复 合 材 料 学 报 第22 卷 第5 期 10 月 2005 年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 22 No. 5 October 2005

文章编号: 1000-3851(2005) 05-0113-07

相容性对PA66/POE 共混材料形态、微结构及力学性能的影响

张 明, 张云灿*, 吕忆农
(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京210009)

摘 要: 采用SEM、TEM、DSC 及材料力学性能实验方法研究了马来酸酐(MAH) 接枝乙烯 辛烯共聚物弹性体(POE) 对PA66/POE 共混材料形态、微结构及力学性能的影响。结果表明: 热引发官能化POE 产物(POE-g-MAH) 可显著改善PA66/POE 共混材料的相容性, 使材料分散相尺寸减小, 分布均匀, 且材料缺口冲击强度显著增大。实验发现, PA66/POE-g-MAH 共混材料分散相的弹性体颗粒内部存在较多份量的有序结构, 材料中的分散相颗粒具有明显促进结晶的作用, 此作用引起PA66 基体结晶温度增加, 结晶度增大, 并在分散相质量分数为15% 的脆韧转变条件下, 达到极大值。试样熔体的冷却速率越快, 则此种促进结晶的作用就越明显。

关键词: POE; 尼龙66; 相容性; 增韧作用; 冷却收缩应力
中图分类号: TB 332 **文献标识码**: A

EFFECTS OF MISCIBILITY ON THE MORPHOLOGY AND MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF PA66/POE BLENDS

ZHANG Ming, ZHANG Yuncan*, LÜ Yinong
(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The effect of maleic anhydride (MAH) grafted POE (Polyolefin Elastomer) on the morphology, microstructure and mechanical properties of PA66/POE blends was investigated by means of SEM, TEM, DSC and mechanical properties measurement. The results show that the grafted product (POE-g-MAH) can improve the miscibility between PA66 and POE, decrease the particle size of dispersion phase and obviously increase the charpy notched impact strength of these blends. It was found that there are more regular structures in the dispersion phase elastomer particles of PA66/POE-g-MAH blends than those in the particles of PA66/POE blends; the dispersion phase elastomer particles of PA66/POE-g-MAH blends can accelerate crystallization of the matrix, and increase the crystallization temperature T_{cd} and the crystallization enthalpy ΔH_c of the PA66 matrix. In the case when the brittle-ductile transition of the blend occurs, the accelerating action reaches the strongest, and the values of T_{cd} and ΔH_c reach maximum; the faster the cooling rate of the melt specimens, the stronger the accelerating action of the particles.

Keywords: POE; PA66; miscibility; toughening action; cooling shrinkage stress

近年来, 有关相容性对聚合物共混物中分散相颗粒尺寸、粒子间距及其材料缺口冲击韧性的重要影响已为人们所共识[1~7]。然而在共混物材料中, 相容性对分散相或连续相中分子链结构的有序性有无影响, 至今所见报道较少[8~11]。另关于玻璃纤维增强或无机填料粒子增韧聚合物材料的界面粘结性和试样熔体的冷却收缩应力对材料基体结构的有序性及性能的影响已见有一些文献报道[11~14], 但是对于聚合物/聚合物共混体系, 此种影响所见报道较少。对此本文作者通过改变PA66/POE 共混材料的相容性和改变试样熔体冷却固化时的冷却速率的方法, 考察了相容性和试样熔体的冷却收缩应力对此共混材料的分散相和连续相中有序结构的影响及其与材料缺口冲击韧性间的关系。

收稿日期: 2004-09-09; 收修改稿日期: 2005-04-04
通讯作者: 张云灿, 教授, 研究方向为高分子材料 E-mail: zhangyc@njut.edu.cn

1　实验部分

1.1　主要原料

PA66：M20，上海塑料制品十八厂；POE：熔体流动速率 MFR = 4.8 g/10 min (190 ℃，2160 g)，杜邦陶氏公司产品；马来酸酐接枝 POE：(POE-g-MAH，接枝率0.43 %，MFR = 7.0 g/10 min)，采用热解引发法自制。

1.2　材料复合、试样制备及表征

将PA66 和配方中所要求的材料按不同配比在双螺杆挤出机(TE-35，南京科亚实业有限公司) 上熔融共混。共混物经切粒后在120 ℃下干燥2 h，以注塑机(ZT-400，浙江震达机械有限公司) 注射制样，注射压力100 MPa 左右，料筒温度250 ～260 ℃，注射时间8 s，拉伸试样的保压时间为30 s，冲击和弯曲试样的保压时间为45 s。

