

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.10.006

GF / MAH-g-SEBS 改性 PA66 研究

李春艳, 苑会林

(北京化工大学新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用玻璃纤维(GF)及马来酸酐接枝苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯嵌段共聚物(MAH-g-SEBS)对尼龙(PA)66进行改性,并对复合材料的力学性能和微观结构进行了分析测试。结果表明,GF有效地提高了PA66的力学性能;MAH-g-SEBS的加入可以改善PA66/GF的界面状况,使GF和PA66紧密结合,增强了复合材料的韧性;GF和MAH-g-SEBS的添加,大大地降低了PA66的熔体流动速率,挤出加工时MAH-g-SEBS可以带动GF在基体树脂中流动,从而使GF更好地分散在PA66中。

关键词: 尼龙66; 苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯嵌段共聚物; 玻璃纤维; 力学性能; 界面结合

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)10-0024-04

Study on Modification of PA66 with Glassfiber and MAH-g-SEBS

Li Chunyan, Yuan Huilin

(The Key Laboratory of Beijing City on Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Nylon 66 (PA66) was modified by glassfiber (GF) and maleic anhydride grafted styrene-(ethylene butylene)-styrene block copolymer (MAH-g-SEBS). The mechanical properties and microscopic structure of the composite were analyzed and tested. The results showed that GF could improve mechanical properties of PA66 effectively, adding MAH-g-SEBS could improve PA66/GF interface status, so that GF and PA66 could combine closely and enhance the toughness of composite. The addition of GF and MAH-g-SEBS could effectively reduce the melting flow rate of PA66, MAH-g-SEBS could promote flowing of GF in the matrix resin when extrusion processing, thus made GF disperse better in PA66.

Keywords: nylon 66; styrene-(ethylene-butylene)-styrene block copolymer; glassfiber; mechanical properties; interface bonding

尼龙(PA)66主链上含有许多重复的酰胺基,具有良好的力学性能,同时具有耐磨性、耐热性、自润滑性和耐化学药品性等综合性能,可作为优良的工程塑料。但是PA66也有低温冲击强度低、抗蠕变性差、吸水性大等缺点。为了满足工程需要,近年来PA66的增强增韧改性研究十分活跃,而且已经取得了很大进展^[1-3]。

玻璃纤维(GF)可以大幅提高PA66的拉伸强度、弯曲强度及冲击强度^[4],马来酸酐(MAH)接枝过的橡胶粒子是PA66良好的增韧剂^[5-7],笔者系统讨论了长GF及MAH接枝苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯嵌段共聚物(MAH-g-SEBS)对PA66力学性能和加工性能的影响,并从微观分析了共混物的界面变化,解释了共混物性能变化的原因。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA66: EPR32, 神马尼龙工程塑料有限公司;

增强无碱长GF: 北京兴旺玻璃纤维有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 市售;

苯乙烯-(乙烯-丁烯)-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS): 东莞市捷达塑胶科技有限公司;

MAH: 市售;

过氧化二异丙苯(DCP): 市售。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: 20 mm × 40 mm, 昆山科信橡塑机械有限公司;

注塑机: JPH-120型, 广东泓利机器有限公司;

微机控制电子式万能试验机: 10 kN, 济南试金集团有限公司制造;

简支梁冲击试验机: XJJ-5型, 承德市金建检测仪器有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪: XNR-400B型, 承德

联系人: 苑会林, 教授, 主要从事新型高分子材料改性研究

收稿日期: 2012-08-10

市金建检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Hitachi S-4700 型, 日立公司。

1.3 试样制备

(1) 将 SEBS 与 MAH、DCP 按一定比例混合均匀, 在一定的螺杆转速下加入双螺杆挤出机中, 190℃ 下反应挤出, 制得 MAH-g-SEBS, 将其置于烘箱中, 60℃ 下干燥 8 h 后待用。

