

尼龙 1212/EPDM-g-MAH 共混体系的性能研究^{*}

王玉东 赵清香 刘民英 王万杰 申小清 董 静

(郑州大学材料工程学院, 郑州 450052)

赵天增

(河南省化学研究所, 郑州 450003)

摘要 利用示差扫描量热法、动态粘弹谱仪研究了尼龙 1212/EPDM-g-MAH 共混体系的热行为和动态力学性能。结果表明,增韧剂的加入使尼龙 1212 更容易结晶,结晶速度增大,结晶温度提高,熔融热焓降低;尼龙 1212 和增韧剂具有较好的相容性。

关键词 尼龙 1212 马来酸酐接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物 共混 热行为 动态力学性能

石油发酵尼龙 1212(PA1212)是以石油副产品轻蜡经微生物发酵得到的十二碳二元酸为原料,经腈化、胺化、中和、聚合等步骤而合成的长碳链尼龙新品种。近年来国内外对尼龙的增韧做了大量的研究工作,主要集中在 PA6 和 PA66 上^[1~3]。为了扩大 PA1212 的应用领域,制备性能价格比合理的增韧尼龙产品,笔者对 PA1212 的增韧体系进行了研究。用马来酸酐接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM-g-MAH)和 PA1212 按照共混挤出方法经双螺杆挤出机挤出造粒,制备了一系列力学性能优良的柔韧性 PA1212^[4],研究了该共混体系的热性能和动态力学性能。

1 实验部分

1.1 原材料

PA1212:工业品,相对粘度为 1.98,山东淄博广通化工有限公司;

EPDM-g-MAH:马来酸酐接枝率 0.8%,门尼粘度为 40,上海日之升新技术发展有限公司;

己内酰胺:太原化工厂;

(乙烯/乙酸乙酯)共聚物(E/VAC):14-0.7 型,北京有机化工厂;

对甲基苯磺酰胺:浙江嘉兴化工厂;

马来酸酐接枝聚苯乙烯(PS-g-MAH):马来酸酐含量 18%,熔体流动速率(MFR)20 g/10 min (220℃,98 N),上海日之升新技术发展有限公司。

1.2 仪器与设备

高速捏合机:SHR-5 型,张家港瑞达机械制造有限公司;

双螺杆挤出机:TE-34 型,南京科亚塑机有限公司;

差示扫描量热仪(DSC):ZETZCH-DSC-204 型,德国耐驰公司;

动态粘弹谱仪(DMA):ZETZCH-DMA-242

型,德国耐驰公司。

1.3 样品制备^[4]

将 PA1212 在 85℃ 下干燥 14 h,EPDM-g-MAH、E/VAC 和 PS-g-MAH 在 80℃ 下干燥 4 h。将各种粒料在高速捏合机内按表 1 所列配方混合均匀,用双螺杆挤出机挤出造粒。所得粒料在干燥箱中 80℃ 下烘干 12 h 时用于热性能和动态力学性能的测试。

表 1 PA1212 共混物配方 %

组 分	样品编号					
	N	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5
PA1212	100	79.3	74.3	69.3	64.3	59.3
EPDM-g-MAH	0	10	15	20	25	30
E/VAC	0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
对甲基苯磺酰胺	0	4	4	4	4	4
PS-g-MAH	0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
己内酰胺	0	4	4	4	4	4

1.4 性能测试

DSC 测试:在氮气保护下将样品约 6 mg 置于铝坩埚中,以 10℃/min 的升温速率升至 220℃,在此温度下保温 10 min 消除热历史,然后以 10℃/min 的降温速率降至室温,再以 10℃/min 的升温速率升温至 220℃,测试二次熔融 DSC 曲线。

DMA 测试:频率为 1.00 Hz,升温速率为 3.0℃/min,温度扫描范围为 -160 ~160℃,试样尺寸为 10 mm ×4.0 mm ×50 mm。

2 结果与讨论

2.1 共混物的熔融行为

结晶高聚物之所以有一个边熔融、边升温的过程,原因在于结晶高聚物中含有完善程度不同的晶体。对于结晶高聚物的增韧体系来讲,由于第一或第二组分的引入,会使结晶高聚物的分子链排布、伸展状态、分子间的作用力及结晶形态发生变化,从而

