

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.08.021

GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的制备与性能

王悦,黄捷,田小艳,汤粤豫,王波

(陕西省石油化工研究设计院,西安 710054)

摘要:首先通过静电作用将氧化石墨烯(GO)与2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(GTMAC)结合,再与马来酸酐(MAH)接枝聚苯醚(PPE)(PPE-g-MAH)发生反应,制得PPE接枝GO(GO-g-PPE)作为尼龙66(PA66)材料的改性剂,采用共混挤出方式得到GO-g-PPE改性PA66复合材料。探讨了接枝前后的改性剂及添加量对复合材料力学性能、吸水率和摩擦性能的影响,采用扫描电子显微镜、差示扫描量热分析对复合材料界面相容性及热性能进行表征。结果表明,接枝后的GO-g-PPE与PA66的界面相容性明显优于仅添加GO/PPE的效果;当加入GO-g-PPE的质量分数 $\leq 0.8\%$ 时,随着GO-g-PPE用量的增加,GO-g-PPE改性PA66复合材料的力学性能有所提升,再继续增加GO-g-PPE的用量反而使复合材料的力学性能下降。添加质量分数0.8%的GO-g-PPE时,GO-g-PPE改性PA66复合材料的热性能、力学性能最佳,与纯PA66相比,复合材料的结晶温度升高 4°C ,拉伸强度提高8.9%,断裂伸长率提高17.9%,缺口冲击强度提高37.6%;添加质量分数1.0%的GO-g-PPE时,复合材料的吸水率降低35.1%,摩擦系数减小14.3%。

关键词:氧化石墨烯;聚苯醚;接枝;尼龙66;改性;复合材料

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)08-0117-05

Preparation and Properties of GO-g-PPE Modified PA66 Composites

Wang Yue, Huang Jie, Tian Xiaoyan, Tang Yueyu, Wang Bo

(Shaanxi Petrochemical Research and Design Institute, Xi'an 710054, China)

Abstract: First combining graphene oxide (GO) with 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride (GTMAC) by electrostatic interaction, after reacting with polyphenylene ether grafted with maleic anhydride (PPE-g-MAH), a polyphenylene ether grafted graphene oxide (GO-g-PPE) was prepared as a modifier of nylon 66 (PA66) material, and GO-g-PPE modified PA66 composites were obtained by blending and extruding. The influences of the modifier before and after grafting on the mechanical properties, water absorption and friction performance of the composites were investigated. The scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis were used to characterize the interfacial compatibility and thermal properties of the composites. The results show that the interface compatibility of GO-g-PPE and PA66 after grafting is obviously better than that of GO/PPE only. When the addition amount of GO-g-PPE is less than or equal to 0.8%, with the increase of amount of GO-g-PPE, the properties of GO-g-PPE modified PA66 composites are improved, and then continue to increase the amount of the modifier, the properties of the composites decrease. When 0.8% of GO-g-PPE is added, the thermal properties and mechanical properties of the composites are best. Compared with pure nylon material, the crystallization temperature increases by 4°C , tensile strength increases by 8.9%, elongation at break increases by 17.9%, impact strength increases by 37.6%, and adding 1.0% of GO-g-PPE, the water absorption of composite decreases by 35.1%, the friction coefficient decreases by 14.3%.

Keywords: graphene oxide; polyphenylene ether; grafting; nylon 66; modification; composite

尼龙(PA)的需求量一直居五大通用工程塑料之首,年均需求增速高达 10% ^[1-2]。PA分子链中带有大量的重复酰胺基团—NHCO—,使其具有优良

的力学性能、耐久性、耐腐蚀性和耐热性等性能^[3-4],被广泛应用于电子电气、汽车、建筑、办公设备、机械、航空航天等行业^[5-7]。但其同时存在吸水率高、

通讯作者:王悦,工程师,从事高分子材料改性与加工工作 E-mail: w210y@163.com

收稿日期: 2018-05-21

引用格式:王悦,黄捷,田小艳,等. GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的制备与性能[J]. 工程塑料应用,2018,46(8): 117-121.

