

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.11.008

POE-g-MAH 增韧 PA12T 复合材料的制备与性能

付鹏^{1,2,3},王基班¹,陈相见¹,张晓朦^{1,2,3},崔喆^{1,2,3},刘民英^{1,2,3},赵清香^{1,2,3}

[1. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 河南省先进尼龙材料及应用重点实验室(郑州大学), 郑州 450001;
3. 中国石油和化工行业高性能尼龙工程塑料工程实验室, 郑州 450052]

摘要: 使用不同质量分数的马来酸酐接枝聚烯烃弹性体 (POE-g-MAH) 对半芳香尼龙聚对苯二甲酰十二碳二胺 (PA12T) 进行共混改性, 制备了具有较高韧性的 PA12T 复合材料, 并研究了 POE-g-MAH 含量对复合材料力学性能、热性能及断面形貌的影响。结果表明, POE-g-MAH 的加入有效地提高了复合材料的耐冲击性能, 且当其质量分数为 10% 时, 复合材料在冲击实验过程中便已无法冲断, 即已具备了非常优异的耐冲击性能。由于 POE-g-MAH 相较于 PA12T 具有较低的强度, 因此, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和热变形温度随着 POE-g-MAH 含量的增加而有所下降。当复合材料中 POE-g-MAH 的质量分数为 35% 时, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度以及热变形温度分别降低至 49.8 MPa, 24.4 MPa 和 113.1℃, 相较于 PA12T 基体, 其保持率分别为 61.5%, 39.7% 和 92.5%。

关键词: 半芳香尼龙; 聚对苯二甲酰十二碳二胺; 马来酸酐接枝聚烯烃弹性体; 增韧

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)11-0042-05

Preparation and Properties of PA12T Composite Toughened by POE-g-MAH

Fu Peng^{1,2,3}, Wang Jiban¹, Chen Xiangjian¹, Zhang Xiaomeng^{1,2,3}, Cui Zhe^{1,2,3}, Liu Mingying^{1,2,3}, Zhao Qingxiang^{1,2,3}

[1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Henan Key Laboratory of Advanced Nylon Materials and Application (Zhengzhou University), Zhengzhou 450001, China;

3. Engineering Laboratory of High Performance Nylon Engineering Plastics of China Petroleum and Chemical Industry, Zhengzhou 450052, China]

Abstract: Semi-aromatic nylon poly(dodecamethylene terephthalamide) (PA12T) was toughened by maleic anhydride grafted polyolefin elastomer (POE-g-MAH) with different mass fractions, and the PA12T composites with outstanding toughening performance were successfully fabricated. Furthermore, the effects of POE-g-MAH content on mechanical properties, thermal properties as well as sectional morphologies of the final composites were deeply investigated. Results demonstrate that with the addition of POE-g-MAH, the impact resistance of the composite is enhanced obviously, and when the mass fraction of POE-g-MAH is 10%, the sample is not fractured after the notch impact test, which means that the composite has good impact resistance. Because of the lower strength of POE-g-MAH compared with PA12T, the tensile strength, bending strength and heat distortion temperature of the composite are decreased with the increase of POE-g-MAH. When the mass fraction of POE-g-MAH is 35%, the tensile strength, bending strength and heat distortion temperature of the composite are reduced to 49.8 MPa, 24.4 MPa and 113.1℃, and the holding ratios are 61.5%, 39.7% and 92.5%, respectively.

Keywords: semi-aromatic nylon; poly(dodecamethylene terephthalamide); maleic anhydride grafted polyolefin elastomer; toughening

聚对苯二甲酰十二碳二胺 (PA12T) 是郑州大学自主开发的具有良好耐溶剂性、耐磨性、耐高温性等优异性能的半芳香尼龙新品种^[1-2]。由于半芳香族尼龙中存在较多的芳香结构, 使其相较于传统的脂

肪族尼龙具有较低的吸水率和成型收缩率, 即具有非常优异的尺寸稳定性和力学性能, 因此, 被广泛地应用于耐热管材、电子电器、汽车及 LED 灯等诸多领域^[3]。然而, 由于芳香结构具有较大的位阻效应,

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0307600), 河南省重大科技专项 (181100211200)

通讯作者: 张晓朦, 讲师, 研究方向为高性能工程塑料和导热复合材料 E-mail: zhangxm@zzu.edu.cn

收稿日期: 2019-09-16

引用格式: 付鹏, 王基班, 陈相见, 等. POE-g-MAH 增韧 PA12T 复合材料的制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(11): 42-46.

