

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.03.005

POE-g-MAH 对玻纤增强高温尼龙复合材料力学性能的影响

叶少勇^{1,2}, 王亚溪^{1,2}, 杨硕^{1,2}, 龙杰明^{1,2}, 姜苏俊^{1,2}

(1. 金发科技股份有限公司产品研发中心, 广州 510663; 2. 珠海万通特种工程塑料有限公司, 广东珠海 519050)

摘要: 采用双螺杆挤出机制备基于尼龙 6T/66 (PA6T/66) 和 PA10T 的玻纤增强高温尼龙 (PA) 复合材料, 玻璃纤维的质量分数为 20%。研究了增韧剂马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物 (POE-g-MAH) 对复合材料力学性能的影响, 并与玻纤增强 PA66 复合材料体系进行对比。研究表明: 在高温 PA 体系中, 随着 POE-g-MAH 含量的增加, 拉伸强度和弯曲强度先上升后下降, 对 PA6T/66 体系, POE-g-MAH 添加量为 5% 时增强效果最优, 拉伸强度和弯曲强度的提高比例分别为 19% 和 15%, 对 PA10T 体系, POE-g-MAH 添加量为 15% 时增强效果最优, 拉伸强度和弯曲强度的提高比例分别为 25% 和 20%; 而在 PA66 体系中, 随 POE-g-MAH 含量的增加, 拉伸强度和弯曲强度均下降。通过毛细管流变和扫描电镜的分析以及加偶联剂实验的数据, 证实 POE-g-MAH 在玻纤增强高温 PA 体系中起到了界面相容剂的作用, 增强了玻纤与高温 PA 树脂基体的相容性。高温 PA 较高的加工温度造成玻纤表面的偶联剂的降解损失是导致 POE-g-MAH 在该体系中产生增强效果的原因, 并且增强效果最优时的 POE-g-MAH 添加量与不同高温 PA 的加工温度直接相关。

关键词: 半芳香族高温尼龙; 玻纤增强; 增韧剂; 马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物; 增容作用

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)03-0026-05

Effect of POE-g-MAH on Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced High Temperature Polyamide Composites

Ye Shaoyong^{1,2}, Wang Yaxi^{1,2}, Yang Shuo^{1,2}, Long Jieming^{1,2}, Jiang Sujun^{1,2}

(1. Research and Development Center, Kingfa Science and Technology Co., Ltd., Guangzhou 510663, China;

2. Zhuhai Vanteque Specialty Engineering Plastics Co., Ltd., Zhuhai 519050, China)

Abstract: The PA6T/66 and PA10T-based glass fiber reinforced composites were prepared by twin-screw extruder (the mass fraction of glass fiber was 20%) and the influence of the toughening agent maleic anhydride grafted ethylene-1-octene copolymer (POE-g-MAH) on mechanical properties of the composites were studied. The results show that the tensile strength and flexural strength first increase and then decrease with the POE-g-MAH content for semi-aromatic polyamide composites, compared with the continuous decline of these two strength properties for PA66 composite. For PA6T/66 composite, its tensile strength and flexural strength could be improved by 19% and 15% respectively when the optimal amount of POE-g-MAH about 5% is added. For PA10T composite, its tensile strength and flexural strength could be improved by 25% and 20% respectively when the optimal amount of POE-g-MAH about 15% is added. With the rheology data, scanning electron microscope morphology observation and the experiment of adding the coupling agent, it is tested and verified that in glass fiber reinforced semi-aromatic polyamide composites, the POE-g-MAH acted as the interfacial compatilizer to strengthen the bonding of polyamide resin and glass fiber. Degradation of coupling agent on the surface of glass fiber caused by the rather high processing temperature of semi-aromatic polyamide is the reason why POE-g-MAH could have the strengthening effect in these systems, and the POE-g-MAH content for optimal strengthening effect is directly related to processing temperature of different semi-aromatic polyamide.

Keywords: semi-aromatic high temperature polyamide; glass fiber reinforced; toughening agent; maleic anhydride grafted ethylene-1-octene copolymer; interfacial compatibility

基金项目: 珠海市引进创新创业团队项目 (ZH0111-0405-170037-P-WC)

通讯作者: 叶少勇, 博士, 工程师, 主要从事特种工程塑料改性研发工作 E-mail: yeshaoyong@kingfa.com

收稿日期: 2018-12-28

引用格式: 叶少勇, 王亚溪, 杨硕, 等. POE-g-MAH 对玻纤增强高温尼龙复合材料力学性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(3):26-30.

