

# PA66/POE/POE-g-MAH 的分散相形态与力学性能研究

黄荣福<sup>1,2</sup> 王静江<sup>2</sup> 张书源<sup>2</sup> 付志峰<sup>1</sup> 石 艳<sup>1</sup>

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 辽阳石化分公司研究院, 辽阳 111003)

**摘要** 以(乙烯/辛烯)共聚物(POE)和马来酸酐接枝POE(POE-g-MAH)并用,制备了尼龙(PA)66/POE/POE-g-MAH合金,研究了POE-g-MAH用量对合金形态结构、力学性能的影响。结果表明,随着POE-g-MAH含量的增加,PA66/POE/POE-g-MAH合金的形态结构得到明显改善,弹性体分散相粒径细化且分布均匀,冲击强度显著提高;分散相粒径越小,粒径分布越均匀,POE-g-MAH较好增韧PA66的粒径范围是0.1~0.3 μm;弹性体含量一定时,合金的缺口冲击强度随弹性体的细化而增大,但拉伸屈服强度和拉伸弹性模量不受影响。

**关键词** PA66 POE POE-g-MAH 弹性体粒径 力学性能

尼龙(PA)66具有强度高、耐磨、耐溶剂和使用温度范围广等优点,广泛用于汽车制造、机械设备、电子电器、医疗器械和精密仪器等领域。但PA66由于强极性的特点,存在吸湿性强、尺寸稳定性差且低温和干态下的缺口冲击强度低等缺点,使其应用受到限制,合金化是PA66改性的有效途径,其中PA66和(乙烯/辛烯)共聚物(POE)共混改性是近年来研究较多的共混体系<sup>[1-3]</sup>。以前研究较多的是POE的官能化及其产品对PA66/POE的增容增韧作用,而对合金中弹性体粒径大小与合金力学性能的关系研究较少。笔者以POE和马来酸酐接枝POE(POE-g-MAH)并用,通过改变POE-g-MAH含量以控制弹性体在PA66中的粒径大小和分布,研究了POE-g-MAH用量对合金形态结构、力学性能的影响,以获得制备超韧PA66所需的弹性体粒径范围。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PA66: FYR27, 相对粘度2.7, 神马工程塑料有限责任公司;

POE: 5061, 密度为0.686 g/cm<sup>3</sup>, 熔体流动速率(MFR)为0.5 g/10 min, 美国Exxon Mobil化工公司;

POE-g-MAH: KTR-9, MAH接枝率为0.8%, MFR为1.2 g/10 min, 沈阳科通有限公司。

### 1.2 主要设备和仪器

双螺杆挤出机: TSSJ-40型, 南京航空航天大学信立塑料机械厂;

注塑机: CWI-120D型, 上海纪威机械工业有限公司;

冲击试验机: CEAST6548型, 意大利Ceast公

司;

万能材料试验机: ILR30K型, 英国Lloyd公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-4700型, 日本Hitachi仪器厂。

### 1.3 试样制备

将PA66在100℃、鼓风条件下干燥12 h, 然后与POE、POE-g-MAH按一定质量比混合, 再将混合好的料用双螺杆挤出机挤出, 经冷却、切粒后在100℃下鼓风干燥10 h, 再由注塑机注塑成标准试样。缺口冲击测试试样按GB/T 2918-1998规定的条件进行调节后备用。

### 1.4 测试与表征

拉伸强度按GB/T 1040-1992测试; 缺口冲击强度按ISO 179测试。

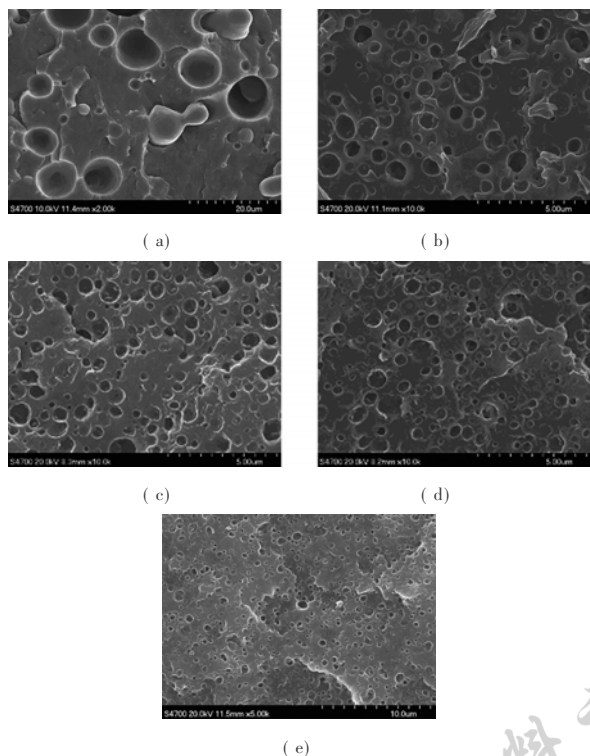
SEM分析: 将试样置于液氮中冷冻0.5 h后脆断, 然后将脆断面放入120℃二甲苯中热刻蚀2 h, 断面经喷金后在SEM上观察并拍照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PA66/POE/POE-g-MAH合金的形态结构

