

PA6/PC 合金的网络结构化增韧

陈 军 吴 唯 陈玉洁 何三雄

罗本皓

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237) (上海亨斯迈聚氨酯有限公司, 上海 200245)

摘要 以尼龙(PA)6、聚碳酸酯(PC)为主要原料并加入聚烯烃弹性体(POE)及扩链剂(HDI),经反应挤出制备了一种新型PA6/PC合金。探讨了HDI对PA6/PC合金的增韧机理,对合金性能与多重网络结构的关系进行了分析,并探讨了不同增韧剂对合金力学性能的影响。结果表明,这种新型增韧合金具有优异的力学性能。

关键词 尼龙6 聚碳酸酯 扩链剂 网络结构 增韧

由于聚碳酸酯(PC)具有较高的冲击强度和耐热性,因此将尼龙(PA)6与PC共混后可以获得更为优越的性能。但是PA6/PC共混物是热力学不相容体系^[1-4],两相间因界面张力大、界面粘接力弱,导致分散状况不好,共混物的力学性能差。扩链剂通过链端基的反应可以有效提升PA6的相对分子质量,起到增加粘度的作用;另外扩链剂通过与氨基、羧基和羟基的反应^[5],使PA6本身的分子链互相反应并与PC的分子链反应,从而将本来相容性较差的PA6/PC共混体系转化为分子间由扩链剂相连接的网络结构^[6-9],较大幅度地提高了PA6/PC共混体系的性能,可用来制备具有更高性价比的工程塑料合金。笔者在聚烯烃弹性体(POE)增韧PA6/PC合金的基础上,通过添加不同用量的六亚甲基-1,6-二异氰酸酯(HDI)进行共混挤出,再经过结构分析与性能测试,确定合金各组分的理想配比,并比较了在加入HDI后不同增韧剂对合金力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: YH800, 岳阳巴陵石化化工化纤有限公司;

PC: 2805 型, 中粘, 德国拜耳公司;

HDI: 三聚体, HXLV 型, 上海涂料有限公司;

POE: ENGAGE, 上海杜邦有限公司;

马来酸酐接枝聚烯烃弹性体(POE-g-MAH): CMG9805, 上海日之升新技术发展有限公司;

苯酚、甲醇: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备、仪器

同向双螺杆挤出机: TE-34 型, 中国化学工业部化工机械研究院;

注塑机: CJ80M3V 型, 广东震德塑料机械有限

公司;

真空除湿干燥机: ZK-025 型, 上海实验仪器总厂;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: IR-7865 型, 上海分析仪器厂;

万能力学测试实验机: 深圳市新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: UJ-40 型, 承德市材料实验机厂;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-630LV 型, 日本 Jeol 公司。

1.3 试样制备

(1) HDI 的理论用量的测定

通过滴定法测定 PA6 的端氨基和端羧基的质量摩尔浓度, 按照 1 mol HDI 与 2 mol PA6 反应, HDI 的理论用量 W 按式(1)计算。

$$W = (1/2) \times G \times C_{v_0} \times 10^{-4} \quad (1)$$

式中: G ——HDI 摩尔质量;

C_{v_0} ——A6 中初始羧基或氨基的质量摩尔浓度^[10]。

由式(1)最终计算得到 HDI 的理论质量分数为 0.68%, 因此设计 HDI 的质量分数分别为 $0.25 \times 0.68\% = 0.17\%$ 、 $0.5 \times 0.68\% = 0.34\%$ 、 $1 \times 0.68\% = 0.68\%$ 、 $2 \times 0.68\% = 1.36\%$ 。

(2) PA6/PC 合金的制备

将 PA6 与 PC 于 90℃ 下干燥 6 h, 然后按质量比 PA6:PC:POE=18:1:1 与 HDI 按(1)中比例分别混合后加入双螺杆挤出机挤出。另取 PA6、PC 和 POE-g-MAH 按 POE 相同质量比并加入 0.34% HDI 共混挤出。挤出温度为 245℃, 螺杆转速为 66 r/min。挤出物经过水冷、造粒、干燥后注塑成标准试样。注塑温度为 240℃。合金配方如表 1 所示。

