

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.08.008

柠檬酸原位增容聚苯醚/尼龙 66 合金的研究

王欣,何亚东,李刚,蒋兆寅,信春玲

(1. 北京化工大学机电工程学院,北京 100029; 2. 教育部高分子材料加工装备工程研究中心,北京 100029)

摘要:为解决聚苯醚(PPE)和尼龙 66 (PA66)的相容问题,选用柠檬酸进行原位增容,采用两种不同的挤出共混方式制备 PPE/PA66 合金,并与现有增容剂 PPE-g-MAH 的增容效果进行了对比。考察增容剂对合金力学性能和微观形貌的影响,并探讨柠檬酸的增容机理。结果表明,柠檬酸原位增容时,选用两步挤出工艺,能够得到力学性能优良的合金,当柠檬酸用量为 1 份时,合金的拉伸强度为 70.31 MPa,弯曲强度为 89.23 MPa,冲击强度为 15.76 kJ/m²。用柠檬酸原位增容时,合金的分散相尺寸明显减小,均匀性得到改善。

关键词:聚苯醚;尼龙 66;柠檬酸;原位增容

中图分类号:TQ323.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2012)08-0036-04

In-Situ Compatibilization of Citric Acid on PPE/PA66 Blends

Wang Xin, He Yadong, Li Gang, Jiang Zhaoyin, Xin Chunling

(1. School of Mechanical and Electronically Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Research Center for Polymer Processing Equipment, Ministry of Education, Beijing 100029, China)

Abstract: Poly (phenylene ether) / nylon 66 (PPE/PA66) alloys in-situ compatibilized by citric acid were prepared by two different extrusion blending methods in order to solve the compatibility problems of the alloys, the compatibilizing effect of citric acid was compared with that of PPE-g-MAH. The effects of two compatibilizers on the mechanical properties and microstructure of the alloys were investigated, and the compatibilization mechanism of citric acid was discussed. The results showed that when citric acid was used for in-situ compatibilizing the alloys and two-step extrusion processing technology was adopted, the alloys with excellent mechanical properties could be obtained, when the content of citric acid was 1 phr, the tensile strength, flexural strength and impact strength of the alloys could reach 70.31 MPa, 89.23 MPa and 15.76 kJ/m² respectively. The dispersed phase size of the alloys decreased obviously and the dispersion uniformity was improved when citric acid was adopted.

Keywords: poly(phenylene ether); nylon 66; citric acid; in-situ compatibilization

聚苯醚(PPE)是一种热塑性树脂,具有良好的力学性能、耐热性能和阻燃性能,但是它存在一个致命的弱点——熔体黏度高,流动性差,加工成型困难,这大大限制了它的应用^[1]。尼龙(PA)的耐化学药品性能、加工性能优良。PPE和PA的混合物为典型的相分离体系,PPE为非结晶性树脂,而PA为结晶性树脂,两种不相容聚合物的简单共混物的界面粘结强度弱,冲击性能和拉伸性能均较差。因此为了得到综合性能优良的PPE/PA合金,必须在共混体系中加入合适的增容剂^[2-3]。

常用的增容剂有马来酸酐接枝聚苯醚(PPE-g-MAH)、马来酸酐接枝苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙炔共聚物(SEBS-g-MAH)等,这些增容剂的加入可以使PPE与PA的相容性得到提高,共混物的形态结构和力学性能得以改善^[4],但其价格较高。笔者选用柠檬酸作为PPE/PA66合金的增容剂,其增容

机理如下:柠檬酸与PPE的端羟基反应,生成物与PA66氨基或羧基反应生成酰胺或酰亚胺接枝共聚物,从而起到原位增容的作用^[5]。研究了共混工艺对PPE/PA66合金性能的影响,同时与现有增容剂PPE-g-MAH的增容效果进行了对比。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPE:LXR045,蓝星化工新材料有限公司芮城分公司;

PA66:EPR27,平顶山神马工程塑料有限责任公司;

柠檬酸:相对密度为1.542,北京恒业中远化工有限公司;

联系人:信春玲,副教授,主要从事发泡材料成型机理及成型工艺研究

收稿日期:2012-06-08

PPE-g-MAH: 日本旭化成公司;

苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SEBS): 503, 市售;

抗氧化剂: 市售。

1.2 主要仪器与设备

同向双螺杆挤出机: ZSK25 型, 德国 W & P 公司;

注塑机: HTF120X2 型, 浙江宁波海天塑料机械集团;