^{*} 河南省自然科学基金项目(0040452600)

收稿日期:2003-10-27

影响到熔融行为。

图 1 是升温速率为 10℃ /min 时 PA1212 及其共混合金的 DSC 熔融曲线。从图 1 可见, 熔融峰为不对称峰, 而且峰形随 EPDM-g-MAH 含量的增加而变宽。由 EPDM-g-MAH 的熔融曲线可知, 它在 165℃ 左右有一个单峰, 这可能是峰形变宽的主要原因。

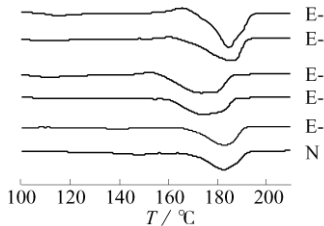


图 1 PA1212 及其共混物的一次熔融 DSC 曲线

图 2 是降温速率为 10℃ /min 时 PA1212 及其共混物的熔体结晶 DSC 曲线。从图 2 可见, PA1212 的熔体结晶峰较宽, 具有一定的对称性。增韧剂加入后, PA1212 的熔体结晶曲线明显向高温方向漂移, 峰形变的很尖锐, 对称性很好。增韧剂加入后结晶温度提高的主要原因在于加入增韧剂的同时也加入了一定量的增塑剂和其它助剂, 这些助剂起到了成核剂的作用, 使 PA1212 更容易结晶, 结晶速度增大, 因此结晶温度提高。

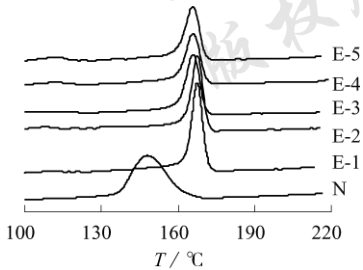


图 2 PA1212 及其共混物的熔体结晶 DSC 曲线

表 2 是 PA1212 及其共混物的熔融和结晶参数。从表 2 可见, 共混物的熔点与 PA1212 的熔点接近, 虽然 E - 2 和 E - 3 试样的熔点比纯 PA1212 低 10℃ 左右, 但由于共混合金的熔融峰加宽, 峰顶的选择方法不同, 熔点也不同。共混合金的结晶温度不随增韧剂用量增加而变化, 但都比纯 PA1212 的结晶温度高 18℃ 左右; 熔融热焓都比纯 PA1212

表 2 PA1212 /EPDM-g-MAH 的熔融和结晶参数

项目	样品编号					
	N	E - 1	E - 2	E - 3	E - 4	E - 5
熔点 /℃	184.6	186.4	173.3	173.7	182.9	182.5
熔融热焓 /J · g ⁻¹	54.42	41.84	43.95	34.73	29.37	28.94
结晶峰顶温度 /℃	148.4	167.6	167.6	166	166	165.8
结晶热焓 /J · g ⁻¹	47.34	40.45	32.12	31.43	29.91	30.85
ΔT /℃	36.2	18.8	5.7	6.1	16.9	16.7

的小, 随着增韧剂用量的增加, 熔融热焓逐渐降低。结晶热焓都比纯 PA1212 的小, 说明增韧剂加入使 PA1212 的结晶度降低, 当增韧剂用量超过一定值时, 结晶热焓趋于稳定。

图 3 是升温速率为 10℃ /min 时 PA1212 及其共混合金的二次熔融 DSC 曲线。同一次熔融相比, 峰形变化比较规整, 增韧剂的加入使峰形变宽, 随增韧剂用量增加, 峰形变宽现象明显。

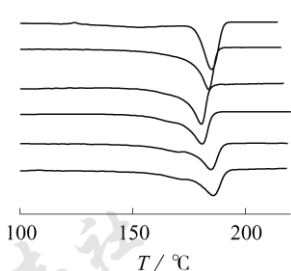


图 3 PA1212 及其共混物二次熔融曲线

表 3 是 PA1212 及其共混物二次熔融的熔融参数。从表 3 可见, 共混合金的熔点随着增韧剂用量的增加先降低后提高。由于增韧剂也有一个熔融峰, 共混合金的熔融热焓变化较大。

