

PA1111 /SEBS-g-MAH 共混体系的
力学性能与微观结构形态研究*

徐迎强 杨韶辉 李召朋 傅灿平 张彦昌 傅 鹏 刘民英 王玉东 赵清香
(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450002)

摘要 以马来酸酐接枝(苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯) 共聚物(SEBS-g-MAH) 为增韧剂制备出了一系列超韧尼龙(PA) 1111/SEBS-g-MAH 共混体系, 并对其力学性能和微观结构进行了研究。结果表明, 随着增韧剂含量的增加, 共混体系的缺口冲击强度显著提高, 当增韧剂质量分数为 25% 时, 缺口冲击强度为 39.4 kJ/m², 是纯 PA1111 的 11.3 倍。微观结构研究表明, PA1111 的断裂属于韧性断裂, PA1111/SEBS-g-MAH 共混体系的缺口冲击断面有明显的应力发白现象, 冲击强度提高的主要原因在于应力集中点的增多而引发大量银纹所致。

关键词 PA1111 马来酸酐接枝(苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯) 共聚物 增韧

尼龙(PA) 1111 是一种新型的脂肪族长碳链 PA 品种。它是郑州大学工程塑料研究室在成功开发出 PA1212 的基础上, 又以生物发酵的十一碳二元酸为原料成功合成出的新型材料, 其化学结构式为 $H-[HN(CH_2)_{11}NHCO(CH_2)_9CO]_n-OH$ 。PA1111 是一种综合性能优良的工程塑料, 但由于其在某些应用场合仍显韧性不足, 因而开展对其进行增韧的研究具有重要的意义。PA 体系的增韧研究已有很多报道, 提高冲击韧性的方法也很多^[1-5]。笔者以马来酸酐接枝(苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯) 共聚物(SEBS-g-MAH) 为增韧剂, 采用共混挤出法制备了一系列超韧 PA1111/SEBS-g-MAH 共混体系, 并对其力学性能和微观形态结构进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA1111: 相对粘度为 1.75, 自制;
SEBS-g-MAH: 接枝率 1.74%, 北京普利宏斌化工材料有限公司。

1.2 仪器、设备

双螺杆挤出机: TE-34 型, 南京科亚塑机有限公司;
电脑控制精密注塑机: F80WZ 型, 宁波海天塑机有限公司;
万能制样机: HY-W 型, 河北承德试验机厂;
电子万能试验机: CMT5104 型, 深圳新三思试验仪器有限公司;
悬臂梁冲击试验机: X CJ 型, 吉林大学试验机厂;
扫描电子显微镜(SEM): JSM-6700F 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

将 PA1111 在 80℃ 下干燥 12 h, SEBS-g-MAH 在 80℃ 下干燥 4 h, 然后按配比将 PA1111、SEBS-g-MAH 放入高速捏合机中混合均匀。按表 1 的工艺条件用双螺杆挤出机挤出造粒得到 PA1111/SEBS-g-MAH 粒料。将粒料在 80℃ 下干燥 12 h, 然后按表 2 的工艺条件用精密注塑机注射成型试样, 利用万能制样机制成标准试样。

表 1 挤出工艺条件

机头温度 /℃	熔体压力 /MPa	机筒温度 /℃				
		一区	二区	三区	四区	五区
185	0.18	160	185	195	195	190

表 2 注塑工艺条件

注塑压力 /MPa	保压压力 /MPa	机筒温度 /℃			
		一区	二区	三区	四区
60	50	180	195	195	190

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;
弯曲性能按 GB /T 9341-2000 测试;
悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;
将试样冲击断面经真空镀金后, 用 SEM 观察其断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 共混体系的力学性能