表1 PA6/PC 合金的配方 份

试样编号	PA6	PC	POE	HDI	POE-g-MAH
1 [#]	90	5	5	0	0
2 [#]	89.83	5	5	0.17	0
3 [#]	89.66	5	5	0.34	0
4 [#]	89.32	5	5	0.68	0
5 [#]	88.64	5	5	1.36	0
6 [#]	89.66	5	0	0.34	5

1.4 性能测试

利用 FTIR 对 PA6/PC 合金结构进行分析,扫描范围 3500 ~500 cm^{-1} ;

将试样冷冻脆断并表面镀金,然后利用 SEM 观察其断面结构,其中,高真空分辨率 3.0 nm,低真空分辨率 4.0 nm,放大范围 5 ~50 000;

拉伸性能按 ISO 527-2-1993 测试,拉伸速度 50 mm/min;

弯曲性能按 ISO 178-1993 测试;

缺口冲击强度按 ISO 179-1982 测试。

2 结果与讨论

2.1 PA6/PC 合金的 FTIR 分析

图1分别给出了添加 HDI 和不添加 HDI 的 PA6/PC 合金的 FTIR 谱图。

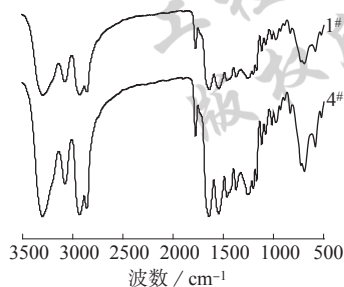


图1 添加 HDI 和不添加 HDI 的 PA6/PC 合金的 FTIR 谱图

由图1可以看出,1[#]和4[#]试样的谱图基本相同,这可能是因为 HDI 添加量很小,且主要用于扩链,并未合成新物质,对合金的影响不大。其中 PC 的特征吸收峰位于 3 080、1 015、2 930 cm^{-1} (碳酸氢盐),以及 1 776 cm^{-1} (C=O) 处。PA6 的吸收峰位于 1 638、1 544、1 200、929 cm^{-1} 处。

双酚 A 型 PC 能与许多聚合物发生酯交换反应。酯交换反应是聚酯间互容的必要条件,但也要求以一定的相容性为基础^[11-14]。然而,合金中宏观的分相分离使得反应只能在界面处发生。图1表明由于 C=O 基团的作用以及 O—CO—O 基团的存在,4[#]试样在 1 730、1 240、1 450 cm^{-1} 处的特征峰值有一定的增加,这种现象表明形成了 PA6-PC 共聚物,并且酯交换的速度很慢^[15]。

2.2 PA6/PC 合金的 SEM 分析

图2为扩链剂 HDI 添加前后 PA6/PC 合金液氮脆断后放大 5000 倍的 SEM 照片。

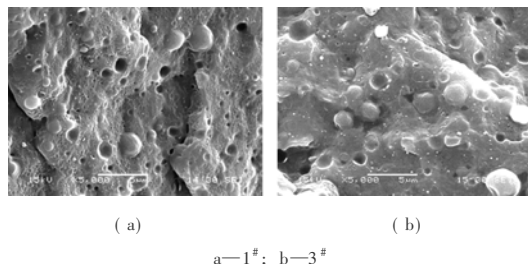
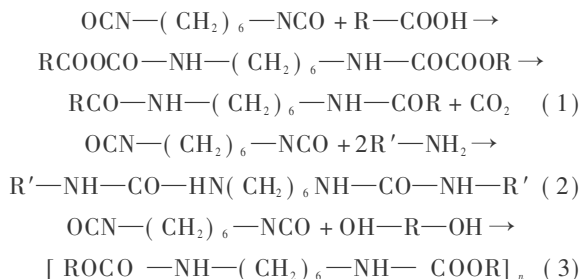


