

不同原始颗粒尺寸的 PHE 对 PA66/PHE 共混物力学性能影响

王海桥¹ 安晶晶^{1,3} 曹应民² 张电子² 李鹏洲² 杨化浩³ 马永梅³ 曹新宇³

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 平顶山神马工程塑料有限责任公司, 平顶山 467013;

3. 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室新材料实验室, 北京 100190)

摘要 使用不同原始颗粒尺寸的聚酚氧(PHE)通过双螺杆挤出机分别与尼龙(PA)66共混制备PA66/PHE共混物。测试其力学性能,并用扫描电子显微镜(SEM)表征。研究发现,小颗粒尺寸的PHE制备的PA66/PHE共混物的分散相尺寸小、分散均匀且冲击强度得到提高,呈现协同效应,而拉伸强度基本与纯PA66保持一致;大颗粒尺寸的PHE制备的PA66/PHE共混物的分散相尺寸较大且容易发生团聚,其冲击强度降低,而拉伸强度有所增加。

关键词 共混 尼龙66 聚酚氧 协同效应

尼龙(PA)66由于具有强度高、耐磨、耐腐蚀、自润滑和良好的加工流动性等优异性能,被广泛应用于汽车、机械、电子电气、化工等领域。但是,由于其含有极性基团,吸水性较强,所得的制品尺寸稳定性较差,使其应用范围受到一定的限制。因此,对PA66改性的研究受到人们的广泛关注^[1-5]。

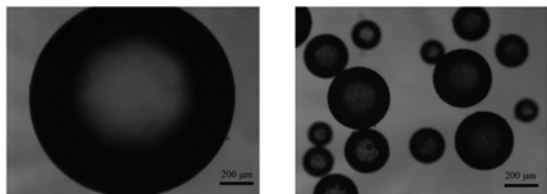
笔者使用不同颗粒大小的聚酚氧(PHE)^[6-7],通过双螺杆挤出机分别与PA66共混,将制备的PA66/PHE共混物进行力学性能测试,并用扫描电子显微镜(SEM)进行表征,研究不同颗粒尺寸的PHE对共混物力学性能和相形态的影响,并分析其原因。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66: EPR27H, 熔点为262℃, 平顶山神马工程塑料有限责任公司;

聚酚氧(PHE): 自制。2种不同颗粒尺寸的PHE,是通过控制PHE制备过程中分散剂的使用量来实现的。图1为原始PHE颗粒的偏光显微镜放大40倍的图片(明场)。从图1看出,大颗粒尺寸的PHE粒径大约为1.2 mm,而小颗粒尺寸的PHE最大粒径约为300 μm。



(a)

(b)

a—大颗粒尺寸的PHE; b—小颗粒尺寸的PHE

图1 PHE不同颗粒尺寸的偏光显微镜图

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: SK-540型, 常州实验机械厂;

注塑机: SZ-68/400型, 广东伊之密精密机械有限公司;

鼓风烘箱: 101A-2型, 上海实验仪器厂有限公司;

真空烘箱: ZK072型, 上海实验仪器厂有限公司;

SEM: JSM-6700F型, 日本日立电子股份有限公司;

冲击试验机: XJ-300型, 吴忠材料试验机厂;

电子拉力试验机: DXLL-10000型, 上海化工装备有限公司化工机械四厂;

傅立叶红外光谱(FTIR)仪: Tensor27型, 德国Bruker公司;

偏光显微镜: BX51-P型, 日本Olympus公司。

1.3 共混物制备

将PA66在鼓风烘箱100℃下干燥14 h; PHE在真空烘箱65℃下干燥30 h。将PA66/PHE分别按质量比为90/10、80/20、70/30、60/40、50/50、40/60、30/70、20/80、10/90混合、在双螺杆挤出机上挤出、造粒, 双螺杆各区的温度分别为: 100、200、270、270、270、270、265℃; 主机转速为250 r/min, 喂料速度为186 r/min; 将共混物在鼓风烘箱100℃下干燥8 h, 然后用注塑机注射成型, 注射温度为: 275、270、270、245℃。

1.4 性能测试

(1) 力学性能

缺口冲击强度按ASTM D256-2006测试, 在25℃下恒温24 h,;

