

环境湿度对聚酰胺力学性能的影响及其微观机理探讨^{*}

吕桂英^{1,2} 朱 华¹ 冯雪松¹ 林 安¹ 甘复兴¹

(1. 武汉大学资源与环境科学学院, 武汉 430072; 2. 黄石理工学院化学与材料工程学院, 黄石 435000)

摘要 从环境湿度角度对聚酰胺(PA)的力学性能进行了研究。选用PA66进行一系列的有关湿度试验。通过不同湿度环境下与时间相关的力学性能试验,研究了环境湿度对PA66力学性能的影响。发现,在老化初期PA66的力学性能下降,但随着时间的延长,力学性能有所回升,有的甚至略微超过原始性能。同时,也探讨了引起PA性能变化的微观机理。

关键词 聚酰胺 湿度 力学性能 微观机理

在 高 分 子 材 料 诸 多 应 用 中, 作 为 结 构 材 料 使 用 是 最 常 见、最 重 要 的 应 用。在 许 多 领 域, 高 分 子 材 料 已 成 为 金 属、木 材、陶 瓷、玻 璃 等 材 料 的 代 用 品。之 所 以 如 此, 除 去 它 们 具 有 制 造 加 工 便 利、质 轻、耐 化 学 腐 蚀 的 优 点 外, 还 因 为 它 们 具 有 良 好 的 力 学 性 能^[1]。

作 为 五 大 工 程 塑 料 之 一 的 聚 酰 胺 (PA), 由 于 分 子 结 构 中 含 有 大 量 的 酰 胺 基 团, 大 分 子 末 端 为 氨 基 或 羧 基, 所 以 PA 是 一 类 极 性 很 强 的 高 分 子 材 料, 很 容 易 吸 收 环 境 中 的 水 分^[2], 从 而 影 响 力 学 性 能^[3], 影 响 其 在 实 际 中 的 应 用。

有 关 资 料 显 示, 湿 度 是 一 个 重 要 的 环 境 因 素^[4,5]。为 了 确 定 PA 在 不 同 湿 度 条 件 下 变 形 和 破 坏 引 起 的 一 些 重 要 性 能 指 标 的 变 化, 笔 者 通 过 准 确 控 制 环 境 湿 度, 进 行 了 4 种 不 同 湿 度 条 件 下 与 时 间 相 关 的 PA66 的 性 能 试 验, 研 究 了 湿 度 对 PA66 力 学 性 能 的 影 响, 探 讨 了 PA 力 学 性 能 变 化 的 微 观 机 理。

1 实验部分

1.1 材料

PA66: EPR27, 平 顶 山 神 马 工 程 塑 料 有 限 责 任 公 司。

1.2 仪器设备

数 显 分 析 天 平: BS110S 型, 德 国 Sartorius 公 司;

电 液 伺 服 材 料 试 验 机: 1341 型, 英 国 Instron 公 司;

电 液 伺 服 万 能 材 料 试 验 机: MTS810 型, 美 国 MTS 公 司。

1.3 试样制备及环境试验

(1) 环境湿度控制

室 内 不 同 湿 度 老 化 试 验 是 在 室 内 恒 温 条 件 下 (25℃), 在 干 燥 器 内 控 制 环 境 相 对 湿 度 分 别 为 0(绝

对 干 燥)、35%(干 燥)、60%(比 较 湿 润) 和 100%(绝 对 潮 湿)。其 中 绝 对 干 燥 (0) 和 绝 对 潮 湿 (100%) 是 通 过 硅 胶 干 燥 剂 和 蒸 馏 水 来 控 制 的, 干 燥 (35%) 和 比 较 湿 润 (60%) 是 通 过 调 节 水 和 甘 油 的 比 例 来 控 制 的, 具 体 调 节 方 法 见 表 1。

表 1 环境相对湿度调节方法

相对湿度 / %	0	35	60	100
调节方法	硅胶干燥剂	19 ¹⁾	2.67 ²⁾	蒸馏水

注: 1)、2) 指甘油与水的质量比。

(2) 环境试验

将 PA66 粒料注塑成标准试样, 试样制备后一直存放于棕色干燥器中遮光保存, 试验前分别称量所有原始试样的质量作为原始质量, 然后将试样放入不同湿度氛围的干燥器中进行试验, 试验过程中经常用温湿度计监控温度和相对湿度。试样放置在密闭干燥器中用软塑料制成的试样架上, 与水平方向成大约 45°角, 试样不重叠, 以保持同样的周围环境。按照 1 个月、3 个月、6 个月、9 个月、12 个月的时间间隔取样, 到规定时间时取出相应试样, 轻轻擦干表面的水分, 干燥 3 d 后迅速用分析天平称量, 按 (1) 式计算吸水率:

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中: M_t ——吸水率, %;

W_t —— t 时刻试样质量, g;

W_0 ——吸湿前试样原始质量, g。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试, 拉伸速度为 5 mm/min;

弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试, 弯曲速度

^{*} 国家自然科学基金重大项目 (50499334 - 3)

收稿日期: 2006-05-19

为 2 mm/min,跨距为 64 mm,弯曲挠度为 6 mm。

2 结果与讨论

2.1 PA66 吸水率的变化

以时间为横坐标,吸水率为纵坐标作图,得到 PA66 的吸水率与时间的变化曲线,如图 1 所示。

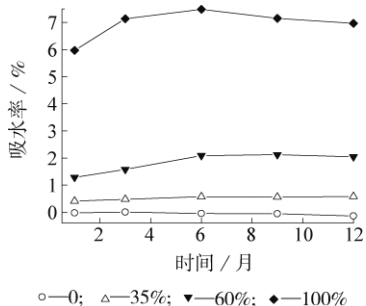


图 1 PA66 在不同湿度环境中的吸水率与时间的关系

由图 1 可以看到,在相同老化时间下,随着相对湿度的提高,PA66 的吸水率逐渐增加,不同湿度下吸水率从小到大的顺序为 0%、35%、60%、100%。特别是在相对湿度 100% 的氛围中,吸水率比其它 3 种相对湿度的吸水率大得多。在同一湿度条件下,随着老化时间的延长,吸水率逐渐增大,到 6 个月时基本达到平衡。

由上述可知,PA66 吸水率与环境湿度关系较大。虽然理论上认为同种 PA66 的吸水率应该相同,亦即不同环境湿度条件下的平衡吸水率都相同,但实际上不同湿度下的平衡吸水率存在差异。湿度越大,平衡吸水率越高。究其原因,PA66 在高的相对湿度(如 100%)下易发生水解,产生如己二胺、己二酸等小分子。如果试样内部同时存在静张应力,则还会发生应力诱导水解,使 PA66 分子链上的酰胺键断裂并使分子量下降,导致试样内部产生微缺陷。这些微缺陷为水分子聚集创造了空间。因此,湿度越高 PA66 发生水解的程度越高,产生的微缺陷也就越多,导致平衡吸水率越高。

2.2 湿度对 PA66 力学性能的影响

(1) 湿度对拉伸强度的影响

在不同的湿度环境中,PA66 的拉伸强度与时间的关系如图 2 所示。

从图 2 可看出,不同湿度环境中 PA66 的拉伸强度都有一个明显的先下降后上升的过程,湿度越大,下降程度越大。即使是在湿度为 100% 的绝对潮湿的环境中,老化后期也有一个拉伸强度增大的过程。随着相对湿度的减小,拉伸强度逐渐增大。在绝对干燥的情况下,老化 12 个月时的拉伸强度甚

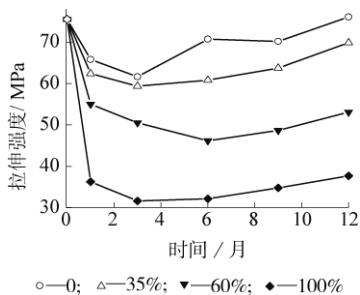


图 2 PA66 在不同湿度环境中的拉伸强度与时间的关系

至略微超过了原试样的拉伸强度。从图 2 还可看到,4 种不同湿度的 PA66 的拉伸强度变化容易区分,用来评价 PA 的老化较好。

(2) 湿度对拉伸弹性模量的影响

在不同的湿度环境中,PA66 的拉伸弹性模量与时间的关系如图 3 所示。

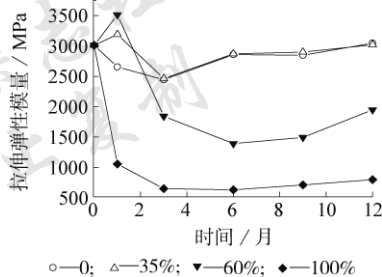


图 3 PA66 在不同湿度环境中的拉伸弹性模量与时间的关系

从图 3 可看出,随着老化时间的延长,PA66 的拉伸弹性模量先下降后上升。从材料微观角度看,说明分子链段运动先变得容易,后又逐渐变难。在绝对干燥(0)和干燥(30%)的湿度氛围中,老化后期拉伸弹性模量甚至一样大,说明在比较干燥(湿度低于 35%)的环境中,老化后期分子链段的运动具有相似性。当老化时间超过 3 个月,湿度越大,PA66 的拉伸弹性模量越小,说明 PA66 分子链段运动越容易。