Ye Shaoyong, Wang Yaxi, Yang Shuo, et al. Effect of POE-g-MAH on mechanical properties of glass fiber reinforced semi-aromatic polyamide composites [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):26-30.

尼龙 (PA) 的增强改性主要通过添加纤维状、片状或者粒状具有增强作用的材料,在保证其原有的耐化学性和良好加工性的基础上,大幅度提高其弯曲强度、拉伸强度,同时明显改善其尺寸稳定性和耐热性。PA 树脂通过增强后可以数倍地提高其强度,代替金属材料用作各种结构部件。增强 PA 是极其重要的非金属结构材料,其中玻纤增强 PA 材料是增强 PA 中最典型的性能优异、价格适中的材料品种。玻纤添加含量可从 0 到 70%,适合于各类不同应用需求的场合^[1-4]。

由于 PA 材料的缺口冲击性能,尤其是其低温冲击性能较低,因此,对有韧性要求或在低温环境下的使用,需要对 PA 材料进行增韧改性^[5-6]。沈澄英等^[7]研究了增韧剂马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物 (POE-g-MAH) 对玻纤增强尼龙 66(PA66) 复合材料的影响,发现随着 POE-g-MAH 含量的增加,PA66 复合材料的拉伸强度逐渐降低。周旭初等^[8]研究了马来酸酐接枝反式-1,4-聚异戊二烯 (TPI-g-MAH), POE-g-MAH、马来酸酐接枝三元乙丙橡胶 (EPDM-g-MAH) 和马来酸酐接枝氯化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物 (SEBS-g-MAH) 四种增韧剂对 15% 玻纤增强 PA 复合材料的力学性能及熔体流动速率的影响,同样发现复合材料的拉伸强度和弯曲强度随着增韧剂含量增加均呈下降的趋势。相反地,刘义等^[9]研究了 POE-g-MAH 对玻纤增强 PA66 复合材料力学性能的影响,发现质量分数为 10% 的 POE-g-MAH 使不同玻纤含量的 PA66 复合材料的拉伸强度有显著的提升,杜刚等研究发现随着 EPDM-g-MAH, POE-g-MAH, SEBS-g-MAH 用量增多,玻纤增强 PA66 复合材料的拉伸强度呈先提高后下降的趋势^[10]。张宇等^[11]研究了 EPDM-g-MAH, POE-g-MAH 对长玻纤增强 PA66 复合材料的力学性能的影响,发现随相容剂含量增加,材料的拉伸强度先增加后降低。

现有在玻纤增强脂肪族 PA 材料中增韧剂的作用的研究结果存在一定矛盾,也未见有研究对此类矛盾进行讨论,笔者认为其与不同作者使用的玻纤种类有直接关系。笔者通过研究增韧剂 POE-g-MAH 对玻纤增强高温 PA 的力学性能的影响,为解释上述脂肪族 PA 材料中的矛盾结果提供一定实验依据。高温 PA 多为半芳香族 PA,因其高耐热、低吸水性及良好尺寸稳定性等优点,广泛用于电子电器、汽车工业、航空航天等有特殊要求的领域^[12-14]。

目前,增韧剂对玻纤增强高温 PA 材料的基础研究报道较少,基于此,笔者采用双螺杆挤出机制备基于半芳香族 PA 树脂 PA6T/66 及 PA10T 的玻纤增强复合材料,玻璃纤维的质量分数为 20%,研究了增韧剂 POE-g-MAH 对此类高温 PA 复合材料的力学性能的影响,结合毛细管流变及扫描电子显微镜 (SEM) 数据,并与基于脂肪族 PA66 的低玻纤增强材料的结果进行对比,探索增韧剂改善高温 PA 玻纤增强复合材料机理,实验结果可为玻纤增强半芳香族 PA 材料开发与应用提供指导。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6T/66: 熔点 310℃,金发科技股份有限公司;

PA10T: 熔点 316℃,金发科技股份有限公司;

PA66 树脂: R535,美国奥升德公司;

POE-g-MAH: FUSABOND493,美国杜邦公司;