制得的试样在室温下放置24 h 后，按有关标准测定试样的拉伸强度、弯曲强度、简支梁缺口冲击强度。

材料拉伸强度测试符合 GB1040-79，材料弯曲强度测试符合 GB1042-79，材料简支梁缺口冲击强度测试符合 GB1043-79(试样尺寸10 mm×15 mm×120 mm，3.3 mm×2 mm 矩形缺口)。

10 mm 厚度试样经液氮淬断，二甲苯中冷刻蚀5.5 h 并干燥后，表面喷金处理，扫描电镜(LEO-1530VP，德国) 观察。

试样经超薄切片机(LKB-2088，瑞典) 切片，磷钨酸染色处理，高分辨率透射电镜(JEM-2010，日本电子公司) 观察。

PA66/POE-g-MAH 共混物的熔融热焓 H_m、结晶起始温度 T_{cd}、结晶峰顶温度 T_{cp} 及结晶结束温度 T_{co} 的测定在示差扫描量热仪(NETZSCH DSC 204，德国) 上进行。样品首先以10.0 ℃/min 的速率升温至300 ℃，然后以5.0 ℃/min 的速率降温至150 ℃，测量其热量变化。

同时对 PA66/POE-g-MAH 共混物的结晶热焓 ΔH_c 测定以示差扫描量热仪(CDR-1 型，上海天平仪器厂) 进行。试样首先以10 ℃/min 升温速率升温至300 ℃，恒温数分钟后分别以2 ℃/min、5 ℃/min、10 ℃/min 的降温速率降温至205 ℃、160 ℃、130 ℃，测量其结晶热变化。

考虑到样品的不同部位具有不同的冷却速率，可能影响到样品熔融热行为，固定每个样品在试棒中的切取位置如图1 所示。

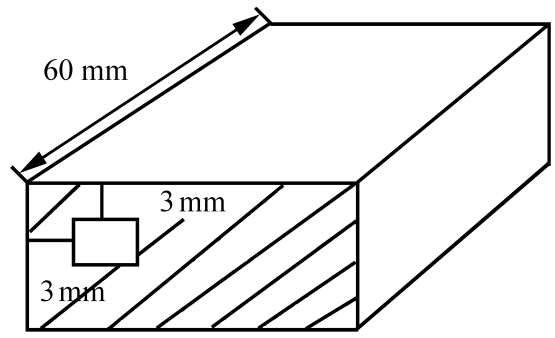


图1　DSC 试样取样位置示意图

Fig. 1　Schematic diagram of DSC specimen cutting place

2　结果与讨论

2.1　PA66/POE 共混材料力学性能

表1 中数据表示了聚烯烃弹性体 POE 和 MAH 接枝 POE(POE-g-MAH) 对 PA66 材料力学性能的影响。从表1 中可见，POE 的加入使共混材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度显著下降。而 POE-g-MAH 的加入却使共混材料的缺口冲击强度提高至原材料的8 倍左右，而其拉伸强度、弯曲强度的下降程度也明显减小。

表1　PA66/POE 共混材料力学性能

Table 1　Mechanical properties of PA66/POE blends

No.	Elastomer content (mass fraction/ %)	Charpy notched impact strength / (kJ · m^{-2})	Tensile strength / MPa	Flexural strength / MPa
1	0	9.9	69	127
2	POE 20	5.7	49	98
3	POE-g-MAH 20	79.0	54	104

图2 中曲线显示：PA66/POE-g-MAH 共混材料的缺口冲击强度随POE-g-MAH 质量分数的增

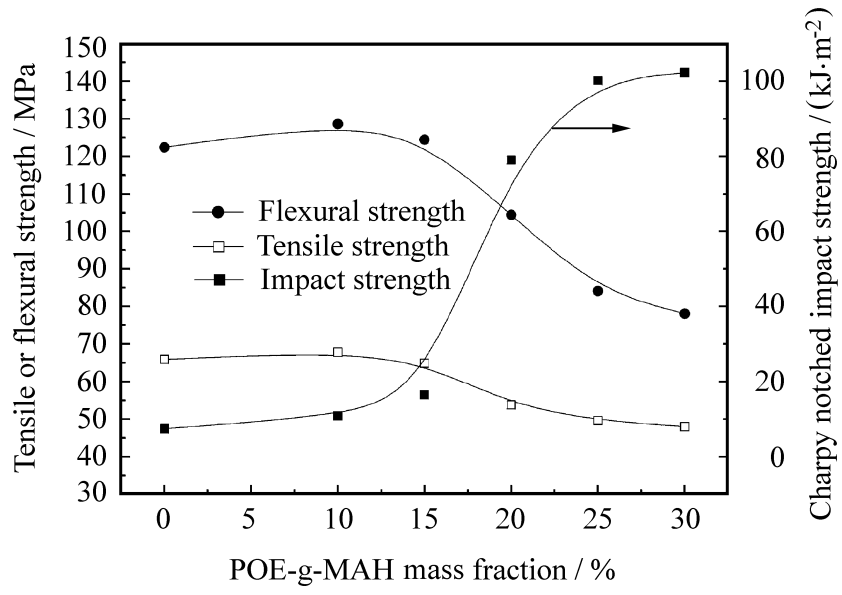


图2　POE-g-MAH 质量分数对 PA66/POE-g-MAH 共混材料拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度的影响

