧性高流动性 PPE/PA66 合金制备及性能

江翼,禹权,丁超,叶南彪,黄险波

(金发科技股份有限公司企业技术中心,塑料改性与加工国家工程实验室,广州 510520)

摘要:通过熔融挤出将马来酸酐(MAH)接枝聚苯醚(PPE)上,制备PPE-g-MAH;从PPE-g-MAH/尼龙66(PA66)的比例,PA66种类及润滑剂种类等方面对PPE/PA66合金的流动性及韧性的影响进行研究。结果表明,当PPE-g-MAH/PA66质量比为50/50,选用PA66 EP-158树脂及脂肪族酰胺类润滑剂C时,制备的高韧性高流动性PPE/PA66合金的熔体流动速率能达到65 g/10 min,悬臂梁缺口冲击强度超过500 J/m。

关键词:马来酸酐接枝聚苯醚;尼龙66;合金;高韧性;高流动

中图分类号: TQ316.6+7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)02-0024-04

Preparation and Properties of PPE/PA66 Alloy with High Toughness and Fluidity

Jiang Yi, Yu Quan, Ding Chao, Ye Nanbiao, Huang Xianbo

(National-Certified Enterprise Technology Center, Kingfa Science and Technology Co. Ltd., National Engineering Laboratory for Plastic Modification and Processing, Guangzhou 510520, China)

Abstract : PPE-g-MAH was prepared by grafting MAH onto poly(phenylene ether)(PPE) using molten extrusion method. The effects of the ratio PPE-g-MAH/polyamide (PA)66, the types of PA66 and lubricants on the fluidity and toughness of the PPE/PA66 alloy were studied. The results indicate that the high toughness and high fluidity PPE/PA66 alloy is prepared by using the ratio of PPE-g-MAH/PA66=50/50, PA66 EP-158 and aliphatic amide lubricant C, which the MFR and notch impact strength of alloy is about 65 g/10 min and over 500 J/m respectively.

Keywords : poly(phenylene ether)-g-MAH ; polyamide 66 ; alloy ; high toughness ; high fluidity

聚苯醚(PPE)是非结晶性化合物,其耐热性、电性能、尺寸稳定性及耐水解性都十分优良,但耐油性、耐溶剂性及加工流动性差。尼龙(PA)是结晶性化合物,其力学性能、耐油性、耐溶剂和耐磨性以及加工流动性均十分优良,但因其含酰胺键,分子间极性较强,导致吸水率高,尺寸稳定性较差^[1],将两者熔融共混可弥补各自优缺点。因两者极性相差大,互不相容,简单熔融共混性能达不到要求,需采用合适的增容及增韧技术。

目前国内对PPE/PA改性的研究相当活跃,杨昆晓^[2-3]、马秀清等^[4]、陈锐等^[5]及邹军峰等^[6]分别从三螺杆挤出机的共混工艺条件、双螺杆挤出机不同混合设备、混料方式等设备及工艺方面制备了PPE/PA66合金。王欣^[7]发现采用1%柠檬酸的PPE/PA66合金性能效果好;Wang Shuai等^[8],

Chiang Chih-Rong等^[9]研究发现,加入苯乙烯-顺丁烯二酸酐(MAH)塑料(SMAH)后,PPE/PA66材料的力学性能可显著提高;许多学者^[10-16]用不同增容剂如接枝的氢化聚苯乙烯-(乙烯丁烯无规共聚物)-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)、聚苯乙烯-(乙烯丙烯无规共聚物)-聚苯乙烯三嵌段共聚物(SEPS)、接枝的聚烯烃弹性体(POE),MAH及其衍生物等方面对PPE/PA合金进行了大量的改性研究工作。

PPE/PA合金材料广泛应用于汽车行业、航空航天、电子电器等领域中,在汽车行业的某些复杂结构件中,不但要求材料的韧性高,同时对材料的加工成型性提出了很高的要求。笔者主要从PPE-g-MAH/PA66比例,PA66种类及润滑剂种类等方面,探讨了合金材料的力学性能及流动性能,并制备出

通讯作者: 江翼,硕士,主要从事工程塑料的加工改性研究 E-mail: jiangji@kingfa.com.cn

收稿日期: 2019-11-15

引用格式: 江翼,禹权,丁超,等. 高韧性高流动性PPE/PA66合金制备及性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(2): 24-27.

