

尼龙 1212/EPDM-g-MAH 共混体系的制备及性能研究*

赵清香 王玉东 刘民英 王万杰 刘玉坤 董 静

赵天增

(郑州大学材料工程学院, 郑州 450052)

(河南省化学研究所, 郑州 450003)

摘要 制备了尼龙(PA) 1212/EPDM-g-MAH 共混物, 并对其力学性能、热性能及共混形态进行了研究。结果表明, 增韧剂的加入使共混物的缺口冲击强度显著增大, 当增韧剂含量为 20% 时, 缺口冲击强度为 74.98 kJ/m², 是纯 PA1212 的 13.5 倍; 用二甲苯处理过的共混物试样断面很不平坦, 有很多孔洞和类纤维体, 说明弹性体粒子以球状分散于基体树脂中。

关键词 尼龙 1212 马来酸酐接枝(乙烯/丙烯/二烯) 共聚物 增韧 共混

石油发酵尼龙 1212(简称 PA1212) 是郑州大学材料工程学院以石油副产物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、聚合等步骤合成的长碳链 PA 新品种。近年来国内外对 PA 的增韧做了大量的研究工作, 主要集中于 PA6 和 PA66^[1~4]。为了扩大 PA1212 的应用领域, 制备性能价格比合理的增韧 PA 产品, 笔者对 PA1212 的增韧体系进行了研究, 采用共混挤出法将马来酸酐接枝(乙烯/丙烯/二烯) 共聚物(EPDM-g-MAH) 和 PA1212 经双螺杆挤出机挤出造粒, 制备了一系列柔韧性 PA1212, 并对其力学性能、热行为和形态结构进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料

PA1212: 工业品, $\eta = 1.98$, 山东淄博广通化工有限公司;

EPDM-g-MAH: MAH 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/乙酸乙烯酯) 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;

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

1.2 主要仪器、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, 江苏科亚化工装备有限公司;

电脑控制精密注塑机: F80WZ 型, 宁波海天机械有限公司;

万能制样机: HY - W 型, 河北承德试验机厂;
电子万能试验机: CMT5104 型, 深圳新三思试验设备有限公司;

悬臂梁冲击试验机: X CJ - 50 型, 吉林大学科教仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM) : JSM - 5610LV 型, 日本 JEOL 公司;

X 射线能谱仪: INCA2000, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

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 所列的各种配方混合均匀, 用双螺杆挤出机挤出造粒。所得粒料在 80℃ 的干燥箱中干燥 12 h。然后用注塑机注射成哑铃形试样, 利用万能制样机制成标准试样。不同试样的组分比例见表 1。

表 1 PA1212 共混物中各组分的质量分数 %

组 分	试 样					
	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

(1) 力学性能

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 的规定注塑成标准试样, 测定拉伸强度、屈服强度、断裂强度、断裂伸长率和弹性模量; 冲击性能按 GB/T 1040 - 1992 的

* 国家“九五”重点科技攻关项目(96 - C03 - 03 - 04) 及河南省自然科学基金项目(0040452600)