拉伸强度按ASTM D638-2006测试, 在25℃下

恒温 24 h, 拉伸速率为 10 mm/min。

(2) SEM

将 PA66/PHE 共混物试样在液氮中放置 15 min, 脆断、切片, 然后在四氢呋喃中常温下浸泡 24 h, 刻蚀掉 PHE 组分, 然后在真空烘箱中干燥 30 min 除去多余的四氢呋喃, 最后, 在试样表面喷金, 用 SEM 来观察 PA66/PHE 共混物的相形态, 并拍照。

(3) FTIR

将 PA66/PHE 共混物在热台上加热至 290℃, 熔融后迅速涂在 KBr 盐片上, 冷却后放入干燥器中保存。用 FTIR 仪测试, 波长为 400 ~ 4000 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

图 2 是不同颗粒尺寸的 PHE 含量对 PA66/PHE 共混物的缺口冲击强度的影响。从图 2 可看出, 小颗粒尺寸的 PHE 制备的任意比例的 PA66/PHE 共混物的缺口冲击强度均高于纯 PA66 和 PHE, 呈现一定的协同效应, 而且随着 PHE 含量的增加, 共混物的缺口冲击强度也逐渐增大, 当 PHE 质量分数为 70% 时, 缺口冲击强度最大, 比纯 PA66 增加了 53%; 而大颗粒尺寸的 PHE 制备的 PA66/PHE 共混物的缺口冲击强度则随着 PHE 含量的增加呈现先下降后增加的变化趋势, 但始终低于纯 PA66 和 PHE 的缺口冲击强度。

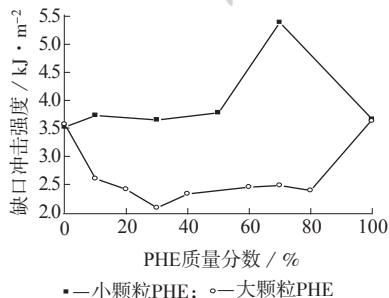


图2 PHE 含量对 PA66/PHE 共混物的缺口冲击强度的影响

图 3 所示 PHE 的含量对 PA66/PHE 共混物的拉伸强度的影响。从图 3 可知, 小颗粒尺寸的 PHE

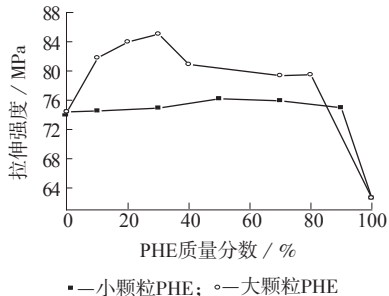
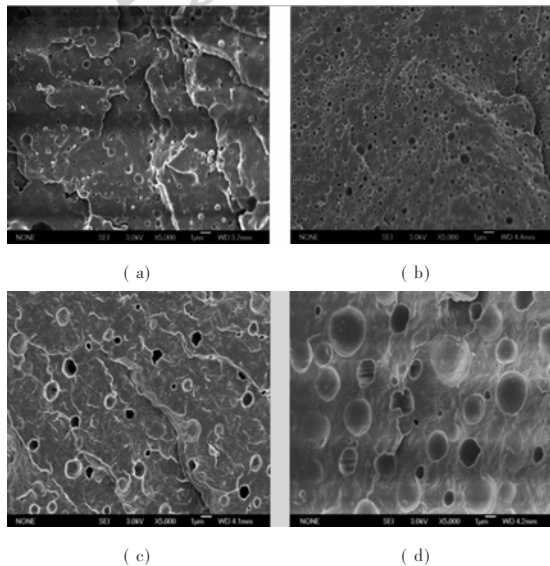


图3 PHE 含量对 PA66/PHE 共混物的拉伸强度的影响

制备的 PA66/PHE 共混物的拉伸强度随着 PHE 含量的增加, 基本与纯 PA66 的拉伸强度保持一致, 但始终高于纯 PHE 的拉伸强度, 呈现协同效应。而大颗粒尺寸的 PHE 制备的 PA66/PHE 共混物的拉伸强度则随着 PHE 含量的增加呈现先增大后减小的趋势, 但始终高于各自纯组分的拉伸强度, 呈现一定的协同效应。其中, 当 PHE 质量分数为 30% 时, 拉伸强度最大, 比纯 PA66 增加了大约 8 MPa。