Wang Yue, Huang Jie, Tian Xiaoyan, et al. Preparation and properties of GO-g-PPE modified PA66 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(8): 117-121.

耐冲击性能差的缺陷,限制了其在以塑代钢潮流中的发展。

欧美的 PA 制造商凭借其在技术、资金、规模等方面的优势占据了中高端 PA 领域绝大部分市场份额。我国的 PA 生产企业数量不少,但规模普遍偏小,生产工艺和生产技术传统,产品较为低端^[8-10]。近年来,人们多采用聚合或共混技术制备高性能化 PA,其中添加改性剂进行共混改性是改性 PA 最为广泛的办法,该方法添加量小、操作简单、成本低、效果明显^[11-13]。

张勇等^[14]在一定比例的聚苯醚(PPE)、尼龙66(PA66)、尼龙6(PA6)中加入增韧剂乙烯-辛烯共聚物(POE)接枝物和苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)等,共混熔融挤出 PA/PPE 合金。结果表明,当 PPE 用量为 30 份、增韧剂总用量为 7 份(POE:SEBS=2:5)时,合金的拉伸强度最低、断裂伸长率达到最高。利用 PPE 改性增韧 PA 已成为一种常用的办法,但只有 PPE 的添加量大于 20 份时,增韧效果才能明显地表现出来,较大的添加量不仅提高了材料的成本而且在增韧的同时也降低了材料的强度。石墨烯的出现打破了这一困境,李爱元等^[15]综述了多种 PA/石墨烯复合材料的原位聚合、熔融共混、溶液聚合和静电纺丝聚合等四种合成工艺研究进展,讨论了石墨烯对复合材料力学、热和电等性能的影响及其未来应用领域。何聪等^[16]采用改进的 Hummers 法制备的氧化石墨烯(GO)与聚丙烯(PP)和 PA6 进行熔融共混,制备 PP/PA6/GO 纳米复合材料,有效提高了各组分之间的界面相互作用,并使复合材料的拉伸强度大幅度提高,由此表明,GO 对热力学不相容的 PP/PA6 复合材料具有良好的增容作用。笔者采用 PPE 接枝 GO(GO-g-PPE)对 PA66 进行改性,在添加量较少的情况下,研制的 GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的结晶温度、力学性能及摩擦性能均得到提高,吸水率及摩擦系数降低。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66:B50H1,法国罗地亚公司;

PPE:LXR040,蓝星化工新材料股份有限公司;

GO:单层纳米级,苏州碳丰科技有限公司;

2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(GTMAC):纯度 $\geq 96\%$,东营义胜石油技术开发有限公司;

四丁基溴化铵:分析纯,天津市福星化学试剂

厂;

马来酸酐(MAH):分析纯,广东翁江化学试剂有限公司;

硝酸银(AgNO_3)溶液:质量分数 $\geq 99.7\%$,分析纯,深圳市碳拓科技有限公司;

二甲苯:纯度 $\geq 99.9\%$,茂名石油化工公司;

硬脂酸钙:纯度 $\geq 99.8\%$,诸暨市三合化工工贸有限公司;

去离子水:自制。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:K-65 型,南京科亚化工成套装备有限公司;

高速搅拌机:HS-25 型,龙河塑胶机械有限公司;

注塑机:KS-250 型,嘉兴科塑机械有限公司;

同步热分析仪:DSC/TGA 型,瑞士 Mettler-Toledo 公司;

扫描电子显微镜(SEM):KYKY-EM8000F 型,北京中科科仪股份有限公司;

万能试验机:5966 型,美国 Instron 公司;

缺口制样机:WZY-240 型,承德金和仪器制造有限公司;

摆锤冲击试验机:T7614 型,美国 Instron 公司;