Fu Peng, Wang Jiban, Chen Xiangjian, et al. Preparation and properties of PA12T composite toughened by POE-g-MAH[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11): 42-46.

使得分子链中的链段运动能力受到限制,增加了分子链和最终材料的刚性,降低了材料的缺口冲击性能,因此,必须对其进行增韧改性以满足更广泛的应用要求^[4-8]。对尼龙进行增韧改性的方法有很多,而直接添加弹性体进行共混改性是目前最为简单、有效的方法之一^[9-10]。笔者采用马来酸酐接枝聚烯烃弹性体 (POE-g-MAH) 对半芳香尼龙 PA12T 进行增韧改性,制备了一系列不同比例的 PA12T/POE-g-MAH 复合材料,研究了不同 POE-g-MAH 含量对复合材料力学性能、热性能及动态力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA12T: 注塑级,河南省君恒实业集团生物科技有限公司;

POE-g-MAH: MAH 接枝率为 3%,美国陶氏化学公司;

二甲苯: 分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 主要仪器及设备

微型双螺杆挤出机: SJZS-10B 型,武汉瑞鸣实验仪器有限公司;

微型注塑机: SZS-20 型,武汉瑞鸣实验仪器制造有限公司;

万能制样机: HY-W 型,河北承德试验机厂;

摆锤式冲击试验机: ZBC7251-C 型,美斯特工业系统(中国)有限公司;

热变形维卡软化点试验机: ZWK1302-C 型,美斯特工业系统(中国)有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC8500 型,美国 PE 公司;

电子万能试验机: CMT-5104 型,深圳新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): Phenom G2 型,美国 FEI 公司;

真空干燥箱: DZF-6050 型,上海一恒科学仪器有限公司;

鼓风烘箱: DHG-9203A 型,苏州纳美瑞电子科技有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪: Q800 型,美国 TA 公司;

邵氏硬度计: TIME5410 型,深圳市时代华南仪器有限公司。

1.3 试样制备

首先将 PA12T 与 POE-g-MAH 置于 80℃ 鼓风

烘箱中干燥 12 h,然后按一定比例在微型双螺杆挤出机中熔融共混、挤出,制得 POE-g-MAH 质量分数分别为 5%,10%,15%,20%,25%,30%,35% 的 PA12T 复合材料。在挤出制备过程中,挤出机 1~5 区温度分别为 280,300,320,320,320℃,转速为 47 r/min。随后将所得复合材料进行注射成型,制备测试试样,其中模具温度为 120℃,料筒温度为 340℃,注塑压力为 0.6 MPa,保压压力为 0.5 MPa。最后,将注塑的样品在 125℃ 真空干燥箱中退火 24 h,以消除内应力。

1.4 性能测试

拉伸性能按照 GB/T 1040.2-2006 测试,测试试样为 1BA 型小试样,拉伸速率为 20 mm/min;

弯曲性能按照 GB/T 9341-2008 测试,弯曲速率为 2 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按照 GB/T 1843.1-2008 测试,V 型缺口试样,缺口深度为 2 mm;

邵氏 D 硬度按照 GB/T 531.1-2008 测试;

DSC 测试: 测试温度范围为 100~340℃,分别以 10℃/min 的升降温速率和 3℃/min 的升降温速率进行测试;

热变形温度按照 GB/T 1634.2-2004 测试,载荷为 1.80 MPa,挠度为 0.34 mm,加热速率为 120℃/h;

DMA 测试: 温度扫描范围为 -100~200℃;升温速率为 5℃/min,频率为 1 Hz;

SEM 分析: 将试样在液氮中脆断后,在 125℃ 二甲苯中刻蚀 12 h,最后喷金用 SEM 观察;以 SEM 图片标尺为依据,经软件统计计算分散相孔径的平均值。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

