

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.08.009

聚苯醚接枝马来酸酐 / 聚酰胺 66 共混物的制备与性能^{*}

姚睿翔¹, 谢磊^{2,3}, 李文斐², 姚占海³

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130012; 2. 长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022;

3. 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要: 通过辐照法将马来酸酐(MAH)基团接枝到聚苯醚(PPE)上, 制备了PPE-g-MAH, 将其和聚酰胺(PA)66通过熔融共混挤出方法制备了PPE-g-MAH/PA66共混物。采用差示扫描量热、吸水性实验、维卡软化和热变形实验、拉伸和冲击性能测试及动态力学性能测试等对PPE-g-MAH/PA66共混物性能进行了研究。结果表明, 与PPE/PA66共混物相比, PPE-g-MAH/PA66共混物的耐热性能、力学性能和吸水性能均得到改善; 随PPE-g-MAH含量的增加, PPE-g-MAH/PA66共混物中PA66的熔融温度和玻璃化转变温度均向PPE方向移动, 表明两者的相容性有所提升, 且共混物的维卡软化温度、热变形温度、25℃之前的储能模量均升高, 吸水率降低; 当PPE-g-MAH含量较低时, 共混物拉伸强度提升明显而冲击强度升幅较小, 当PPE-g-MAH含量较高时, 共混物冲击强度提升明显而拉伸强度基本不变。因此, 可以根据实际的应用要求选择合适的PPE-g-MAH含量。

关键词: 接枝; 增容; 聚苯醚; 聚酰胺66; 力学性能; 耐热性能; 吸水率

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)08-0041-05

Preparation and Properties of PPE-g-MAH/PA66 Blends

Yao Ruixiang¹, Xie Lei^{2,3}, Li Wenfei², Yao Zhanhai³

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China; 2. College of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun

University of Science and Technology, Changchun 130022, China; 3. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun

Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: PPE-g-MAH was prepared by grafting MAH onto poly(phenylene ether) (PPE) using pre-irradiation method. The PPE-g-MAH/polyamide(PA) 66 blends were prepared by molten extrusion using PPE-g-MAH and PA66. Properties of PPE-g-MAH/PA66 blends were investigated by DSC, water absorption experiment, the Vicat softening temperature and thermal deformation temperature experiment, tensile and impact measurement and dynamic mechanical properties tests. The results show that comparing with PPE/PA66 blends, the heat resistance, mechanical properties, water absorption of PPE-g-MAH/PA66 blends are improved. With the content of PPE-g-MAH increasing, the melting temperature and glass-transition temperature of PA66 in PPE-g-MAH/PA66 blends move to PPE, which indicates the compatible of PPE-g-MAH and PA66 is better. The Vicat softening temperature, thermal deformation temperature and the storage modulus before 25℃ of the blends increase, the water absorption decreases. When the content of PPE-g-MAH is low, the tensile strength of the blend increases obvious but impact strength increases a little, when the content of PPE-g-MAH is high, the impact strength of the blend increases obvious but tensile strength has no change basically. Therefore, the suitable content of PPE-g-MAH can be chosen according to the practical application.

Keywords: grafting; compatibilization; poly(phenylene ether); polyamide 66; mechanical property; heat resistance; water absorption

聚苯醚(PPE)是一种综合性能优良的工程塑料,1957年由美国通用电气(GE)公司研发成功,1965年GE首先实现产业化生产,80年代后,德国巴斯夫、日本住友化学等都开始生产,目前我国只有山西一家企业生产^[1-3]。PPE产品广泛应用在汽车、航空、电子、电器等领域^[4]。PPE耐高温,尺寸稳定,力学性能好^[5-6],但其黏度大,加工性能差;聚酰胺(PA)具有良好的加工性能,耐溶剂,但易吸水。将

PPE与PA共混可兼具两者的特性,但对于PPE/PA体系来说,仍有一些性能需要改进。目前对PPE/PA体系的改性主要体现在增韧增容上,国内外有

^{*} 吉林省与中国科学院科技合作高技术产业化项目(2015SYHZ0012)