Jiang Yi, Yu Quan, Ding Chao, et al. Preparation and properties of PPE/PA66 alloy with high toughness and fluidity[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(2): 24-27.

高韧性高流动性的 PPE/PA66 合金材料,该材料成功应用在汽车行业的复杂结构件中。

1 实验部分

1.1 原材料

PPE : LXR035, 蓝星化工新材料有限公司芮城分公司;

MAH : 北京益利精细化学品有限公司;

PA66 : EPR24, 神马实业股份有限公司;

PA66 : EP-158, 华峰集团有限公司;

PA66 : 21SPC, 美国首诺公司;

烯烃类润滑剂 A : 美国霍尼韦尔公司;

脂肪酸酯类 B : 意慕利油脂化学贸易有限公司;

脂肪族酰胺类 C : 上海壮景化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

挤出机: TSE-40D 型, 南京瑞亚挤出机械制造有限公司;

注塑机: EM80-V 型, 震雄塑料机械有限公司;

微机控制电子万能试验机: 4104 / 4204 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

电子显示冲击仪: BPI-5.5STAC 型, 德国 Zwick / Roell 集团;

熔体流动速率 (MFR) 仪: BMF-003 型, 德国 Zwick / Roell 集团。

1.3 试样制备

(1) PPE-g-MAH 材料的制备。

将 PPE 树脂、MAH、增韧剂及其它助剂按一定比例在高速混合机上混合均匀, 投入同向双螺杆挤出机中, 经模头挤出、水冷、风干、切粒。1 区至 10 区的挤出温度分别为 260, 260, 270, 280, 250, 250, 250, 250, 260, 280℃。

(2) PPE-g-MAH / PA66 共混物的制备。

将制备好的 PPE-g-MAH 与 PA66 树脂、其它助剂按比例混合均匀, 按照 1 区至 10 区的挤出温度分别为 260, 260, 270, 280, 250, 250, 250, 250, 260, 280℃的挤出工艺造粒, 共混物经干燥后注塑成标准样条, 注塑温度为 260 ~ 300℃。

1.4 性能测试及表征

拉伸强度按 ASTM D638-2014 测试, 测试速度 50 mm/min ;

弯曲强度及弯曲弹性模量按 ASTM D790-2010 测试, 测试速度 2 mm/min ;

悬臂梁缺口冲击强度按 ASTM D256-2010 测

试;

MFR 按 ASTM D1238-2013 测试, 测试条件为 280℃, 5 kg。

2 结果与讨论

2.1 不同 PPE-g-MAH / PA66 比例对合金性能的影响

(1) 不同 PPE-g-MAH / PA66 比例对合金力学性能的影响。

表 1 及图 1 对比了不同 PPE-g-MAH / PA66 比例对合金力学性能的影响。随着 PA66 含量的增加, 合金的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量呈现规律性的增加; 合金的缺口冲击强度先缓慢增加后迅速降低, 当 PA66 含量在 50 份时, 合金的缺口冲击强度达到最高值 310 J/m。原因是随着 PA66 含量的增加, PPE-g-MAH 与 PA66 原料的相容性逐渐变好, 当 PA66 质量分数为 50% 时, PPE-g-MAH 与 PA66 原料的相容性最佳, 使得 PPE-g-MAH / PA66 合金的缺口冲击强度最高。

