

PA6 相对黏度对 PA6/POE-g-MAH 共混物缺口冲击性能的影响*

雷旻^{1,2} 熊玉竹^{1,2} 黄彩娟¹ 雷源源¹

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550003; 2. 贵州省材料结构与强度重点实验室, 贵阳 550003)

摘要 研究了尼龙(PA)6 相对黏度对 PA6/马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH) 共混物缺口冲击性能的影响。结果表明, PA6 的相对黏度对 PA6/POE-g-MAH 共混物的缺口冲击断裂韧性有明显影响; 低黏度 PA6/POE-g-MAH 共混物冲击断裂过程中的裂纹扩展功明显高于中、高黏度 PA6/POE-g-MAH 共混物; 低黏度 PA6/POE-g-MAH 共混物中的 POE-g-MAH 粒子尺寸分布合理, 可更有效地改善基体的应力状态, 提高基体韧带的塑性变形能力; 低黏度 PA6/POE-g-MAH 共混物的次级断裂源生长时伴随的塑性变形程度较大, 主裂纹和次级裂纹速率之比增加, 使得其抛物线更趋向于拉长形或椭圆。

关键词 尼龙 6 相对黏度 共混物 缺口冲击性能 次级断裂

尼龙(PA)6 是重要的工程塑料之一, 其冲击强度较低, 所以提高冲击强度一直是 PA6 应用研究的热点^[1-4]。

近年来, 乙烯-辛烯共聚物(POE) 的应用范围已经渗透到 PA 工程塑料领域。与传统乙烯-丙烯-二烯烃共聚物(EPDM) 相比, 在相同含量条件下, POE 增韧 PA 的效果较好^[5-9]。但关于基体性质, 特别是树脂黏度对 PA6/POE 共混物形态与性能影响的研究鲜见报道。笔者选择了 3 种不同相对黏度的 PA6 制备 PA6/马来酸酐接枝 POE(POE-g-MAH) 共混物, 探索了基体黏度对共混物形态结构及力学性能的影响, 可望为制备 PA6/POE-g-MAH 共混物提供有益的理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: M3400, M2800 和 M2500, 相对黏度分别为 3.4、2.8、2.5, 广东新会美达尼龙切片股份有限公司;

POE-g-MAH: CMG9805, 密度 0.88 g/cm³, 接枝率 0.7%, 上海日之升新技术发展有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: CTE-35 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: CJ80MZ-NC II 型, 震德塑料机械厂有限公司;

Caest 仪器化冲击试验机: 北京燕山石油化工有限公司研究院;

扫描电子显微镜(SEM): KYKY-2800B 型, 北京中科科仪技术发展有限公司;

透射电子显微镜(TEM): JEM200CX 型, 日本 Jeol 公司。

1.3 试样制备

先用双螺杆挤出机将 PA6 和 POE-g-MAH 共混挤出造粒, 烘干后注射成型, 制备成标准缺口冲击试样。

1.4 性能测试与表征

所用试样均在 23℃ 下于干燥皿中放置 48 h 后进行缺口冲击实验。冲击裂纹萌生功表示从冲击到最大力值期间试样所吸收的能量, 冲击裂纹扩展功表示从最大力值到完全断裂期间所吸收的能量。

