

(PA1010/66) /SEBS-g-MAH /DIDP/BSBA 共混物的制备与性能研究

杨前华

(平顶山神马工程塑料有限责任公司, 平顶山 467013)

摘要 将尼龙(PA) 1010 盐和 PA66 盐按照质量比为 9 : 1 的比例制备了 PA1010/66 共聚物。选择(苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯) 共聚物接枝马来酸酐(SEBS-g-MAH) 和两种小分子增塑剂邻苯二甲酸二异癸酯、N-丁基苯磺酰胺(DIDP/BSBA), 采用共混挤出法制备了(PA1010/66) /SEBS-g-MAH/DIDP/BSBA 共混物, 并对其力学性能进行了研究。结果表明, 随着 SEBS-g-MAH 含量的增加, 共混物的冲击强度明显提高。当 SEBS-g-MAH 质量分数为 15% 时, 其缺口冲击强度为 72.7 kJ/m^2 , 是 PA1010/66 共聚物的 16 倍左右; 拉伸强度保持率是 PA1010/66 共聚物的 83% 左右。通过 SEM 研究发现, SEBS-g-MAH 对 PA1010/66 共聚物的增韧机理为银纹剪切带增韧机理。

关键词 PA1010/66 共聚物 (苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯) 共聚物接枝马来酸酐 增韧 共混

尼龙(PA) 具有高强度、耐磨、耐油和耐化学药品性等特点, 被广泛应用于汽车制造、电子电器、机械设备、航空航天等领域。但 PA 存在低温和干态冲击性能差、缺口冲击强度低、吸水率大等缺点, 从而限制了它的应用^[1], 因此对 PA 进行增韧改性一直是高分子材料领域的研究热点之一^[2-10]。PA1010 是我国独有的一种性能优良的 PA 品种, 在许多领域都得到了很好的应用。但是 PA1010 是介于长碳链和短碳链之间的 PA 品种, 其韧性难以满足某些应用领域的要求, 同时价格也比较高。为了扩大 PA1010 的应用领域, 降低生产成本, 笔者采用 PA1010 盐和 PA66 盐共聚制备了 PA1010/66 共聚物, 以(苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯) 共聚物接枝马来酸酐(SEBS-g-MAH) 为增韧剂, 并加入两种不同的增塑剂协同增韧, 采用机械共混法制备了增韧 PA1010/66 共混物, 并对其力学性能和微观结构进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PA1010 盐: 工业品, 上海赛璐璐工程塑料有限公司;

PA66 盐: 工业品, 平顶山神马工程塑料有限责任公司;

SEBS-g-MAH: 接枝率为 1.74%, 北京普利宏斌化工材料有限公司;

邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP): 上海联成化工有限公司;

N-丁基苯磺酰胺(BSBA): 嘉兴市巨成化工有限公司。

1.2 主要设备

高压聚合釜: 3L, 山东威海化工仪表厂;

高速捏合机: SHR-5 型, 张家港瑞达机械制备厂;

双螺杆挤出机: TE-34 型, 南京科亚塑料机械有限公司;

电脑控制精密注塑机: F80WZ 型, 宁波海天塑料机械有限公司;

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-5610LV 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

(1) PA1010/66 共聚物的制备

将 PA1010 盐和 PA66 盐按 9 : 1 的质量比投入到高压聚合釜中, 再加入一定比例的防老剂、分子量调节剂, 抽真空后充入高纯氮气, 再抽真空, 反复 2~3 次以除净聚合釜中的空气, 再通入高纯氮气。气压达 0.5 MPa 时, 关氮气, 开启电感加热, 当温度升至 235℃, 压力达到 1.2~1.3 MPa 时保压 40 min, 然后缓慢放气(时间约 2 h), 常压保持 1 h, 聚合釜升温, 待中心温度升至 260℃左右, 停止加热, 预热出料口, 充入高纯氮气, 打开出料阀门出料, 物料经水冷却后进切粒机, 烘干后即得 PA1010/66 共