(2) 将 PA66、硅烷偶联剂处理过的 GF 置于烘箱中, 80℃ 下干燥 12 h 以上; 将不同配比的 MAH-g-SEBS 和 PA66 混合均匀, 从双螺杆挤出机主进料口加入混匀的物料, 并将 GF 由挤出机第 4 段进料口加入, 控制挤出机温度为 250~280℃, 调整螺杆转速、改变 GF 含量, 物料经熔融、塑化后挤出并冷却造粒。

(3) 将 PA66/MAH-g-SEBS/GF 粒料在 80℃ 下干燥 24 h, 将干燥好的粒料经注塑机注塑成标准样条, 其中熔体温度控制在 290℃, 模具温度控制在 90℃, 将样条充分冷却结晶后进行各项性能测试。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1447-2005 测试, 拉伸速率 10 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试, 测试速率 2 mm/min;

简支梁无缺口冲击强度 (室温) 按 GB/T 1043-1993 测试, 试样尺寸 80 mm × 10 mm × 4 mm, 支撑线间距为 60 mm。

MFR 按 GB/T 3682-2000 在 275℃, 2.16 kg 条件下测试。

2 结果与讨论

2.1 GF 含量对复合材料力学性能影响

图 1~图 2 为 MAH-g-SEBS 与 PA66 的比例一定 (15:85) 时, 随 GF 含量的变化, PA66/MAH-g-SEBS/GF 复合材料的弯曲强度、拉伸强度和无缺口冲击强度的变化图。

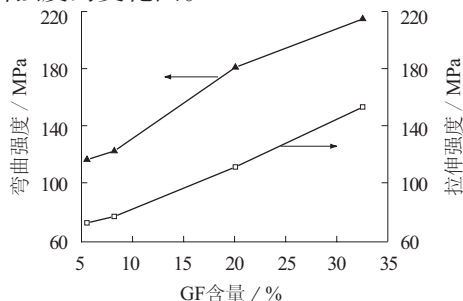


图 1 GF 含量对复合材料弯曲强度和拉伸强度的影响

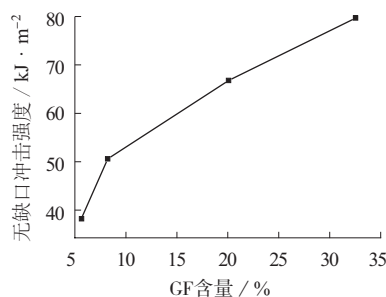


图 2 GF 含量对复合材料无缺口冲击强度的影响

由图 1、图 2 可见, 随 GF 含量的增加, 试样的拉伸强度、弯曲强度都会上升。GF 增强复合材料通过纤维断裂、纤维拔出、树脂断裂吸收能量^[8], 随 GF 用量的增加, 基体和纤维界面接触面积增加, 材料断裂需要消耗更多能量, 因此材料拉伸强度、弯曲强度、无缺口冲击强度会随着 GF 用量的增加而增加。但随着 GF 含量的增加, 挤出机背压也会提高, 如果复合物料 GF 含量过高会使挤出机背压太大, 物料无法顺利挤出, 容易堵塞螺杆, 另外 GF 含量过高会造成制品表面粗糙, 影响外观。综合考虑, 复合材料选择 GF 质量分数为 30% 左右为宜。

2.2 MAH-g-SEBS 含量对复合材料力学性能影响

图 3~图 4 为 GF 质量分数 32% 时, 随 MAH-g-SEBS 含量的变化, PA66/MAH-g-SEBS/GF 复合材料弯曲强度、拉伸强度及无缺口冲击强度的变化图。