规定注塑成标准试样, 再按 GB/T 1843-1996 的规定加工成缺口冲击试样, 测定悬臂梁冲击强度。

(2) SEM 观察

把试样放在液氮中脆断, 将脆断试样置于沸腾的二甲苯中处理 12 h, 在真空下将处理过的断面镀碳, 用 SEM 观察、分析其断面结构。

2 结果与讨论

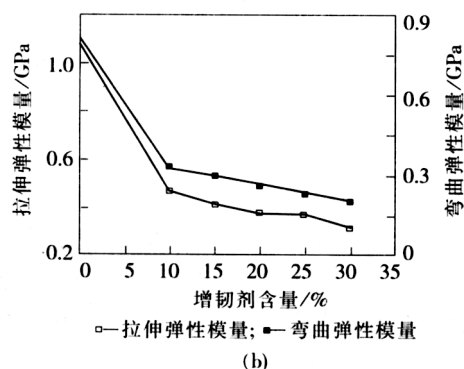
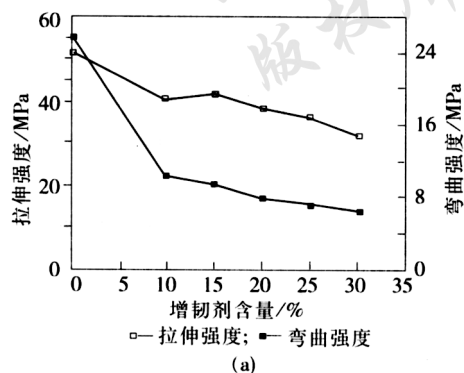
2.1 力学性能

2.1.1 共混物的拉伸和弯曲性能

表 2 列出 PA1212/EPDM-g-MAH 共混物的力学性能。图 1 示出 PA1212/EPDM-g-MAH 共混物的拉伸、弯曲性能与增韧剂含量的关系曲线。表 2 和图 1 表明, PA1212 共混物的拉伸强度都比纯 PA1212

表 2 共混物的力学性能

试样	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / MPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa	断裂伸长率 / %	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
N	51.58	1091.8	25.64	812.4	289.3	5.48
E-1	40.26	462.7	10.24	323.3	275.7	61.77
E-2	41.41	411.9	9.34	297.7	295.8	71.43
E-3	38.19	370.4	7.86	264.4	272.2	74.98
E-4	35.96	369.2	7.21	231.2	241.9	72.98
E-5	31.68	313.2	6.30	200.5	224.1	71.44



a—拉伸、弯曲强度与增韧剂含量的关系;

b—拉伸、弯曲弹性模量与增韧剂含量的关系

图 1 共混物的拉伸、弯曲性能与增韧剂含量的关系

的拉伸强度低, 随着增韧剂含量的增加, 拉伸强度逐渐减小 (E-2 试样除外, E-2 试样的拉伸强度比 E-1 试样的拉伸强度高 1 MPa 左右), E-5 试样的拉伸强度保持率为 61%; 共混物的弯曲强度比纯 PA1212 的弯曲强度小得多, 并且随着增韧剂含量的增加而逐渐减小, 其中 E-5 试样的弯曲强度是纯 PA1212 的 1/4。共混物的拉伸弹性模量和弯曲弹性模量与纯 PA1212 相比都有不同程度的降低, 而且随着增韧剂含量的增加而减小。对于共混体系来讲, 如果分散相有较好的分散状况, 则性能主要依赖于共混组分自身的性能。由于 PA1212 中的端氨基能与 EPDM-g-MAH 发生化学反应, 因此该共混体系有较好的相容性, 而且增韧剂 EPDM-g-MAH 自身的弹性模量低, 从而导致共混物的弹性模量有较大幅度的降低。

共混物的断裂伸长率表示材料的塑性变形能力, 它与共混物的形态也有很大的关系^[5]。PA1212 共混物的断裂伸长率随着增韧剂含量的增加而先增大后减小, 其中 E-2 试样的断裂伸长率比纯 PA1212 的断裂伸长率要大, 当增韧剂含量为 30% 时 (E-5), 其断裂伸长率的保持率为 77%。

2.1.2 共混物的冲击性能

纯 PA1212 及其共混物的悬臂梁缺口冲击强度与增韧剂含量的关系曲线见图 2。众所周知, PA1212 是一种假塑性流体高聚物, 具有高的裂纹引发能和低的裂纹增长能, 因而有高的非缺口冲击强度和低的缺口冲击强度。由于 PA1212 和 EPDM 是热力学上不相容体系, 因此其共混体系的力学性能没有明显提高, 然而当 MAH 接枝 EPDM 后, 共混体系显示出较好的相容性和较高的缺口冲击强度。图 2 表明超韧性 PA1212 能在较宽的组分范围内得到, 当 EPDM-g-MAH 的质量分数为 20% 时, 共混体系的冲击强度有最大值 74.98 kJ/m^2 , 为纯 PA1212 的 13.5 倍。进一步增加 EPDM-g-MAH 的含量, 冲击

