

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.02.006

PA6/POE 共混体系的性能研究

李蕾, 王晓亮, 邱桂学

(青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东青岛 266042)

摘要: 利用双螺杆挤出机将尼龙(PA)6与聚烯烃弹性体(POE)共混, 研究添加过氧化二异丙苯(DCP)、马来酸酐(MAH)后的体系性能以及工艺条件对性能的影响。结果表明, POE含量在15份时缺口冲击强度仅提高了3 kJ/m², 拉伸强度降低明显; 当双螺杆挤出机的转速为100 r/min, DCP用量为0.2份, 体系的力学性能达到最佳值; 在DCP用量为0.2份时, 添加0.4份MAH, 体系的缺口冲击强度相对于纯PA6, 提高约12 kJ/m²; 通过SEM分析冲击断面发现, 加入了DCP或DCP/MAH后, POE分散相尺寸相对于单纯的两相共混体系的明显减小。

关键词: 尼龙6; 聚烯烃弹性体; 过氧化二异丙苯; 顺丁烯二酸酐; 强度; 分散相尺寸

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)02-0026-04

Study on Properties of PA6/POE Blends

Li Lei, Wang Xiaoliang, Qiu Guixue

(Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The roles of dicumyl peroxide(DCP), maleic anhydride(MAH) and process on the properties of polyamide(PA)6 / polyolefin elastomer(POE) were investigated by melt mixture. The results show that impact strength is improved by 3 kJ/m² and the tensile strength decreases obviously when the content of POE is 15 phr. At the moment, the optimal screw speed of twin-screw extruder is 100 r/min, the properties of this system are at the optimum value when DCP is added with 0.2 phr. Adding 0.2 phr DCP and 0.4 phr MAH, impact strength is increased about 12 kJ/m² compared pure PA6. Comparing with the simple directed-blending system of PA6 / POE, POE as dispersed phase in the system which added DCP or DCP / MAH is scattered better, and the sizes of the dispersed phase are reduced at the same time.

Keywords: polyamide 6; polyolefin elastomer; dicumyl peroxide; maleic anhydride; strength; sizes of dispersed phase

采用弹性体增韧聚酰胺(PA)6是PA制品增韧的研究重点, PA是一种重要的热塑性工程塑料, 强度高、刚性好、耐磨性和耐化学药品性优异使其在工程塑料中应用很广泛^[1]。采用聚烯烃弹性体(POE)与PA6共混可以改善其缺口敏感性, 但是弹性体作为非极性化合物与PA6属于热力学不相容体系, 两相共混属于单纯的物理共混, 两相界面明显, 相界面粘结力低, 所以性能上没有很大程度的改善。POE具有优异的耐臭氧、耐化学药品性及优异的耐绝缘性, 因其价格相对较低, 而被广泛应用。将POE与PA6两者共混时能够明显改善冲击性能, 提高综合性能, 从而扩大其应用范围。而国内外对于如何降低PA6/POE两相界面张力做了很多研究^[2], 通常情况下采用添加增容剂(POE的接枝产物)来提高两相相容性。而在实验中根据动态硫化的机理首先只添加硫化剂过氧化二异丙苯(DCP)改善相界面相互作用力^[3-4], 利用POE的微相交联而降低界面张力, 降低分散相尺寸; 之后添加少量的马来酸酐

(MAH)进行接枝增容, 进一步降低两相间的界面张力, 研究两种不同方式对于PA6与弹性体共混体系性能的影响, 并确定硫化剂以及MAH用量及其对性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: B30S, 德国朗盛化学有限公司;

POE: 8003, 美国陶氏化学有限公司;

DCP, MAH: 工业级, 市售;

抗氧剂: 1010, 168, 临沂三丰化工有限公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: SHJ-20型, $L/D=40$, 南京杰恩特机电有限公司;

注塑机: 130 F2V型, 东华机械有限公司;

联系人: 邱桂学, 教授, 主要从事高分子材料改性

收稿日期: 2014-11-22

电子拉力测试机: GT-TCS-2000 型, 高铁科技股份有限公司;