图1为PA66/POE/POE-g-MAH合金的SEM照片。由于POE/POE-g-MAH弹性体能溶于二甲苯而PA66不溶, 因此, SEM照片中的空穴是试样经二甲苯刻蚀后弹性体粒子留下的。

从图1可看出, PA66/POE在热力学上是不相容的, 呈现明显的“海-岛”结构。分散相POE在PA66基体中的粒径较大, 从5 μm到20 μm不等, 孔穴的边缘清晰, 两相界面粘结力弱。随着POE-g-MAH比例的增加, PA66、弹性体的两相界面结构逐渐模糊, 同时弹性体分散相粒径显著减小, 且分布均



a—PA66/POE/POE-g-MAH (80/20/0);  
b—PA66/POE/POE-g-MAH (80/12/8);  
c—PA66/POE/POE-g-MAH (80/8/12);  
d—PA66/POE/POE-g-MAH (80/4/16);  
e—PA66/POE/POE-g-MAH (80/0/20)

图1 PA66/POE/POE-g-MAH合金的SEM照片

匀。当POE-g-MAH质量分数为12%时,弹性体粒径急剧下降到 $0.5\ \mu\text{m}$ 。只添加POE-g-MAH的合金中,弹性体粒径大部分在 $0.1\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 。POE-g-MAH含量越大,弹性体分散相尺寸越小。由于当POE-g-MAH和PA66在熔融状态下共混时,POE-g-MAH中的二酸酐基团与PA66的端胺基发生了反应,生成PA66-POE-g-MAH接枝共聚物<sup>[4]</sup>,生成物既有极性的PA长链,又有非极性的POE长链,在两相界面上起到了桥梁作用,从而使POE以更小的粒径均匀地分散到PA66连续相中。

## 2.2 PA66/POE/POE-g-MAH合金的力学性能

### (1) 缺口冲击强度

图2示出POE-g-MAH含量对PA66/POE/POE-g-MAH合金(POE/POE-g-MAH弹性体总质量分数为20%)缺口冲击强度的影响。

从图2可以看出,随着POE-g-MAH含量的增加,PA66/POE/POE-g-MAH合金的缺口冲击强度增大,且在POE-g-MAH质量分数为4%~6%时出现了脆韧转变。这一结果源于弹性体与基体间的界

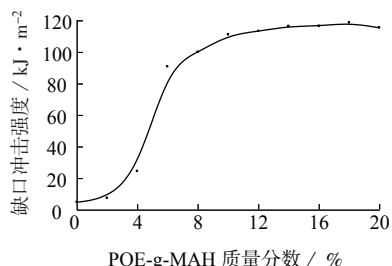


图2 POE-g-MAH含量对PA66/POE/POE-g-MAH合金缺口冲击强度的影响

面性质,表明POE-g-MAH的加入增强了两相间的相互作用,加大了界面层的厚度,有利于外力在相间传递,吸收大量冲击能,缺口冲击强度得到提高<sup>[5~6]</sup>。

从图2还可以看出,在POE-g-MAH质量分数为14%~20%时,合金的冲击强度增长缓慢,这与其微观结构是一致的。随着MAH含量的增加,弹性体粒径变小且分布均匀。在POE-g-MAH质量分数为14%~20%时,弹性体粒径变化不大,都分布在 $0.1\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 。说明POE弹性体增韧PA66的较佳粒径范围是 $0.1\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 。张云灿等<sup>[7]</sup>用(乙烯/丙烯/二烯烃)共聚物(EPDM)-g-MAH增韧PA66得到类似结论。在只用POE-g-MAH时,合金的缺口冲击强度高达 $115.53\ \text{kJ/m}^2$ ,比PA66提高13.1倍。