(1) 拉伸和弯曲性能

图 1、图 2 示出 PA1111/SEBS-g-MAH 共混体系的拉伸性能、弯曲性能与增韧剂含量的关系曲线。

* 河南省杰出人才创新基金项目(0521001300)
收稿日期: 2009-03-11

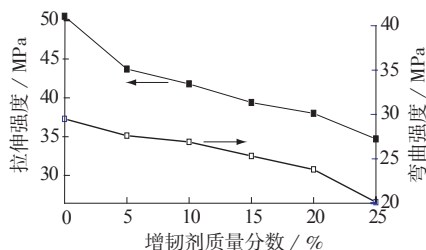


图1 共混体系的拉伸、弯曲强度与增韧剂含量的关系

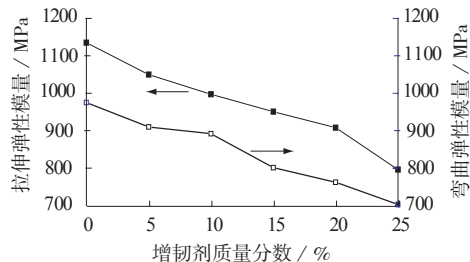


图2 共混体系的拉伸、弯曲弹性模量与增韧剂含量的关系

图1表明,PA1111/SEBS-g-MAH 共混体系的拉伸强度、弯曲强度均比纯 PA1111 的低,且随着增韧剂含量的增加而逐渐减小。当 SEBS-g-MAH 质量分数为 25% 时,共混体系的拉伸强度保持率为 68.7%,弯曲强度保持率为 68.1%。图2表明,共混体系的拉伸弹性模量和弯曲弹性模量与纯 PA1111 相比都有不同程度的降低,而且随着增韧剂含量的增加而逐渐减小。对于共混体系来讲,如果分散相有较好的分散状况,则性能主要依赖于共混组分自身的性能。这是由于 PA1111 中的端氨基与 SEBS-g-MAH 发生化学反应形成的接枝共聚物充当了两相间的“界面活性剂”,使两相间的亲和力加大而且粘结紧密^[6]。因此该共混体系有较好的相容性,而增韧剂 SEBS-g-MAH 自身的弹性模量较低,从而导致共混体系的弹性模量有一定程度的降低。

共混物的断裂伸长率表征材料的塑性变形能力,它与共混物的形态也有很大关系^[7]。PA1111/SEBS-g-MAH 共混体系的断裂伸长率与增韧剂含量的关系见图3。

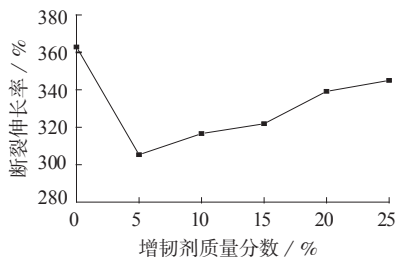


图3 共混体系的断裂伸长率与增韧剂含量的关系

由图3可以看出,PA1111/SEBS-g-MAH 共混体系的断裂伸长率均比纯 PA1111 的低,当增韧剂质

量分数大于 5% 时,共混体系的断裂伸长率随增韧剂含量的增加而增加,当 SEBS-g-MAH 的质量分数为 25% 时,其断裂伸长率的保持率最高,为 95.1%。

(2) 冲击性能

纯 PA1111 及其共混体系的悬臂梁缺口冲击强度与增韧剂含量的关系见图4。

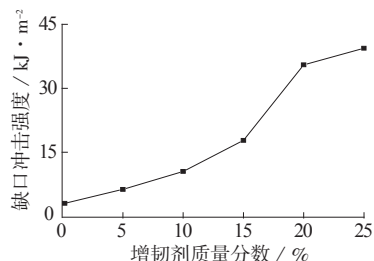


图4 共混体系的缺口冲击强度与增韧剂含量的关系

PA1111 具有高的裂纹引发能和低的裂纹扩展能,其熔体是一种假塑性流体,因而有高的非缺口冲击强度和低的缺口冲击强度。由于 PA1111 中的端氨基能与 SEBS-g-MAH 发生化学反应,因此该共混体系有较好的相容性和较高的缺口冲击强度。由图4可知,当 SEBS-g-MAH 的质量分数为 25% 时,共混体系的缺口冲击强度为 39.4 kJ/m²,是纯 PA1111 的 11.3 倍。共混体系缺口冲击强度的显著提高显然与增韧剂的加入有关,增韧粒子在材料受到冲击时能有效地起着应力中心作用并能引发银纹和剪切带。由于 SEBS-g-MAH 在熔融挤出时与 PA1111 发生接枝反应而形成的 PA1111-g-SEBS 起到了类似增容剂的作用,使两相间的亲和力变大,界面粘结紧密,当材料受到冲击时能吸收更多的能量,致使共混体系的冲击强度提高。

2.2 共混体系的微观结构形态

SEBS 与 PA 是热力学不相容体系,SEBS 与 PA 形成的共混体系在微观结构上处于相分离状态。而 SEBS-g-MAH 与 PA1111 形成的接枝共聚物增强了两相的相容性,使 SEBS-g-MAH 能够比较均匀地分散于 PA1111 基体中。图5~图7示出纯 PA1111 及 SEBS-g-MAH 质量分数分别为 10%、25% 时共混体系的冲击断面的 SEM 照片。从图5可以看到,纯 PA1111 的断面并不光滑,呈现鱼鳞状,这说明纯 PA1111 的断裂属于韧性断裂。

由图6可以看出,增韧剂质量分数为 10% 时,共混体系的缺口冲击断面有应力发白现象,这说明试样在受到冲击时引发了大量的银纹,表明共混体系的缺口冲击强度增加。从图6还可以看出,试样