表 1 不同比例 PPE-g-MAH / PA66 合金的力学性能

项目	PPE-g-MAH / PA66 质量比						
	80 / 20	70 / 30	60 / 40	50 / 50	40 / 60	30 / 70	20 / 80
拉伸强度 / MPa	52.6	56.1	57	60.6	63.4	64.8	67.3
弯曲强度 / MPa	84.9	88.2	92.3	96.8	102.2	103.9	111.3
弯曲弹性模量 / MPa	1950	2027	2111	2318	2350	2430	2629

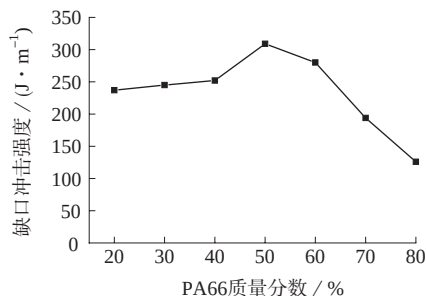


图 1 不同比例 PPE-g-MAH / PA66 合金的缺口冲击强度

(2) 不同 PPE-g-MAH / PA66 比例的合金的流动性。

图 2 为不同 PPE-g-MAH / PA66 比例的合金的流动性。由图 2 可知, 随着 PA66 含量的增加, 合金的 MFR 显著增加, 由初始的 5.6 g / 10 min 逐渐增加到 140 g / 10 min 以上。这是由于 PPE 原料为非晶型材料, 玻璃化转变温度高达 210℃, 挤出加工成型困难, MFR 低; 而 PA66 原料为结晶型材料, 超过熔点后, MFR 高, 易加工成型。故随着 PA66 含

量的增加,合金中的PPE含量减少,合金的流动性显著增加。综合材料的力学性能及流动性能,选用PA66在PPE/PA66中的质量分数为50%。

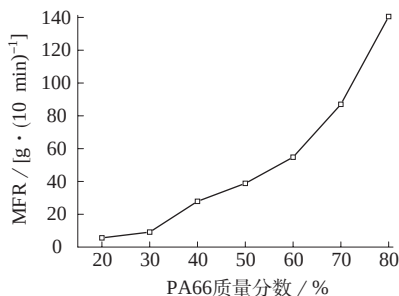


图2 不同比例 PPE-g-MAH/PA66 合金的 MFR

2.2 PA66 种类对合金性能的影响

(1) PA66 种类对合金力学性能的影响。

表2对比了不同PA66种类对合金力学性能的影响。由表2得出,PPE/PA66 EP-158合金材料的力学性能最高,特别是材料的缺口冲击强度,由PPE/PA66 21SPC的310 J/m提高到580 J/m,原因是PA66 EP-158树脂相对其它两款树脂PA66 21SPC和PA66 EPR24,其黏度更大,与PPE-g-MAH在加工熔融过程中因黏度相近更易形成“共熔融”,两者的相容性更好,从而导致PA66 EP-158合金的缺口冲击强度最高。PPE/PA66 EPR24合金的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量与PPE/PA66 21SPC合金的相当,但缺口冲击强度下降明显,主要是不同厂家的PA66树脂与PPE-g-MAH反应的程度不同导致。

表2 不同种类 PA66 合金的力学性能

项目	PA66 类型		
	PA66 21SPC	PA66 EPR24	PA66 EP-158
拉伸强度 / MPa	60.6	61	61.3
弯曲强度 / MPa	96.8	96.1	97.8
弯曲弹性模量 / MPa	2 318	2 320	2 350
缺口冲击强度 / (J · m ⁻¹)	310	230	580

(2) PA66 种类对合金流动性的影响。

不同PA66种类的PPE/PA66合金的MFR如图3所示。合金的MFR由高到低依次为,PA66 EPR24>PA66 21SPC>PA66 EP-158。这可能是因为虽然PA66 EPR24和PA66 21SPC两款树脂的黏度都在2.4左右,因不同公司的封端技术不同,PA66树脂与PPE-g-MAH的反应程度不一样,导致合金的MFR相差很大;而PA66 EP-158树脂的黏度为2.7,黏度比其它两款树脂PA66 21SPC及PA66 EPR24的黏度大,合金的流动性差,MFR低。