耐磨试验机:M-200 型,北京中航时代仪器设备有限公司。

1.3 样品制备

(1) MAH 接枝 PPE(PPE-g-MAH)的制备。

取质量分数为 5% 的 MAH 和 PPE 混合均匀,加入到双螺杆挤出机中,挤出机的加热温度为 240~300℃,熔融挤出,冷却、吹干、造粒,得到 PPE-g-MAH。

(2) GO-g-GTMAC 的制备。

在 GO 水溶液中加入 GTMAC,直到没有出现新的褐色絮状物。离心洗涤混合物,选取上清液,用 AgNO_3 溶液滴定,以检测 Cl^- 直到不产生沉淀,表明产物已经洗涤干净并进行真空干燥, GTMAC 中的 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 基团与 GO 的含氧基团通过静电作用使 GTMAC 插入 GO 片层中,得到 GO-g-GTMAC。

(3) GO-g-PPE 的制备。

加入 50 mL 二甲苯和 2 g PPE-g-MAH 至三口烧瓶中,加热至 PPE-g-MAH 溶解,加入 1 mL 去离子水,反应 2 h,在 120℃ 条件下再加入 1 g GO-g-GTMAC 和 0.05 g 四丁基溴化铵,反应 2 h,过滤,

用二甲苯萃取,干燥之后得到 0.5 g GO-g-PPE。

(4) GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的制备。

按表 1 配方称取未接枝的 GO/PPE (质量比为 1:2) 或接枝后的 GO-g-PPE 与 PA 和硬脂酸钙,在高速搅拌机中混合 10 min,把预混料加入注塑机中制备标准试样,料筒温度为 230~285℃,注塑压力为 70 MPa。

表 1 GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料配方

样品编号	PA66	GO/PPE	GO-g-PPE	硬脂酸钙
0 [#]	99.0		0	1.0
1 [#]	98.8	0.2		1.0
2 [#]	98.8		0.2	1.0
3 [#]	98.6		0.4	1.0
4 [#]	98.4		0.6	1.0
5 [#]	98.2		0.8	1.0
6 [#]	98.0		1.0	1.0

1.4 性能测试

(1) SEM 分析。

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

(2) 差示扫描量热 (DSC) 分析。

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℃/min 升温至 280℃,恒温 2 min 后,以 10℃/min 降到室温,恒温 1 min,记录降温曲线。

(3) 力学性能测试。

拉伸强度、断裂伸长率按 ISO 527-2012 测试。注塑 5 个厚度为 (4.0±0.2) mm 的 1B 型哑铃试样,用万能试验机以 100 mm/min 的速度测试,所得结果求平均值。

缺口冲击强度按 ISO 180-2013 测试。注塑 5 个厚度为 (4.0±0.2) mm、长度为 (80±2) mm、宽度为 (10.0±0.2) mm 的试样,制缺口 (A 型) 底部剩余宽度为 (8.0±0.2) mm,释放摆锤冲击试验机的摆锤,所得结果求平均值。

(4) 吸水性测试。

吸水率按 ISO 62-2008 测试。制备 5 个厚度为 (1.0±0.1) mm 的试样,在 60℃ 烘箱中干燥 24 h,移至干燥器中冷却至室温,称量记为 m_1 ,置入常温 23℃ 的水中浸泡 24 h,取出擦干后称量记为 m_2 ,所得结果求平均值。吸水率 (w) 按式 (1) 计算:

$$w = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

(5) 摩擦性能测试。

滑动摩擦性能按 GB/T 3960-2016 测试。制备 5 个 30 mm×7 mm×6 mm 的样条,滑动摩擦

2 h,负载为 196 N。

2 结果与讨论

2.1 GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的界面相容性

图 1 为 GO/PPE 和 GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料样品 1[#] 与 2[#] 的 SEM 对比照片。由图 1 可以看出, PPE 与 PA66 的分子之间的结构差别很大,直接采用 GO/PPE 改性 PA66,共混的微观结构呈块状或球状,有明显的团聚现象,颗粒粗大,相容性较差,相分离严重;添加经接枝的 GO-g-PPE 后,复合材料界面的微观结构发生了明显变化,共混界面变得均匀,表明复合材料中 GO-g-PPE 在 PA66 基体中具有较好的分散性,与基体产生了较强的界面结合力。