Fig. 2　The tensile strength, flexural strength and charpy notched impact strength of PA66/POE-g-MAH blends versus POE-g-MAH mass fraction

加而增大。在 POE-g- MAH 质量分数为15 % 时，材料开始出现由脆性断裂至韧性断裂的转变；在质量分数约为25 % 时，材料缺口冲击强度接近最大值，达到PA66 材料的14 倍左右。但共混材料的拉伸强度、弯曲强度却有一定程度的下降。这现象符合一般弹性体增韧聚合物共混物的规律。

2.2　PA66/POE 及 PA66/POE-g- MAH 共混材料断面的SEM 观察

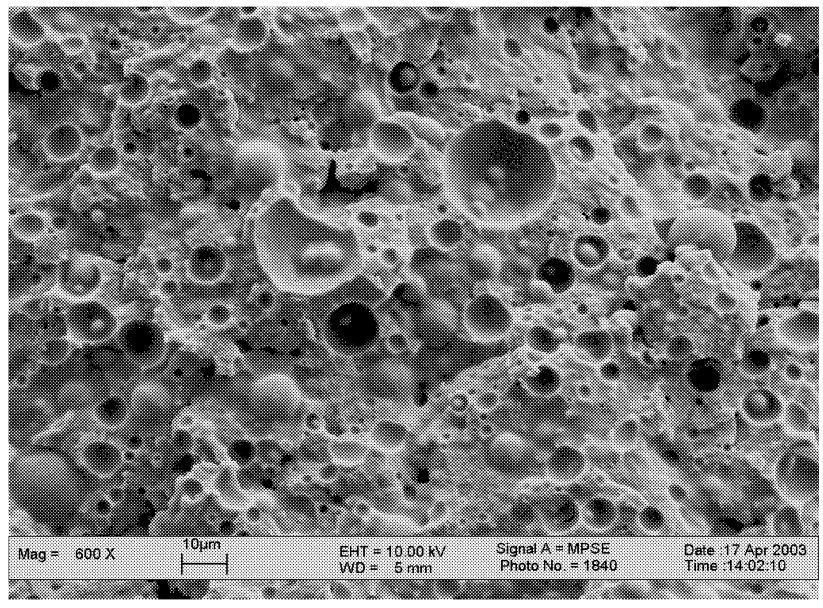
图3 为PA66/ POE 及 PA66/ POE-g- MAH 共混材料断面经二甲苯冷刻蚀后的SEM 照片。从图3 中可见，未接枝的 POE 与PA66 共混后，分散相POE 在尼龙基体中的粒子直径较大，从10 μm 到20 μm 不等，孔穴的边缘清晰；而POE-g- MAH 与PA66 共混后，孔穴直径显著减小，均在1.0 μm 以下，且分布均匀，孔穴边缘模糊。说明接枝物 POE-g- MAH 明显改善了共混材料的相容性，提高了分散相在基体中的分散性及界面粘结性。显然由以往的研究可知，这种相容性的提高主要来自 POE-g- MAH 中的酸酐基团与PA66 端胺基间的反应及其嵌段共聚物的形成。