简支梁摆锤冲击试验机: GT-7045-MDH 型, 高铁科技股份有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-7500F 型, 日本电子株式会社。

1.3 试样制备

将 PA6 放在 100℃ 的烘箱中烘干 6 h; PA6/POE 的配比按照质量比 100/0, 97/3, 94/6, 91/9, 88/12, 85/15 比例准确称量; 控制 PA6/POE 的质量比为 85/15, 改变 DCP 的用量, DCP 的用量分别为 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 份不等, 探讨 DCP 用量对体系性能的影响; 控制 PA6/POE/DCP 的质量比为 85/15/0.2, 螺杆转速变化范围为 60~120 r/min, 探讨螺杆转速对体系性能的影响; 控制 PA6/POE/DCP 的配比为 85/15/0.2, 改变 MAH 用量, MAH 用量分别为 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 份不等, 探讨 MAH 共混用量对体系性能的影响。

挤出机各区以及机头的温度分别是 215, 220, 225, 220, 215℃, 螺杆转速 100 r/min, 喂料机转速 8 r/min, 切粒机转速 9 r/min; 将切粒放置在 100℃ 的烘箱中烘干 6 h, 注塑机注射成标准试样。注塑机各区以及注射嘴温度分别是 215, 225, 230~240, 250~260℃。注塑压力约为 5 MPa, 保压压力 6 MPa, 保压时间 3 s, 冷却时间 10 s。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试, A 型试样, 拉伸速度 20 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试, 试验速度 2 mm/min;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008/1eA 测试, 摆锤冲击能量为 0.5 J;

SEM 分析: 冲击断面表面喷金, 利用 SEM 观察试样冲击断面的形态并拍照。

2 结果与讨论

2.1 POE 用量对共混体系力学性能的影响

图 1 是在不添加任何增容剂的条件下, POE 的用量对 PA6 的拉伸强度以及缺口冲击强度的影响。从图 1 的变化趋势可以看出, 随着 POE 用量的增加, 体系的拉伸强度一直呈现减小的趋势, 冲击强度虽然有所增加, 但是增加幅度并不很大。相对于纯 PA6, 当 POE 用量为 15 份时, 拉伸强度降低约 20 MPa, 缺口冲击强度仅提高了 3 kJ/m²。出现此

变化的主要原因是 POE 作为一种非极性的弹性体, 与极性的 PA6 之间进行共混时, 两者之间两相间极性差异大相容性较差, 两相共混仅属于单纯的物理共混, 不存在化学上的相容性, 由此导致两相界面明显, 应力在两相间不能进行很好的传递, 从而导致共混体系的拉伸强度一直下降, 而缺口冲击强度却没有明显的提高; 根据橡塑增韧理论中分散相尺寸的大小对体系韧性的影响可知, 适当减小分散相尺寸可以诱发银纹和剪切带, 这两者都是吸收应力提高体系韧性的关键因素, 而实验的结果表明, 与 POE 分散相尺寸较大, 没有起到一定的增韧效果有直接关系, 所以如何提高两相间的相互作用, 降低分散相尺寸是进一步实验的研究重点。

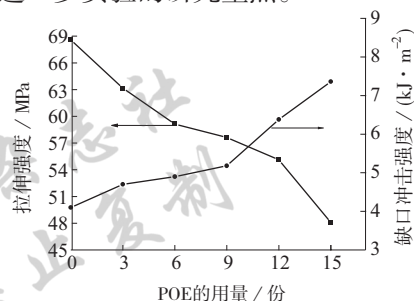


图1 POE 用量对 PA6/POE 共混物力学性能的影响

2.2 DCP 用量对 PA6/POE 共混体系性能的影响

DCP 在高温下可以分解出氧自由基, 在 POE 接枝 MAH 的反应过程中, 一方面可以引发 POE 发生交联, 另一方面氧自由基也可以攻击 MAH 上的活泼双键, 加速接枝反应的进行。这两方面都可以有效地改善 POE 和 PA6 相容性。在此前首先考察 DCP 对 PA6/POE 体系的影响, 利用动态硫化的机理, 使得在 POE 与 PA6 相界面处发生 POE 的微相交联, 适当降低分散相尺寸。根据其它文献中的研究发现, 如何降低弹性体在 PA6 中的分散相尺寸是提高非极性弹性体增韧 PA 的关键点, 提高弹性体的分散、降低相界面张力成为非极性弹性体增韧尼龙研究的主要内容。