聚物,其相对粘度为 2.5。

(2) 试样制备

将 PA1010/66 共聚物在 90℃干燥 12 h, SEBS-g-MAH 在 80℃干燥 4 h。按表 1 所示的配方在高速捏合机中混合均匀,按表 2 所示的工艺条件用双螺杆挤出机挤出造粒。将粒料在 90℃烘干 12 h。然后按表 3 所示的工艺条件用精密注塑机注射成哑铃型试样,利用万能制样机制成标准试样。

表 1 (PA1010/66)/SEBS-g-MAH/DIDP/BSBA 共混物中

材料	各组分的质量分数					
	试样编号					
	N	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
PA1010/66	100	85	80	75	70	65
SEBS-g-MAH	0	5	10	15	20	25
DIDP	0	5	5	5	5	5
BSBA	0	5	5	5	5	5

表 2 挤出工艺条件

一区温度/℃	二区温度/℃	三区温度/℃	四区温度/℃	五区温度/℃	机头温度/℃	熔体温度/℃	熔体压力/MPa
185	200	220	230	240	200	160	0.19

表 3 注塑工艺条件

一区温度/℃	二区温度/℃	三区温度/℃	四区温度/℃	注塑压力/MPa	保压压力/MPa
220	210	210	180	60	60

1.4 性能测试与表征

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;

将在冲击试验机上常温下冲断的试样断面镀碳,进行 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 SEBS-g-MAH 含量对共混物缺口冲击强度和断裂伸长率的影响

图 1 示出 SEBS-g-MAH 含量对共混物缺口冲击强度和断裂伸长率的影响。由图 1 可以看出, (PA1010/66)/SEBS-g-MAH/DIDP/BSBA 共混物的缺口冲击强度比 PA1010/66 有明显提高。当 SEBS-g-MAH 质量分数为 15% 时,缺口冲击强度约为 PA1010/66 的 16 倍左右。这是因为 PA1010/66 分子的两酰胺基团之间有相当长的亚甲基链,加入增塑剂 DIDP 和 BSBA 后,其结晶度有所下降,即存在更多的无序区,这些无序区能吸收一定的冲击能量。在熔融挤出过程中,SEBS-g-MAH 和 PA1010/66 发

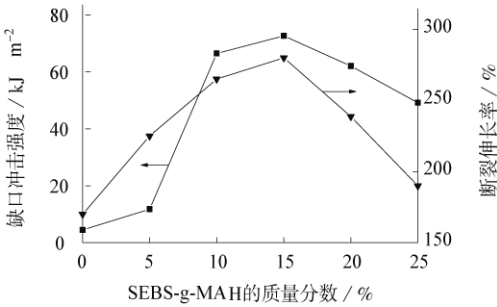


图 1 SEBS-g-MAH 含量对共混物冲击强度和断裂伸长率的影响

生接枝反应生成的接枝产物起到了增容剂的作用,增加了两相间的相互作用,加大了界面的厚度,从而有利于外力在相间的传递,吸收大量冲击能,使冲击强度得到提高。但是再增加 SEBS-g-MAH 的含量时,体系的刚性削弱,造成冲击强度小幅度下降。

由图 1 还可看出,随着 SEBS-g-MAH 的含量的增加,体系的断裂伸长率逐渐提高,当 SEBS-g-MAH 质量分数达到 15% 时,断裂伸长率达到最大值,之后随 SEBS-g-MAH 含量的增加而降低。

2.2 SEBS-g-MAH 含量对共混物拉伸性能和弯曲性能的影响

图 2 示出 SEBS-g-MAH 含量对共混物拉伸强度和弯曲强度的影响。由图 2 可以看出,随着 SEBS-g-MAH 含量的增加, (PA1010/66)/SEBS-g-MAH/DIDP/BSBA 共混物的拉伸强度和弯曲强度均呈下降趋势。当 SEBS-g-MAH 的质量分数为 15% 时,拉伸强度保持率约为 PA1010/66 的 83%;弯曲强度保持率约为 PA1010/66 的 40%。SEBS-g-MAH 质量分数大于 20% 后,拉伸强度和弯曲强度均趋于稳定。由于材料的拉伸性能主要取决于连续相的性质,随着 SEBS-g-MAH 含量的增加,体系的刚性下降,因此,拉伸强度和弯曲强度均呈下降趋势。图 3 为 (PA1010/66)/SEBS-g-MAH/DIDP/BSBA 共混物的拉伸弹性模量和弯曲弹性模量随 SEBS-g-MAH 含量的变化曲线。从图 3 可以看出,材料的模量变化曲线与其强度变化曲线相似。当 SEBS-g-MAH 的质量分数小于 15% 时,模量下降较大;当 SEBS-g-MAH 的质量分数大于 15% 时,模量趋于稳定。