2.3　PA66/POE 及 PA66/POE-g- MAH 共混材料的TEM 观察

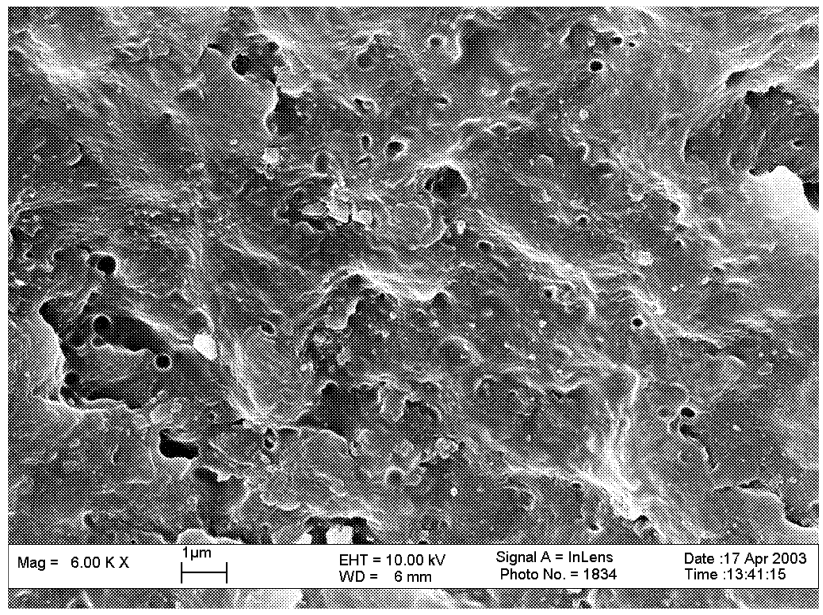
图4 显示出20 % 的POE 与PA66 共混材料的亚微观形态照片，照片中的阴影部分主要为弹性体 POE 成分。由照片4(a) 可见，POE 粒子在PA66 基体中聚集成团，分散性较差。照片4(c) 、4(e) 是照片4(b) 中 POE 分散相的高倍率图像。其中图像4(c) 显示，POE 分散相内部有少量的结晶微区存在，故照片4(d) 显示出相应区域中较微弱的晶体衍射图像；而照片4(e) 和4(f) 则较为清楚地显示，POE 分散相主要以无定形的结构形式存在。

图5 为25 % 的POE-g- MAH 与PA66 共混材料的TEM 照片。其中照片5(a) 、5(b) 显示在分散相POE-g- MAH 粒子内部仍有大量的PA66 微粒存在，形成了一种明显的“香肠”型的形态结构。这说明POE-g- MAH 与PA66 的嵌段共聚物显著改善了两相间的互容性和界面粘结性，使得分散相与连续相的成分相互渗透。

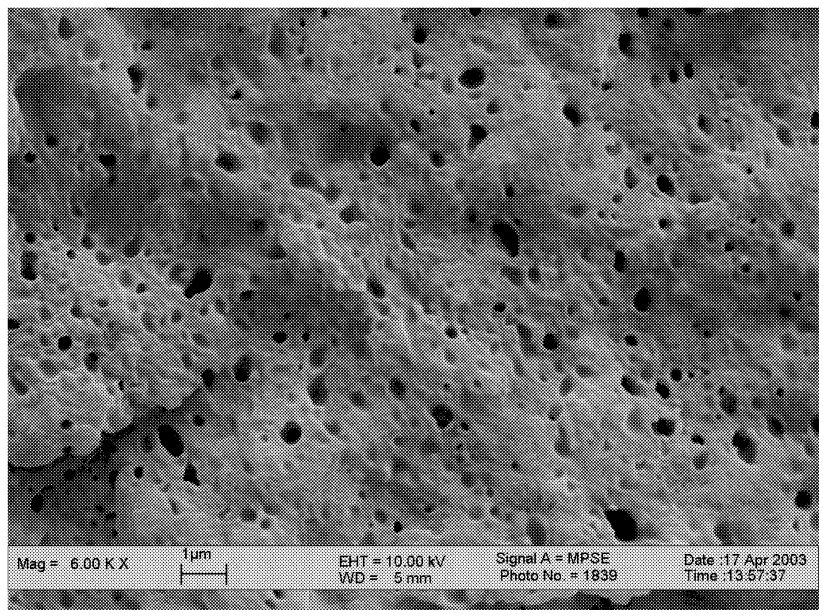
图中照片5(c) 显示出了POE-g- MAH 与PA66 基体的界面粘结情况。从中可见，分散相与连续相之间的界面较为模糊，粘结紧密，无缝隙存在。同时图中照片5(c) 和5(e) 、5(g) 也显示出 POE-g- MAH 分散相粒子内部的亚微观结构。从中可见，



(a) PA66/POE (80/20)



(b) PA66/POE-g-MAH (85/15)



(c) PA66/POE-g-MAH (70/30)

图3　PA66/ POE 和PA66/ POE-g- MAH 共混材料冷冻断面扫描电镜照片

Fig. 3　SEM photographs of cryofracture surface of PA66/ POE and PA66/ POE-g- MAH blends

此橡胶分散相中存在较多份量的有序微晶结构微区。照片5(d) 、5(f) 、5(h) 则对应给出了此微晶区中较强烈的晶体衍射图像。此种现象在PA66/ POE 共混材料中则很少能观察到。