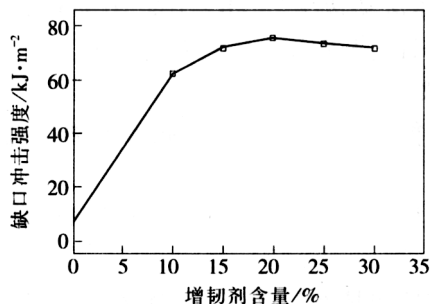


图 2 共混物的缺口冲击强度与增韧剂含量的关系

强度的值有所减小。共混物冲击强度的显著提高显然与增韧剂的加入有关,一定量的增韧剂使材料受到冲击时能有效地起着应力集中点并引发银纹体的作用。由于经 MAH 接枝后的 EPDM 在熔融挤出时能与 PA1212 发生接枝反应,形成的 PA1212-g-EPDM起到了类似增容剂的作用,使两相间的亲和力变大,界面粘结紧密,当材料受到冲击时能吸收更多的能量,致使冲击强度提高。

2.2 共混物的形态

图3是经表面处理试样的 SEM 照片。将所有共混物试样直接置于沸腾的二甲苯中处理 12 h,在处理过程中除去未反应的 EPDM-g-MAH。由图3可看出,随着 EPDM-g-MAH 含量的增加,孔洞的数目逐渐增加,且各试样的表面形态明显不同,所有试样的表面都很不平坦,有很多孔洞和类似于纤维体的

棒状体,这说明弹性体粒子是以球状分散于基体树脂中的。S. Wu^[6]认为橡胶粒子尺寸和粒子间距是影响橡胶增韧 PA 体系性能的主要影响因素,而且认为橡胶粒子之所以能影响增韧效果是因为橡胶粒子在应力集中区起到了应力集中点的作用。由于分散相和基体树脂的弹性模量差别很大,所以橡胶粒子成为应力集中点,从而引发大量像微裂纹和剪切带那样的塑性变形。为了研究这些类纤维体的归属,对其进行了 X 射线能谱分析。图4为纯 PA1212 和含 20% EPDM-g-MAH 的共混物的 X 射线能谱。图4表明这些类纤维体含有微量的 Si 和 S 元素,但是纯 PA1212 不含这两种元素,因此可以认为这些类纤维体属于未被除去的 EPDM-g-MAH,这也从一个侧面反映了 PA1212 的端氨基与 EPDM-g-MAH 的羧基发生了相互反应而形成了接枝共聚物。

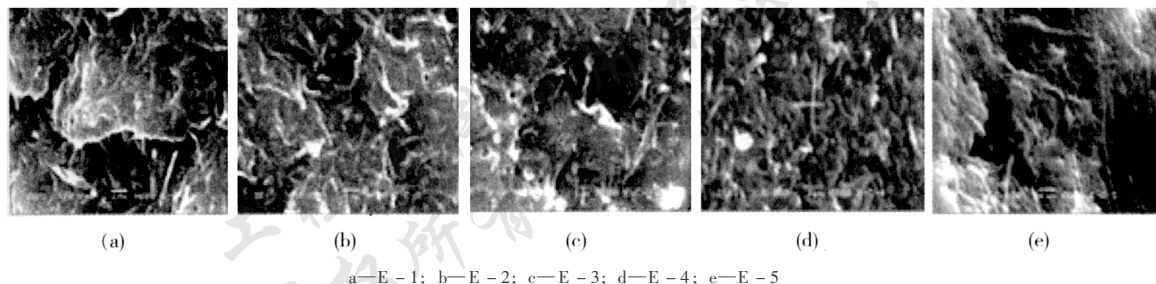


图3 经二甲苯处理的各试样的 SEM 图(放大 10 000 倍)