不同 POE-g-MAH 含量的 PA12T 复合材料的力学性能列于表 1。由表 1 可知,由于分散相 POE-g-MAH 的力学强度和硬度较 PA12T 低,因此随着 POE-g-MAH 含量的增加,PA12T 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和邵氏 D 硬度均逐渐降低。当 POE-g-MAH 的质量分数超过 5% 后,在测试复合材料缺口冲击强度时试样已经无法冲断,表现出较好的韧性。依据 Oshinski A J 等^[11-13]的脆韧转变理论分析可知,当弹性体质量分数从 5% 增加至 10% 时,弹性体粒径逐渐减小至临界值以下,从而使得复合材料的韧性明显增大。当 POE-g-MAH 质量分数增

加至 35% 时,复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别降低至 49.8 MPa 和 24.4 MPa,相较于纯 PA12T 的保持率分别为 61.6% 和 39.7%。

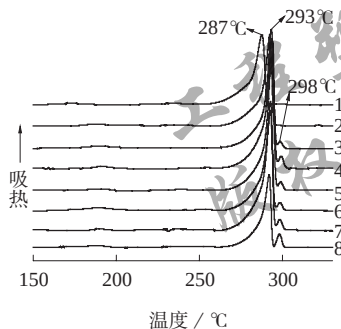
表 1 不同 POE-g-MAH 含量的 PA12T 复合材料的力学性能

POE-g-MAH 质量分数 / %	拉伸强 度 / MPa	弯曲强 度 / MPa	缺口冲击强 度 / (kJ · m ⁻¹)	邵氏 D 硬度
0	80.9	61.4	3.6	76.8
5	73.6	59.2	10.9	75.5
10	70.4	53.3	未冲断	74.1
15	69.8	42.1	未冲断	70.2
20	65.6	35.7	未冲断	68.7
25	57.3	33.6	未冲断	67.1
30	53.5	28.9	未冲断	65.4
35	49.8	24.4	未冲断	60.3

2.2 热性能

(1) 熔融与结晶行为。

升温速率为 10 °C / min 时,不同 POE-g-MAH 含量的 PA12T 复合材料的二次升温曲线如图 1 所示;升温速率为 3 °C / min 时,POE-g-MAH 质量分数为 30% 的 PA12T 复合材料的二次升温曲线如图 2 所示。



POE-g-MAH 质量分数: 1—0%; 2—5%; 3—10%; 4—15%;
5—20%; 6—25%; 7—30%; 8—35%

图 1 升温速率为 10 °C / min 时不同 POE-g-MAH 含量的 PA12T 复合材料的二次升温曲线

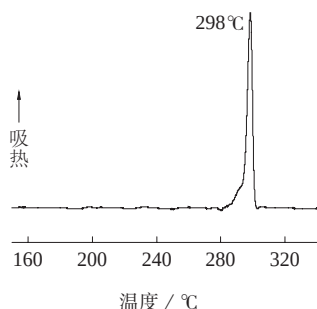


图 2 升温速率为 3 °C / min 时 POE-g-MAH 质量分数为 30% 的 PA12T 复合材料的二次升温曲线

从图 1 可以看到, POE-g-MAH 的加入使复合材料的熔融峰的半高宽变窄,且熔融温度向高温方向移动。加入 POE-g-MAH 弹性体后,起到异相成核剂的作用,此外,柔性链段的引入也提高了 PA12T

链段的运动能力,因此,复合材料中 PA12T 的结晶能力有所提高,在图 1 中表现为复合材料中 PA12T 的熔融温度由纯 PA12 的 287 °C 提高至 293 °C 左右。从图 1 中还可以看到,在二次升温曲线中,复合材料在较高温度 298 °C 处出现一个小熔融峰。从图 2 可看到,当把升降温速率由 10 °C / min 降低至 3 °C / min 后,处于 293 °C 处的熔融峰移到高温 298 °C 处,双峰合并为单峰,说明 293 °C 为降温结晶时形成的不完善晶体熔融时的吸热峰,而当降温速率降低后,结晶更为完善,故在较高温度形成了单一的熔融峰。