氨基硅烷偶联剂: JH-A110,荆州市江汉精细化工有限公司;

短切玻璃纤维: ECS10-03-568H, PA 专用,纤维直径 10 μm,巨石集团。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: 40D 型,南京瑞亚弗斯特高聚物装备有限公司;

注塑机: HTF86/TJ 型,宁波海天塑机集团有限公司;

万能材料试验机: BT2-FR020TEW-A50 型,德国 ZWICK 公司;

毛细管流变仪: LCR-7000 型,美国 Dynisco 公司;

SEM: JSM-6700 型,日本 JEOL 公司。

1.3 样品制备

树脂按比例和添加剂及增韧剂预先在高速混合机中均匀混合,玻璃纤维侧喂,用双螺杆挤出机挤出,熔融聚合物离开挤出机后用水骤冷,然后造粒获得 20% 玻纤增强复合材料样品。其中,挤出时螺杆转速为 300 r/min,真空度 -0.08 ~ 0.04 MPa,螺筒温度根据不同的 PA 材料进行设置: PA6T/66 加工温度为 270 ~ 330℃, PA10T 的加工温度为 280 ~ 340℃, PA66 的加工温度为 240 ~ 280℃。然后根据 ISO 标准注塑成样条。

1.4 性能测试

拉伸性能按 ISO 527-1-2012 测试,冲击性能按 ISO 180-2007 测试,弯曲性能按 ISO 178-2016 测试,密度按照 ISO 1183-1-2013 测试。

毛细管流变测试:使用CZ394-20型的口模,温度设置为320℃,剪切速率范围从500~5500 s⁻¹。

SEM测试:使用冲击样条断面作为SEM观察的样品,样品经过裁剪喷金后进行观察并拍照,加速电压为5 kV。

2 结果与讨论

2.1 增韧剂对不同PA基复合材料力学性能的影响

增韧剂可有效改善PA材料的缺口冲击尤其是

低温缺口冲击性能,其含量增加对于材料的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量具有负面效果^[5,7,8]。研究发现在20%玻纤增强PA66体系中,随POE-g-MAH的加入,其拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量均呈现下降趋势;在20%玻纤增强的PA6T/66或PA10T的高温PA体系中,其弯曲弹性模量呈连续下降趋势,拉伸强度及弯曲强度却出现随POE-g-MAH含量提高先上升后下降现象,见表1。

表1 不同POE-g-MAH含量的玻纤增强PA材料的性能

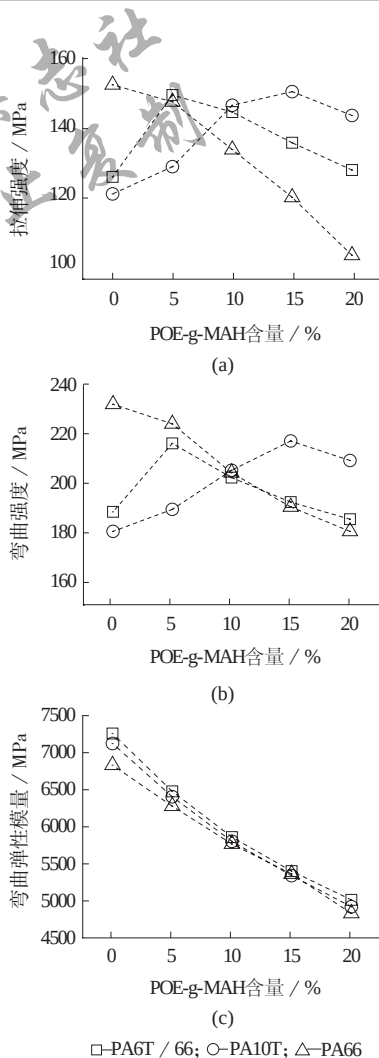
项目	20% 玻纤增强 PA6T/66 / 份					20% 玻纤增强 PA10T / 份					20% 玻纤增强 PA66 / 份				
	0	5	10	15	20	0	5	10	15	20	0	5	10	15	20
拉伸强度 / MPa	125	149	144	135	127	120	128	146	150	143	152	147	133	119	102
弯曲强度 / MPa	188	216	202	192	185	180	189	205	217	209	232	224	204	190	181
弯曲弹性模量 / MPa	7255	6476	5859	5399	5012	7120	6402	5801	5341	4925	6830	6277	5766	5361	4831
缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	7.5	9.2	12.5	14.7	17.1	6.1	8.8	13.4	16.5	18.9	9.3	13.6	20.4	25.1	30.4
密度 / (g·cm ⁻³)	1.32	1.28	1.25	1.21	1.17	1.29	1.24	1.22	1.20	1.17	1.29	1.25	1.23	1.21	1.18