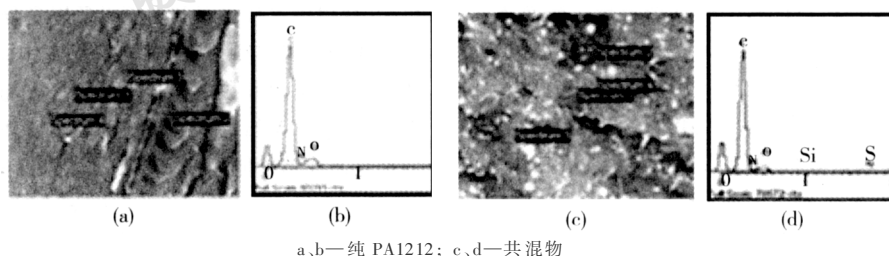


图4 纯 PA1212 和含 20% EPDM-g-MAH 的共混物的 X 射线能谱

3 结论

(1) 制备了性能优越的 PA1212/EPDM-g-MAH 超韧合金。

(2) 含有 20% 增韧剂的共混物的缺口冲击强度是纯 PA1212 的 13.5 倍左右。

(3) 经表面处理的共混物,其断面很不平坦,有很多孔洞和类纤维体,说明弹性体粒子以球状分散于基体树脂中。X 射线能谱分析表明,类纤维体是未除去的 EPDM-g-MAH,从一个侧面证明 PA1212 的端氨基与 EPDM-g-MAH 的羧基发生了相互反应而形成了接枝共聚物。

参考文献

1 Borggreve R J M, Gaymans R J. Impact behaviour 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 behaviour of Nylon-rubber blends; 5. Influence of the mechanical properties of the elastomers. *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 elastomers. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61: 623
4 Yu Zhongzhen, Ou Yuchun, Feng Yupeng. Influence of interfacial adhesion on toughening of polyethylene-octene elastomer/Nylon 6 blends. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69: 1711
5 何曼君,陈维素,董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990.
6 Wu S. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening. *Polymer*, 1985, 26: 1855

PREPARATION AND PROPERTY RESEARCH OF NYLON 1212/EPDM-g-MAH BLENDS

Zhao Qingxiang, Wang Yudong, Liu Mingyong, Wang Wanjie, Liu Yukun, Dong Jing

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

Zhao Tianzeng

(Henan Institute of Chemistry, Zhengzhou 450003, China)

ABSTRACT The blends of Nylon 1212/EPDM-g-MAH were prepared, and their mechanical and thermal properties and morphology are studied. Results indicate that the notched Izod Impact strength enhances obviously after the additive of the toughness agent. When the content of the toughness agent is up to 20%, the notched Izod impact strength is 74.98 kJ/m^2 , which is 13.5 times as large as pure Nylon 1212. The SEM morphology investigation shows that the surfaces of the blends dealt with boiling xylene are uneven, and have many holes or cavities and fiber-like sticks, indicating the elastomeric particles dispersing in the Nylon 1212 resin in the spherically.

KEYWORDS Nylon 1212, EPDM-g-MAH, toughness, blend

耐高温硬质聚氨酯隔热产品上市

一种应用于石油、化工、建筑等行业的新型耐高温硬质聚氨酯泡沫塑料,日前在河北亚东集团研制成功,并批量投放市场。新型耐高温硬质聚氨酯泡沫塑料具有优良的耐高温性能,耐高温可达 190°C ,比同类产品提高 30% 以上,其压缩、拉伸强度可达 200 kPa,吸水率低于 0.2 kg/m^3 ,具有导热率小、密度小、耐老化等性能,可取代进口产品。(林琳)

聚四氟乙烯旋切技术通过鉴定

中昊晨光化工研究院开发的“聚四氟乙烯(PTFE)旋切板(片)材技术”项目通过了专家评审鉴定。开发的旋切机性能稳定,旋切精度高,完全可以满足旋切宽度大、厚度公差小的 PTFE 板(片)材的需要。PTFE 旋切板是一种优良的机导轨润滑、减磨防粘材料,目前,产品发展呈现出幅宽大、精度高的趋势。晨光院发挥其有机氟产品的优势,开展氟树脂的深度加工,以有效地拓展有机氟产品链和市场,组织科技人员对 PTFE 旋切板(片)材技术进行攻关,将闲置多年的木工旋切机改造成 PTFE 板材专用旋切机,其加工制作的 PTFE 板材幅宽可达 1.5 m,厚度公差在 $\pm 5\%$ 。(王俞德)

