

PVC/PA6 熔融共混物的形态、力学性能、 摩擦性能的研究

周新婷 刘金彦*

(国家医疗保健器具工程技术研究中心,广东省医用电子仪器及高分子材料制品重点实验室,
广东省医疗器械研究所,广州 510500)

摘要 以马来酸酐-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS-g-MAH)为增容剂,将聚氯乙烯(PVC)与自制的低熔点聚酰胺 6(PA6)共混制备了 PVC/PA6 复合改性材料。研究了 PA6 用量对复合材料微观结构形态、摩擦磨损、力学性能的影响。扫描电子显微镜(SEM)结果表明,PA6 含量为 10% 时在 PVC 树脂中分散粒径最小。摩擦和力学测试结果表明,PA6 含量为 10% 时,复合材料的摩擦、磨损和力学性能是最佳的。

关键词 聚氯乙烯,聚酰胺 6,高分子合金,摩擦性能,共混

中图分类号 TQ325.3

文献标识码 A

文章编号 1006-3536(2020)07-0150-04

DOI 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.034

Morphology, mechanical and frictional properties of PVC/PA6 molten blend

Zhou Xinting Liu Jinyan

(National Engineering Research Center for Healthcare Devices, Guangdong Institute Key
Lab of Medical Electronic Instruments and Polymer Material Products, Guangdong Institute of
Medical Instruments, Guangzhou 510500)

Abstract Acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer grafted maleic anhydride (ABS-g-MAH) as compatibilizer, poly (vinyl chloride)/polyamide 6 (PVC/PA6) molten blends were prepared by blending PVC and homemade PA6 with low melting point. The effects of PA6 on the morphology, friction and wear, and mechanical properties were investigated. The results of scanning electron microscopy (SEM) shown that when PA6 content was 10%, the particle size was the smallest in PVC resin. The results of frictional and mechanical tests shown when the content of PA6 was 10%, the friction, abrasion and mechanical properties of compound were optimum.

Key words poly (vinyl chloride), polyamide 6, polymer alloy, frictional property, blending

聚氯乙烯(PVC)是目前产量居第二的通用材料,具有阻燃、绝缘、廉价等优点,但同时也具有缺口冲击强度低、耐热、加工性能差、不耐磨等缺陷。为了满足各种实际应用需求,常用的方法有化学改性与物理改性,化学改性工艺复杂,不适宜大规模产业化,物理改性常需要加入增塑剂、热稳定性、填料等不同添加剂,以获得适合特定应用的性能。早期使用无机粉末改性 PVC,常用的无机粉末为 CaCO_3 ^[1],但强度和韧性不能同时提高,且会使 PVC 流动性下降。20 世纪中期以后,人们受金属合金思

想的启发,将两种或两种以上的聚合物通过物理或化学共混,使得两种聚合物的优点组合起来,制备所需性能的高分子混合材料。

为了得到强度和韧性良好的 PVC 复合材料,一般来说,常与丁腈橡胶(NBR)^[2]、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)^[3]、氯化聚乙烯(CPE)^[4]、热塑性聚氨酯(TUP)^[5]等材料复合。聚酰胺(PA,俗称尼龙)作为第一大工程塑料,具有优异的力学性能和耐磨性、自润滑性等性能。但 PVC/PA 制品的各类文献却较少报道,主要由于 PVC 与 PA 两者的相容性

基金项目 广东省科学院建设国内一流研究机构新的专项资金(2019GDASYL-0103021 和 2019GDASYL-0402002);广东省科学院院属骨干科研机构创新能力建设专项项目(2017GASGX-0103);广东省省级科技计划项目(2017A070701019、2017BO30314174 和 2018A050506056);广州市科技计划项目(201904010280)