2.2 SEM

图 4 是不同颗粒尺寸的 PHE 制备的 PA66/PHE 共混物的 SEM 照片, 孔洞部分为刻蚀掉的 PHE。从图 4 可看出, 相同含量、不同颗粒尺寸的 PHE 制备的 PA66/PHE 共混物的相形态有明显的差异: 小颗粒尺寸的 PHE 制备的 PA66/PHE 共混物中分散相的尺寸较小, 粒间距较小, 粒径分布较窄, 且分布比较均匀; 而大颗粒尺寸的 PHE 制备的 PA66/PHE 共混物中分散相的尺寸较大, 粒间距较大, 粒径分布较宽。



a—PA66/小颗粒 PHE(90/10); b—PA66/小颗粒 PHE(70/30); c—PA66/大颗粒 PHE(90/10); d—PA66/大颗粒 PHE(70/30)

图4 PA66/PHE 共混物 SEM 照片(×5000)

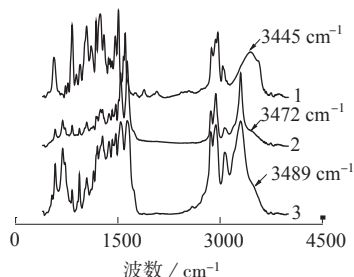
对于相同颗粒尺寸、不同共混配比的 PA66/PHE 共混物的相形态也有明显的差异: 随着 PHE 含量的增加, 小颗粒尺寸的 PHE 制备的 PA66/PHE 共混物中分散相的粒径并没有发生明显的变化(如图 4a、4b); 而大颗粒尺寸的 PHE 制备的 PA66/PHE 共混物中分散相的粒径明显增大(如图 4c、4d)。说明相同的工艺条件下, 随着 PHE 含量的增加, 由原始颗粒较大的 PHE 制备的 PA66/PHE 共混物中分散

相更容易发生团聚。

由于 PA66 为半结晶聚合物, 而 PHE 为无定形聚合物, 所以将其共混后, PHE 起到异相成核的作用, 从而使得共混物中 PA66 组分的晶粒尺寸较小, 晶体不完善, PA66 的结晶度降低、无定形区增加, 所以共混物的冲击强度会得到一定程度的提高。在相同体积含量时, 由于相尺寸较小的分散相的数量较多, 所以分散相较小的共混物中两相的接触界面相对较多, 进而对 PA66 结晶的影响更为明显, 从而使得共混物的缺口冲击强度增加更为显著。

2.3 FTIR

图 5 为 PHE 以及 PA66/PHE 共混物的 FTIR 谱图。从图 5 可看出, 与纯 PHE 相比, PA66/PHE 共混物中形成氢键的—OH 的伸缩振动峰(箭头所指处)的位置向高波数移动, 说明 PA66/PHE 共混物中 PA66 与 PHE 之间存在氢键作用^[8-9], 进而说明共混物中组分间存在部分相容性。结合 SEM 分析, PA66/PHE 共混物的界面相互作用较好, 且经过冲击后, 在界面周围出现由于塑性形变产生的应力变白现象, 从而能够吸收一定的能量, 但是由于共混物中分散相粒径越小, 粒间距越小; 粒径越大, 粒间距也越大。当裂纹发展时, 粒径较小的分散相由于粒间距较小, 可以及时抑制裂纹的扩散, 从而使共混物受到冲击后不容易断裂, 而粒径较大的分散相由于粒间距较大, 不能及时地阻碍裂纹的扩散, 所以受到冲击后容易断裂。



1—纯 PHE; 2—PA66/PHE(70/30); 3—PA66/PHE(90/10)