表 3 PA1212 及其共混物二次熔融的熔融参数

项目	样品编号					
	N	E - 1	E - 2	E - 3	E - 4	E - 5
熔点 /℃	184.8	183.2	179.9	180.3	184.3	185.4
熔融热焓 /J · g ⁻¹	37.91	53.74	46.46	45.73	40.10	43.31

2.2 共混物的动态力学性能

动态力学分析是在程序控制温度下测量物质在振动负荷下的动态模量或力学损耗与温度关系的技术^[5]。高分子材料形变过程是一个松弛过程, 在静态负荷下, 高分子材料表现出蠕变和应力松弛行为; 在动态负荷下, 高分子材料表现为应力与应变不同步, 有相位差, 说明有内摩擦或内耗, 因此动态力学分析可以作为表征高分子材料应力松弛的一种手段。在 DMA 温度谱上, 对应于不同的分子运动单元, 有不同的力学状态。高分子玻璃态与高弹态之间的转变, 是大区域链段从“冻结”到“自由”之间的转变, 即玻璃化转变, 比链段更小的各种运动引起的转变称为次级转变。

聚合物之间的相容性是选择适宜共混方法的重要依据, 也是决定共混物形态结构和性能的关键因素。玻璃化转变法是测定共混物相容性的一种重要方法, 测定原则是: 聚合物的玻璃化转变温度与两种聚合物分子级的混合程度有直接关系, 若两种聚合物组分相容, 共混物为均相体系, 只有一个玻璃化温

度, 此玻璃化温度决定于两组分的玻璃化温度和体积分数; 若两组分完全不相容, 形成界面明显的两相结构, 就有两个玻璃化温度; 若两组分有一定程度的分子级混合时, 相互之间有一定的扩散, 虽然仍有两个玻璃化温度, 但相互靠近。

图 4 是 PA1212/EPDM-g-MAH 的储能模量与温度的关系曲线。从图 4 可以看出, PA1212 及其共混物的储能模量随着温度的升高而逐渐降低。

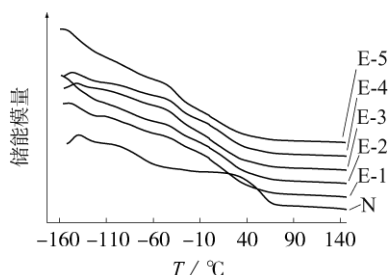


图 4 PA1212 及其共混物的储能模量与温度关系曲线

表 4 是 PA1212 的共混物在不同温度下的储能模量。由表 4 可见, 低温下的储能模量变化不大, 主要是因为低温下高分子链的运动被冻结, 自由体积也被冻结, 能够运动的单元很少, 小的运动单元只能在其周围作微小的振动, 因而储能模量变化不大。在较高温度下, 随着增韧剂用量的增加, PA1212 共混物的储能模量逐渐减小, 这是因为随增韧剂用量增大, 自由体积增大, 链段容易运动, 从而使储能模量减小。

表 4 PA1212 的共混合合金在不同温度下的储能模量

项目	样品编号				
	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5
$E/\text{MPa}(-70^\circ\text{C})$	2 467	2 394	2 462	2 312	2 428
$E/\text{MPa}(60^\circ\text{C})$	276	258	205	194	164

图 5 是 PA1212 及其共混合合金的 $\tan \delta - T$ 曲线。由图 5 可见, PA1212 及其共混物的动态力学谱图上有三个明显的转变峰。对 PA 聚合物, α 转变涉及到非晶区分子链段的运动, 其损耗因子和转变温度 T 。对分子链的化学组成有较大的敏感性, β 转变是非