图 2 为 DCP 的用量对 PA6/POE 共混体系拉伸强度、缺口冲击强度以及断裂伸长率的影响。从图 2 可以看出, 随着 DCP 用量的增加, 体系的拉伸性能、断裂伸长率、缺口冲击强度都呈现先升高后降低的趋势。从图 2 可以明显地看出, DCP 的最佳用量在 0.2 份, 此时拉伸强度为 51 MPa, 缺口冲击强度为 10 kJ/m², 断裂伸长率为 80%。出现此变化趋势的主要原因是, 适量的 DCP 可以使 POE 发生微相交联, 在相界面处破坏 POE 与 PA6 因极性差

异而产生的明显的相界面,有利于应力的传递;同时 DCP 分解出的氧自由基在高温剪切作用下可以攻击 POE 中的活泼 α -H,在 POE 相中起到一定的粉碎作用,降低 POE 分散相尺寸,从而起到适当的增韧效果。但是一旦 DCP 过量时,大量的氧自由基会使得 POE 发生降解反应,反而使体系性能下降,所以在反应中选择 DCP 用量为 0.2 份时为最佳。

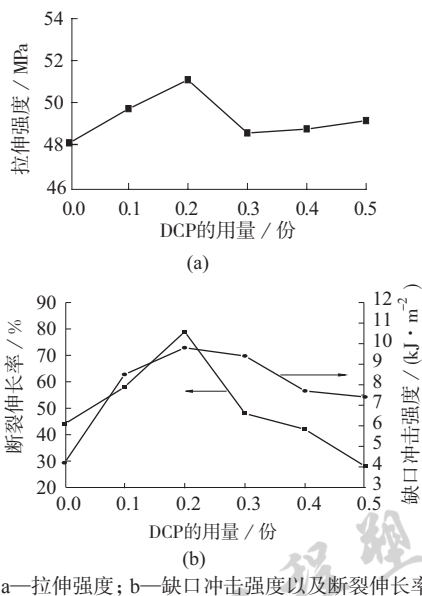


图2 DCP用量对PA6/POE共混体系力学性能的影响

2.3 螺杆转速对PA6/POE/DCP共混体系性能的影响

在该实验中实验温度大约为 220°C ,而 DCP 的半衰温度大约在 $170\sim 180^{\circ}\text{C}$ 之间,所以如何控制 DCP 在双螺杆挤出机中的存留时间也成为该实验的一个研究的重点。

图3表示双螺杆挤出机螺杆转速对PA6/POE/DCP共混体系力学性能的影响。从图3可以发现,螺杆转速由 60 r/min 增加到 120 r/min ,PA6/POE/DCP共混体系的拉伸强度和缺口冲击强度发生了一系列的变化,共混体系的拉伸强度伴随着转速的改变变化不明显,而缺口冲击强度呈现先增大后减小的趋势。从图3可以看出,最佳的螺杆转速应控制在 100 r/min 。出现该变化趋势的原因是,在添加 DCP 后,PA6/POE共混体系因为 DCP 可以引发 POE 相的微相交联,但是由于 DCP 本身对温度的敏感性,所以当转速太低时导致 DCP 在螺杆中过早地发生分解,且存留在螺杆中的时间较长,导致 POE 发生不同程度的降解,降低了 POE 的相对分子质量,影响了体系性能的提高。当螺杆转速太