图 5 PHE 以及 PA66/PHE 共混物的 FTIR 谱图

3 结论

相同的工艺条件下, 大颗粒尺寸的 PHE 制备的 PA66/PHE 共混物中的分散相尺寸仍然较大, 且随着 PHE 含量的增加容易团聚; 小颗粒尺寸的 PHE 制备的共混物的分散相粒径较小, 且随着 PHE 含量的增加, 分散相的相尺寸变化不大。小颗粒尺寸的 PHE 制备的共混物的冲击强度、拉伸强度均呈现协同效应; 而大颗粒尺寸的 PHE 制备的共混物的缺口冲击强度则是急剧地下降, 而拉伸强度呈现协同效应。

参考文献

- [1] 黄兴. PA 共混改性研究进展[J]. 塑料科技, 2000(2): 37 - 40.
- [2] 黄荣福, 王静江, 张书源, 等. PA66/POE/POE-g-MAH 的分散相形态与力学性能的研究[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(8): 9 - 12.
- [3] Lu Yonglai, Zhang Guobao, Feng Meng, et al. Hydrogen bonding in polyamide 66/clay nanocomposite[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2003, 41: 2313 - 2321.
- [4] Retlaza A, Eguiazabal J I, Nazabal J. Structure and mechanical properties of polyamide 6, 6/poly(Ethylene Terephthalate) blends [J]. Polymer Engineering and Science, 2004, 44(8): 1405 - 1413.
- [5] Xu Xiangmin, Li Binjie, Lu Huimin, et al. The interface structure of nano-SiO₂/PA66 composites and its influence on material's mechanical and thermal properties [J]. Applied Surface Science, 2007, 254(5): 1456 - 1462.
- [6] Kim B K, Choit C H. Melt blends of poly(methyl methacrylate) with a phenoxy [J]. Polymer, 1996, 37(5): 807 - 812.
- [7] Dharaia D, Jana S C, Shafi A. A study on the use of phenoxy resins as compatibilizers of polyamide 6 (PA6) and polybutylene terephthalate (PBT) [J]. Polymer Engineering and Science, 2003, 43(3): 580 - 595.
- [8] Iriarte M, Espi E, Etxeberria A M, et al. Miscible blends of poly(ethylene oxide) and the poly(hydroxyl ether) of Bisphenol A (phenoxy) [J]. Macromolecules, 1991, 24(20): 5546 - 5551.
- [9] Martinez de Ilarduya A, Iruin J J, Fernandez-Bemid M J. Hydrogen bonding in blends of phenoxy resin and poly(vinylpyrrolidone) [J]. Macromolecules, 1995, 28(10): 3707 - 3712.

INFLUENCE OF DIFFERENT SIZE OF PHE ON MECHANICAL PROPERTIES OF PA66/PHE BLENDS

Wang Haiqiao¹, An Jingjing^{1,3}, Cao Yingmin², Zhang Dianzi², Li Pengzhou², Yang Huahao³, Ma Yongmei³, Cao Xinyu³

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Pingdingshan Shenma Engineering Plastics Co. Ltd., Pingdingshan 467013, China

3. Beijing National Laboratory for Molecular Science(BNLMS), Laboratory of New Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

ABSTRACT Polyamide 66/poly(hydroxyl ether of bisphenol A) (PHE) blends were prepared with different sizes of PHE by a

dual-screw extruder. The PA66/PHE blends were studied by mechanical properties test and scanning electron microscopy (SEM) characterization. The results showed that the size of dispersed phase of PA66/PHE blends, which produced by small size of PHE was small and the distribution was homogeneous. Moreover, the impact strength of blends was improved and presented synergistic effect; the tensile strength was almost as well as that of pure PA66. The size of dispersed phase of PA66/PHE blends, which produced by big size of PHE was big and could easily combine together. The impact strength of blends was decreased, and the tensile strength of blends was elevated.

KEYWORDS blend, PA66, PHE, synergistic effect

欢迎订阅 2010 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 26 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA) 千种表。2010 年定价 13 元/期, 全年 156 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获 6 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2010 年定价 13 元/期, 全年 78 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2009 年底共 37 卷 242 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2009 年底共 18 卷 71 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 200 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878057
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
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.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合 订 本 / 元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	156(单册)
合 计	213		1000(优惠)	1100(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合 订 本 / 元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999 ~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	
2005	6	7.5	45	93
2006	6	8	48	
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	78(单册)
合 计	77		450(优惠)	500(优惠)