图2 PA6/PC 合金的 SEM 照片

由图2可以看出,不含 HDI 的 1[#]试样的 PA6 基体相与 PC 分散相之间界面明显,而加入 HDI 的 3[#]试样相界面变得模糊。这是因为 HDI 加入后,HDI 中的异氰酸酯基团能与 PA6 的端羧基、端氨基及 PC 的酚羟基反应。一方面可增大 PA6 相对分子质量,使合金性能提高;另一方面,HDI 与 PA6 和 PC 同时反应原位生成共聚物,提高了 PA6 与 PC 的相容性,而且由于反应导致的轻度交联使得合金中形成了更复杂的多重网络结构。PA6 和 PC 通过 HDI 发生反应,这使 PA6 与 PC 分子链连接在一起,将原本不相容的两相融合在了一起。其反应原理如下所示:



尽管 HDI 用量较少,却给合金的性能和结构带来了很大的变化。扩链使得作为基体相的 PA6 相对分子质量变大,PA6 相对分子质量的增大改变了合金中 PA6 相与 PC 相的粘度对比,使 PA6 相的粘度增大,剪切作用增强。挤出过程中强大的剪切力使 PA6 大分子链产生一定的取向,使 PA6/PC 合金的力学性能得到了大幅度提高。

同时由于 HDI 的加入使合金发生了交联反应,基体相 PA6 和分散相 PC 形成多重网络结构,当这种网络结构受到冲击破坏时,由于剪切拉伸而发生取向形成纤维状结构,在整个形态结构的变化中吸收了大量的冲击能量,因此合金的冲击强度得到大幅度提高。

2.3 HDI 用量对 PA6/PC 合金力学性能的影响

图3所示为 HDI 用量对 PA6/PC 合金拉伸性能的影响。由图3可以看出,当 HDI 的质量分数小于 0.34% 时,合金的拉伸强度反而低于 1[#] 试样;此后,随着 HDI 用量的增加,合金的拉伸强度开始高于 1[#] 试样并逐渐提高,但当 HDI 的质量分数为 1.36% 时,合金的拉伸强度有所降低。另外,加入 HDI 可以大幅度提高合金的断裂伸长率,但当 HDI 质量分数超过 0.34% 时,合金的断裂伸长率大幅降低,在 HDI 质量分数为 1.36% 时,甚至低于不加 HDI 的 1[#] 试样。综合以上数据可以看出,适量的 HDI 能够改善合金的拉伸性能。

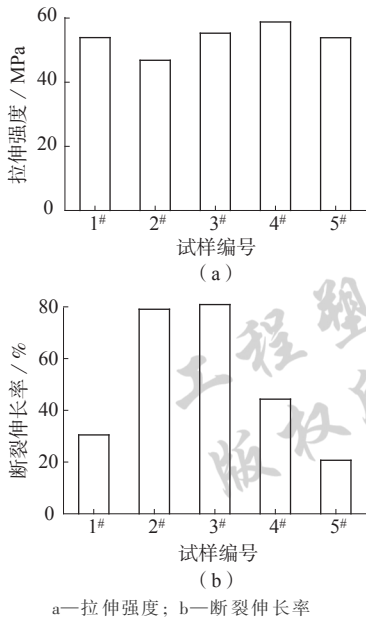


图3 HDI 用量对 PA6/PC 合金拉伸性能的影响

图4为 HDI 用量对 PA6/PC 合金弯曲强度的影响。由图4可以看出,当 HDI 质量分数为 0.17% 时,合金的弯曲强度反而低于不加 HDI 的 1[#] 试样。而后随着 HDI 用量的增加,合金的弯曲强度逐渐提高,这说明 HDI 用量增加可以有效提升合金的弯曲强度。

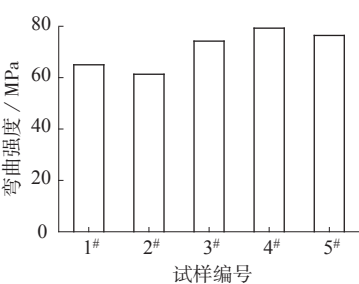


图4 HDI 用量对 PA6/PC 合金弯曲强度的影响

的影响。由图5可以看出,1[#] 试样由于 PA6 和 PC 相容性不好,其缺口冲击强度较低。加入 HDI 后,合金的冲击强度获得较大幅度提高。其中,3[#] 和 5[#] 试样的缺口冲击强度相对于没有加入 HDI 的 1[#] 试样分别提高了 278% 和 283%,达到 39.46 kJ/m² 和 40.03 kJ/m²,成为一种“超韧性”合金材料。这也说明 HDI 的加入能够较好地改善 PA6 和 PC 的相容性,从而提高合金的冲击性能。