德国研究出可降解塑料新工艺

德国莱比锡-哈雷环境研究中心研究出利用沼气和细

菌制造对环境无害且可降解的塑料新工艺。他们利用的细菌是甲烷单菌,这种细菌可将甲烷经过新陈代谢,在其体内产生细微颗粒状的聚合多羟基丁酸,提取出来后可以制成塑料。聚合多羟基丁酸在物理特性上与 PE、PVC 等塑料产品相似,但却易于生物降解,且最后产物只有水、二氧化碳,不会污染环境。生产这种塑料所需的原料是有机废物发酵产生的沼气,沼气中含有 60% ~80% 甲烷。甲烷单菌在反应器中经过 24 h 后,就可以生产出聚合多羟基丁酸,产量可达 0.02 g/L ,产生的废水、残余物和热量可以在反应中循环使用,从而节约成本。(刘兴华)

新型亚微米过滤机问世

河北深圳市净化设备器材厂研制成功新型亚微米过滤机,并获得国家技术专利。该设备以高分子聚合物亚微米分离介质为主要材料,采用特种工艺制作而成,具有过滤介质孔径均匀、阻力系数小、力学性能高、耐酸碱等特点,其拉伸强度达 17.5 MPa,在 $-12 \sim 105^\circ\text{C}$ 的温度范围内性能不变。特别是过滤精度能达到 $0.1 \mu\text{m}$,在悬浮固体 600 mg/L 浓度下,对水中悬浮固体的去除率达 98.1%,气体中悬浮固体的去除率达 98.8%,过滤纯度比同类产品提高 10 倍,过滤速度提高 4 ~11 倍,使用寿命延长 30 倍。(魏双林)

BaDa

广州八达公司/专营进口橡塑材料/

* (乙烯/乙酸乙烯酯) 共聚物 (E/VAC)

E/VAC/CO E/nBA/CO 三元共聚物

用途:挤出涂复、单层或多层共挤膜、片,胶粘剂及电缆料。注塑或挤出制品,改性添加剂,三元共聚物主要用于改性 PVC 和金属热熔粘合。

* (乙烯/丙烯酸乙酯) 共聚物 (EEA)

用途:包装材料、医疗用品、EEA 热熔胶粘合剂、管材制造、共混改性。

* 苯乙烯嵌段共聚物 (SBS、SEBS、SIS)

用途:胶粘剂,塑料和橡胶改性、沥青改性、各种弹性橡胶制品、果冻蜡烛。

* 无定型烯烃共聚物 (APA0)

用途:卫生用品粘合剂、压敏胶类、沥青卷材改性、防水纸、建筑材料粘合

剂、汽车地毯垫粘合、蜡润滑油脂。

* 高分子量聚异丁烯 (PIB)

用途:作粘合剂及密封材料、防老化性物体、矿物油增粘添加剂。

* 高分子量聚乙酸乙烯酯 (PVAC)

* 聚烯烃弹性体 (POE)

用途:改性 PP、PE、PC,用于改性包装复合、食品包装、电缆料。

* (乙烯/丙烯酸酯) 共聚物 (EAA)

用途:电缆屏蔽带,牙膏软管复合层、热封复合,可降解淀粉基塑料。

* 聚乙烯蜡 (PEX)

用途:橡塑加工填充剂、分散剂、内润滑油剂等。

本公司产品品种繁多,详细资料请来电索取,欢迎垂询!

地址:广州市流花路 61 号前座二楼

邮编:510160

传真:020-36237426

电话:020-36234969

手机:13600008131

13602809980

联系人:廖先生