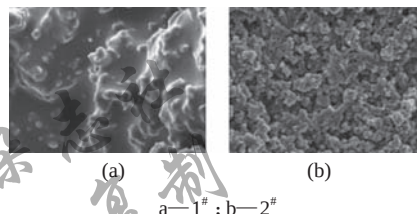


图 1 GO/PPE 和 GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的 SEM 照片

2.2 GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的 DSC 分析

图 2 为 GO/PPE 和 GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的 DSC 非等温结晶曲线。

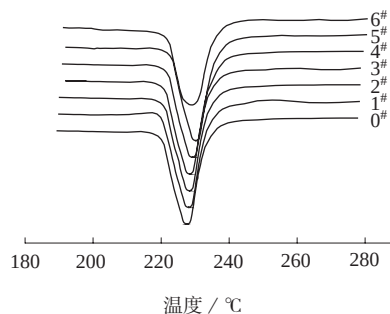


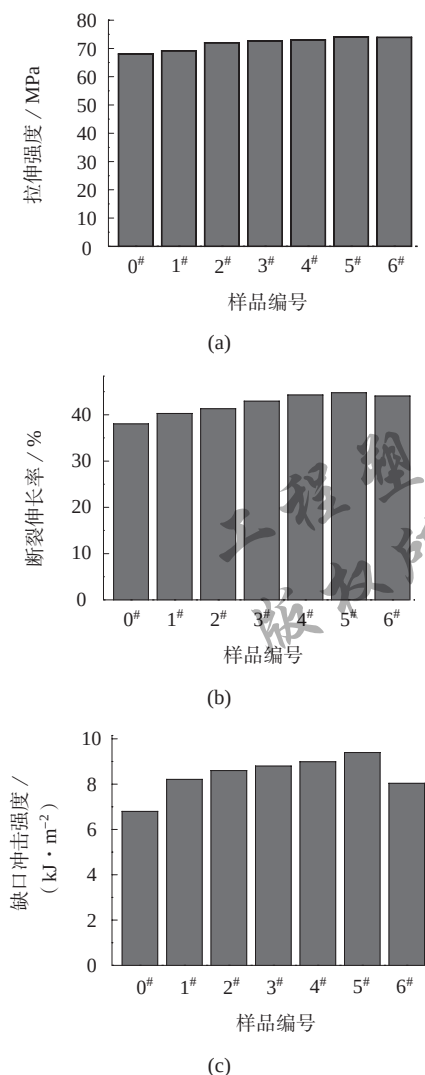
图 2 GO/PPE 和 GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的 DSC 非等温结晶曲线

由图 2 可以看出,纯 PA66 材料 (0[#] 样品) 的结晶温度为 227℃;加入 GO/PPE 后,复合材料 (1[#] 样品) 的结晶温度为 228.2℃,有一定程度的提高,较 0[#] 样品升高了 1.2℃;加入 GO-g-PPE 后,进一步提高了复合材料 (2[#]~6[#] 样品) 的结晶温度。GO-g-PPE 的加入使复合材料的结晶温度优于纯 PA66 及仅添加 GO/PPE 的复合材料。随着 GO-g-PPE 添加量的增加,GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的结晶温度逐渐升高,说明 GO-g-PPE 的加入起到异相成核的作用,提高了复合材料的结晶速度。加入质量分数为 0.8% 的 GO-g-PPE 的 PA66 复合材料 (5[#] 样

品)的结晶温度最高,达到 231℃,较纯 PA66 材料(0[#]样品)提高了 4℃。当 GO-g-PPE 质量分数达到 1.0% 时,复合材料(6[#]样品)的结晶温度又向低温方向偏移,降至 229.5℃。这是因为在大量 GO-g-PPE 存在条件下,PA66 的分子链规整性下降,其空间的运动阻隔变大,限制了它的结晶。