高速搅拌机: GRH-10 型, 辽宁阜新市轻工业机电设备厂;

干燥箱: PH050A 型, 上海益恒实验仪器有限公司;

万能试验机: XWW 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

塑料摆锤冲击试验机: ZBC 1400-2 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S4700, 日本日立公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: NICOLET 6700 型, 美国 Thermo Fisher 公司。

1.3 试样制备

试样制备采用的工艺路线:

(1) 工艺 1

采用一步法, 将 PPE、PA66、增容剂柠檬酸、增韧剂 SEBS 及抗氧化剂按预定质量比(PPE: PA66 = 40: 60)在高速搅拌机中混合均匀, 用双螺杆挤出机挤出造粒。

(2) 工艺 2

采用两步法, 将 PPE、增容剂柠檬酸、增韧剂 SEBS 及抗氧化剂按预定配比在高速搅拌机中混合均匀, 用双螺杆挤出机造粒, 再将粒料与 PA66 按一定比例混合, 混合均匀后用双螺杆挤出机挤出造粒。

将按以上步骤得到的粒料在 120℃ 干燥箱中干燥 3~4 h, 用注塑机制备标准试样。

1.4 性能测试与表征

制备的所有试样均在室温下放置 24 h 后进行性能测试。

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试, A 型缺口;

将冲击断裂后得到的试样断面经过甲苯刻蚀、

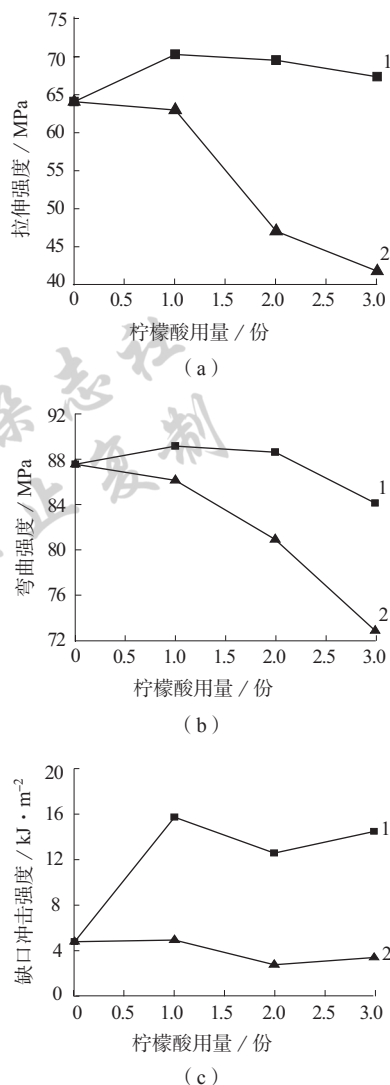
喷金后, 采用 SEM 观察其微观形貌;

对工艺 2 挤出得到的粒料用甲苯和甲酸提纯, 对得到的产物进行 FTIR 分析。

2 结果与讨论

2.1 不同工艺对合金力学性能的影响

不同工艺对合金力学性能的影响如图 1 所示。



1—工艺 2; 2—工艺 1

a—拉伸强度; b—弯曲强度; c—缺口冲击强度

图 1 不同工艺对合金力学性能的影响

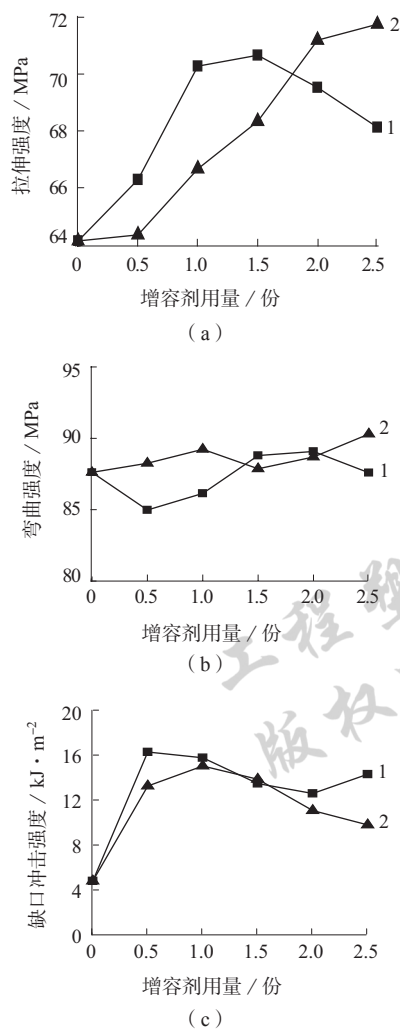
由图 1 可以看出, 与工艺 1 相比, 采用工艺 2 制得合金的性能明显较优异, 原因是采用工艺 1 时, 柠檬酸与 PPE 没有充分的时间反应, 柠檬酸分解生成的水造成 PA66 降解, 从而影响合金的力学性能。采用工艺 2 时, 柠檬酸与 PPE 之间可进行充分的反应, 从而使合金的力学性能较工艺 1 得到明显提高。