考虑缺口冲击强度最优,选用PA66 EP-158树

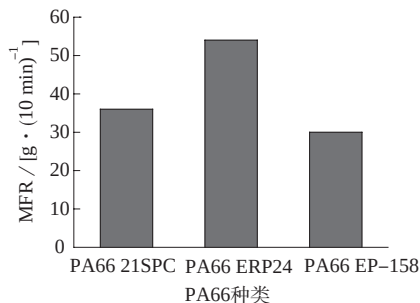


图3 不同 PA66 种类 PPE/PA66 合金的 MFR

脂,其在PPE/PA66中的质量分数为50%。

2.3 不同润滑剂种类对合金性能的影响

上述合金的缺口冲击强度已经达到很高的水平,但其MFR仍然不高,在汽车行业的某些复杂结构中仍无法满足使用要求,需要进一步优化合金材料的流动性能。

润滑剂是为了改善塑料在成型加工时的流动性和脱模性,从而提高制品性能的一种助剂。其作用是降低物料之间及物料和加工设备表面的摩擦力,从而降低熔体的流动阻力,降低熔体黏度,提高熔体的流动性^[17]。

润滑剂按其组成为: 烯烃类、脂肪酸类、脂肪族酰胺类、脂肪酸酯类、金属皂盐类等。

(1) 不同润滑剂种类对合金性能的影响。

表3对比了不同润滑剂种类对合金力学性能的影响。由表3可以看出,无论加入哪种类型的润滑剂,材料的各方面力学性能都有不同程度的下降。其中,加入脂肪族酰胺类润滑剂C,合金材料的力学性能相对较好,缺口冲击强度能保持在较理想的范围内,加入其它润滑剂,缺口冲击强度下降明显。

表3 润滑剂种类对合金力学性能的影响

项目	润滑剂种类			
	无润滑剂	烯烃类润滑剂 A	脂肪酸酯类 B	脂肪族酰胺类 C
拉伸强度 / MPa	61.3	59.6	60.3	60.5
弯曲强度 / MPa	97.8	94.5	93.6	95.3
弯曲弹性模量 / MPa	2 350	2 120	2 280	2 250
缺口冲击强度 / (J · m ⁻¹)	580	310	415	532

(2) 不同润滑剂种类对合金流动性的影响。

3种不同润滑剂种类对合金的MFR的影响如图4所示。由图4可见,加入润滑剂后,合金的MFR有大幅度提高,含脂肪族酰胺类合金的MFR提高得最明显,由原来的30 g/10 min提高到65 g/10 min。原因是在PPE-g-MAH/PA66合金体系中,PA66基体为连续相,加入酰胺类润滑剂后,因润滑剂中酰胺键与PA66树脂中酰胺键结构相近,

根据相似相容原理,该润滑剂与合金材料的相容性可能最好,从而提高 PPE/PA66 合金材料的流动性也更为显著。

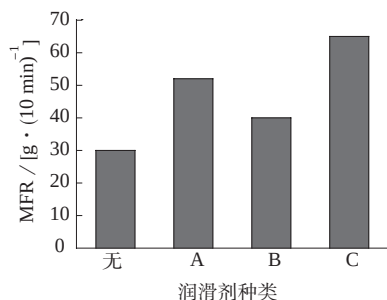


图4 不同润滑剂种类合金的 MFR

综上所述,通过优选质量分数为 50% 的 PA66 EP-158 和选用脂肪族酰胺类润滑剂 C,兼顾了合金的力学性能特别是缺口冲击强度和流动性能,成功应用在汽车行业的复杂结构件中。

3 结论

(1) 熔融共混挤出自制 PPE-g-MAH,通过调节 PPE-g-MAH/PA66 的比例,当 PA66 质量分数为 50% 时,合金的缺口冲击强度能达到最大值;