2 结果与讨论

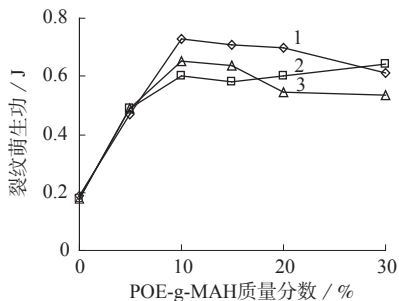
2.1 PA6 相对黏度对共混物缺口冲击断裂裂纹萌生功及裂纹扩展功的影响

图 1、图 2 分别示出 PA6 相对黏度对共混物缺口冲击断裂裂纹萌生功及裂纹扩展功的影响。由图 1、图 2 可看出, POE-g-MAH 质量分数为 5%、10% 时, 3 种相对黏度 PA6 基体的 PA6/POE-g-MAH 共混物的裂纹萌生功比纯 PA6 明显提高, 但裂纹扩展功变化不明显, 这是由于裂纹扩展均为脆性断裂方式。当 POE-g-MAH 质量分数增加至 15% 以上后, 3 种相对黏度的 PA6/POE-g-MAH 共混物的裂纹萌生功相近, 变化不大, 但它们的裂纹扩展功均比纯 PA6 显著提高, 裂纹扩展为韧性断裂方式。其中低黏度 PA6 为基体的共混物的裂纹扩展功明显高于高、中

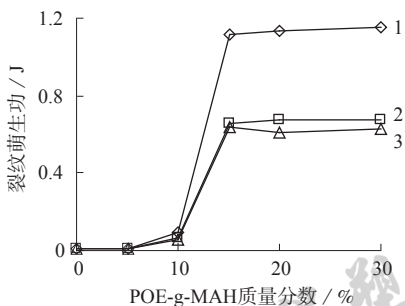
* 贵州省自然科学基金项目([2009]2053)、贵州大学引进人才项目(XD91013)

收稿日期: 2011-06-06

黏度 PA6 为基体的共混物,即以低黏度 PA6 为基体的共混物比以高、中黏度 PA6 为基体的共混物在裂纹扩展阶段消耗了更多的能量。



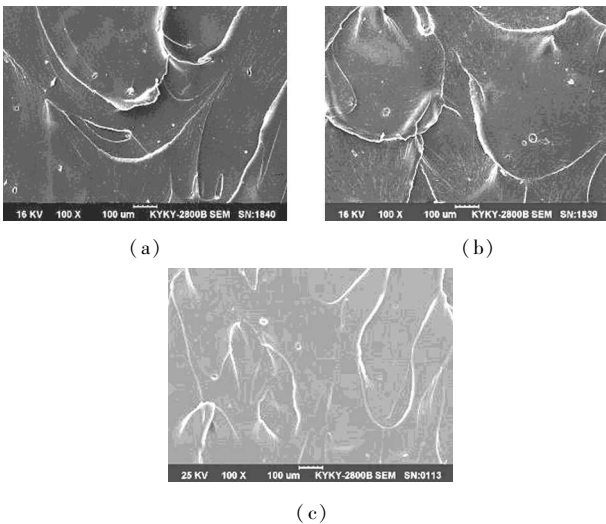
1—低黏度 PA6; 2—中黏度 PA6; 3—高黏度 PA6
图 1 PA6 相对黏度对共混物缺口冲击裂纹萌生功的影响



1—低黏度 PA6; 2—中黏度 PA6; 3—高黏度 PA6
图 2 PA6 相对黏度对共混物缺口冲击裂纹扩展功的影响

2.2 PA6 相对黏度对 PA6/POE-g-MAH 共混物缺口冲击断面的影响

图 3 示出 POE-g-MAH 质量分数为 15% 时共混物的裂纹扩展形貌。由图 3 可看出, PA6/POE-g-MAH 共混物的裂纹扩展形貌均具有椎窝状抛物线形貌特征,这与次级断裂有关。次级断裂是主裂纹阵面尚未到达以前在裂端银纹内形成的断裂源。断

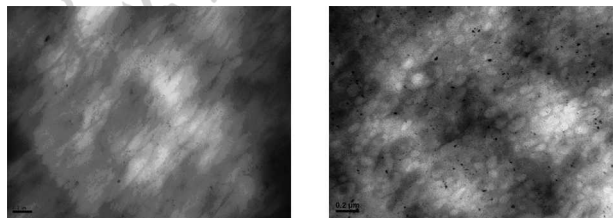


a—高黏度 PA6; b—中黏度 PA6; c—低黏度 PA6

图 3 共混物的裂纹扩展形貌

裂过程主裂纹和次级裂纹速率之比不同,可形成不同的抛物线形貌。从图 3 还可看出,低黏度 PA6 为基体的共混物的抛物线更趋向于拉长形或椭圆。分析认为,可能是低黏度 PA6 为基体的共混物的次级断裂源生长时伴随的塑性变形程度较大,导致次级断裂源生长速度降低,因此主裂纹和次级裂纹速率之比增加,使得其抛物线更趋向于拉长形或椭圆。次级断裂源生长伴随了较大程度的塑性变形可能是低黏度 PA6 基共混物的裂纹扩展功比中、高黏度 PA6 基共混物裂纹扩展功增加的原因之一。