联系人: 李文斐,教授,硕士生导师,主要从事高分子材料加工方面的研究

收稿日期: 2016-06-07

人加入低分子物质作为增韧剂,也有人采用苯乙烯-马来酸酐共聚物、 α -甲基苯乙烯-马来酸酐共聚物等作为增韧剂和增容剂,来改性 PPE 及其共混体系,但是这些增韧剂或增容剂因其分子量低或力学性能低可能会导致共混物的刚性、耐热性等性能明显下降^[7-10]。PPE 接枝马来酸酐 (MAH) (PPE-g-MAH) 是 PPE/PA 共混物常用的增容剂,其可以提高 PPE/PA 共混物的强度和韧性。由于 PPE 的成本较高,若在 PPE/PA 共混物原有配方的基础上再加入 PPE-g-MAH 可能会导致成本增加,另外,为了能够更大幅度地提高 PPE 与 PA 的增容效果,从而全面提升 PPE/PA 共混物的性能,笔者直接以自制的 PPE-g-MAH^[11] 为基体,通过熔融共混法制备了 PPE-g-MAH/PA66 共混物,研究了 PPE-g-MAH 含量对共混物热性能、吸水率、力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPE : LXR040, 蓝星化工芮城分公司;

MAH : 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司;

PA66 : 泛达 21SPC, 美国首诺公司。

1.2 主要仪器与设备

高速混合机: GRH-10Z 型, 阜新市红旗塑料机械分厂;

反应型双螺杆挤出机: SHJ-30 型, 南京捷恩特机电有限公司;

注塑机: CJ80M3V 型, 震德塑料机械厂有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Perkin-Elmer DSC-7 型, 美国 PE 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): XL30 型, 荷兰 FEL 公司;

维卡热变形温度测试仪: XRW300 型, 承德金建检测仪器有限公司;

拉力机: 1121 型, 英国 Instron 公司;

动态热力学分析 (DMA) 仪: DMTA+450 型, 法国 Metravib 公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-22 型, 承德试验机有限责任公司。

1.3 试样制备

(1) PPE-g-MAH 的制备。

将预辐照的 PPE (预辐照剂量 10 kGy) 和 MAH 按 PPE/MAH 质量比=100/1.2 在高速混合

机中混匀。将混合料经双螺杆挤出机挤出、水冷、造粒, 干燥备用。挤出温度为 220, 230, 250, 260, 270, 280, 280, 285, 285, 285, 285 °C; 喂料螺杆转速为 12 r/min; 主机螺杆转速为 130 r/min。

(2) PPE-g-MAH/PA66 共混物的制备。

按表 1 配方, 将 PPE 或 PPE-g-MAH 与 PA66 在高速混合机中混合, 然后用双螺杆挤出机挤出造粒, 得到 PPE-g-MAH/PA66 共混物, 挤出温度为 180, 210, 230, 250, 260, 270, 280, 280, 280, 275, 275 °C。共混物经干燥后, 在注塑机中注塑成标准试样, 机筒到喷嘴温度为 245, 275, 270 °C, 成型周期 50 s。

表 1 共混物各组分的质量分数

试样编号	PPE	PPE-g-MAH	PA66
1 [#]	30		70
2 [#]		30	70
3 [#]		40	60
4 [#]		50	50
5 [#]		60	40
6 [#]		70	30

1.4 性能测试与表征

(1) DSC 测试。

在 N₂ 气氛下测试试样的 DSC 曲线。称取约 10 mg 试样, 从室温以 10 °C/min 升到 280 °C, 恒温 2 min 后, 以 10 °C/min 降到室温, 恒温 1 min, 再以 10 °C/min 升到 280 °C, 记录降温 and 二次升温曲线。

(2) 维卡软化温度和热变形温度测试。

维卡软化温度按 GB/T 1633-2000 测试。环境温度 25 °C, 湿度 65%, 以升温速率 2 °C/min 从 50 °C 升至 250 °C, 砝码 1 kg, 硅油加热。