2.3 GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的力学性能

GO/PPE 和 GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的力学性能如图 3 所示。



a—拉伸强度; b—缺口冲击强度; c—断裂伸长率

图3 GO/PPE 和 GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的学性能

由图 3 可以看出,1[#]样品的拉伸强度为 69.17 MPa,断裂伸长率为 40.29%,缺口冲击强度为 8.21 kJ/m²; 2[#]样品的拉伸强度为 72.01 MPa,断裂伸长率为 41.32%,缺口冲击强度为 8.60 kJ/m²; 相比 1[#]样品,2[#]样品的拉伸强度提高高 4.1%,断裂伸长率提高 2.6%,缺口冲击强度提高 4.8%。说明

在相同添加量下,用 GO-g-PPE 改性的效果比用 GO/PPE 改性好。GO-g-PPE 中的酯基可与 PA66 分子链中的酰胺键发生氢键结合,GO 与 PA66 基体之间产生较强的相互作用,提高了复合材料的力学性能。纯尼龙基体(0[#]样品)的拉伸强度为 68.05 MPa,断裂伸长率为 37.98%,缺口冲击强度为 6.83 kJ/m²。随着 GO-g-PPE 含量的增加,复合材料的力学性能提高,当 GO-g-PPE 的质量分数为 0.8% 时,复合材料(5[#]样品)的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度分别为 74.11 MPa,44.78% 和 9.40 kJ/m²,相比纯尼龙基体(0[#]样品)分别提高了 8.9%,17.9% 和 37.6%。当 GO-g-PPE 的含量继续增加至 1.0% 时,复合材料(6[#]样品)的性能反而降低,拉伸强度为 73.9 MPa,断裂伸长率为 44.04%,缺口冲击强度为 8.04 kJ/m²。这是由于 GO-g-PPE 改变了 PA66 基体的应力状态使其产生剪切屈服,在断面处吸收了大量的能量,使力学性能有所提高。但当其含量过高时,GO-g-PPE 的分散性变差引起应力集中产生缺陷,造成材料的力学性能下降。

2.4 GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的吸水性

GO/PPE 和 GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的吸水率列于表 2。

样品编号	吸水率
0 [#]	2.51
1 [#]	2.43
2 [#]	2.26
3 [#]	1.84
4 [#]	1.79
5 [#]	1.77
6 [#]	1.63

由表 2 可以看出,仅添加 GO/PPE 的复合材料(1[#]样品)的吸水率为 2.43%,较纯尼龙基体(0[#]样品)有所降低,但降幅不大。随着 GO-g-PPE 添加量的增加,GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的吸水率逐步降低。加入质量分数 1.0% 的 GO-g-PPE 时,复合材料(6[#]样品)的吸水率比纯 PA66(0[#]样品)降低了 35.1%。这是由于加入 GO-g-PPE 后,非极性 PPE 优异的疏水功能得到充分发挥,降低了 GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的吸水率。

2.5 GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的摩擦性能

GO/PPE 和 GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的摩擦系数列于表 3。

由表 3 可以看出,随着 GO-g-PPE 添加量的增加,GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的摩擦系数逐渐

表3 GO-g-PPE 改性 PA66 复合材料的摩擦系数

样品编号	摩擦系数
0 [#]	0.49
1 [#]	0.49
2 [#]	0.48
3 [#]	0.45
4 [#]	0.44
5 [#]	0.43
6 [#]	0.42

降低,当 GO-g-PPE 的质量分数为 1.0% 时,复合材料(6[#]样品)的摩擦系数降至 0.42,比纯 PA66(0[#]样品)减少 14.3%。分散在 PA66 基体中的 GO-g-PPE 起润滑剂的作用,从而增强了复合材料的摩擦性能。