根据以往的研究可知[12~14]：在共混材料界面

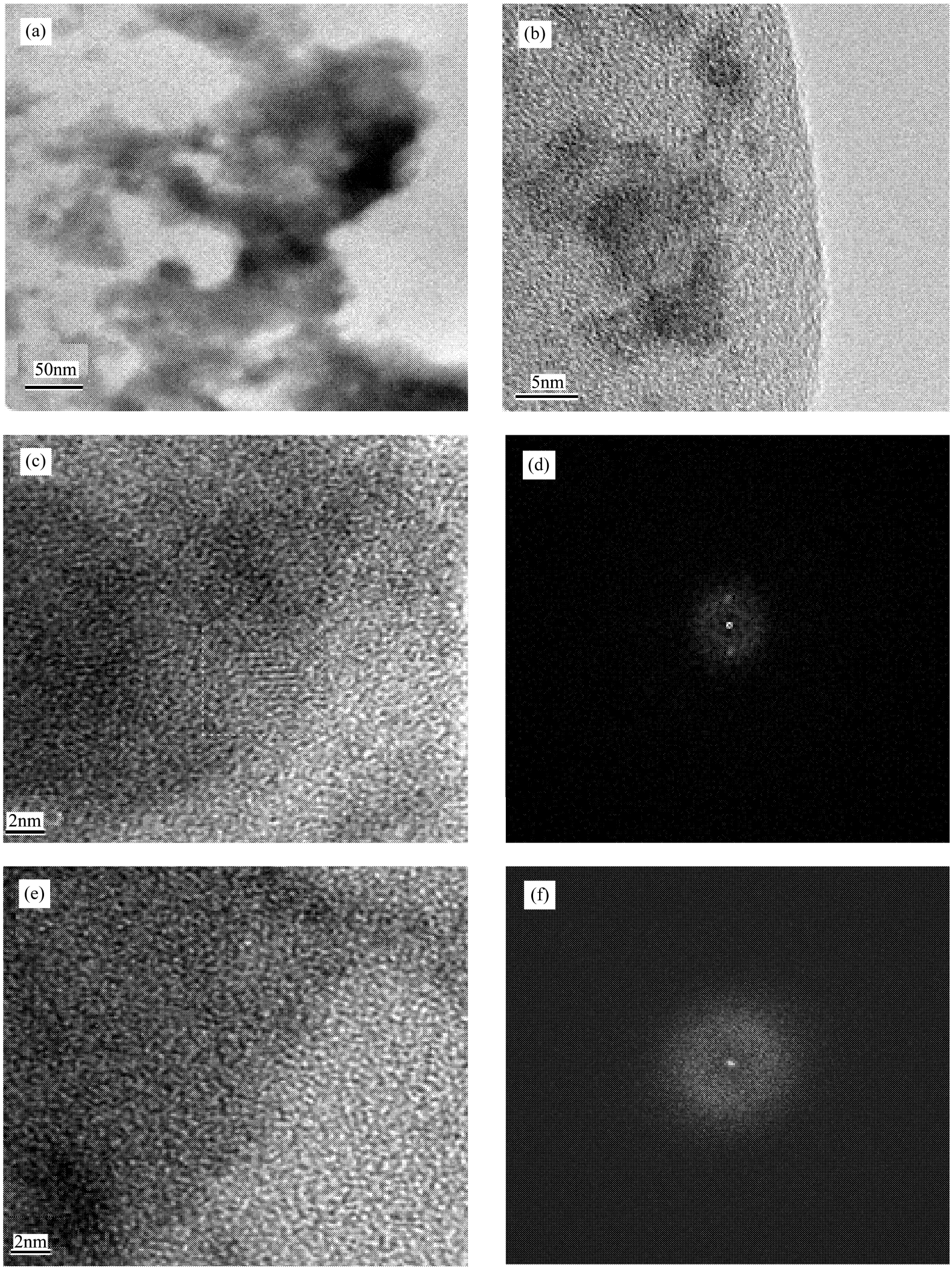


图4　PA66/ POE(80/20) 共混材料微切片透射电镜照片和电子衍射图像

Fig. 4　TEM photographs and diffraction patterns of microtome section of PA66/ POE (80/20) blends

相的粘结较为牢固的条件下，其试样熔体成型冷却过程中所产生的收缩应力可引起材料基体结晶形态的显著变化。相反若材料界面相的粘结力较弱，则此种应力便通过界面相的开裂过程而得到松弛，而此时材料基体的球晶形态将不产生很明显的变化[12,13]。以上共混材料分散相中的两种情况说明：在具有良好的相容性和界面粘结性的条件下，共混材料在成型冷却过程中所产生的这种收缩应力(即表现为基体孔洞扩大所产生的扩张应力)可对分散相颗粒产生牵伸、取向的诱导结晶作用，引起分散