由图 1 可以看出, 当柠檬酸的用量为 1 份时, 采用工艺 2 制得合金的拉伸强度、弯曲强度、冲击

强度达到最大值,分别为 70.31 MPa, 89.23 MPa, 15.76 kJ/m², 较工艺 1 的最大值分别提高了 11.6%, 3.54%, 220%。

2.2 不同增容剂对合金力学性能的影响

图 2 为不同增容剂对合金力学性能的影响。



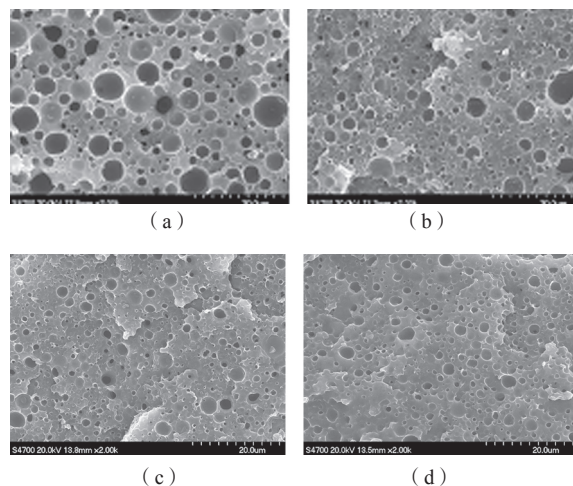
1—柠檬酸(工艺 2); 2—PPE-g-MAH
a—拉伸强度; b—弯曲强度; c—缺口冲击强度

图 2 不同增容剂对合金力学性能的影响

由图 2 可看出,加入增容剂可以提高合金的力学性能。用柠檬酸作增容剂时,当柠檬酸用量为 1.0 份时,合金的综合力学性能优异;用 PPE-g-MAH 作增容剂时,合金的综合力学性能较佳时的用量为 1.5 或 2 份。用较少量的柠檬酸就能达到 PPE-g-MAH 增容时的效果。因此,选用柠檬酸作增容剂不仅可以节约成本,而且所得合金的力学性能优异。

2.3 不同增容剂对合金微观相形态的影响

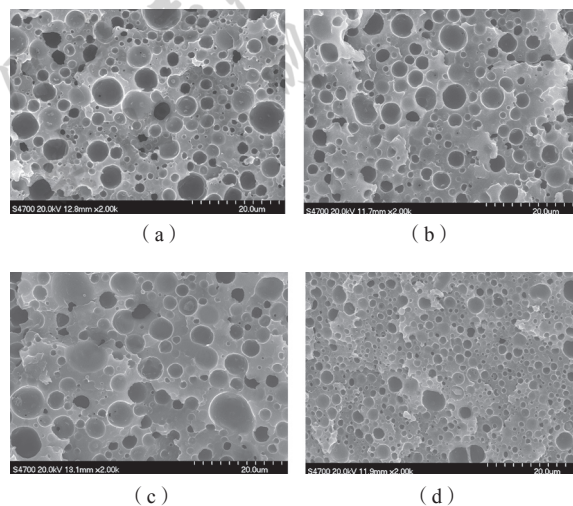
图 3 和图 4 分别为柠檬酸和 PPE-g-MAH 增容 PPE/PA66 合金断面的 SEM 照片。



PPE, PA66 与柠檬酸的质量比: a—40 : 60 : 0 ;

b—40 : 60 : 0.5 ; c—40 : 60 : 1 ; d—40 : 60 : 2.5

图 3 不同用量柠檬酸增容 PPE/PA66 断面的 SEM 照片



PPE, PA66 与 PPE-g-MAH 的质量比: a—40 : 60 : 0 ;

b—40 : 60 : 0.5 ; c—40 : 60 : 1 ; d—40 : 60 : 2.5

图 4 不同用量 PPE-g-MAH 增容 PPE/PA66 断面的 SEM 照片:

由图 3 和图 4 可以看出, PPE/PA66 合金是典型的海-岛结构, PA66 为连续相, PPE 为分散相, 甲苯刻蚀后断面处的 PPE 分散相被溶解。

由图 3 和图 4 还可以看出,合金中加入柠檬酸后,分散相的相畴明显得到细化。当柠檬酸用量为 0.5 份时,分散相尺寸明显减小,随着柠檬酸用量的增加,分散相尺寸的均匀性得到改善。用 PPE-g-MAH 增容合金,当用量为 2.5 份时,分散相相畴才明显细化,此时仅与 0.5 份柠檬酸增容时的分散相尺寸相当。因此加入少量柠檬酸即可达到 PPE-g-MAH 增容的效果。

2.4 FTIR 分析

对工艺 2 挤出得到的粒料用甲苯和甲酸提纯,

对 PPE, PA66 及提纯后的残留物进行 FTIR 分析, 结果见图 5。

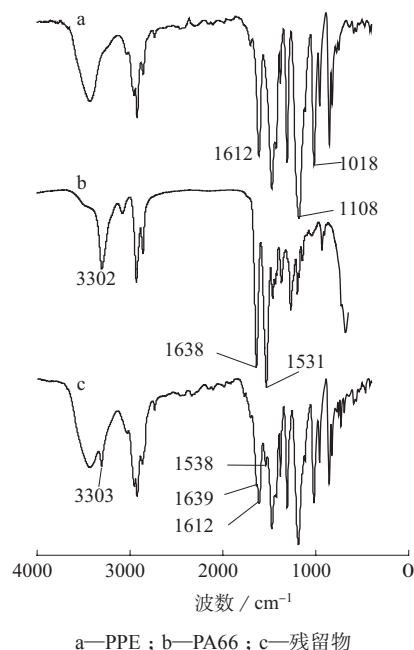


图 5 PPE、PA66 及残留物的 FTIR 谱图

由图 5 可以看出, 曲线 a 在 1018 cm^{-1} 和 1180 cm^{-1} 处出现了醚键的特征谱带, 这与 PPE 的 C—O 伸缩振动相一致, 在 1612 cm^{-1} 处出现了苯环的特征谱带; 曲线 b 在 1638 cm^{-1} 和 1531 cm^{-1} 处分别出现了 PA66 中 C=O 伸缩振动和 N—H 弯曲振动的特征吸收谱带。曲线 c 在 1639 cm^{-1} 处出

现了 C=O 特征峰, 在 1538 cm^{-1} 和 3303 cm^{-1} 处分别出现了 N—H 的弯曲振动峰和伸缩振动峰; 在 1612 cm^{-1} 处出现了苯环的特征谱带。表明曲线 c 中既有 PPE 的特征峰, 又有 PA66 的特征峰。可以初步证明, 在挤出过程中 PPE 与 PA66 发生了接枝反应。

3 结论

(1) 以柠檬酸作增容剂原位增容, 采用两步挤出工艺制备的 PPE/PA66 合金的力学性能优异。

(2) 与 PPE-g-MAH 作增容剂相比, 用少量柠檬酸可达到相同的增容效果, 且用柠檬酸增容时, 合金的分散相尺寸明显减小, 均匀性得到改善。

参考文献

- [1] 申瑜. 高性能聚苯醚/尼龙 6 共混合金的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [2] 张师军, 顾觉生, SEBS-g-MAH 对 PPE/PA66 相容性影响的研究[J]. 塑料工业, 2001, 29(3): 23-31.
- [3] 冯威, 励杭泉, 高瑜, 等. 反应挤出法制备 PPE/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] 管亦武, 苑会林, 钱丹, 等. 聚苯醚/尼龙 6 共混体系相容性的研究[J]. 塑料工业, 2008, 36(9): 9-12.
- [5] Chiang Chih-Rong, Chang Feng-Chih. Polymer blends of polyamide-6 (PA6) and poly (phenylene ether) (PPE) compatibilized by a multifunctional epoxy coupler [J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1998, 36(11): 1805-1819.

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业, 生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品, 为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨: 信誉第一; 质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

●改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。

●适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址: 辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编: 114225 电话: 0412-8935903 传真: 0412-8935803 网址: www.asjls.com