对PA6T/66体系,POE-g-MAH添加量为5%时增强效果最优,拉伸强度由未添加增韧剂时的125 MPa提高到149 MPa,提高比例为19%,弯曲强度从188 MPa提高到216 MPa,提高比例为15%,对PA10T体系,POE-g-MAH添加量为15%时增强效果最优,拉伸强度由未添加增韧剂时的120 MPa提高到150 MPa,提高比例为25%,弯曲强度从180 MPa提高到217 MPa,提高比例为20%。将20%玻纤增强龙材料体系的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量随POE-g-MAH含量的变化数据作图,如图1所示。

图1中,在PA6T/66及PA10T的体系中,拉伸强度和弯曲强度均先上升后下降,并发现两者在达到强度最大值时的POE-g-MAH添加量也有显著的差异,PA6T/66体系达到强度最大时的POE-g-MAH添加量约为5%,PA10T体系达到强度最大时的POE-g-MAH添加量约为15%。

2.2 增韧剂在玻纤增强高温PA中的作用机理

在PA体系中加入增韧剂通常会使其熔体黏度变大,增韧剂在玻纤增强高温PA材料中的一种可能作用机理是通过提高体系的黏度,使螺杆对熔体剪切作用得到有效传递,玻纤分散/分布变好,这样材料的性能得到明显提升。对不同POE-g-MAH含量的PA6T/66进行毛细管流变测试,模拟在挤出过程中熔体在剪切作用的黏度及其变化情况,结果如图2所示。



a—拉伸强度; b—弯曲强度; c—弯曲弹性模量

图1 不同POE-g-MAH时玻纤增强PA复合材料力学性能

由图 2 发现,不同 POE-g-MAH 含量的 PA6T/66 的黏度差异不明显。因此,认为增韧剂导致的体系熔体黏度变化不是导致材料力学性能明显提升的主要原因。

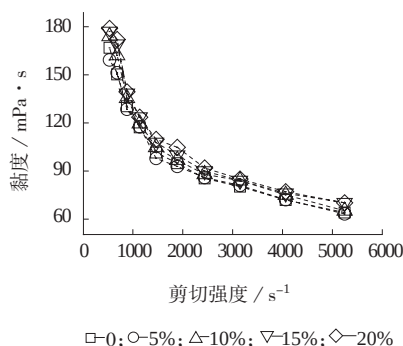


图 2 不同 POE-g-MAH 含量 PA6T/66 的毛细管流变曲线

图 3 为不同 POE-g-MAH 含量的 PA6T/66 材料的冲击样条断面的扫描电镜观察图。发现未添加 POE-g-MAH 的冲击样条断面上的玻纤表面很光滑,并没有明显的 PA 基体包覆的迹象,说明在未添加 POE-g-MAH 的高温 PA 体系中,玻纤与树脂之间的结合并不好;而在添加了 5% POE-g-MAH 的 PA6T/66 体系的样条断面上,发现其中的玻纤表面有较明显的褶皱,表明玻纤表面被基体树脂有效包覆。SEM 结果说明 POE-g-MAH 的存在,增强了玻纤与 PA6T/66 的界面结合,起到了界面相容剂的作用。