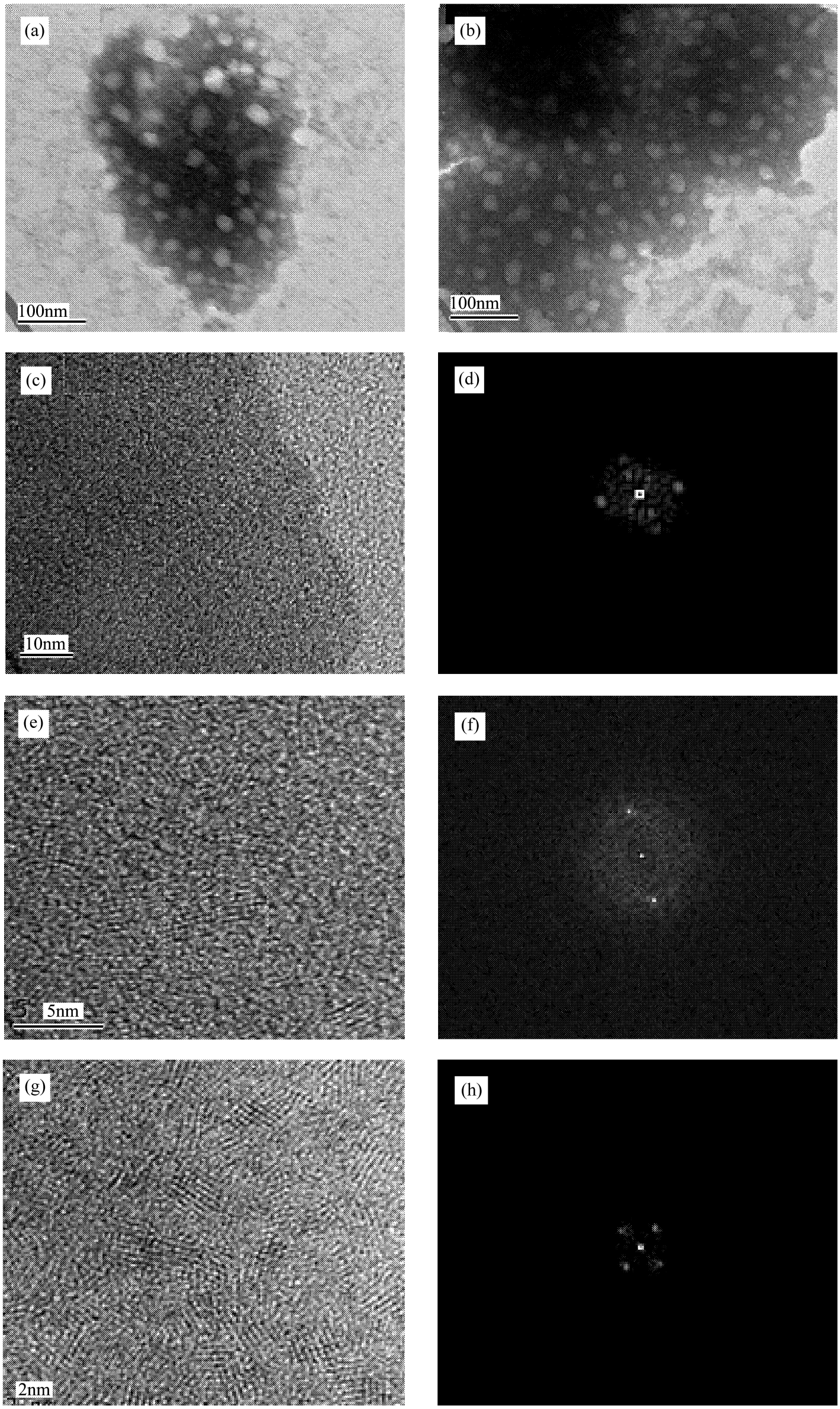


图5　PA66/ POE-g- MAH(75/ 25) 共混材料微切片透射电镜照片和电子衍射图像

Fig. 5　TEM photomicrographs and diffraction patterns of microtome section of PA66/ POE-g- MAH (75/ 25) blends

相颗粒内部有序结构的增加；相反在共混材料的相容性及界面粘结性较差的情况下，此时此种应力便通过界面相的开裂过程而得到松弛，故此时材料分散相颗粒内部的无定形结构将不产生很明显的变化。

2.4　PA66/POE-g-MAH 共混材料的 DSC 分析

图6 为采用 NETZSCH DSC 204 型示差扫描量热仪测得的试样熔融和结晶时的热行为数据。从图6 中可知，随 POE-g-MAH 质量分数的增加，PA66/POE-g-MAH 共混材料的 T_{cd}、T_{cp}、T_{co} 及 H_m 均呈现先上升后缓慢下降的趋势，并大约在 POE-g-MAH 质量分数为15% 时的脆韧转变条件下，达到极大值。