### (2) SEM分析

图3为PA66/POE/POE-g-MAH合金缺口冲击断面的SEM照片。从图3a可以看出,分散相POE/POE-g-MAH在PA66基体中分散性很差,粒度分布不均匀,且两相之间界面清晰,孔穴(POE脱落所致,下同)内光滑,这是相容性不好的典型特征;从图3b可以看出,随着POE-g-MAH含量增加,POE在PA66基体中含量明显提高,分散相粒径减小,两相界面逐渐模糊。但由于用量太少,分散相粒子之间距离过大,达不到临界层厚度。当受冲击断裂时,断面既有基体剪切带出现,又有弹性体粒子被拉出的空洞,表现为半韧半脆性断裂;从图3c可以看出,断裂面高低不平,基体发生了大范围的剪切屈服,断裂时吸收了较多的能量,为韧性断裂<sup>[8]</sup>。

### (3) 拉伸屈服强度和拉伸弹性模量

图4示出POE-g-MAH含量对PA66/POE/POE-g-MAH合金(POE/POE-g-MAH弹性体总质量分数为20%)拉伸屈服强度和拉伸弹性模量的影响。从图4可以看出,POE-g-MAH含量的改变对合金的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量影响很小。说明不同含

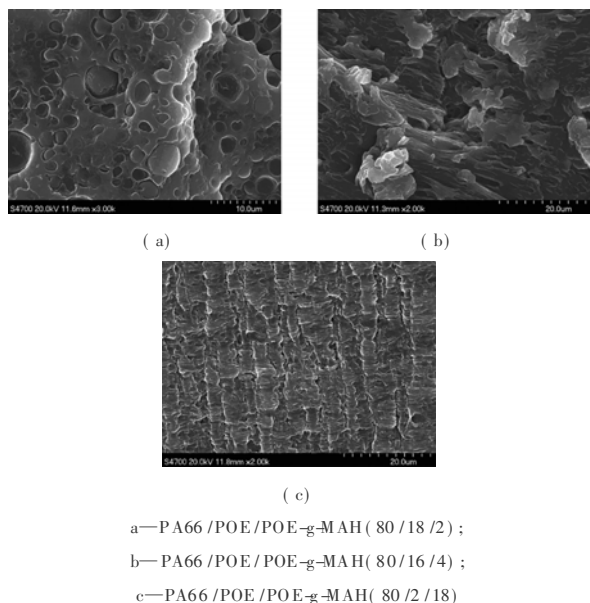
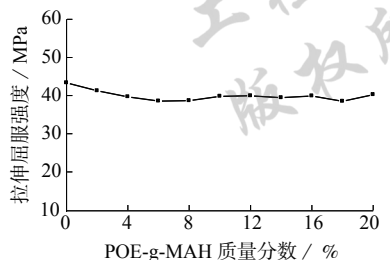
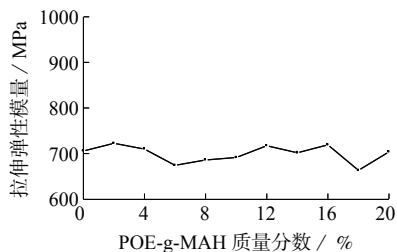


图3 PA66/POE/POE-g-MAH合金缺口冲击断面的SEM照片

量的POE-g-MAH并不影响合金的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量。由于POE-g-MAH含量影响界面粘结与弹性体分散相粒子尺寸,因此合金的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量与界面粘结、弹性体分散相粒径尺寸无关<sup>[9]</sup>。由于合金中弹性体与基体模量相



(a)



(b)

a—拉伸屈服强度; b—拉伸弹性模量

图4 POE-g-MAH含量对PA66/POE/POE-g-MAH合金拉伸屈服强度和拉伸弹性模量的影响

差太大,在拉伸时受力部分为连续相的PA66基体,弹性体分散相粒径大小并不能改变PA66基体链段运动能力,因此基本不影响合金的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量。

### 3 结论

(1) SEM分析表明,POE-g-MAH使PA66/POE/POE-g-MAH合金的形态结构得到明显改善,弹性体分散相粒径细化且分布均匀,POE-g-MAH增韧PA66的较佳粒径范围是0.1~0.3 μm。