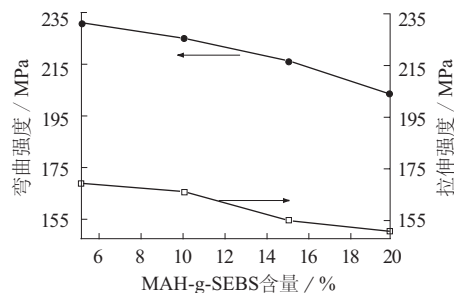


图 3 MAH-g-SEBS 含量对复合材料弯曲强度、拉伸强度的影响

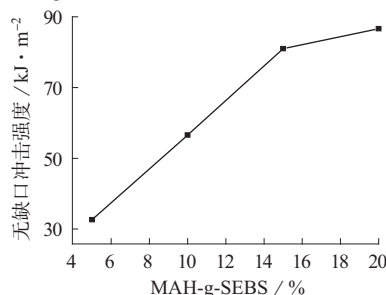


图 4 MAH-g-SEBS 含量对复合材料无缺口冲击强度的影响

由图 3 可见, 随着 MAH-g-SEBS 含量的增加, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度都会有所下降, 这是由于 SEBS 的拉伸强度和弯曲强度比纯 PA66 要

低得多,因此随着 MAH-g-SEBS 的增加,试样的拉伸强度和弯曲强度都会有所下降。

由图 4 可见,随着 MAH-g-SEBS 含量的增加,试样的无缺口冲击强度会上升。在冲击和拉伸试验中可观察到应力发白和细颈现象,因为在试样的形变过程中,同时发生银纹化和剪切屈服,根据银纹-剪切带理论:MAH-g-SEBS 粒子作为应力中心,诱发大量的银纹和剪切带,银纹和剪切带的发生和发展都要消耗大量的能量,而应力场的相互干扰和重叠也能诱发银纹和剪切带^[6];另一方面,MAH-g-SEBS 粒子还能终止银纹,使之不致发展成破坏性的裂纹乃至裂缝^[9],从而使材料的冲击强度大幅增加。在一定范围内,随着 MAH-g-SEBS 用量的增加,诱发的银纹和剪切带越多,因而试样断裂消耗的冲击能量越多,材料的韧性就越好。

2.3 复合材料的 SEM 照片分析

MAH-g-SEBS 与 PA66 的比例不同,GF 质量分数不同时,复合材料试样冲击断裂后的断面喷金后由 SEM 观察的微观形貌如图 5 所示。

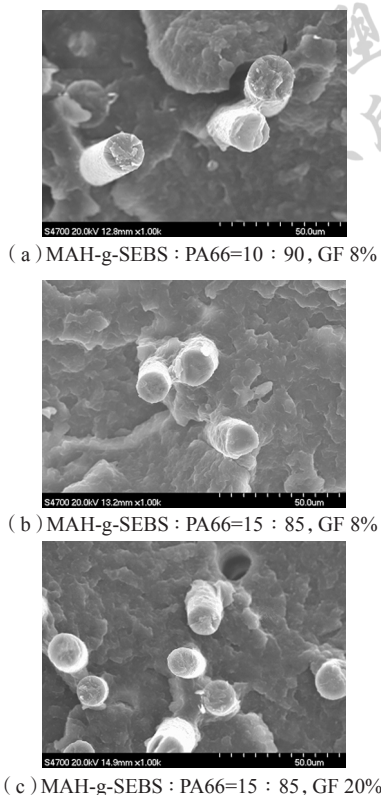


图 5 复合材料试样断面形貌的 SEM 照片

由图 5 可见,部分 GF 嵌入到基体树脂中,部分 GF 暴露在断面表面,嵌入到树脂中的 GF 已与树脂形成了很好的界面相;对比图 5a、图 5b 可见,随着 MAH-g-SEBS 的增加,GF 更多地嵌入到树脂中,暴

露在树脂表面的 GF 表面也附有一层树脂,形成了一定的界面粘结,这是因为 MAH-g-SEBS 和 PA66 中的氨基发生化学反应,改善了共混体系界面状况。MAH-g-SEBS 粒子一方面与 PA66 基体紧密结合,另一方面与 GF 表面羟基作用,使 GF 被橡胶粒子包裹起来,从而使 PA66 和 GF 紧密结合。而随 MAH-g-SEBS 含量的增加,GF 更加紧密地结合在 PA66 基体中。这也解释了当试样受到冲击时,复合材料的冲击强度提高是因为 MAH-g-SEBS 粒子的加入增加了 GF 从 PA66 基体中拔出的阻力。由图 5c 可见,GF 含量增加时,MAH-g-SEBS 粒子也能很好地包裹住基体中的 GF,从而保证了 PA66 /MAH-g-SEBS /GF 复合材料的良好力学性能。