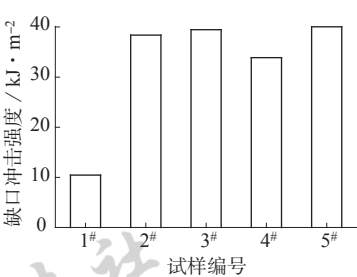


图5 HDI 用量对 PA6/PC 合金缺口冲击强度的影响

2.4 不同增韧剂对 PA6/PC 合金力学性能的影响

综合以上数据,当 HDI 质量分数为 0.34% 时,PA6/PC 合金具有较好的综合力学性能。但考虑到 POE 为非极性增韧剂,与 PA6 和 PC 等极性树脂存在相容性差的问题,故采用 POE-g-MAH 代替 POE 来增韧 PA6/PC 合金,表2比较了这两种增韧剂对合金力学性能的影响。

表2 不同增韧剂对 PA6/PC 合金力学性能的影响

试样	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / GPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa	缺口冲击强度 / kJ·m ⁻²
1 [#]	53.88	0.512	30.5	65.00	2.075	10.45
3 [#]	55.25	0.418	80.9	74.24	1.923	39.46
6 [#]	46.86	0.430	27.0	62.36	1.610	41.42

从表2可以看出,加入 POE-g-MAH 的 6[#] 试样的拉伸性能和弯曲性能反而不如加入 POE 的 3[#] 试样,甚至低于 1[#] 试样,但缺口冲击强度相对于 3[#] 试样略有提升。主要原因是 POE-g-MAH 分子内含有有反应活性很高的马来酸酐基团,在熔融过程中与 PA6 的端氨基发生了化学键合,这种反应有可能会影响一部分 HDI 与 PA6 的反应,从而削弱了 HDI 增加 PA6 相对分子质量的作用,并对合金的多重网络结构造成一定的破坏,影响了合金的力学性能,故合金的拉伸性能和弯曲性能下降。但由于 POE-g-MAH 与 PA6 和 PC 的相容作用,使得合金的冲击性能没有降低反而稍有提升。

3 结论

(1) 在 PA6/PC 合金中加入 HDI 后,其异氰酸酯基团能与 PA6 的端羧基、端氨基及 PC 的酚羟基

图5 为 HDI 用量对 PA6/PC 合金缺口冲击强度

反应。这一方面可增大 PA6 的相对分子质量, 提高合金的性能; 另一方面, HDI 与 PA6 和 PC 同时反应原位生成共聚物, 提高了 PA6 与 PC 的相容性, 而且由于反应导致的轻度交联使得合金中形成了更复杂的多重网络结构。

(2) 适量的 HDI 能够提高 PA6/PC 合金的拉伸性能和弯曲性能, 并大幅度提高合金的冲击性能, 使合金成为一种超韧性材料。其中, 当 HDI 质量分数为 0.34% 时, PA6/PC 合金具有较好的综合力学性能。

(3) 在加入 HDI 的条件下, 用 POE-g-MAH 代替 POE 后, PA6/PC 合金的拉伸性能和弯曲性能反而降低, 甚至低于不加 HDI 的合金, 冲击强度则稍有提升。

参考文献

- [1] 赵德仁, 张慰盛. 高聚物合成工艺学[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [2] Gattiglia E, Turtumo A, Pedemouto E. Blends of polyamide 6 with bisphenol-A polycarbonate I: Thermal properties and compatibility aspects[J]. J Appl Polym Sci, 1989, 38: 1807 - 1818.
- [3] Gattiglia E, Turtumo A, Pedemouto E. Blends of polyamide 6 with bisphenol-A polycarbonate II: Morphology-mechanical properties relationships[J]. J Appl Polym Sci, 1990, 41: 1411 - 1423.
- [4] Gattiglia E, Turturro A, Lamantia F P. Blends of polyamide 6 and bisphenol-A polycarbonate: Effects of interchange reactions on morphology and mechanical properties[J]. J Appl Polym Sci, 1992, 46: 1887 - 1897.
- [5] u Manyi, Chang Fengchi. Compatibilization of PET/PS blends

through SMA and PMPI dual compatibilizers[J]. Polymer, 2000, 41(5): 1719 - 1730.