作者简介 周新婷(1992-),女,硕士研究生,主要从事功能高分子研究。

联系人 刘金彦(1982-),女,工程师,主要从事复合高分子研究。

差及两者的加工温度相差太大,绝大多数 PA 的熔融加工温度容易造成 PVC 热降解。

美国杜邦包装与工业聚合物公司^[6-7]和美国 Cybertech 聚合物公司^[8]分别采用不同的相容剂成功地实现了 PVC 与 PA 的共混,并推出了 PVC/PA 合金系列产品。由于 DuPont 专利技术的保密,PVC/PA 制品在我国几乎没有开发,PA 家族中极少品种与 PVC 的共混研究尚处于实验室阶段。如何解决 PVC 与 PA 相容性差、加工温度相差很大的问题,使 PVC/PA 作为工程塑料更好地工业化,是研究的难点和热点。

王彩虹等^[9]采用熔融共混法制备了 PVC 与不同接枝马来酸酐接枝苯乙烯共聚物(SMA)接枝改性 PA6(PA6-g-SMA)的共混物,并对其进行了研究。通过扫描电子显微镜观察发现,在 PA6-g-SMA 接枝率超过 5.12% 以后,其在 PVC 基体中能以更小的相畴均匀地分布,相界面很模糊,相容性很好,并且接枝率越高,增容效果越好。于杰等^[10]采用了 SMA、马来酸酐接枝苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SEBS-g-MAH)和马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA-g-MAH)这 3 种相容剂对 PVC/低熔点 PA6(PVC/uPA6)共混物进行增容,并用扫描电子显微镜对其进行了分析。结果发现未添加相容剂的 PVC/uPA6(100/20,质量比)共混物的相容性不好;添加 SEBS-g-MAH 和 EVA-g-MAH 两种相容剂后,PVC/uPA6 共混物的相容性得到了一定程度的改善;添加 SMA-g-MAH 相容剂后,uPA6 很均匀地分散在 PVC 基体中。张博等^[11]在 PVC 木塑复合材料中添加低熔点尼龙,并引用 3 种相容剂 EVA-g-MAH、马来酸酐接枝聚丙烯(pp-MAH)、马来酸酐接枝聚烯烃弹性体(POE-g-MAH)制备一系列复合物,其中 EVA-g-MAH 的力学性能提高最为明显。

本研究制备了 ABS-g-MAH 作为 PVC/PA6 混合物的增容剂,研究了 PA6 含量对 PVC/PA6 混合物微观形态、摩擦和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

聚氯乙烯(PVC,S1000),上海氯碱化工股份有限公司;低熔点尼龙 6(PA6,熔点 192~198℃,熔体流动速率 9.88g/10min),自制;丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝马来酸酐共聚物(ABS-g-MAH),沈阳科

通塑胶科技有限公司;有机锡(DX-181),杭州东旭添加剂有限公司;流动添加剂(K130P),美国罗门哈斯(中国)公司;邻苯二甲酸二辛酯(DOP,工业级),杭州中展化工有限公司。

转矩流变仪(HAAKE 型),上海科创橡胶机械设备有限公司;平板硫化机(JYOL-500 型),萍乡机械实业有限公司;扫描电子显微镜(SEM,KYKY-2800B 型),北京中科科仪技术发展有限责任公司;微机控制电子万能试验机(WDW-100 型),上海华龙测试仪器公司;液晶式摆锤冲击试验机(ZBC-4B 型),深圳市新三思计量技术有限公司;摩擦磨损试验机(MM-200 型),宁波旗辰仪器有限公司。

1.2 制备方法

分别将低熔点的 PA6 和 ABS-g-MAH 置于 80℃ 烘箱内干燥 12h;PVC 和加工助剂在高速搅拌机中混合 20min 制成 PVC 基料。将低熔点 PA6、PVC 基料和增容剂 ABS-g-MAH 根据一定的质量比加入 195℃、50r/min 条件下的转矩流变仪中熔融,然后将混合物在平板硫化机模压制成符合 ASTM D638 和 ASTM D256 标准的样条。