图 4 示出 POE-g-MAH 质量分数为 15% 时共混物中 POE-g-MAH 粒子的分布尺寸。由图 4 可看出,高黏度 PA6/POE-g-MAH 共混物中的 POE-g-MAH 分布尺寸大于 0.2 μm 的数量不多,明显小于低黏度共混物中的 POE-g-MAH 分布尺寸。宋波^[10]认为,弹性体分散相粒径的大小是影响共混物韧性的主要因素,当弹性体分散相粒径小于 0.2 μm 时,对 PA6 增韧效果不佳,宏观上表现为裂纹扩展功较低。



(a) (b)
a—低黏度 PA6; b—高黏度 PA6

图 4 共混物中 POE-g-MAH 粒子的分布尺寸

3 结论

(1) 低黏度 PA6/POE-g-MAH 共混物缺口冲击的裂纹扩展功明显高于中、高黏度 PA6/POE-g-MAH 共混物。

(2) 低黏度 PA6 为基体的共混物的次级断裂源生长时伴随的塑性变形程度较大,导致次级断裂源生长速度降低,因此主裂纹和次级裂纹速率之比增加,使得其抛物线更趋向于拉长形或椭圆。

(3) 低黏度 PA6/POE-g-MAH 共混物中 POE-g-MAH 粒子的尺寸较大,可更有效地诱发基体的微观破坏,改变基体的应力状态,提高基体的塑性变形能力。

参考文献

[1] Li Huang, Qing Wupei, Qiang Yuan. Brittle-ductile transition in PP/EPDM blends: Effect of notch radius[J]. Polymer,2003,44: 3125 - 3131.
[2] Wendy L, Gabriel G. Deformation mechanisms in rubber tough-

- ened semicrystalline polyethylene terephthalate[J]. J Polymer, 2003,44:4929-4941.
- [3] Kitayama N, Keskkula H. Reactive compatibilization of nylon 6/sterene-acrylonitrile copolymer blends. Part 2: Dispersed phase particle size[J]. Polymer,2000,41:8053-8060.
- [4] Wu S. A generalized criterion for rubber toughening: The critical matrix ligament thickness[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1988,35:549-561.
- [5] Yu Zhongzhen, Ou Yuchun, Hu Guohua. Influence of interfacial adhesion on toughening of polyethylene-octene elastomer/nylon 6 blends[J]. Journal of Applied Polymer Science,1998,69:1711-1718.
- [6] Yu Zhongzhen, Ke Yucai, Ou Yuchun, et al. Impact fracture morphology of nylon 6 toughened with a maleated polyethylene-octene elastomer[J]. Journal of Applied Polymer Science,2000,76:1285-1295.
- [7] 张明,张云灿,吕忆农. 相容性对 PA66/POE 共混物材料形态、微结构及力学性能的影响[J]. 复合材料学报,2005,22(5):113-119.
- [8] 魏钢,余燕,黄锐. PBT/POE-g-MAH/PP 共混体系的相态结构及性能[J]. 高分子学报,2006(9):1063-1068.
- [9] Huang J J, Paul D R. Comparison of fracture behavior of nylon 6 versus an amorphous polyamide toughened with maleated poly(ethylene-1-octene) elastomers[J]. Polymer,2006,47:3505-3519.
- [10] 宋波. 聚酰胺 6/无机刚性粒子/POE-g-MAH 超韧化研究[D]. 成都:四川大学,2004.