高时,DCP 发生分解的时间相对缩短,导致没有完全参与反应,降低了 DCP 本身的反应效率,不能很好地参与反应,所以选定最佳的螺杆转速为 100 r/min 。

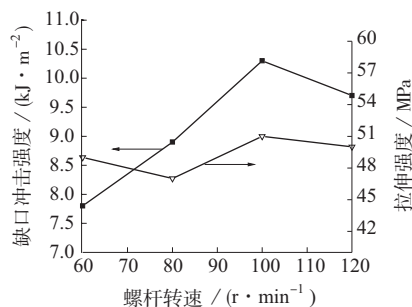


图3 螺杆转速对PA6/POE/DCP共混体系力学性能的影响

2.4 MAH接枝POE后共混体系性能的变化

在PA6/POE/DCP的共混体系中加入MAH,使得它和POE进行接枝在微观上形成POE-g-MAH,实现一步增容,进而改善两相间的相容性,提高共混体系的力学性能。由上述的两个探究实验中发现,单纯在PA6/POE体系中加入DCP不能很好地提高体系的韧性。固定PA6/POE质量比为85/15,DCP用量为0.2份,探讨不同用量的MAH对PA6/POE/DCP共混体系性能的影响。

图4是MAH不同用量对PA6/POE/DCP共混体系缺口冲击强度以及拉伸强度的影响。

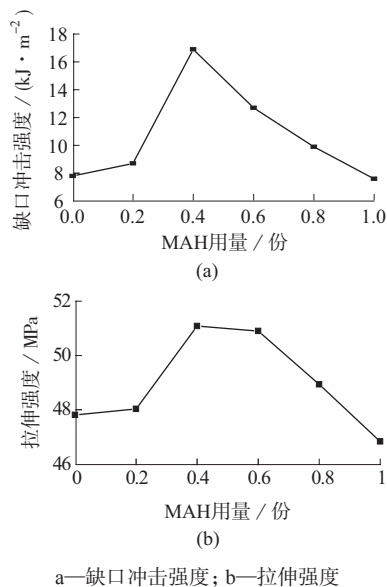


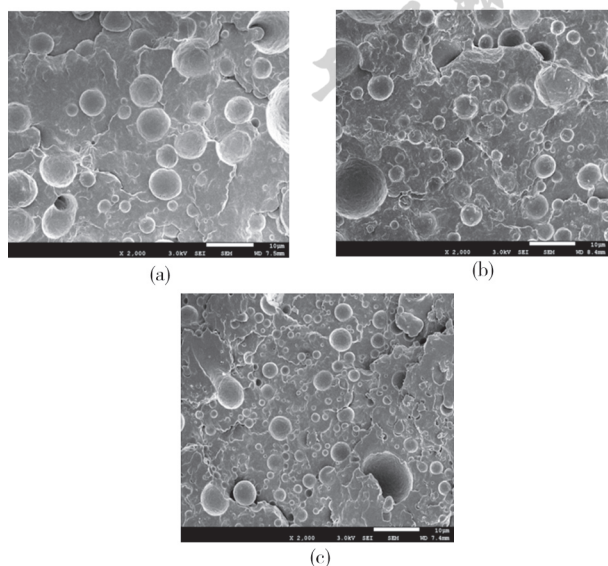
图4 MAH用量对PA6/POE/DCP共混体系缺口冲击强度及拉伸强度的影响

从图4可以看出,随着MAH用量的增加缺口冲击强度以及拉伸强度都呈现先增加后减小的趋势,纯PA6的缺口冲击强度为 4 kJ/m^2 、拉伸强度

为 69 MPa,当 PA6/POE 的质量比为 85/15 时共混体系的缺口冲击强度约为 7.8 kJ/m^2 、拉伸强度迅速下降到 47.6 MPa 左右。当 DCP 用量为 0.2 份时,添加 MAH 后,在 MAH 用量为 0.4 份时共混体系的缺口冲击强度约为 16 kJ/m^2 ,缺口冲击强度相对于纯 PA6 提高了大约 12 kJ/m^2 ,拉伸强度为 51.8 MPa 左右。实验结果说明 MAH 的加入能够在一定程度上提高 PA6/POE/DCP 共混体系的韧性,及提高 PA6/POE 简单物理共混体系的拉伸强度,这一方面说明了 MAH 成功地接枝上 POE,另一方面,POE-g-MAH 能够改善 PA6 与 POE 之间相界面的相容性。MAH 可以与 PA 的端基氨基发生化学反应^[5],在微相形成 POE-g-MAH-PA6 的接枝链,从原来的物理上相容达到一定程度上的化学相容,使得两相相互作用提高,降低分散相的尺寸,这样有利于应力的传递,从而提高共混物的力学性能。