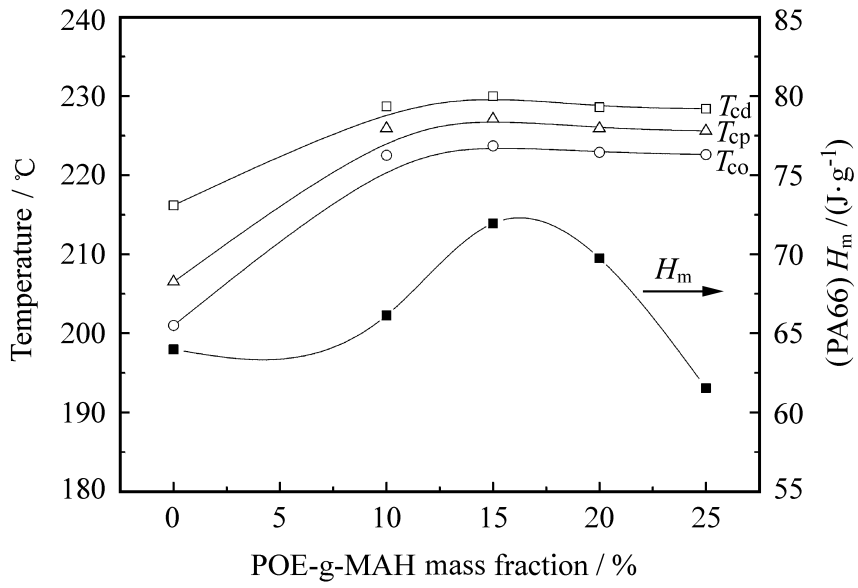


图6　POE-g-MAH 质量分数对 PA66/POE-g-MAH 共混材料结晶温度和熔融热焓的影响

Fig. 6　Influence of POE-g-MAH mass fraction on the crystallization temperature and the matrix melting enthalpy of PA66/POE-g-MAH blends

(The heating rate: 10.0 ℃/min; The cooling rate: 5.0 ℃/min)

图7 为试样经 CDR-1 型示差扫描量热仪测得的试样基体结晶热焓值 ΔH_c 数据。从图7 中可见，随着 POE-g-MAH 质量分数的增加，PA66/POE-g-MAH 共混物基体的结晶热焓值也呈现先上升后下降趋势，并大约在 POE-g-MAH 质量分数为15%时，基体的结晶热焓值也达到极大值。这个现象与采用 NETZSCH DSC 204 型示差扫描量热仪测得的熔融热焓结果相一致。而且随着试样冷却速率的增大，这一趋势明显增大。

以上现象与 HDPE/$CaCO_3$ 共混材料结晶时基体结晶热焓的变化趋势基本一致[14]。说明在较好的相容性、界面粘结性和试样熔体冷却收缩应力的作用条件下，此共混材料中的分散相颗粒具有促进 PA66 基体结晶的作用，故引起 PA66 结晶提前发生，结晶度增大，并在 POE-g-MAH 加入量为

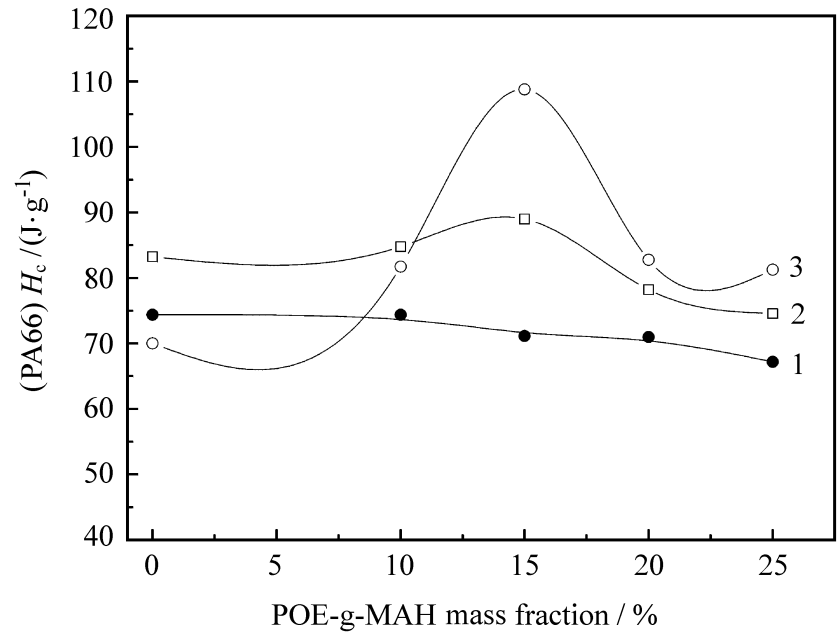


图7　POE-g-MAH 质量分数和冷却速率对 PA66/POE-g-MAH 共混材料结晶热焓的影响

Fig. 7　Influences of the cooling rate and POE-g-MAH mass fraction on the matrix crystallization enthalpy of PA66/POE-g-MAH blends