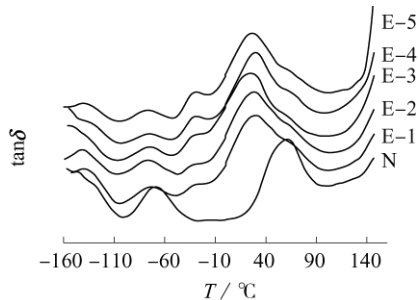


图 5 PA1212 及其共混物的动态力学谱图

晶区羰基运动的反映, T_β 受水含量的影响比较大; 低温的 γ 转变归因于酰胺基之间的 3 个或更多个相连的亚甲基曲柄旋转运动^[6]。

PA1212 及其共混物的 α 转变即玻璃化转变, 是较大范围的链段运动的反映, 与非晶区分子运动有很大的关系。

表 5 是 PA1212 及其共混物的玻璃化转变温度。由表 5 可知, PA1212/EPDM-g-MAH 共混物的玻璃化转变温度都比 PA1212 的有不同程度的降低, 这是因为增韧剂的加入破坏了分子链的规整性, 结晶能力下降, 晶体缺陷增多, 同时降低了分子链间的氢键, 一定程度上削弱了非晶区分子链间的相互作用, 致使玻璃化温度降低。从图 5 可以看出, PA1212 的共混合合金在 60 °C 附近只有一个转变峰, 而且随着增韧剂用量的增大, 并没出现峰变宽现象, 峰形比较规整, 没有出现增韧剂的玻璃化转变峰, 因此可以肯定 PA1212 和增韧剂之间有较好的相容性。由于 PA1212 和 EPDM-g-MAH 是热力学不相容体系, 因此两者之间必然产生了强烈的相互作用, 即 PA1212 的末端氨基和增韧剂的酸酐基团发生接枝共聚反应。

表 5 PA1212 及其共混物的玻璃化转变温度

项目	样品编号					
	N	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5
T_α	62.4	30.3	28.5	25.1	29.6	26.7
T_β	-69.6	-73.9	-77.1	-74.8	-76.3	-77.6
T_β		-29.0	-29.0	-29.0	-29.4	-29.9
T_γ	-144.2	-141.6	-142.1	-146.0	-139.0	-141.4

PA1212 的 β 转变是非氢键结合部分酰胺基运动的反映, 属于更高一级的结构运动。增韧剂的用量较大时, β 转变峰分裂为两个峰, 一个位于 -68 °C 附近, 它属于 PA1212 的 β 转变峰; 一个位于 -50 °C 左右, 可能是 PA1212 和增韧剂发生接枝反应生成的非氢键结合部分酰胺基运动形成的峰, 也可能是增韧剂本身的低温转变峰。

PA1212 γ 转变的转变峰是 $-\text{CH}_2-$ 单元的局部运动的结果, 运动单元小, 转变活化能低。从表 5 可以看出, 共混合合金 γ 转变的转变峰所对应的温度都比 PA1212 高, 这是因为增韧剂和 PA1212 发生了化学反应, 分子量增大, 亚甲基曲柄旋转运动变得困难, 因此增韧剂加入后, γ 转变峰对应的温度升高。而共混合合金的谱图上有 4 个转变峰, 分别位于 30 °C、-29 °C、-74 °C 和 -140 °C 附近, 新出现的峰面积随着增韧剂用量增加而逐渐增大, 这个峰应该归

属于增韧剂。增韧剂的加入使玻璃化转变峰明显向低温方向移动,峰形变宽。

由文献可知 EPDM 玻璃化转变温度有两个,分别对应于 EPDM 中乙烯段富集相和丙烯段富集相。乙烯段富集相对应的玻璃化转变温度低于 0°C , 丙烯段富集相对应的玻璃化温度高于 0°C ^[7]。PA1212 共混物的玻璃化转变峰为单峰说明 PA1212 和增韧剂之间有很好的相容性。在 -29°C 出现的新峰是增韧剂中乙烯段富集相对应的玻璃化转变峰。小分子增塑剂的加入对玻璃化温度降低也有一定的贡献。