3 SEM 分析

图 5 是 PA6/POE, PA6/POE/DCP, PA6/POE/DCP/MAH 共混体系的冲击断面的 SEM 照片。



a—PA6/POE(85/15); b—PA6/POE/DCP(85/15/0.2);
c—PA6/POE/DCP/MAH(85/15/0.2/0.4)

图 5 PA6/POE, PA6/POE/DCP, PA6/POE/DCP/MAH 共混体系的冲击断面的 SEM 照片

从图 5 可以明显地看到,3 个断面中作为分散相的 POE 尺寸依次变小,且小尺寸微粒也越来越多。根据橡塑增韧理论可知,减小分散相的分散尺寸可以适当地提高共混体系的韧性。加入了 0.2 份 DCP 后 POE/PA6 在相界面处发生微相交联,一定

程度上可以减小 POE 的分散相尺寸,起到一定的粉碎作用;在 PA6/POE/DCP 共混体系中继续加入 MAH 后,在高温挤出下 DCP 分解成的过氧自由基攻击 POE 产生活性基,该活性基与 MAH 进行接枝反应,接枝生成 POE-g-MAH,与此同时,接枝后的 POE-g-MAH 与 PA6 的端基氨基引发反应,形成 POE-g-MAH-PA6 的微观相容状态。

4 结论

(1) 在 PA6/POE 的直接共混体系中,随着 POE 含量的增加,体系的缺口冲击强度略有提高,拉伸强度随着 POE 用量的增加降低了约 20 MPa。

(2) 添加 DCP 后的 PA6/POE 共混体系中最优的加工转速是 100 r/min, DCP 最佳的添加量是 0.2 份,此时缺口冲击强度为 10 kJ/m^2 。

(3) 控制 PA6/POE/DCP 的质量比,改变 MAH 用量,在 MAH 用量为 0.4 份时,缺口冲击强度相对于纯 PA6 提高了约 12 kJ/m^2 ,拉伸强度提高到 53 MPa 左右。

(4) SEM 断面分析发现,在 PA6/POE, PA6/POE/DCP, PA6/POE/DCP/MAH 三体系的冲击断面中作为分散相的 POE 分散尺寸越来越小,从侧面也反应出两者间的界面张力变小。

参考文献

- [1] 王炜,杨云峰,王海平. 尼龙增韧改性的研究进展[J]. 塑料制造, 2008(1/2):116-121.
Wang Wei, Yang Yunfeng, Wang Haiping. Research progress on toughened nylon[J]. Plastics Manufacture, 2008(1/2):116-121.
- [2] 张明,张云灿,吕忆农. 相容性对 PA66/POE 共混材料形态、微结构及力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2005, 10(5):24-29.
Zhang Ming, Zhang Yuncan, Lyu Yinong. Effect of miscibility on the morphology and microstructure and mechanical properties of PA66/POE blends[J]. Acta Materica Compositae Sinica, 2005, 10(5):24-29.
- [3] 宋波,黄锐. PA6/POE/POE-g-MAH 形态与性能研究[J]. 塑料工业, 2007, 10(6):12-15.
Song Bo, Huang Rui. Study on the morphology and performance of PA6/POE/POE-g-MAH[J]. China Plastics Industry, 2007, 10(6):12-15.
- [4] Heinen W, Erkens S W, Duin M Van, et al. Model compounds and ^{13}C NMR increments for the characterization of maleic anhydride-grafted polyolefins[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1999, 37(23):4368-4385.
- [5] 王卫卫,刘媛,周琦,等. POE-g-MAH 及其在增韧尼龙中的应用[J]. 现代塑料加工应用, 2007, 19(6):24-26.
Wang Weiwei, Liu Yuan, Zhou Qi, et al. POE-g-MAH and its application in toughened PA6[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2007, 19(6):24-26.