2 结果与讨论

2.1 PA6 含量对 PVC/PA6 混合物微观结构的影响

PA6 含量对 PVC/PA6 混合物微观结构的影响

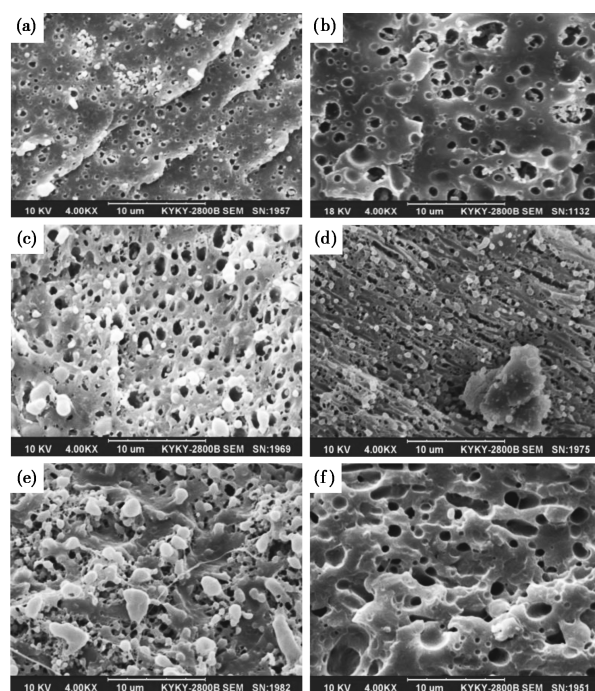


图 1 PA6 含量对 PVC/PA6 混合物微观结构的影响

[(a) 10%; (b) 20%; (c) 30%; (d) 40%; (e) 50%; (f) 60%]

见图 1。由图可见, PVC 中 PA6 的相畴尺寸随着 PA6 含量的增加而增加。当 PA6 含量为 10%, 即 PVC/PA6 配比为 90/10(质量比, 下同)时, PA6 作为球形颗粒分散在 PVC 基体中, 直径为 $1\mu\text{m}$ 。当 PA6 含量为 30% (PVC/PA6 = 70/30) 时, PA6 在 PVC 中分散为不规则的颗粒, 大约有 $5\mu\text{m}$ 。当 PA6 含量为 40% (PVC/PA6 = 60/40) 时, PVC 和 PA6 并不是明显的相分离, 而是相互连续相的微观结构。这主要是由于 PA6 的流动性优于 PVC, 而且很容易包裹未熔融或者未完全熔融的 PVC 颗粒, 并在 PVC 基质中穿梭。因此, 当其含量增加时, 就会有一个相互连续的结构, 而不是在 PVC 基体中以较大的 PA6 粒子分散。当 PA6 含量为 50% (PVC/PA6 = 50/50) 时, PVC 与 PA 无明显的相界面, 形成微观连续结构, 当 PA6 含量为 60% (PVC/PA6 = 40/60) 时, 相逆转, PVC 以不规则形状分散在 PA6 连续相中。

2.2 PA6 含量对 PVC/PA6 混合物拉伸强度的影响

PA6 含量对 PVC/PA6 混合物拉伸强度的影响见图 2。由图可见, PVC/PA6 混合物的拉伸强度呈先增后减的趋势。当 PA6 含量为 10% (PVC/PA6 = 90/10) 时, 混合物的拉伸强度为 57MPa, 与纯 PVC 相比增加了 10%。当 PA6 含量继续增加时, 混合物的拉伸强度也随之降低。这可能是由 PA6 在 PVC 基体中的分散情况决定。随着 PA6 含量的增加, 其在 PVC 中的分散粒径变得越来越大, 粒子间的团聚, 不利于在基体中的分散, 另一方面, 容易造成复合材料中局部界面过强, 形成应力集中点, 不利于载荷的传递从而影响拉伸强度。

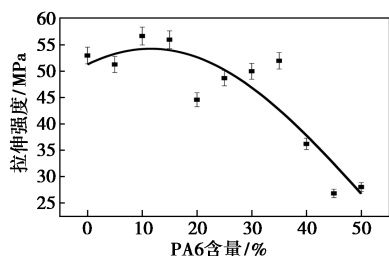


图 2 PA6 含量对 PVC/PA6 混合物拉伸强度的影响

2.3 PA6 含量对 PVC/PA6 混合物冲击强度的影响

PA6 含量对 PVC/PA6 混合物冲击强度的影响见图 3。由图可见, 当 PA6 含量小于 10% 时, PVC/PA6 的冲击强度会增加。当 PA6 含量超过 20% 时, PVC/PA6 混合物的冲击强度呈逐渐下降趋势。PA6 含量为 45% (PVC/PA6 = 55/45) 时, PVC/