(3) 湿度对弯曲强度的影响

不同湿度环境中,PA66 的弯曲强度随时间的变化关系如图 4 所示。

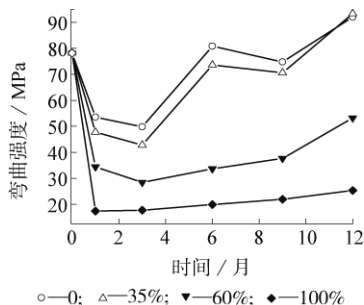


图 4 PA66 在不同湿度环境中的弯曲强度与时间的关系

从图4可看出,初始阶段,弯曲强度是一个下降过程,并且湿度越大,弯曲强度下降幅度越大。随着时间的延长,弯曲强度逐渐上升,在比较干燥的环境条件下,弯曲强度上升较大,超过了试样的原始弯曲强度;在潮湿的环境中,弯曲强度则上升较缓。

(4) 湿度对弯曲弹性模量的影响

在不同湿度环境中,PA66的弯曲弹性模量随时间的变化关系如图5所示。

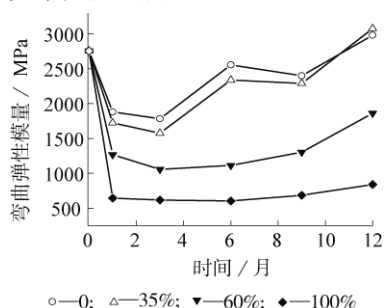


图5 PA66在不同湿度环境中的弯曲弹性模量与时间的关系

从图5可看出,初始阶段,弯曲弹性模量下降,湿度越大,弯曲弹性模量下降幅度越大,3个月时达到最低值。老化后期,弯曲弹性模量都发生上升现象。到12个月时,在比较干燥的环境中的弯曲弹性模量甚至略微超过试样的原始数据。

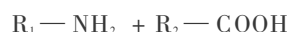
2.3 湿度对PA性能影响的微观机理探讨

从以上分析可以看出,在不同的环境湿度中,在最初的3个月内PA66的力学性能大多下降,并且湿度越大,力学性能下降越快。3个月后,力学性能都上升。在比较干燥的环境中,力学性能接近甚至超过试样的原始性能。

水对许多极性高分子材料来说是一种广义的增塑剂。增塑剂的加入对高分子材料起了稀释和隔离作用,减少了高分子链之间的作用力,因而性能降低,性能的降低值与增塑剂的量约成正比^[6]。实际情况也是如此,湿度越大,吸水率越高,性能下降幅度越大。

虽然起始阶段吸收的水分减少了高分子之间的相互作用力,使材料性能降低。但适当的稀释和隔离也给链段活动留下了空间,有利于分子链更好地排列成紧密堆砌结构,又使分子间的相互作用力增加,从而使材料的拉伸强度、拉伸弹性模量等性能得到提高。

对于绝对潮湿的环境中的PA,在很短时间内由于极大的吸水率而发生水解,水解反应式如下:



此时PA树脂基体内含有大量水分,使水解平衡向右移动,导致分子链断裂。水解减少了分子链之间的缠结,从而影响材料的力学性能^[7]。于是在较短的时间内性能就下降到50%以下。PA分子链的水解使其力学性能开始保持较低的水平^[8,9]。老化后期,吸水率达到平衡,水解也达到平衡,这时经水稀释了的分子链有可能发生有利于形成紧密堆砌结构的排列,使分子链之间的相互作用又增强,致使后期PA的力学性能有微量的上升。

3 结论

(1) PA66在不同湿度的环境中,随着环境湿度的增大,平衡吸水率提高。

(2) 老化3个月内PA66的拉伸强度、弯曲强度等力学性能明显降低,并且环境湿度越大,力学性能降幅越大。随着老化时间的延长,PA66的拉伸强度、弯曲强度等力学强度逐渐提高,在比较干燥的环境中力学性能达到甚至略微超过初始性能。

(3) 力学性能的变化是与吸收水分后造成PA微观结构的变化分不开的。初期吸收的水分对分子链起了屏蔽和隔离作用,但适当的稀释和隔离也给链段活动留下了空间,有利于分子链更好地排列成紧密堆砌结构,使分子间的相互作用力又增加,从而出现PA的力学性能先下降后回升的现象。