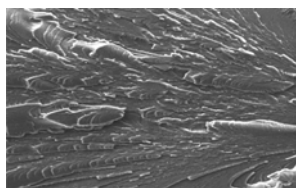


图 5 纯 PA1111 试样冲击断面的 SEM 照片

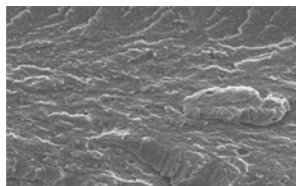


图 6 SEBS-g-MAH 质量分数为 10% 时共混体系试样冲击断面的 SEM 照片

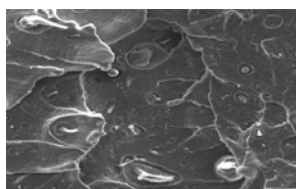


图 7 SEBS-g-MAH 质量分数为 25% 时共混体系试样冲击断面的 SEM 照片

断面凹凸不平, 呈现明显的韧性断裂, SEBS-g-MAH 以圆球形和小的长条状分散于基体 PA1111 中。

从图 7 可以看出, SEBS-g-MAH 质量分数为 25% 时, 共混体系试样断面上有明显的韧带和韧窝, 韧窝与冲击方向约呈 45° , 说明试样受到冲击时增韧粒子被拔出, SEBS-g-MAH 与 PA1111 的接枝点成为应力集中点, 引发大量的银纹, 产生明显的应力发白现象, 受冲击时增韧粒子产生塑性变形, 吸收大量的冲击能量, 在宏观性能上表现为冲击强度提高。当共混体系中增韧剂含量较少时, 增韧粒子在共混体系中密度低, 粒子间距大, 另外增韧剂和 PA1111

的接枝率较低, 接枝点较少, 引发银纹的应力集中点也较少, 因此缺口冲击强度较低。增韧剂含量增加, 应力集中点增加, 冲击强度相应提高。

3 结论

(1) 以 SEBS-g-MAH 为增韧剂, 制备了性能优异的超韧 PA1111/SEBS-g-MAH 共混体系。

(2) 含有质量分数 25% 增韧剂的共混体系的缺口冲击强度约为纯 PA1111 的 11.3 倍, 拉伸强度保持率为 68.7%。

(3) 纯 PA1111 的断裂属于韧性断裂, 共混体系试样的冲击断面有明显的应力发白现象, 缺口冲击强度随着增韧剂含量增加而提高的原因主要在于应力集中点增多而引发大量银纹所致。

参考文献

- [1] 刘竞业, 杨善, 张明. 不同共混材料对 PA6 增韧改性的影响 [J]. 应用化工, 2008, 37(4): 399 - 405.
- [2] 汪永伟, 王玉东, 赵清香, 等. SEBS-g-MAH 增韧 PA1012 的研究 [J]. 塑料工业, 2008, 36(1): 57 - 59.
- [3] 李馥梅. 新型抗冲击改性剂茂金属乙烯-1-辛烯共聚物的特性及应用 [J]. 中国塑料, 2003, 17(2): 15 - 19.
- [4] Oshinski A J, Keskkula H, Paul D R, et al. Effect of polyamide end-group configuration on morphology and toughness of blends with malcated elastomers [J]. J Appl Polym Sci, 1996, 61(40): 623 - 640.
- [5] Yu Zhongzhen, Ou Yuchun, Hu Guohua, et al. Influence of interfacial adhesion on toughening of polyethylene-octene elastomer/nylon 6 blends [J]. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 1711 - 1718.
- [6] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990.
- [7] Wu C J, Kuo J F, Chen C Y. Rubber toughened polyamide 6: The influences of compatibilizer on morphology and impact properties [J]. Polym Eng Sci, 1993, 33(20): 1329 - 1335.

MECHANICAL PROPERTY AND MICROCOSMIC STRUCTURE OF PA1111/SEBS-g-MAH BLENDS

Xu Yingqiang, Yang Shaohui, Li Zhaopeng, Fu Canping, Zhang Yanchang,

Fu Peng, Liu Mingying, Wang Yudong, Zhao Qingxiang

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT Flesibilizer SEBS-g-MAH was used to prepare the system of PA1111/SEBS-g-MAH, and the mechanical and microcosmic properties were studied. The result indicated that the notched izod impact strength enhanced obviously with the increase of toughening agent. When the content of SEBS-g-MAH was up to 25%, the notched izod impact strength is 39.4 kJ/m^2 , which is 11.3 times of that of pure PA1111. Microstructure showed that the fracture of PA1111 belonged to ductile. There was the phenomenon of stress whitening on the cross-section of notched impact obviously, and the more stress content ration points and crazing resulted in the improvement of impact strength.

KEYWORDS PA1111, SEBS-g-MAH, toughening