(2) 热变形温度。

不同 POE-g-MAH 含量的 PA12T 复合材料的热变形温度曲线如图 3 所示。

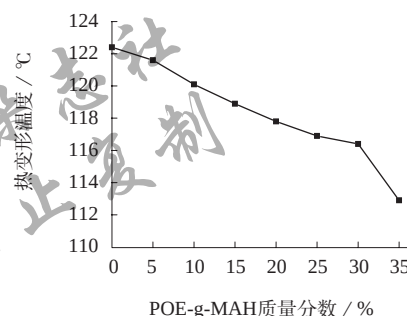


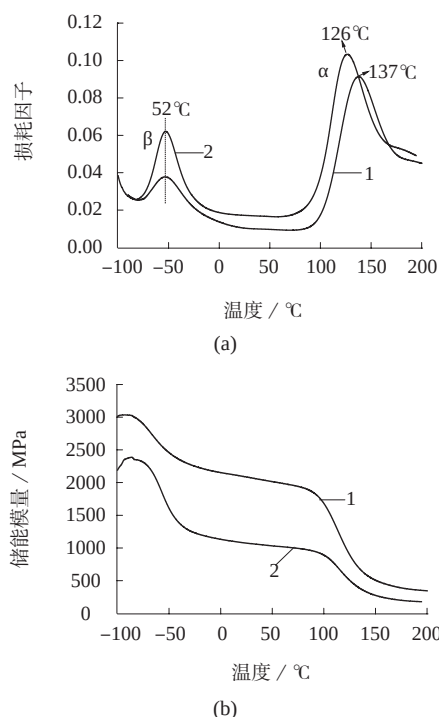
图 3 不同 POE-g-MAH 含量的 PA12T 复合材料的热变形温度曲线

从图 3 可知,由于纯 PA12T 的热变形温度为 122.3 °C,而 POE-g-MAH 的热变形温度只有 64 °C,因此,随着 POE-g-MAH 含量的增加,PA12T 复合材料的热变形温度有所降低。当 POE-g-MAH 弹性体的质量分数为 35% 时,PA12T 复合材料的热变形温度为 113.1 °C,相较于纯 PA12T,其保持率可达到 92.5%,证明 PA12T 复合材料依然保持了优异的耐热性能。

2.3 动态力学性能

纯 PA12T 及 POE-g-MAH 质量分数为 25% 的 PA12T 复合材料的 DMA 图谱如图 4 所示。

从图 4a 可以看出,由于 POE-g-MAH 具有更加柔顺的链结构,因此,随着 POE-g-MAH 的加入,PA12T 复合材料非晶区的链运动变得更加容易,对应的 α 转变峰变强,且向低温方向移动。同时,由于 POE-g-MAH 中的极性基团含量较高,使得复合材料的吸水率会随其含量的增加而提高,因此,对应的 β 转变峰也同样增强^[14]。从图 4b 可以看出,POE-g-MAH 的加入使 PA12T 复合材料的储能模量下降,室温 (25 °C) 时,纯 PA12T 的储能模量是 PA12T 复合材料的 1.93 倍,说明 POE-g-MAH 的



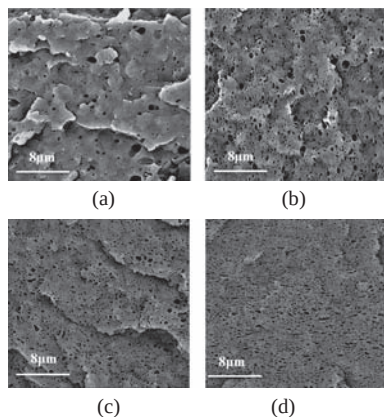
1—纯 PA12T ; 2—POE-g-MAH 质量分数为 25% 的 PA12T 复合材料
a—损耗因子; b—储能模量