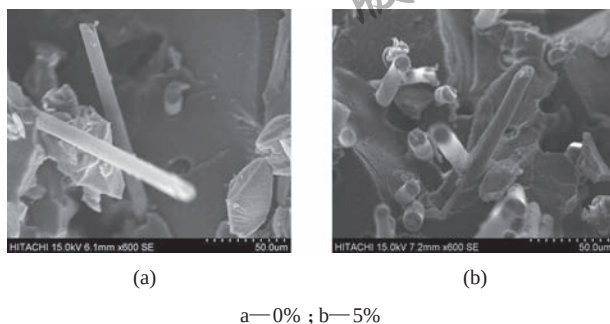


图 3 不同 POE-g-MAH 含量的 PA6T/66 材料的 SEM 图

未添加 POE-g-MAH 的 PA66 复合材料样条断面 SEM 图,如图 4 所示。由图 4 可以发现,在未添加 POE-g-MAH 的 PA66 体系中,玻纤与树脂之间有良好的结合,其玻纤上有明显的 PA 树脂的包覆。高温 PA 材料的加工温度通常高于 300℃,本研究中,PA6T/66 的最高加工温度约为 330℃,PA10T 的最高加工温度约为 340℃,而 PA66 的最高加工温度约为 280℃。在未添加 POE-g-MAH 的 PA66 体系中,树脂与玻纤之间有良好的界面结合,而未添加 POE-g-MAH 的高温 PA 体系中,玻纤表面光滑,没

有树脂包覆。据此,认为高温 PA 较高的加工温度造成玻纤表面的偶联剂的降解损失,导致其中的玻纤与树脂结合很差,在样条进行冲击实验时,玻纤直接从树脂中抽出,表面光滑,而添加了 POE-g-MAH 的体系中, POE-g-MAH 作为界面相容剂,弥补了因加工过程中玻纤表面损失的偶联剂的作用,促进了玻纤与树脂之间的结合力,但随着 POE-g-MAH 含量的进一步增加,增韧剂导致的强度性能下降的效果占主导,最终导致高温 PA 体系中的拉伸强度及弯曲强度呈现先升高后降低的趋势。前人在研究增韧剂对玻纤增强的液晶聚合物 (LCP) 的力学性能的影响时,也发现过相同的现象, LCP 的加工温度比高温 PA 材料更高^[15]。PA10T 的加工温度较高,达到最高强度的 POE-g-MAH 所需添加量也较多。此外,认为 PA66 体系中,加工温度并不会造成玻纤表面的偶联剂的降解损失。

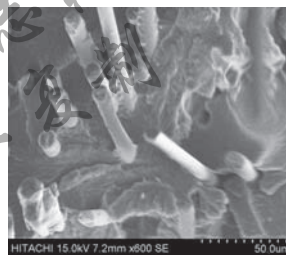


图 4 未添加 POE-g-MAH 的 20% 玻纤增强 PA66 复合材料 SEM 图

2.3 氨基硅烷偶联剂对不同 PA 基体复合材料力学性能的影响

为验证是否因高温 PA 的高加工温度导致玻纤表面偶联剂损失,使得增韧剂在此类体系中起到了界面相容剂的作用,设计了在 PA6T/66 及 PA66 体系中添加氨基硅烷偶联剂的实验。表 2 为不同氨基硅烷偶联剂添加量的玻纤增强 PA 材料的性能。

表 2 不同氨基硅烷偶联剂添加量的玻纤增强 PA 材料的性能

项目	玻纤增强 PA6T/66		玻纤增强 PA66	
	0	0.5%	0	0.5%
拉伸强度 / MPa	125	145	152	154
弯曲强度 / MPa	188	236	232	230
弯曲弹性模量 / MPa	7255	7793	6830	6902
悬臂梁缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	7.5	9.7	9.3	9.4
密度 / (g·cm ⁻³)	1.32	1.32	1.29	1.29

发现偶联剂对玻纤增强 PA66 体系的力学性能几乎没有影响,而在 PA6T/66 体系中,添加相同含量的偶联剂会使体系的力学性能有显著的提升。该实验结果证实了上述对玻纤表面偶联剂在高加工温度下会降解损失及增韧剂增强高温 PA 树脂与玻纤的界面相容性的推测。

图5为添加0.5%氨基硅烷偶联剂的20%玻纤增强PA6T/66复合材料的SEM图,发现其中的玻纤表面被PA树脂紧密包覆,表明偶联剂显著地提升了两者的界面相容性。



图5 添加偶联剂的20%玻纤增强PA6T/66复合材料SEM图

3 结论

(1) 在玻纤增强高温PA6T/66和PA10T体系中,随POE-g-MAH含量的增加,拉伸强度和弯曲强度均先上升后下降,而在PA66体系中,随POE-g-MAH含量的增加,拉伸强度和弯曲强度均下降。