(2) 通过筛选 PA66 种类,优选黏度为 2.7 的 PA66 EP-158 后,合金的缺口冲击强度最高,但流动性降低;

(3) 为了进一步提高 PPE/PA66 合金的流动性,通过筛选不同类型的润滑剂,加入脂肪族酰胺类润滑剂在不明显降低合金力学性能的情况下,可大幅度提高合金材料的流动性能,由原来的 30 g/10 min 提高到 65 g/10 min。从而制备了高韧性高流动性的 PPE/PA66 合金。

参考文献

[1] Wu Ting, Huang Zhaoxia, Wang Dazhong, et al. Effect of continuous elongational flow on structure and properties of short glass fiber reinforced polyamide 6 composites[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2019, 2(3):93-101.

[2] 杨昆晓,信春玲,姜李龙,等. 三螺杆挤出共混聚酰胺 66 / 聚苯醚的工艺参数优化分析[J]. 北京化工大学学报:自然科学版, 2017, 44(3):87-92.

Yang Kunxiao, Xin Chunling, Jiang Lilong, et al. Optimization of processing parameters for the blending of polyamide-66 / polyphenylene oxide using a triple-screw extruder[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology:Natural Science Edition, 2017, 44(3):87-92.

[3] 杨昆晓. 基于三螺杆挤出机的聚苯酸 / 聚酰胺 66 合金共混改性研究[D]. 北京:北京化工大学, 2017:86-96.

Yang Kunxiao. Study on blending modification of poly(2,

6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) / polyamide-66 with triangle-arrayed triple-screw extruder[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2017:86-96.

- [4] 马秀清,葛明杰,程琨,等. 不同混合设备对聚苯醚 / 聚酰胺 66 合金性能的影响[J]. 中国塑料, 2016, 30(12):9-12.
- Ma Xiuqing, Ge Mingjie, Cheng Kun, et al. Effect of different mixing equipments on properties of PPO / PA66 alloys[J]. China Plastics, 2016, 30(12):9-12.
- [5] 陈锐,岑茵,郑一泉,等. 加工方式对 PPO/PA66 合金的影响[J]. 广州化工, 2014, 42(10):112-113, 133.
- Chen Rui, Cen Yin, Zheng Yiquan, et al. Effect of manufacturing process on PPO / PA66 alloy[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(10):112-113, 133.
- [6] 邹军锋,司马玉,欧玉春. 混合方式对增容 PA6 / 聚苯醚体系的影响[J]. 高分子学报, 2001(4):428-432.
- Zou Junfeng, Si Mayu, Ou Yuchun. The effect of mixing procedures on compatibilized nylon-6 / PPO blends[J]. Acta Polymerica Sinica, 2001(4):428-432.
- [7] 王欣. 柠檬酸原位增容 PPO/PA66 合金化工艺的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2012:7-18.
- Wang Xin. Research on the blending processes of PPO / PA66 in-situ compatibilized by citric acid[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2012:7-18.
- [8] Wang Shuai, Li Bo, Zhang Yong. Compatibilization of poly(2, 6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide) / polyamide 6 blends with styrene-maleic anhydride copolymer:Mechanical properties, morphology, crystallization, and melting behavior[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118:3 545-3 551.
- [9] Chiang Chih-Rong, Chang Feng-Chih. Polymer blends of polyamide-6 (PA6) and poly(phenylene oxide) (PPO) compatibilized by styrene-maleic anhydride (SMA) copolymer[J]. Polymer, 1997, 38(19):4 807-4 817.
- [10] 王文强,肖永聪,张爱民. SEPS / PA6 / PPO 三元合金的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(5):54-57.
- Wang Wenqiang, Xiao Yongcong, Zhang Aimin. Research on the preparation and properties of SEPS / PA6 / PPO alloy[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(5):54-57.
- [11] 江海亮,应丽艳,雷大喜,等. 马来酸酐(MAH)接枝 SEBS 及其对 PPO/PA6 合金性能的影响[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(6):979-983.
- Jiang Hailiang, Ying Liyan, Lei Daxi, et al. SEBS melt grafted by maleic anhydride and its effect on the properties of polyphenylene oxide(PPO)/nylon-6 alloy[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2009, 23(6):979-983.
- [12] 姚睿翔,谢磊,李文斐,等. 聚苯醚接枝马来酸酐 / 聚酰胺 66 共混物的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(8):41-45.