2.4 复合材料的 MFR 分析

图 6 为当 MAH-g-SEBS : PA66=15 : 85 时,GF 含量对复合材料 MFR 的影响。图 7 为当 GF 含量为 20% 时,MAH-g-SEBS 含量对复合材料 MFR 的影响。

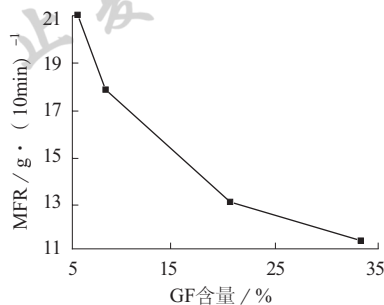


图 6 GF 含量对复合材料 MFR 的影响

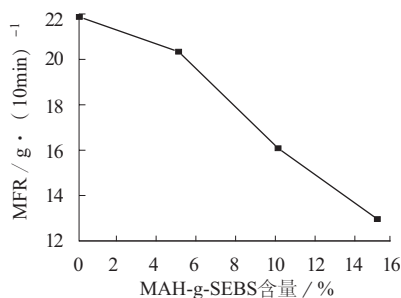


图 7 MAH-g-SEBS 含量对复合材料 MFR 的影响

由图 6 可见,随着 GF 含量的增大,PA66 /MAH-g-SEBS /GF 复合材料的 MFR 先迅速减小,后基本保持平稳。由图 7 可见,随 MAH-g-SEBS 含量的增大,复合材料的 MFR 也迅速减小。GF 和 MAH-g-SEBS 的添加,虽然提高了 PA66 的综合性力学性能,但是复合材料熔体的黏度变大,流动性变差,导致材料加工性下降,因此添加剂的用量要保持在适当的范围内,使材料具有良好的综合性能。实

验发现, GF 含量为 30%, MAH-g-SEBS : PA66 为 15 : 5 时,复合材料在拥有良好力学性能的同时也可以满足一般的加工要求。

2.5 MAH-g-SEBS 含量对 GF 在 PA66 中分散性的影响

图 8 是 MAH-g-SEBS 不同含量时复合材料的注塑样条照片。

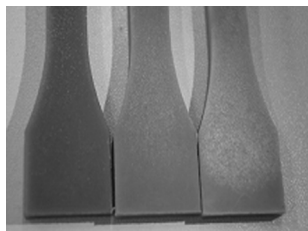


图 8 MAH-g-SEBS 不同含量时复合材料的注塑样条
(由左向右 MAH-g-SEBS:PA66=0:100, 10:90, 15:85)

如图 8 所示,随 MAH-g-SEBS 含量的增加,样条的注塑末端纯树脂的长度在减小。这是因为 PA66 和 GF 的流动性不同造成的。纯 PA66 的 MFR 很大(68 g / 10 min),而 GF 的流动性差,复合材料在加工时 PA66 流的快,导致 GF 在 PA66 中分布不均,而 MAH-g-SEBS 改善了复合材料的界面相容性,使 PA66 与 GF 更加牢固地结合在一起,带动 GF 和 PA66 一起流动,从而使 GF 更均匀地分布在 PA66 中。

3 结论

(1) 随 GF 含量的增加, PA66 / MAH-g-SEBS / GF 复合材料的拉伸强度、弯曲强度及无缺口冲击强度都会大幅上升。

(2) 随 MAH-g-SEBS 含量的增加, PA66 / MAH-g-SEBS / GF 复合材料的拉伸强度和弯曲强度都有所下降,但无缺口冲击强度会上升。GF 质量分数为 32%, PA66 / MAH-g-SEBS 质量比为 100 / 15 时,复合材料的拉伸强度为 154.5 MPa,弯曲强度为 216.3 MPa,无缺口冲击强度为 80.4 kJ/m²。