2.3 SEBS-g-MAH 含量对共混物微观结构和形态的影响

图 4 示出 SEBS-g-MAH 含量对 PA1010/66 微观结构和形态的影响。从图 4 可以看出,PA1010/66 共聚物的断面显示出大小不均一、形状不规则的“鳞片”状的结构,这表明 PA1010/66 具有一定的韧

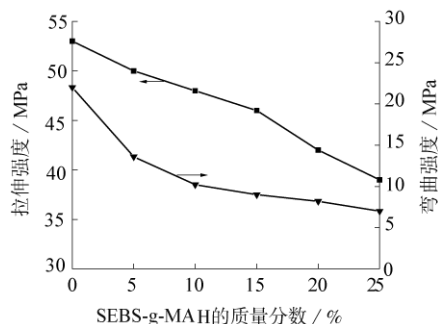


图2 SEBS-g-MAH 含量对共混物的拉伸强度和弯曲强度的影响

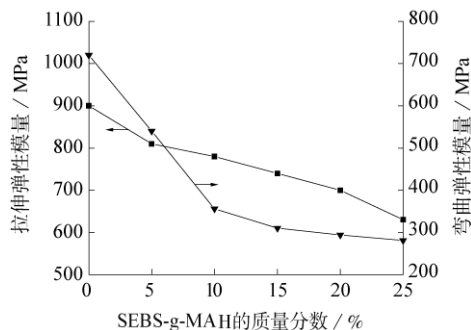
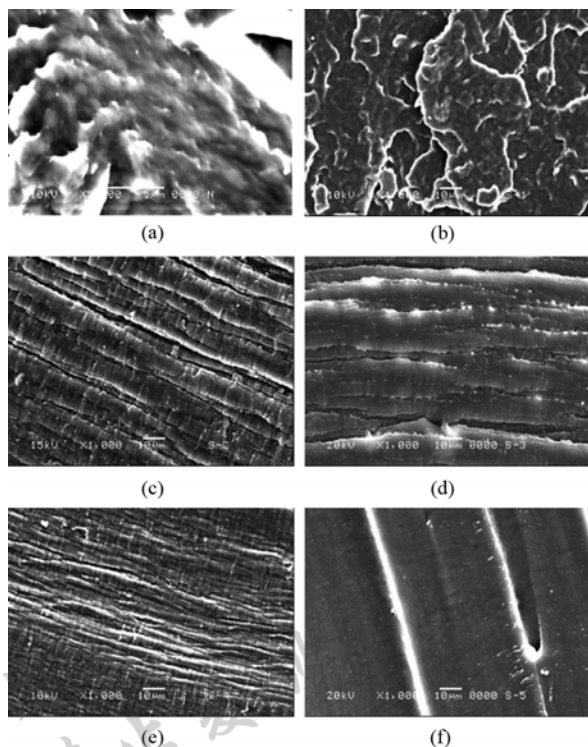