热变形温度按 GB/T 1634.2-2004 测试, 以升温速率 2 °C/min 从 50 °C 升至 250 °C, 硅油加热。

(3) 吸水率测试。

吸水率按 GB/T 1034-1998 测试。称取 1 g 左右试样, 放置去离子水中, 室温下浸泡 24 h 后称重。吸水率按式 (1) 计算。

$$Q = [(m_2 - m_1) / m_1] \times 100\% \quad (1)$$

式中: Q ——吸水率;

m_2 ——浸泡后的质量;

m_1 ——浸泡前的质量。

(4) SEM 观察。

将试样经 -30 °C 冷冻淬断, 断面喷金, 时间 20 s, 采用 SEM 观察断面形貌并拍照。

(5) 力学性能测试。

悬臂梁冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040.1-2006 测试, 拉伸速

率 10 mm/min。

(6) DMA 测试。

采用拉伸模式,试样尺寸为 40 mm × 10 mm × 1 mm,以 3 °C/min 的升温速率从 -20 °C 至 235 °C,1 Hz 频率, N₂ 保护。

2 结果与讨论

2.1 DSC 表征

图 1 为 1[#]~6[#] 试样的 DSC 升温 and 降温曲线。由图 1 可以看出,共混物的 DSC 曲线上有两个熔融峰,低温峰对应的是 PA66,高温峰对应的是 PPE。与 PPE/PA66 共混物相比, PPE-g-MAH/PA66 共混物中 PA66 组分的熔融温度变高, PPE 组分的熔融温度变化不大,并且随 PPE-g-MAH 含量增加, PPE-g-MAH/PA66 共混物中两组分的熔融温度逐渐靠近,说明 PPE 接枝 MAH 后,接枝的酸酐基团可能与 PA66 端胺基反应,产生增容效果,表现为组分的熔融峰相互靠近。图 1b 中 PPE-g-MAH/PA66 共混物中的结晶温度比不增容的高,这可能是因为 PPE-g-MAH 起到了成核剂的作用,从而使 PA66 结晶温度升高。

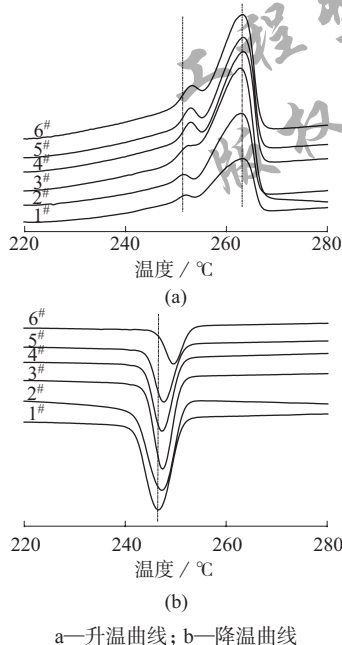


图 1 1[#]~6[#] 试样的 DSC 升温 and 降温曲线

2.2 耐热性能测试

图 2 示出 PPE-g-MAH 的含量对 PPE-g-MAH/PA66 共混物维卡软化温度的影响。从图 2 可以看出,随 PPE-g-MAH 含量增加, PPE-g-MAH/PA66 共混物的维卡软化温度逐渐升高。当 PPE-g-MAH 质量分数为 30% 时,维卡软化温度为 231.6 °C;当其

质量分数为 40% 时,维卡软化温度为 233.9 °C;当其质量分数为 70% 时,维卡软化温度可达 244.5 °C。这是因为 PPE-g-MAH 中的 MAH 基团能增强两相间的作用,减小界面张力,增大相容性,从而提高了共混物的维卡软化温度。

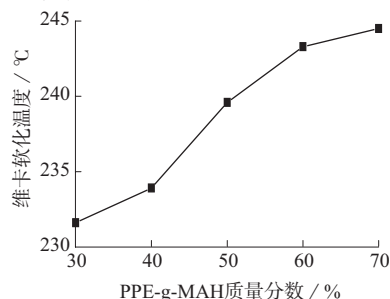


图 2 不同 PPE-g-MAH 含量的共混物的维卡软化温度

图 3 为 1[#]~6[#] 试样的热变形温度曲线。由图 3 可以看出,共混物的热变形温度均大于 200 °C,且随 PPE-g-MAH 含量增加,变形的起始温度升高;温度大于 200 °C 后,变形量急剧增大,因此 PPE-g-MAH/PA66 共混物的最高使用温度在 200 °C 左右。