(3) SEM 分析表明, MAH-g-SEBS 可以改善共混体系界面状况,使 GF 紧密地结合在 PA66 基体中,是 PA66 有效的增韧剂。

参考文献

- [1] 刘欣然,赵海燕,姚艳梅,等. PA6 增韧改性研究进展[J]. 塑料科技, 2010, 38 (6): 87-91.
- [2] 杨其,匡俊杰,赵亮,等. PA66 的增韧增强研究[J]. 塑料工业, 2005, 33 (4): 18-20.
- [3] 樊孝玉,孟大维,吴秀玲. 工程塑料尼龙 66 的增韧改性研究状况[J]. 广州化工, 2004, 32 (4): 46-48.
- [4] 段召华,周乐,陈弦,等. 长玻璃纤维增强尼龙 66 力学性能的研究[J]. 塑料工业, 2009, 37 (4): 32-34.
- [5] 汪永伟,王玉东,赵清香,等. SEBS-g-MAH 增韧尼龙 1012 的研究[J]. 塑料工业, 2008, 36 (1): 57-59.
- [6] 杨其,张小军,毛益民,等. MAH 接枝 EPDM 增韧 PA66 的研究[J]. 现代塑料加工应用, 2007, 16 (5): 14-17.
- [7] 刘义,张建纲,容树茂,等. MAH-g-POE 及玻璃纤维对尼龙 66 的改性研究[J]. 石化技术与应用, 2007, 25 (2): 138-141.
- [8] Norman D A, Richard E. The effect of fiber orientation on the toughening of short fiber-reinforced polymers [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 90 : 2740-2751.
- [9] 李学峰. 用 MAH 改性 PE 和 EPDM 增韧 PA66 及增韧机理分析[J]. 抚顺石油学院学报, 1997, 17 (3): 22-26.

2012 年国际塑料机械行业发展前景研究分析

塑料机械应用范围包括:包装、农业、建筑、汽车等多个领域。由于塑料质轻、可循环利用,可低温成形、可多功能化,其用途越来越广,用量越来越大,以塑代钢、以塑代木发展趋势愈演愈烈。中国塑机行业的发展潜力很大,后劲很足,尤其是一些科技含量高、性能好、价格相对适中的机型,如特大型、精密、专用注塑机,低温、大功率型单螺杆挤出机,用于生产高阻渗性和耐热性包装材料等的多层共挤吹塑机等,都有很好的发展前景。

1 国外塑料机械市场

欧洲的塑料机械行业非常注重创新,发展后劲强大,每年全球塑料机械行业有一半的出口额来自欧洲。其中法国机械制造商已经开始抓住机会开拓市场。据了解,目前法国塑料机械年销售额约 19 亿美元,在全球排名仅次于日本、美国、德国,居第四位,而德国作为塑料机械行业的头号强国,制造技术处于世界领先水平,近年来仍保持着强劲的发展势

头。俄罗斯的塑料机械市场前景看好,引起了世界各国塑料机械制造商的高度重视和激烈竞争。

不仅欧洲机械公司加大营销力度,许多亚洲机械公司也跃跃欲试,力争在俄罗斯占据一席之地。

2 国内塑料机械市场

我国塑料机械行业当前存在的自主创新能力较低、高档与个性化专用品种较少,行业集中度低等问题,使中国的塑料机械行业还不能尽快赶上国外塑料机械水平。

今年 2 月,中国出口吹塑机 264 台,金额 801 万美元;进口 32 台,金额 2535 万美元。1~2 月,中国累计出口吹塑机 2140 台,进口 54 台,金额分别为 2353 万美元和 4731 万美元,累计逆差约为 2380 万美元。

尽管中国塑料机械市场落后于欧洲、北美和日本等地,但也已经有十余家企业开始研发和生产全电动的注塑机。随着国内塑料机械企业的不断崛起,更高效更节能的塑料机械也纷纷涌现出来。
(卓创资讯)