3 结论

(1) 增韧剂和其它助剂的加入使 PA1212 更容易结晶,它们起到了成核剂的作用,同时也使 PA1212 的结晶温度提高,结晶速度加快,熔融热焓降低。

(2) 增韧剂的加入使 PA1212 的玻璃化转变温

度降低,PA1212 和增韧剂具有较好的相容性。

参考文献

- 1 Borggreve R J M, Gaymans R J. Impact behavior of nylon-rubber blends: 4. Effect of the coupling agent, maleic anhydride. *Polymer*, 1989, 30(1): 63
- 2 Borggreve R J M, Gaymans R J, Schuijjer. Impact behavior of nylon-rubber blends: 5. Influence of the mechanical properties of the elastomer. *Polymer*, 1989, 30(1): 71
- 3 Oshinski A J, Keskkula H, Paul D R. Effect of polyamide end-group configuration on morphology and toughness of blends with maleated elastomer. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69: 623
- 4 赵清香,王玉东,刘民英,等. 尼龙 1212/EPDM-g-MAH 共混体系的制备及性能研究. *工程塑料应用*, 2003, 31(1): 1
- 5 高家武,雷渭媛,张复盛,等. 高分子材料近代测试技术. 北京: 科学出版社, 1994.
- 6 朱诚身,宋伟强,宋清焕,等. PA66/6 共聚物松弛行为研究. *高分子材料科学与工程*, 1999, 15(5): 95
- 7 张东恒,马豫,徐瑞清. HNBR/EPDM 共混硫化胶的性能. *合成橡胶工业*, 2002, 25(1): 28

STUDY ON THE PROPERTIES OF PA1212/EPDM-g-MAH BLENDS

Wang Yudong, Zhao Qingxiang, Liu Mingyong, Wang Wanjie, Shen Xiaoqing, Dong Jing

(College of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Zhao Tianzeng

(Henan Institute of Chemistry, Zhengzhou 450052, China)

ABSTRACT The thermal and dynamical mechanical properties of nylon 1212/EPDM-g-MAH are studied by means of DSC and DMA. Results indicate that crystallization of nylon 1212 become easy and crystalline velocity and degree increase, and the heat enthalpy decreases after the addition of the toughening agent. DMA results show that there is a good compatibility between nylon 1212 and toughener.

KEYWORDS PA1212, EPDM-g-MAH, copolymer, blending, thermal behavior, dynamic mechanical property

华南塑胶城即将建成

由广东省东莞黄江镇政府和深圳飞马集团共同投资,集塑胶原料、塑胶机械、塑胶辅料、塑胶玩具工贸为一体的华南塑胶城,2003 年 12 月 14 日举行了奠基典礼。华南塑胶城将于 2004 年 7 月 30 日竣工,建成后预计销售额每年可达人民币 80 ~100 亿元,利税可达 6 亿元。建成后将与浙江余姚的“中国塑料城”遥相呼应,是华南地区规模最大的塑胶原料专业市场。该城坐落在广东省中心城市东莞,地处莞深高速公路与常公公路交汇处,在广州、深圳、惠州三市的中心处,距莞深高速公路 0.8 km,常虎高速公路 2.8 km,塑胶城交通便利。

(秀平)

福特公司将采用尼龙 12 燃油软管

福特汽车公司将采用法国化工生产厂阿托菲纳公司最新推出的牌号为 Rilsan M - AESN Black P212 CTL 的 PA12 来制作其新型号汽车的燃油软管。据阿托菲纳公司介绍,新牌号兼有良好的力学性能和导电性,在 -40°C 以下仍能满足汽车要求的低温冲击强度,而且加工十分容易,特别适用于制造特殊性能要求的汽车汽油软管。而新材料第一个应用

对象即是福特汽车公司的新型号汽车。(毅佳)

韩国 PET 瓶产量持续增长

近年来,韩国 PET 瓶产量一直呈正增长,近两年 PET 瓶年产量均超过 10 万 t。应用领域方面,韩国饮料用 PET 瓶包装量占总产量 6 成以上。

PET 瓶中,饮料瓶 6.1 万 t,占总产量的 66%;矿泉水瓶的产量 1.4 万 t,占总产量的 15%;酒瓶产量 0.78 万 t,占总产量的 8%;其它 PET 瓶产量 0.97 万 t,占总产量的 11%。同时,韩国十分重视 PET 瓶的回收再用,其回收率在世界上仅低于爱尔兰、瑞士和德国,在亚洲居首位。

(王晴)

欧洲母料生产商控制全球市场

据英国市场研究咨询公司 AMI 最新的一份研究报告指出,在过去的 5 年里,欧洲塑料母料产能以年均 5.5% 的速度快速增长,2002 年欧洲母料的总产量已达到 80 万 t。其中欧洲母料生产前五强为 Schulman、Ampacet、Clariant、Cabot 和 Polyone 公司,占据了全球塑料母料总产量的近 60%,而且由于它们在全球各地都有生产装置,因此它们也控制了全球母料市场。

(庞晓华)