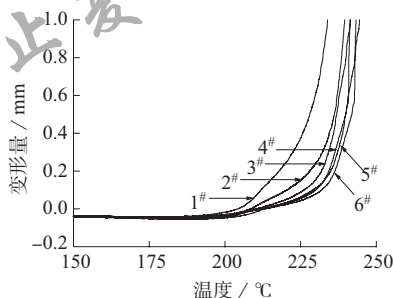


图 3 1[#]~6[#] 试样的热变形温度曲线

2.3 吸水性能测试

PPE, PA66 及 1[#]~6[#] 试样的吸水率如表 2 所示。

表 2 PPE, PA66 及 1[#]~6[#] 试样的吸水率

试样类型	吸水率 / %
PPE	0.06
PA66	4.65
1 [#]	4.37
2 [#]	3.84
3 [#]	3.65
4 [#]	3.29
5 [#]	2.84
6 [#]	2.05

从表 2 可以看出,纯 PA66 的吸水率为 4.65%,纯 PPE 的为 0.06%。将 PPE 与 PA66 共混后吸水率有所改善,而 PPE-g-MAH/PA66 共混物的吸水率更低,当 PPE-g-MAH 质量分数由 30% 增加至 70% 后,共混物的吸水率由 3.84% 降至 2.05%。这说明增容后, PPE-g-MAH/PA66 共混物两相界面作用增强,导致吸水率降低。

2.4 力学性能测试

图4示出PPE-g-MAH含量对PPE-g-MAH/PA66共混物拉伸强度的影响。由图4可知,当共混物中PPE-g-MAH质量分数在30%~40%时,随其含量增加,共混物拉伸强度增大。实验测得PPE质量分数为30%的PPE/PA66共混物拉伸强度为41.6 MPa,而加入相同含量的PPE-g-MAH,共混物的拉伸强度增加到54.6 MPa,表明PPE-g-MAH可降低两相间界面张力,增大两相相互作用,提升界面作用力,最终提高了共混物的强度。当PPE-g-MAH质量分数为40%时,共混物的拉伸强度达到71.4 MPa。但是,继续增加PPE-g-MAH含量,共混物的拉伸强度变化不大,这表明过多的PPE-g-MAH并不能进一步提高共混物的拉伸强度,故从拉伸强度考虑,PPE-g-MAH的质量分数控制在40%即可。

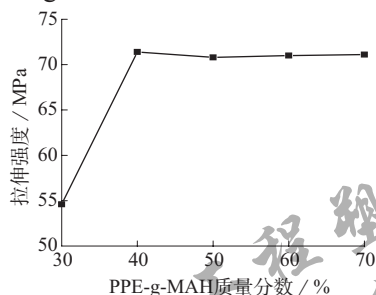


图4 不同PPE-g-MAH含量的共混物的拉伸强度

图5示出PPE-g-MAH的含量对PPE-g-MAH/PA66共混物悬臂梁冲击强度的影响。由图5可知,随PPE-g-MAH含量增加,共混物冲击强度增大。实验测得PPE质量分数为30%的PPE/PA66共混物冲击强度为3.62 kJ/m²,而加入相同含量的PPE-g-MAH,共混物的冲击强度增加到4.38 kJ/m²,表明PPE-g-MAH的加入起到了增容作用,提高了共混物的冲击强度。可以发现,当PPE-g-MAH质量分数低于50%时,冲击强度的增加幅度较小,但当其质量分数超过50%后,共混物的冲击强度提升明显,当其质量分数达到70%时,PPE-g-MAH/PA66共混物的冲击强度可达7.25 kJ/m²。

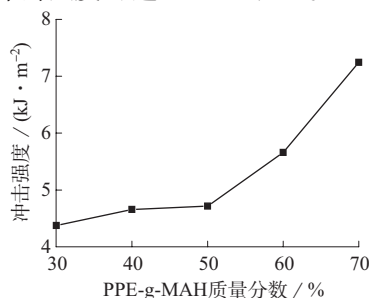


图5 不同PPE-g-MAH含量的共混物的冲击强度

结合拉伸和冲击强度可以看出,当PPE-g-MAH含量较低时,共混物拉伸强度提升明显而冲击强度升幅较小,当PPE-g-MAH含量较高时,共混物冲击强度提升明显而拉伸强度基本不变。因此,可以根据实际的应用要求选择合适的PPE-g-MAH含量。