图 4 纯 PA12T 及 POE-g-MAH 质量分数为 25% 的 PA12T 复合材料的 DMA 图谱

加入降低了 PA12T 复合材料的储能模量,提高了 PA12T 复合材料的韧性,这与 PA12T 复合材料缺口冲击强度显著提高的实验结果相一致。

2.4 微观形态

不同 POE-g-MAH 含量的 PA12T 复合材料的 SEM 照片如图 5 所示,二甲苯刻蚀后 PA12T 复合材料断面平均孔径数据列于表 2。



POE-g-MAH 质量分数: a—5%; b—15%; c—25%; d—35%

图 5 不同 POE-g-MAH 含量的 PA12T 复合材料的 SEM 照片

表 2 二甲苯刻蚀后 PA12T 复合材料断面平均孔径数据

项目	POE-g-MAH 质量分数 / %			
	5	15	25	35
平均孔径分布 / μm	0.76	0.33	0.30	0.25

由于二甲苯可选择性地溶解复合材料中的 POE-g-MAH 相,因此,复合材料经二甲苯刻蚀后会留下空穴形貌。由图 5 可知, POE-g-MAH 是以颗粒的形式分散于 PA12T 基体中。从表 2 可以看出,当 POE-g-MAH 质量分数从 5% 增加到 35% 时,分散相孔径从 $0.76 \mu\text{m}$ 逐渐减小到 $0.25 \mu\text{m}$ 。该现象的出现主要是因为当 POE-g-MAH 中 MAH 含量少于 PA12T 中胺基的数量时,随着 POE-g-MAH 含量增加, MAH 与 PA12T 的结合位点增多,在复合材料中形成的 POE-g-MAH 分散性数量越多,从而使得分散相直径变小;当 POE-g-MAH 中 MAH 含量大于 PA12T 中胺基的数量时,由于在挤出共混过程中 POE-g-MAH 分散相存在粒子的破碎和聚集的平衡^[15-16],因此,随着 POE-g-MAH 含量的增加,分散相直径变化不大,但 POE-g-MAH 单位面积的颗粒数明显增多。由于形成的原位共聚物 PA12T-g-POE 包裹在 POE-g-MAH 分散相粒子的表面,进一步提高了 POE-g-MAH 与 PA12T 基体树脂的相容性,从而使得 POE-g-MAH 分散相的分布更加均匀。结合复合材料的冲击性能以及表 2 的数据可知,分散相 POE-g-MAH 的粒径越小,越有利于吸收外界施加的冲击能,从而使得复合材料体现出更加优异的耐冲击性能。同时,由于两相间相容性的影响,分散相的尺寸会随着其含量的增加而稳定于 $0.25 \sim 0.33 \mu\text{m}$ 之间。

3 结论

POE-g-MAH 的加入有效提高了 PA12T 复合材料的缺口冲击性能。当其填充质量分数在 10% 以上时,复合材料经缺口冲击试验后均未断裂,从而体现出较优异的韧性。然而,随着 POE-g-MAH 含量的增加,复合材料的拉伸强度、弯曲强度以及热变形温度均有所下降,当 POE-g-MAH 质量分数增加至 35% 时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度以及热变形温度分别降低至 49.8 MPa , 24.4 MPa 和 113.1°C ,相较于纯 PA12T 的保持率分别为 61.6%, 39.7% 和 92.5%。由于 POE-g-MAH 的加入使得复合材料中 PA12T 的结晶更加完善,从而使其熔点向高温方向移动。通过 PA12T 复合材料的冲击断面形貌分析可知,随着 POE-g-MAH 含量的增加,分散相在基体中的分散越均匀,且最终分散相的粒径会基本稳定于 $0.25 \sim 0.33 \mu\text{m}$ 之间;通过横向对比可知,分散相的粒径越小越有利于吸收外界的冲击能,并最终赋予复合材料更加优异的韧性。