(The cooling rate: (1) 2.0 ℃/min; (2) 5.0 ℃/min; (3) 10.0 ℃/min)

15% 时的脆韧转变条件下，共混物基体 PA66 的结晶度也达到极大值。而且试样熔体冷却速率越快，基体的冷却收缩应力越大，则此种促进结晶作用的现象即越明显[13,14]，并引起基体结晶热焓值的明显增大。至于在 POE-g-MAH 质量分数大于20% 以后的下降，则是由于此时橡胶相含量过多，基体体积分数减小，故引起橡胶相颗粒妨碍基体结晶的作用占据主导地位所致[13,14]。

3　结　论

(1) 热裂解引发接枝产物 POE-g-MAH 对 PA66 具有良好的增韧作用，可使 PA66/POE-g-MAH 共混材料的缺口冲击强度提高至纯 PA66 材料的14 倍左右。

(2) POE-g-MAH 的存在显著改善了 PA66 与 POE 间的相容性和界面粘结性，使共混材料分散相尺寸减小，分布均匀；且分散相颗粒内部也形成了较多份量的连续相微粒，呈现出“香肠”型的结构模型。

(3) PA66/POE-g-MAH 共混材料试样熔体成型冷却收缩应力引起了分散相弹性体内部较多份量的有序结构形成。

(4) PA66/POE-g-MAH 共混材料中的分散相颗粒具有促进结晶的作用，此作用引起 PA66 基体结晶提前发生，结晶度增大，并在 POE-g-MAH

加入量为15 % 时的脆韧转变条件下, 达到极大值。试样熔体的冷却速率越快, 冷却收缩应力越大, 则此种促进结晶的作用就越明显。

参考文献:

[1] Bucknall C B. Toughened Plastics [M]. London: Applied Science Pub, 1977. 1 - 450.

[2] Flexman E A. Impact behavior nylon-66 compositions: Ductile-brittle transition[J]. Polym Eng Sci, 1979, 19(8): 564 - 569.

[3] Borggreve R J M, Gaymans R J, Schuijer J, et al. Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: Effect of rubber concentration and particle size [J]. Polymer, 1987, 28(8): 1489 - 1496.

[4] Wu S. Impact fracture mechanisms in polymer blends: Rubber-toughened nylon[J]. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1983, 21(5): 699 - 716.

[5] Hobbs S Y, Bopp R C, Watkins V H. Toughened nylon resins [J]. Polym Eng Sci, 1983, 23(7): 380 - 389.

[6] Wu S. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening [J]. Polymer, 1985, 26 (11): 1855 - 1863.

[7] Wu S. A generalized criterion for rubber toughening: The critical matrix ligament thickness [J]. J Appl Polym Sci, 1988, 35(2): 549 - 561.

[8] Muratoglu O K, Argon A S, Cohen R E. Toughening mechanism of rubber-modified polyamides [J]. Polymer, 1995, 36(5): 921 - 930.

[9] Bartczak Z, Argon A S, Cohen R E, et al. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: Ⅰ. High-density polyethylene toughened with rubbers [J]. Polymer, 1999, 40(9): 2331 - 2346.

[10] artczak Z, Argon A S, Cohen R E, et al. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: Ⅱ. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles [J]. Polymer, 1999, 40(9): 2347 - 2365.

[11] artczak Z, Argon A S, Cohen R E, et al. The morphology and orientation of polyethylene in films of sub-micron thickness crystallized in contact with calcite and rubber substrates [J]. Polymer, 1999, 40(9): 2367 - 2380.

[12] 张云灿, 陈瑞珠, 张胜利, 填充 HDPE 复合材料基体结晶形态的控制因素[J]. 复合材料学报, 1996, 13(3):12 - 20.

[13] hang Y, Chen R, Hui Z. Effects of the interfacial stress-induced crystallization on the matrix crystalline morphology and the mechanical properties of glass fiber-reinforced high density polyethylene composites [J]. J Adhesion Sci Technol, 2000, 14(11): 1405 - 1421.

[14] hang Y, Pan Enli. Effect of interfacial stress on the crystalline structure of the matrix and the mechanical properties of high-density polyethylene/ $CaCO_3$ blends[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 87(13): 2120 - 2129.