PA6 混合物的冲击强度是最低的。

拉伸和冲击实验结果表明, 当 PA6 含量为 10% (PVC/PA6 = 90/10) 时, PVC/PA6 混合物的力学性能最佳的。这可能是受混合物的形态结构影响, 这两个强度的最高点对应的是 PA6 在 PVC 中分散最小的粒径。

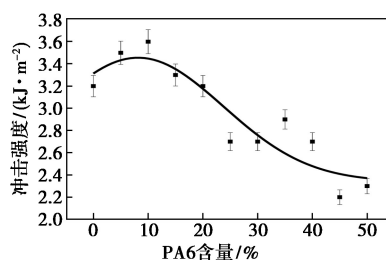


图 3 PA6 含量对 PVC/PA6 混合物冲击强度的影响

2.4 PA6 含量对 PVC/PA6 混合物摩擦系数的影响

PA6 含量对 PVC/PA6 混合物摩擦系数的影响见图 4。由图可见, PVC/PA6 混合物的摩擦系数比纯 PVC 低得多, 与纯 PVC 相比, 其值从 1.4 下降到 0.5。当 PA6 含量为 10% (PVC/PA6 = 90/10) 时, 摩擦系数略微增加。实验结果表明, PA6 的加入大大提高了 PVC 的摩擦性能。当 PA6 含量为 10% 时, 混合物的摩擦系数最低, 约为 0.4。这主要是因为 PA6 的摩擦特性比 PVC 的性能好。当 PA6 含量超过 15% 时, 摩擦系数会略微增加。这可能是由于聚合物的导热性差, 因为摩擦热会轻易地消散在系统中, 摩擦热的积累使摩擦表面形成一个具有低剪切强度的 PA6 软层。这一层起到润滑剂的作用, 随着 PA6 的增加积累了更多的摩擦热, 所以有更多的颗粒状碎片, 摩擦系数更大。此外, 由于 PA6 含量超过 10%, 混合物的强度也随之降低。较低强度的样品承载能力下降, 摩擦系数也会有所增大。

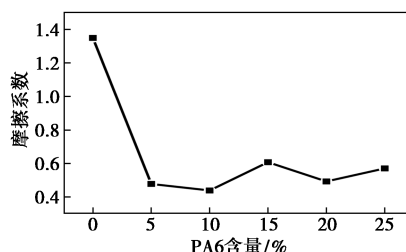


图 4 PA6 含量对 PVC/PA6 混合物摩擦系数的影响

2.5 PA6 含量对 PVC/PA6 混合物磨损疤痕宽度的影响

PA6 含量对 PVC/PA6 混合物磨损疤痕宽度的影响见图 5。由图可见, 该混合物磨损疤痕的变化与摩擦系数相似。当 PA6 含量为 5% (PVC/PA6 =

95/5)时,PVC/PA6 的磨损疤痕宽度是最小的,其值从纯 PVC 的 13mm 降至 5mm。PA6 对 PVC/PA6 混合物磨损疤痕的影响也进一步证明了摩擦系数的增加是由于摩擦热积累造成的。磨损的疤痕宽度越大,摩擦热越大。

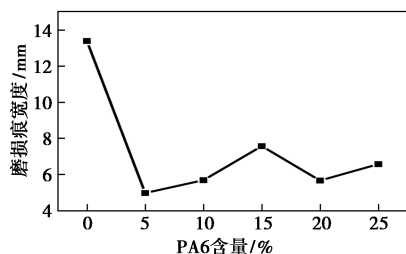


图5 PA6含量对PVC/PA6混合物磨损疤痕宽度的影响

2.6 PA6含量对PVC/PA6混合物磨损的影响

PA6含量对PVC/PA6混合物磨损的影响见图6。由图可见,PVC的磨损损失显著降低了,其磨损损失从纯PVC的0.08mg下降到PA6含量为5%(PVC/PA6=95/5)时的0.003mg。其后,随着PA6含量的增加,PVC/PA6混合物的磨损量也略有增加。