(2) SEM结果表明,在玻纤增强高温PA体系中,POE-g-MAH起到了界面相容剂的作用,增强了玻纤与高温PA树脂基体的相容性。高温PA较高的加工温度造成玻纤表面的偶联剂的降解损失是导致POE-g-MAH在此类体系中产生增强效果的原因。偶联剂实验的结果证实了玻纤表面偶联剂在高温加工温度下会降解损失及增韧剂增强高温PA树脂与玻纤的界面相容性的推测。

参考文献

- [1] 彭治汉,施祖培.塑料工业手册—聚酰胺[M].北京:化学工业出版社,2001.
Peng Zhihan, Shi Zupei. Handbook of plastic industry—Polyamide[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [2] Marchildon K. Polyamides—still strong after seventy years[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2011, 5(1):22–54.
- [3] García J M, García F C, Serna F, et al. High-performance aromatic polyamides[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(5): 623–686.
- [4] Toyoki M, Yuto S, Koichi G. On a major cause of strength improvement in a ramie / PA composite with low fiber contents[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2018: 93–98.
- [5] Dasari Aravind, Yu Zhongzhen, Mai Yiuwin. Electrically conductive and super-tough polyamide-based nanocomposites[J]. Polymer, 2009, 50(16):4 112–4 121.
- [6] 黄俊辉,刘建伟,田国锋,等.新型增韧剂在尼龙6上的应用[J].塑料工业,2003,31(8):49–50.
Huang Junhui, Liu Jianwei, Tian Guofeng, et al. Application of new toughening agent to nylon 6[J]. China Plastics Industry, 2003, 31(8):49–50.
- [7] 沈澄英,宋功品.铁路轨枕套管用玻纤增强PA66复合材料的研究[J].现代塑料加工应用,2015,27(6):32–34.
Shen Chengying, Song Gongpin. Study of glass fiber reinforced PA66 composite material as casing of railway sleeper[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2015, 27(6):32–34.
- [8] 周旭初,汤鑫焱,宋克东,等.玻璃纤维增强尼龙复合材料新型增韧剂研究[J].工程塑料应用,2014(12):102–105.
Zhou Xuchu, Tang Xinyan, Song Kedong, et al. Study on novel toughening agent for glass fiber reinforced nylon 6[J]. Engineering Plastics Application, 2014(12):102–105.
- [9] 刘义,张建纲,荣树茂,等.MAH-g-POE及玻璃纤维对尼龙66的改性研究[J].石化技术与应用,2007,25(2):138–141.
Liu Yi, Zhang Jiangang, Rong Shumao, et al. Study on modification of nylon 66 with MAH-g-POE and glassfiber[J]. Petrochemical Technology and Application, 2007, 25(2):138–141.
- [10] 杜刚,葛铁军.不同增韧剂对尼龙/玻纤复合体系的增韧改性研究[J].沈阳化工大学学报,2011,25(3):243–245.
Du Gang, Ge Tiejun. Research on different flexibilizer to nylon glass fiber composite system toughening modification[J]. Journal of Shenyang University of Chemical Technology, 2011, 25(3):243–245.
- [11] 张宇,刘恩,段召华,等.相容剂对长玻纤增强尼龙66树脂力学性能和流变行为的影响[J].塑料工业,2011,39(1):93–96.
Zhang Yu, Liu En, Duan Zhaozhua, et al. The Influence of compatilizer on mechanical properties and rheological behavior of long glass fiber reinforced nylon66[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(1):93–96.
- [12] 张传辉,麦堪成,曹民,等.高温尼龙研究进展[J].工程塑料应用,2012,40(11):95–100.
Zhang Chuanhui, Mai Kancheng, Cao Min, et al. Research progress of high temperature nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(11):95–100.
- [13] 易庆锋,张勇,陈健,等.耐高温聚酰胺研究进展[J].工程塑料应用,2009,37(11):80–82.
Yi Qingfeng, Zhang Yong, Chen Jian, et al. Advance on heat-resisting polyamide[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(11):80–82.
- [14] Li Ming, Guan Qingbao, Dingemans T J. High-temperature shape memory behavior of semicrystalline polyamide thermosets[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(22): 19 106–19 115.
- [15] 孙兆懿,申娟.不同增韧剂对玻纤增强液晶聚酯体系性能的影响[J].工程塑料应用,2016,44(9):113–116.
Sun Zhaoyi, Shen Juan. Effect of different toughening agent on glass fiber reinforced LCP system's performance[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(9):113–116.