EFFECT OF MATRIX RELATIVE VISCOSITY ON NOTCHED IMPACT PROPERTIES OF PA6/POE-g-MAH BLENDS

Lei Min^{1,2}, Xiong Yuzhu^{1,2}, Huang Caijuan¹, Lei Yuanyuan¹

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550003, China;

2. Key Laboratory for Material Strength and Structure, Guizhou Province, Guiyang 550003, China)

ABSTRACT Effect of matrix relative viscosity on notched impact properties of PA6/POE-g-MAH blends was studied. The results showed that the effect of matrix viscosity on notched impact fracture toughness of PA6/POE-g-MAH blends was obvious. The crack propagation work of thinner viscosity PA6/POE-g-MAH blends was higher than thicker viscosity PA6/POE-g-MAH blends. POE-g-MAH particle size was reasonable in thinner viscosity PA6/POE-g-MAH blends, which could increase plastic deforming capacity by improving matrix stress state. Sub-fracture origin growing was accompanied with more plastic deformation. So growing rate ratio of crack and sub-fracture origin increases, which resulted fracture section morphology trend towards ellipse.

KEYWORDS PA6, relative viscosity, blend, notched impacted property, sub-fracture

彩色塑料门窗将在未来蓬勃发展

据美国杜邦公司对中国型材市场的调查显示,彩色塑料门窗在市场上的应用每年将以 200%~300% 的速度增长。

彩色塑料门窗的使用越来越多。彩色塑料门窗主要依靠的是所用的原材料 PVC 塑料型材的彩色化,相对于白色 PVC 型材制作的塑料门窗,彩色塑料门窗具有新颖、与建筑装饰易协调好搭配、表面纹理多样等优点。因此,彩色塑料门窗受到很多用户的青睐和喜爱。

由于彩色塑料门窗异型材比白色型材的表面颜色深,塑料门窗的型材是多腔室结构,塑料门窗腔室与外界或其它腔室之间不连通,彼此封闭。因此,处于室外侧的腔室在高温热量的影响下,腔室内的密闭空气层就会受热膨胀,室外侧膨胀程度大于室内侧,塑料门窗框扇型材因此而变形。因此,要解决彩色塑料门窗受热变形的问题,需给连接着彩色型材外表面的密闭腔室钻铣排气孔,使这些腔室内的空气与外界连通,以便高温暴晒下的腔室中的空气受热膨胀后能够释放。

很多国内外知名型材企业如浙江中财、大连实德、芜湖海螺、西安高科塑业、河北保硕、北京福田、安徽国风、德国柯梅令、德国维卡、日本 YKK 吉田建材、加拿大皇家等均引进

彩色型材技术,无论是塑料门窗还是铝合金门窗纷纷加入“好色”的行列,门窗的色彩越来越丰富,愈加先进的双色共挤、覆膜、喷涂、热转印等技术工艺,使门窗拥有更为多样的质感和丰富的色彩。

(中塑网)

美研究人员开发出高强度降解聚合物

美国佛罗里达大学研究人员开发处人工合成“绿色的”可降解聚酯缩醛聚合物的方法。据称,这种聚合物具备石油基塑料的强度,弥补了聚乳酸(PLA)和其它“绿色”前体制成的材料强度不足的缺点。此项研究是由美国国家科学基金会拨款 38 万美元进行的研究项目的一部分。

佛罗里达大学已为 FloridaSustainables 公司授予了此种聚合物的使用许可,该公司凭借这一研究成果在 5 月 12 日获颁 2011Cade 创新奖并获得奖金。

FloridaSustainables 公司希望聚酯缩醛能够取代非可持续发展材料用在食品杂货袋、杯子、牛奶壶等应用中。该公司已与一些大型的潜在客户进行了接洽,包括沃尔玛、百事和宝洁。

据研究团队称,聚酯缩醛在可用寿命的 5~10 a 内即可降解,而石油基塑料需要 1000 a 才能降解,而且不需要 PLA 等需要的堆肥条件即可自行分解。由此开发出的新材料比现有的“绿色”塑料更耐热,而且不易碎,使用时噪音小。

(中聚网)