图3 共混物的拉伸弹性模量和弯曲弹性模量与 SEBS-g-MAH 含量的关系

性,在一定程度上属于韧性断裂。SEBS-g-MAH 的质量分数为 5% 时,试样的冲击断面形态复杂、表面粗糙,并且存在少量的橡胶粒子,这说明 PA1010/66 共聚物和 SEBS-g-MAH 之间的界面相容性不好。然而这些不连续的橡胶粒子可以作为应力集中中心,起到分散应力及改变应力波通道的作用,这使材料的冲击强度有所提高。SEBS-g-MAH 的质量分数为 10% 时,试样的冲击断面呈现粗糙的“韧窝”状结构,这种结构是在冲击能作用下分散相 SEBS-g-MAH 与 PA1010/66 共聚物基体产生相分离时形成的。另外可以看到断面上明显的剪切带,这些剪切带和韧窝在受到冲击时,吸收大量能量,从而使 PA1010/66 共聚物的冲击强度大幅提高。SEBS-g-MAH 的质量分数为 15% 时,试样的冲击断面具有类似的特征,增韧剂用量增大,橡胶粒子的粒径变小,在图上几乎看不到明显的孔洞,但是“肋条”状剪切屈服现象更为明显,这些剪切屈服和孔洞在冲击断面产生大量的塑性变形,使冲击强度提高,这和冲击试验的结果是一致的,即 SEBS-g-MAH 的质量分数为 15% 时冲击强度达到最大值。当 SEBS-g-MAH 含量再增大时,即质量分数达到 20% 和 25% 时,试样断面上也有“韧窝”,但已经没有 SEBS-g-MAH 的质量分数为 15% 时明显,但在宏观性能上表现的冲击强度比纯 PA1010/66 共聚物的高而比



a—PA1010/66 共聚物;

b—SEBS-g-MAH 质量分数为 5%;

c—SEBS-g-MAH 质量分数为 10%;

d—SEBS-g-MAH 质量分数为 15%;

e—SEBS-g-MAH 质量分数为 20%;

f—SEBS-g-MAH 质量分数为 25%

图4 PA1010/66 共聚物及其共混物冲击断面的 SEM 照片

SEBS-g-MAH 的质量分数为 15% 时低。从试验的结果可以看出,增韧剂对 PA1010/66 共聚物的增韧可以归结为银纹剪切带增韧机理。

3 结论

将 PA1010 盐和 PA66 盐按照质量比为 9 : 1 的比例制备了 PA1010/66 共聚物。采用两种不同增塑剂 DIDP、BSBA 和增韧剂 SEBS-g-MAH 协同增韧 PA1010/66 共聚物,制备了性能优良的 (PA1010/66) /SEBS-g-MAH/DIDP/BSBA 超韧共混物。当 SEBS-g-MAH 的质量分数为 15%, DIDP 和 BSBA 的质量分数分别为 5% 时,增韧效果最好。通过 SEM 研究发现,SEBS-g-MAH 对 PA1010/66 共聚物的增韧机理为银纹剪切带增韧机理。

参考文献

- [1] 福本修. 聚酰胺树脂手册[M]. 施祖培, 译. 北京: 中国石化出版社, 1994.
- [2] Gonzalez A, Bouilloualain F. Shock resistant polyamide compositions [J]. Polymer, 1995, 36: 4 605 - 4 620.
- [3] 李笃信, 贾德民, 洪旭东, 等. 新型聚丙烯固相接枝物增容聚丙烯

- 烯/PA6 共混物的研究[J]. 中国塑料, 1999, 16(6): 40-43.
- [4] 谢续明, 陈年欢, 李松. PA6/多单体接枝聚丙烯共混物的形态结构及力学性能的研究[J]. 高分子学报, 1999, 10(5): 527-530.
- [5] Borggreve R J M, Schuijjer J, Ingen J F. Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: effect of rubber concentration and particle size[J]. Polymer, 1987, 28: 1489-1469.
- [6] 黄健, 张云灿, 陈俊峰, 等. 热接枝法 MEPDM 对 PA66 的增韧行为[J]. 塑料工业, 2000, 28(5): 13-15.
- [7] 宋宏, 孟跃中, 张国红. (PE-MAH)-g-PA6 对 PA6/EPDM 的共混增容以及形态结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 1993, 9(5): 106-109.
- [8] Oshinski A J, Keskkula H, Paul D R. The effect of polyamide end-group configuration on morphology and toughness of blends with MAH leated elastomers[J]. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 623-640.
- [9] 王玉东, 赵清香, 刘民英, 等. PA1010/66 共聚物/EPDM-g-MAH 共混体系的性能研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(2): 4-7.
- [10] 赵清香, 王玉东, 刘民英, 等. PA1010/66 共聚物/SEBS-g-MAH/DIDP/BSBA 共混体系的结晶行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 145-148.