(2) PA66/POE/POE-g-MAH合金(弹性体质量分数为20%)的缺口冲击强度随POE-g-MAH含量的增加而增大。当弹性体只用POE-g-MAH时,合金的缺口冲击强度高达115.53 kJ/m<sup>2</sup>,比PA66提高13.1倍。

(3) 合金的拉伸屈服强度和拉伸弹性模量与弹性体分散相粒径大小、分布无关。

### 参考文献

- [1] 张金柱,汪信,李丹,等. POE-g-MAH对PA66/PP共混物形态结构和相容性的影响[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(12): 28-30.
- [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, 22(5): 113-119.
- [3] 张金柱,汪信,李丹,等. PA66/PP/POE-MAH合金的形态结构与力学性能[J]. 中国塑料, 2001, 15(6): 39-41.
- [4] Oshinski A J, Keskkula H, Paul D R. Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers: 2. Nylon-66[J]. Polymer, 1992, 33(2): 284-293.
- [5] Borggreve R J M, Gaymans R J, Schuijjer J. Impact behaviour of nylon-rubber blends: 4. Effect of the coupling agent, maleic anhydride[J]. Polymer, 1989, 30(1): 63-70.
- [6] Takeda Y, Keskkula H, Paul D R. Effect of polyamide functionality on the morphology and toughness of blends with a functionalized block copolymer[J]. Polymer, 1992, 33(15): 3173-3181.
- [7] 黄健,张云灿,陈俊峰,等. 热接枝法MEPDM对尼龙66的增韧行为[J]. 塑料工业, 2000, 28(5): 13-14.
- [8] 张淑芳,冀克俭,张银生. 几种复合材料的微观断裂行为研究[J]. 工程塑料应用, 1996, 24(1): 38-41.
- [9] Borggreve R J M, Gaymans R J, Schuijjer J, et al. Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: effect of rubber concentration and particle size[J]. Polymer, 1987, 28(9): 1489-1496.

## STUDY ON MORPHOLOGY OF DISPERSE PHASE AND MECHANICAL PROPERTIES OF PA66/POE/POE-g-MAH

Huang Rongfu<sup>1,2</sup>, Wang Jingjiang<sup>2</sup>, Zhang Shuyuan<sup>2</sup>, Fu Zhifeng<sup>1</sup>, Shi Yan<sup>1</sup>

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

2. Research Institute of Petrochina Liaoyang Petrochemical Company, Liaoyang 111003, China)

**ABSTRACT** Nylon 66( PA) 66/POE/POE-g-MAH alloys were prepared and the effects of content of maleic anhydride( MAH) grafted polyolefin elastomer( POE ) on the morphology of disperse phase and mechanical properties of PA66/POE/POE-g-MAH alloys were investigated. The results showed that POE-g-MAH could improve the miscibility between PA66 and POE, decrease the particle size of dispersion phase and obviously increase the notched impact strength of alloys. The smaller the particle in disperse phase was, the more uniform it was distributed. The optimal size range of elastomer particles was 0.1 ~0.3 μm when PA66 was toughened by POE-g-MAH. The notched impact strength increased with the decrease of the particle size which affected neither the yield stress nor the modulus of the alloys when the content of elastomer was held constant.

**KEYWORDS** PA66, POE, POE-g-MAH, particle size, mechanical property

欢迎订阅 2009 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 23 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘( CA) 千种表。2009 年定价 12 元/期, 全年 144 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。本刊荣获 5 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘( CA) 收录。2009 年定价 12 元/期, 全年 72 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 2008 年底共 36 卷 230 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 2008 年底共 17 卷 65 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 150 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

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       | 144( 单册 )  |
| 合 计        | 201 |          | 900( 优惠 ) | 1000( 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      | 4   | 3.5      | 14        | 60        |
| 2000      | 4   | 4        | 16        |           |
| 2001      | 6   | 4        | 24        |           |
| 2002      | 6   | 5        | 30        | 72        |
| 2003      | 6   | 6        | 36        |           |
| 2004      | 6   | 7        | 42        | 93        |
| 2005      | 6   | 7.5      | 45        |           |
| 2006      | 6   | 8        | 48        | 108       |
| 2007      | 6   | 9        | 54        |           |
| 2008      | 6   | 10       | 60        | 66        |
| 2009      | 6   | 12       | 72        | 72( 单册 )  |
| 合 计       | 71  |          | 400( 优惠 ) | 450( 优惠 ) |