2.5 SEM观察

图6为1[#]~6[#]试样的淬断面SEM照片。由图6可以看出,未增容的PPE/PA66共混物断面上的粒子大小不均,界面间层次结构清晰。增容后,共混物断面上的粒子变得细小,分布均匀,随着PPE-g-MAH含量增加,两组分界面间的层次结构逐渐变得不明显,表明两相的相容性变好。当PPE-g-MAH质量分数为70%时,共混物断面呈现出明显的韧性断裂特征。

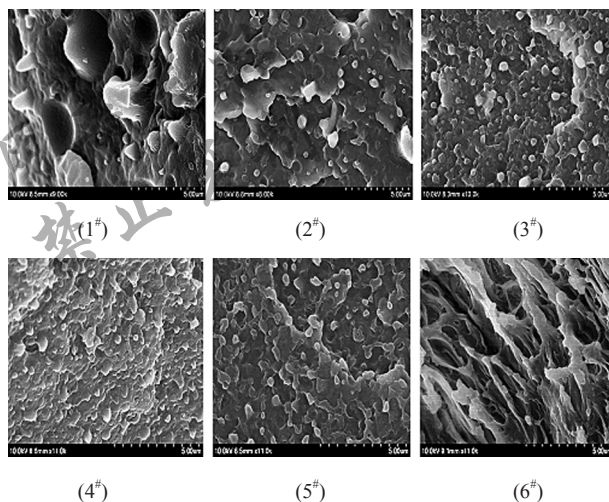


图6 1[#]~6[#]试样的SEM照片

2.6 动态力学性能测试

图7为1[#]~6[#]试样的储能模量和损耗因子与温度的关系曲线。从图7a可以看出,在温度为20~60℃的区域,所有试样的储能模量有一次明显的降低;200℃后,储能模量又有一次下降。在20~60℃区域储能模量的下降是由共混物的PA66链段松弛造成的,200℃时的下降是由共混物的PPE链段松弛造成的。与未增容的共混物相比,PPE-g-MAH/PA66共混物在25℃前和200℃后的储能模量均较高,且在25℃前,随着PPE-g-MAH含量增加,储能模量逐渐增大。另外,在25℃前和200℃后,PPE-g-MAH质量分数为70%的共混物储能模量最高,而在25~200℃之间,PPE-g-MAH质量分数为60%的共混物储能模量最高。由图7b可以得出,未增容的共混物中,PA66相的玻璃化转变温度(T_g)为47℃,PPE相的 T_g 为222℃。随着PPE-g-MAH

含量的增加, PA66 相的 T_g 呈升高趋势, 而 PPE 的 T_g 基本保持不变。这表明, 随 PPE-g-MAH 含量的增加, 共混物中 PA66 的 T_g 有向 PPE 接近的趋势, 从而使共混物中 PPE 和 PA66 的 T_g 之差减小。这种趋势与共混物的 DSC 测试结果相似。

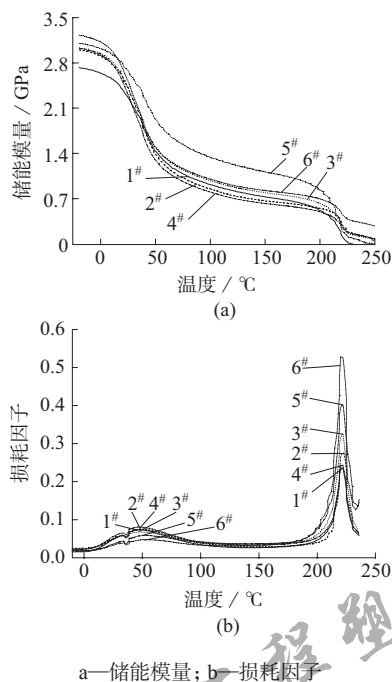


图7 1#~6# 试样的储能模量和损耗因子与温度的关系曲线

3 结论

(1) 与 PPE/PA66 共混物相比, PPE-g-MAH/PA66 共混物的耐热性能、力学性能和吸水性能均得到改善。

(2) DSC 和 DMA 分析结果表明, 随着 PPE-g-MAH 含量的增加, PPE-g-MAH/PA66 共混物中 PA66 的熔融温度和 T_g 均向 PPE 方向移动, 表明两者的相容性有所提升。