PREPARATION AND PROPERTY RESEARCH OF NYLON 1010/66 COPOLYMER/SEBS-g-MAH/ DIDP/BSBA BLENDS

Yang Qianhua

(Pingdingshan Shenma Engineering Plastics Co. Ltd., Pingdingshan 467013, China)

ABSTRACT The nylon 1010/66 copolymer was synthesized by using nylon 1010 salt and nylon 66 salt(9:1). Two kinds of plasticizers DIDP, BSBA and toughness agent SEBS-g-MAH were used in the preparation of nylon1010/66 copolymer/SEBS-g-MAH/DIDP/BSBA blends by means of blending extrusion. The results of mechanical properties of the blends indicated that the notched Izod impact strength enhanced obviously with the increase of SEBS-g-MAH content. When the content of SEBS-g-MAH was 15%, the notched Izod impact strength was 72.7 kJ/m^2 , which was 16 times as large as nylon1010/66 copolymer. The tensile strength was about 0.83 times of nylon1010/66 copolymer. The SEM results indicated that the toughness mechanism of nylon1010/66 copolymer/SEBS-g-MAH/DIDP/BSBA blends was belong to the mechanism of "craze-shear bands" toughness.

KEYWORDS nylon1010/66 copolymer, SEBS-g-MAH, toughness, blend

一种新型门窗材料亮相沈阳

辽宁中部七城市科技创新成果展于 5 月 17 日至 18 日在沈阳科学宫举办。在此次成果展上,一种可用于制造门窗的新型材料吸引了众多参观者注意,并引起不少生产厂家兴趣。

据参展商沈阳市丰满粉煤灰技术开发有限公司介绍,这是一种获得国家专利的新技术,它利用粉煤灰、废旧塑料、废旧橡胶作为基础材料,添加若干化工材料,经塑化、注塑成型。这种材料价格低廉,耐酸碱、耐油、阻燃、抗压、抗弯、抗老化,适用于 $-55 \sim 155.5^\circ\text{C}$ 工作环境。成型后的材料可塑性强、力学性能好,可钻、锯、锉、磨,也可喷漆涂色。

(中塑机)

美国研制出“见光变形”的新型塑料

美国麻省理工学院和德国 GKSS 研究中心研制出了能在不同波长光线下改变形状的塑料,它在工业、医学等领域将可能具有广泛用途。

研究人员介绍说,这一成果的基础是塑料的形状记忆效应,也就是塑料在一定温度下发生有限的变形后,可由加热的方式使其恢复到变形前形状的特性。不过,他们首次使光的波长成为形状记忆效应的发生条件。

研究人员说,他们在聚合物的网状分子结构上镶嵌了一些光敏分子团,形成所谓的“分子开关”。然后,他们以外力

拉伸光敏塑料薄膜,同时使用特定波长的紫外线照射,这使得镶嵌了光敏分子团的聚合物分子网互相交叉粘连起来。

当紫外线消失后,由于分子网的粘连,塑料会维持在拉伸状态,但如果用另一种波长的光照射塑料,在原先紫外线下形成的粘连就会破裂,使塑料变回原来的状态。研究人员说,除了拉长的状态,用上述方法还可以制造其它各种形状的塑料。

比如,用两层光敏薄膜制成的塑料,当一面在特定波长的光照射和外力下发生变形,而另一面仍然保持弹性,那么塑料就可以变成弧形甚至螺旋形,而这种弧形塑料在光信号照射下还能恢复成原样。

参与研究的麻省理工学院教授罗伯特·兰格强调,光敏塑料在工程、制造业、医学等领域有广泛的应用前景。比如在不开胸的心血管手术中,可以将它制成塑料线探入血管,再用光纤传送一个特定波长的触发信号,塑料线会“摇身一变”成为螺旋形,就可以撑大血管内径。

(改塑网)

国内首套赤磷阻燃剂母料装置投产

为加快推动我国阻燃塑料的“绿色”化进程,国内首套工业化赤磷阻燃剂母料生产线在中国蓝星晨光化工研究院国家受力结构工程塑料工程中心投产,这套 2000t/a 工业装置的建成将为其它磷氮系环保阻燃剂的开发奠定基础。

(聚物网)