(4) 评价PA的老化用拉伸强度衡量较好,规律明显,变化容易区分。

参考文献

- 1 吴其晔,冯莺.高分子材料概论.北京:机械工业出版社,2004.
- 2 石安富,龚云表.工程塑料手册.上海:上海科学技术出版社,2003.
- 3 彭治汉,施祖培.塑料工业手册.北京:化学工业出版社,2001.
- 4 汪学华,唐伦科,张东军.自然环境试验技术.北京:航空工业出版社,2003.
- 5 郑高飞,亢一澜,富东慧,等.高分子材料湿度含量对其力学性能的影响的实验研究.实验力学,2003,18(1):25
- 6 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理(修订版).上海:复旦大学出版社,2001.
- 7 Yao C W, Fane R P, Fell C J, et al. Hydrolysis and other phenomena affecting structure and performance of polyamide 6membrane. Journal of Applied Polymer Science, 1987, 34: 2399
- 8 潘祖仁.高分子化学物(第3版).北京:化学工业出版社,2002.
- 9 董炎明,张海良.高分子科学教程.北京:科学出版社,2004.

THE EFFECT OF ENVIRONMENTAL MOISTURE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF POLYAMIDE AND ITS MICROMECHANISM

Lü Guiying^{1,2}, Zhu Hua¹, Feng Xuesong¹, Lin An¹, Gan Fuxing¹

(1. College of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

2. School of Chemical and Material Engineering, Huangshi Institute of Technology, Huangshi 435000, China)

ABSTRACT The mechanical properties of polyamide were studied from the view of environmental moisture. Experiments were carried with polyamide 66 as experiment material, and the effect of environmental moisture on the mechanical properties of polyamide was studied by changing environmental moisture and aging time. Experiment results showed that the mechanical properties decreased at aging initial stages, and then increased with the aging time. The mechanical property could even reach the original property sometimes. The micromechanism which caused mechanical property changing was also discussed.

KEYWORDS polyamide, moisture, mechanical property, micromechanism

高精密的博创闪电系列注塑机问世

最近,博创公司研制出了闪电系列注塑机。该注塑机从15 t到368 t,共有九个机型,已开发成功的有三个规格:15 t、30 t和50 t。博创闪电系列注塑机特别适合注射成型以下制品:电子接插件,精密工程塑料齿轮,精密光学仪器仪表制件,透镜,导光板,手机及电池外壳,CD、VCD、DVD音像制品等。可替代日本进口的全电动注塑机及全液压注塑机。是精密工程塑料制品和精密光学制品的首选注塑机。该注塑机具有灵敏的低压模具保护性能,其低压模保厚度可以达到一张名片的厚度。移模速度快,循环周期短,生产效率高。

(赵雪梅)

大连20万t PP装置开车

大连石化公司20万t/a聚丙烯(PP)装置最近实现验收,标志着该装置在历经18个月建设后进入开车阶段。

20万t/a PP装置是大连石化“十五”发展计划中与含硫原油技术改造工程同期建设的一套石化装置,由催化剂制备、预聚合及聚合等八个单元组成,采用意大利巴塞尔公司二代PP工业生产技术,为液相大环管反应工艺。大连石化通过严格施工计划管理,灵活调整关键节点,确保了各阶段性目标的实现。

据了解,该装置2006年6月底投运,大连石化PP牌号将由24个增加到56个。

(张旭宏)



上海锦湖日丽塑料有限公司由韩国锦湖石油化学株式会社和上海日之升新技术发展有限公司共同投资组建,专业从事塑料染色、改性和高性能合金的开发、生产、销售和服务,并为客户提供高分子材料解决方案。

主要产品

ABS、AS、HIPS、ASA、AES、PC、PBT、PET、MPPO等系列化、专有化树脂;

PC/ABS、PC/ASA、PC/AES、PC/PBT、PBT/ABS、PC/PBT/ABS、PA/ABS、PBT/PET等高性能合金;

汽车专用料:ABS、ASA、AES、PC/ABS、PC/ASA、PC/AES、PA/ABS、PBT/ABS、PBT/PET等;

改性剂:ABS增韧橡胶粉、阻燃增韧剂、耐热母粒、抗冲击改性剂、相容剂等;

热塑性弹性体:SBS、SEBS、TPU、TPV及其改性产品。

上海锦湖日丽塑料有限公司

地址:上海市闵行区华漕镇纪高路1399号

电话:021-64429608

传真:021-64897727

电邮:sales@kumhosunny.com

余姚日之升塑料贸易有限公司

地址:浙江省余姚市塑料城新建北路325-1号

电话:0574-62635058

传真:0574-62635059

电邮:wjhe@kumhosunny.com

福州代表处

地址:福州晋安区连江中路191号源福花园1002室

电话:13960981431

传真:0591-83632400

电邮:mgyu@kumhosunny.com

深圳代表处

地址:深圳罗湖区莲塘仙台路蓝兰小区4栋8楼C座

电话:13923707177

传真:0755-25777214

电邮:mli@kumhosunny.com