参考文献

- [1] 李召鹏,付鹏,张俊岭,等.粉末状半芳香尼龙 PA12T 的合成[J]. 高分子通报,2010(2):92-96.
Li Zhaopeng, Fu Peng, Zhang Junling, et al. Synthesis of powderous semi-aromatic nylon PA12T[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2010(2):92-96.
- [2] 王棒棒,张娜娜,付鹏,等. PA12T / SGF 复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2019,47(6):107-111.
Wang Bangbang, Zhang Nana, Fu Peng, et al. Preparation and properties of PA12T / SGF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019,47(6):107-111.
- [3] 袁绍彦,刘奇祥,叶南飙,等. 耐高温聚酰胺的性能及应用[J]. 中国塑料,2009,23(10):6-9.
Yuan Shaoyan, Liu Qixiang, Ye Nanbiao, et al. Properties and application of high-temperature resistant polyamide[J]. China Plastics, 2009,23(10):6-9.
- [4] Lee J S, Ko N Y, Kwak N H, et al. Toughening of semi-IPN structured epoxy using a new PEEK-type polymer via in situ azide-alkyne click polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019,136(44):doi:10.1002/app.48178.
- [5] Lin Li, Han Yuntao, Zhao Xiaohan, et al. Effectively improving the performance of MWNT / PEEK composite by choosing PAK-Cz as the solubilizer[J]. High Performance Polymers, 2019,31(8):875-884.
- [6] Matsuda S, Shibita A, Shimasaki T, et al. Toughening modification of polyester-urethane networks incorporating oligolactide and oligo-caprolactone segments by utilizing castor oil as a core molecule[J]. Polymer Bulletin, 2019,76(10):5313-5332.
- [7] Tsang W L, Taylor A C. Fracture and toughening mechanisms of silica-and core-shell rubber-toughened epoxy at ambient and low temperature[J]. Journal of Materials Science, 2019,54(22):13938-13958.
- [8] Zhao D J, Yan D G, Zhang N, et al. Preparation of super-toughened PA6 with submicron-sized ABS by in situ reactive extrusion method[J]. Materials Letters, 2019,251:18-22.
- [9] 赵志,陈林飞,曹凯凯,等. POE-g-MAH 增韧半芳香尼龙的研究[J]. 塑料工业,2015,43(5):14-17.
Zhao Zhi, Chen Linfei, Cao Kaikai, et al. Study of POE-g-MAH toughened semi-aromatic polyamides[J]. China Plastics Industry, 2015,43(5):14-17.
- [10] 邵会菊,秦舒浩,张纯,等. 接枝 POE 增韧尼龙 6 的性能[J]. 塑料, 2012,41(5):21-23.
Shao Huiju, Qin Shuhao, Zhang Chun, et al. Property of POE graft copolymer / PA6 Blends[J]. Plastics, 2012,41(5):21-23.
- [11] Oshinski A J, Keskkula H, Paul D R. Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers:1. Nylon-6[J]. Polymer, 1992,33(2):268-283.
- [12] Wu Souheng. Chain structure, phase morphology, and toughness relationships in polymers and blends[J]. Polym Eng Sci, 1990, 30(13):753-761.
- [13] Wu S. Polymer molecular-weight distribution from dynamic melt viscoelasticity[J]. Polymer Engineering & Science, 1985, 25(2):122-128.
- [14] 王玉东,赵清香,刘民英,等. 尼龙 1212 动态力学性能的研究[J]. 高分子材料科学与工程,2006,22(3):113-116.
Wang Yudong, Zhao Qingxiang, Liu Mingying, et al. Study on the dynamic mechanical properties of nylon 1212[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2006,22(3):113-116.
- [15] Yu Quanping, Hu Guohua. Development of a helical coordinate system and its applications to analysis of polymer flow in screw extruders. Part II: A helical channel model for single screw extruders[J]. Polymer Engineering & Science, 1998,38(5):819-830.
- [16] Sundararaj U, Macosko C W. Drop breakup and coalescence in polymer blends: The effects of concentration and compatibilization[J]. Macromolecules, 1995,28(8):2647-2657.
- [17] 徐蒙蒙,尹朝辉,阳范文,等. 复合增塑剂改性 PLA 共混物的结构与性能[J]. 工程塑料应用,2017,45(8):106-111.
Xu Mengmeng, Yin Zhaohui, Yang Fanwen, et al. Structure and properties of PLA / plasticizer blends[J]. Engineering Plastics Application, 2017,45(8):106-111.
- [18] 苏桂仙,闫莉,王奇峰,等. PBS / 纳米 SiO₂ 改性聚乳酸[J]. 塑料, 2017(6):5-8.
Su Guixian, Yan Li, Wang Qifeng, et al. Research on the modification of PLA / PBS / nano SiO₂ [J]. Plastics, 2017(6):5-8.
- [16] 李卫红,包玉衡,雷文,等. 中药渣复合材料研究现状[J]. 塑料, 2017(5):81-83.
Li Weihong, Bao Yuheng, Lei Wen, et al. Research on chinese medicine residues composite[J]. Plastics, 2017(5):81-83.

(上接第 41 页)

的性能影响[J]. 塑料工业,2018,46(1):18-23.

Liu Shuqiong, Liu Ruilai, Wang Zhaoli, et al. Effect of different plasticizers on properties of polylactide / bamboo fiber composites[J]. China Plastics Industry, 2018,46(1):18-23.