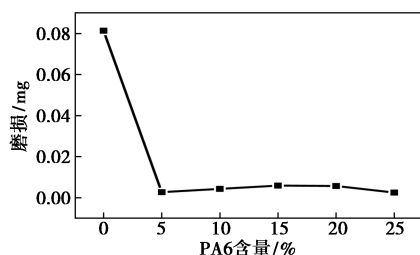


图6 PA6含量对PVC/PA6混合物磨损的影响

2.7 PA6含量对PVC/PA6混合物摩擦表面的影响

图7为PA6含量为25%(PVC/PA6=75/25)时PVC/PA6混合物摩擦表面的SEM图。由图可见,PVC/PA6混合物的摩擦表面可以看到大量的小碎片,而磨损的特点是不明显的。在滑动方向上可以观察到许多不均匀的摩擦痕迹,明显是边缘磨损疤痕和塑性变形。它不同于添加有机润滑剂,当混合物与对偶钢圈摩擦时,它形成了许多细小的磨

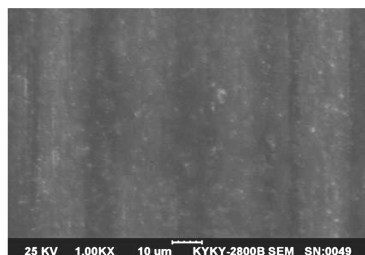


图7 PVC/PA6混合物摩擦表面的SEM图

损碎片粉末,分布在钢圈表面,而不是在钢圈表面形成转移膜。摩擦界面中存在的小磨损碎片有效地隔离了两个摩擦表面,从而提高了PVC/PA6混合物的摩擦性能。

3 结论

当PVC/PA6配比为90/10时,混合物的拉伸强度和冲击强度最高,在这个比例下,PA6在PVC基体中以最小的颗粒分散。当PVC/PA6配比为60/40时,混合物微观结构为一个完全连续的结构。PVC的摩擦性能可以通过与PA6共混得到显著改善,当PVC/PA6配比为95/5时,摩擦系数和摩擦磨损的宽度最小。

参考文献

- [1] 黄锐,张忠义,邓毅.半硬质PVC超细CaCO₃体系性能的初步研究[J].中国塑料,1987,1(1):15-23.
- [2] 张传贤.PVC/NBR复合材料的生产技术及应用[J].合成树脂及塑料,2012,29(4):80-84.
- [3] Gawade A R, Lodha A V, Joshi P S. PVC/ABS blends: thermal and morphological studies[J]. Journal of Macromolecular Science, 2007, 47(1): 201-210.
- [4] Du Y, Gao J, Yang J, et al. Dynamic rheological behavior and mechanical properties of PVC/CPE/MAP-POSS nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(1): 174-180.
- [5] El-Shekeil Y A, Sapuan S M, Jawaid M, et al. Influence of fiber content on mechanical, morphological and thermal properties of kenaf fibers reinforced poly (vinyl chloride)/thermoplastic polyurethane poly-blend composites[J]. Materials & Design, 2014, 58(6): 130-135.
- [6] Hofmann G H. Proceeding of 54th technical conference of society of plastics engineers[C]. Connecticut, USA: Society of Plastics Engineers, 1996.
- [7] Hofmann G H. An unusual match nylon & PVC can go together[J]. Plastics Technology, 1998, 44(6): 55-57.
- [8] Sherman L M. Flexible engineering alloys marry nylon with vinyl[J]. Plastics Technology, 1997, 43(11): 17-18.
- [9] 王彩虹,周秉正,何敏,等.接枝率对PVC/PA6-g-SMA共混物结果与性能的影响[J].中国塑料,2009,23(3):37-40.
- [10] 于杰,钱志军,罗筑,等.相容剂对PVC/PA6体系形态结构的影响[J].聚氯乙烯,2009,37(1):30-33.
- [11] 张博,房铁群,宋永明,等.尼龙及增容剂对聚氯乙烯木塑复合材料性能的影响[J].东北农业大学学报,2017,45(6):74-78.

收稿日期:2019-03-27

修回日期:2019-09-02