- [23] Shen Liguang, Zhang Yicheng, Yu Weiming, et al. Fabrication of hydrophilic and antibacterial poly(vinylidene fluoride) based separation membranes by a novel strategy combining radiation grafting of poly(acrylic acid)(PAA) and electroless nickel plating[J]. J Colloid Interface Sci, 2019, 543:64–75.
- [24] 张道海, 何敏. 聚氯乙烯 / 季铵盐抗静电复合材料的制备与性能[J]. 胶体与聚合物, 2017, 35(1):7–10.
- Zhang Daohai, He Min. Preparation and properties of polyvinyl chloride / quaternary ammonium salt antistatic composites[J]. Colloid and Polymer, 2017, 35(1):7–10.
- [25] 汤瑜, 邱树毅. 表面季铵化修饰的 SiO_x 对 PVC 的增强与抗菌协同作用[J]. 塑料工业, 2008, 36(1):66–70.
- Tang Yu, Qiu Shuyi. Synergistic effect of surface quaternization modified SiO_x on PVC enhancement and antibacterial activity[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(1):66–70.
- [26] Wan Chaoying, Zhang Yong, Zhang Yinxin, et al. Effect of alkyl quaternary ammonium on processing discoloration of melt-intercalated PVC-montmorillonite composites[J]. Polymer Testing, 2004, 23(3):299–306.
- (上接第 27 页)
- Yao Ruixiang, Xie Lei, Li Wenfei, et al. Preparation and properties of PPE-g-MAH / PA66 blends[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(8):41–45.
- [13] 张勇, 徐日辉, 罗道友, 增韧 PA / PPO 合金的制备技术[J]. 塑料, 2016, 45(6):5–8.
- Zhang Yong, Xu Riwei, Luo Daoyou. The technology for the preparation of toughened PA / PPO alloys[J]. Plastics, 2016, 45(6):5–8.
- [14] 李细珍, 巫晓鑫, 曾钊, 等. 聚苯醚改性尼龙 6 及性能探讨[J]. 合成材料老化与应用, 2013, 42(5):10–13.
- Li Xizhen, Wu Xiaoxin, Zeng Fang, et al. Study on performance of PA6 / PPO alloy[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2013, 42(5):10–13.
- [15] 武德珍, 战佳宇, 许桂连, 等. EPDM-g-MAH 对 PPO / PA6 共混体系结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(4):126–129.
- Wu Dezhen, Zhan Jiayu, Xu Guilian, et al. The effect of EPDM-g-MAH on the structure and properties of PPO / PA6 blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(4):126–129.
- [16] 陈士宏, 梁文虎, 马秀清, 等. SEBS 和 SEBS-g-MAH 对 PPO / PA66 合金性能影响的研究[J]. 中国塑料, 2012(10):66–69.
- Chen Shihong, Liang Wenhui, Ma Xiuqing, et al. Study of SEBS and SEBS-g-MAH on properties of PPO / PA66 alloy[J]. China Plastics, 2012(10):66–69.
- [17] 王文广. 塑料改性实用技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000:221–228.
- Wang Wenguang. Practical technology of plastic modification[M]. Beijing: Light Industry Press, 2000:221–228.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000 ~ 2019 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 20 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 2004 ~ 2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 400 元 / 套。

2. 2000 ~ 2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元 / 盘。本光盘除收录 2000 ~ 2019 年 20 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 4 000 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款:

收款地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款:

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.net>