(3) 随 PPE-g-MAH 含量增加, PPE-g-MAH/PA66 共混物的维卡软化温度、热变形温度、25℃之前的储能模量升高, 吸水率降低。

(4) 当 PPE-g-MAH 质量分数低于 40% 时, 共混物的拉伸强度随其含量增加而提高, 但当 PPE-g-MAH 质量分数高于 40% 后, 拉伸强度基本没有变化, 趋于稳定。当 PPE-g-MAH 质量分数低于 50% 时, 共混物的冲击强度随其含量增加提高的幅度较小, 但当 PPE-g-MAH 质量分数高于 50% 后, 共混物的冲击强度提升明显。

参考文献

[1] Cong H, Yu B, Yuan H, et al. 9-Preparation and characterization

of nanocomposites with polyphenylene oxide[M]//Manufacturing of nanocomposites with engineering plastics. Sawston Cambridge: Elsevier Ltd, 2015:199-224.

[2] Gupta A P, Bharduwaj V R. The study of reactively compatibilized mPPO / PP blend systems[J]. Polymer Plastic Technology and Engineering, 2007, 46(3):273-279.

[3] 赵朋, 颜浩, 马诗雯, 等. PA66 / GF / PPO 共混材料的动态流变性能 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(10):64-68.
Zhao Peng, Yan Hao, Ma Shiwen, et al. Dynamical rheological behavior of PA66 / GF / PPO blends[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(10):64-68.

[4] Ching H L, Yi J T, Yu S S, et al. Catalyst-free synthesis of phosphinated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with high- T_g and low-dielectric characteristic[J]. Polymer Degradation Stability, 2014, 99:105-110.

[5] 梁文虎, 马秀清, 王之磊, 等. TGDDM 对 PPO/PA66 合金性能影响的研究 [J]. 中国塑料, 2012, 26(3):28-33.

Liang Wenhui, Ma Xiuqing, Wang Zhilei, et al. Study on effect of TGDDM on properties of PPO / PA66 alloy[J]. China Plastics, 2012, 26(3):28-33.

[6] 徐兴亮, 成新云, 孙雪楠, 等. PA6 / PPO 尼龙合金的研制 [J]. 盐业与化工, 2016, 45(5):17-20.

Xu Xingliang, Cheng Xinyun, Sun Xuenan, et al. Development of PA6 / PPO nylon alloy[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2016, 45(5):17-20.

[7] 杨菁菁, 王琛, 周键, 等. SEBS 增韧 PPO/PA6 合金结构与性能研究 [J]. 塑料科技, 2014, 42(8):48-52.

Yang Jingjing, Wang Chen, Zhou Jian, et al. Study on structure and properties of SEBS toughening PPO / PA6 alloy[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(8):48-52.

[8] 付杰辉, 陈晓东, 徐群杰, 等. 聚苯醚 / 聚酰胺合金的增容增韧改性研究 [J]. 塑料工业, 2014, 42(10):36-39.

Fu Jiehui, Chen Xiaodong, Xu Qunjie, et al. Compatibilization and toughening modification of PPO / PA alloy[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(10):36-39.

[9] Jiang Zhijie, Liu Shumei, Zhao Jianqing, et al. Flame-retarded mechanism of SEBS / PPO composites modified with mica and resorcinol bis(diphenyl phosphate)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(12):2 765-2 773.

[10] Hong Xijun, Nie Guangting, Lin Zhidan, et al. Structure and properties of PPO / PP blends compatibilized by triblock copolymer SEBS and SEPS[J]. Polymer Plastic Technology and Engineering, 2012, 51(10):971-976.

[11] 姚占海, 李文斐, 谢磊, 等. 一种接枝聚苯醚树脂及其制备方法: 中国, 201110356374.3[P]. 2013-07-24.

Yao Zhanhai, Li Wenfei, Xie Lei, et al. One kind of grafting polyphenylene oxide resin and its method of preparation: China, 201110356374.3[P]. 2013-07-24.