- [6] 刘长生, 王琪. 尼龙 6/聚丙烯共混改性研究[J]. 湖北化工, 2001(3): 1 - 3.
- [7] 顾书英, 马广华, 罗源. 马来酞酐改性聚丙烯与尼龙 66 共混物的性能[J]. 塑料科技, 2000(4): 1 - 4.
- [8] 杨明山. 尼龙 6 与改性 PP 的共混研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1996(12): 86 - 89.
- [9] 冯绍华, 王玲玲. 聚烯烃相容剂改性尼龙 6 的研究[J]. 青岛化工学院学报, 1999(20): 136 - 141.
- [10] Inata H, Matsumura S. Chain extenders for polyester II: Reactivities of carboxyl-addition-type chain extenders; bis cyclic-imino ethers[J]. J Appl Polym Sci, 1986, 32(5): 5193 - 5202.
- [11] Li Maisen, Ma Changchai, Chang Fengchi. The mechanism and model reactions of epoxy-polycarbonate blends cured with aromatic amine[J]. Polymer, 1997, 38: 855 - 863.
- [12] Mondragon I, Gaztelamendi M, Nazabal J. Polycarbonate/phenoxy blends: Physical behavior and development of interchange reactions in melt-processing conditions[J]. Polym Eng Sci, 1986, 26: 1478 - 1482.
- [13] Montaudo G, Puglisi C, Samperi F. Chemical reactions occurring in the thermal treatment of polymer blends investigated by direct pyrolysis mass spectrometry: Polycarbonate/polybutyleneterephthalate[J]. J Polym Sci: Polym Chem, 1993, 31: 13 - 25.
- [14] Ishida H, Lee Y H. Study of exchange reaction in polycarbonate-modified polybenzoxazine via model compound[J]. J Appl Polym Sci, 2002, 83: 1848 - 1855.
- [15] Berty C, Bonora V, Pilati F, et al. Reactive blending of poly(ethylene terephthalate) and polycarbonate 2: A novel route to copoly(ester-ether)s[J]. Macromol Chem, 1992, 193: 1679 - 1686.

NETWORK STRUCTURED TOUGHENING OF PA6/PC ALLOY

Chen Jun, Wu Wei, Chen Yujie, He Sanxiong

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Luo Benzhe

[Huntsman Polyurethanes (China) Ltd., Shanghai 200245, China]

ABSTRACT With polyamide(PA) 6 and polycarbonate(PC) used as the major raw material, a new kind of PA6/PC alloy was prepared by reactive extrusion with the addition of POE and chain-extender HDI. Toughening mechanism of PA6/PC alloy toughened by HDI was studied and the relationships between properties and the multi-network structure of the alloy were analyzed. In addition, the influences of different kinds of tougheners on mechanical properties of the alloy were investigated. The results showed that the new kind of toughening alloy had excellent mechanical properties.

KEYWORDS polyamide 6, polycarbonate, chain-extender, network structure, toughing

沙伯公司大幅削减聚合物出口配额

由于在沙特的一些石化生产装置出现故障, 沙伯公司(SABIC)将大幅下调 2 月份出口到中国、东南亚市场的聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)配额。

中国的一位主要购买商称: “1~2 月, 沙伯公司给我们的 高密度聚乙烯(HDPE)和线性低密度聚乙烯(LLDPE)配

额将大幅削减 60%~70%。”

一些买家称, 沙伯公司削减石化产品供应量是因为其 1 套裂解装置和下游的聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)装置在 1 月初关闭, 进行为期 20~30 天的停工检修; 另一些买家则指出, 沙伯公司部分石化装置在 2009 年 12 月短暂的非计划停工后仍然没有恢复正常的开工水平。(中化报)