3 结论

采用 GO-g-PPE 对 PA66 进行改性制备复合材料,其结晶温度、拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度均得到提高,吸水率及摩擦系数均降低。当 GO-g-PPE 质量分数为 0.8% 时,复合材料的结晶温度最高,为 231 ℃,力学性能最佳,拉伸强度为 74.11 MPa,断裂伸长率为 44.78%,缺口冲击强度为 9.4 kJ/m²;当 GO-g-PPE 质量分数为 1.0% 时,复合材料的吸水率最低,为 1.63%,摩擦系数最小,为 0.42。

参考文献

- [1] 谷新春,颜焕敏,王宇光,等. 尼龙-66 市场分析和预测[J]. 现代化工,2013,33(11):5-10.
Gu Xinchun, Yan Huanmin, Wang Yuguang, et al. Marketing analysis and development prospect on PA-66[J]. Modern Chemical Industry, 2013, 33(11):5-10.
- [2] 王彦伟. 锦纶 6 产业链生产现状及市场分析与展望[J]. 合成纤维工业,2017,40(5):57-61.
Wang Yanwei. Analysis and outlook of production and market situation of polycaprolactam fiber industrial chain[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2017, 40(5):57-61.
- [3] 黄铎. 无机材料玻璃纤维对尼龙 66 改性的影响[J]. 科技经济市场,2017(6):8-9.
Huang Duo. Effect of inorganic material glass fiber on modification of nylon 66[J]. Technology and Economic Market, 2017(6):8-9.
- [4] Borggreve R J M, Gaymans R J. Impact behaviour of nylon-rubber blends:4. Effect of the coupling agent, maleic anhydride[J]. Polymer, 2017, 30(1):63-70.
- [5] Yousefian H, Rodrigue D. Effect of nanocrystalline cellulose on morphological, thermal, and mechanical properties of Nylon 6 composites[J]. Polymer Composites, 2016, 37(5):1 473-1 479.
- [6] Bandyopadhyay P, Park W B, Layek R K. Hexylamine functionalized reduced graphene oxide / polyurethane nanocomposite-coated nylon for enhanced hydrogen gas barrier film[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 50(2):106-114.
- [7] 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.
- [8] García-Pérez C, Menchaca-Campos C, García-Sánchez M A, et al. Nylon / porphyrin / graphene oxide fiber ternary composite, synthesis and characterization[J]. Open Journal of Composite Materials, 2017, 7(3):146-165.
- [9] Shaw B, Dirven S. Investigation of porosity and mechanical properties of nylon SLS structures[J]. International Conference on Mechatronics & Machine Vision in Practice, 2017, 21(3):1-6.
- [10] 王红华,梅启林,夏雪,等. 芳纶纤维增强聚苯醚 / 尼龙 6 合金的性能研究[J]. 玻璃钢 / 复合材料,2017(6):75-79.
Wang Honghua, Mei Qilin, Xia Xue, et al. Improved properties for polyphenylene oxide / nylon 6 alloy reinforced by reinforced by aramid fiber[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2017(6):75-79.
- [11] 张超,徐洪耀,夏建盟,等. 长玻纤增强 PP / PA6 合金材料的性能[J]. 工程塑料应用,2017,45(11):7-12.
Zhang Chao, Xu Hongyao, Xia Jianmeng, et al. Properties of long glass fiber reinforced PP / PA6 alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(11):7-12.
- [12] 赵洪凯,许亚军. 阴离子原位聚合橡胶改性尼龙 6 形态结构研究[J]. 化工新型材料,2017(3):113-115.
Zhao Hongkai, Xu Yajun. Morphological structure of rubber-modified nylon-6 prepared by anionic in-situ polymerization[J]. New Chemical Materials, 2017(3):113-115.
- [13] 张俊,王翔,贾亚龙. 尼龙 6 及改性粉末的激光选区烧结的翘曲变形试验研究[J]. 新技术新工艺,2016(8):65-69.
Zhang Jun, Wang Xiang, Jia Yalong. Experimental research on warping deformation in the selective laser sintering of polyamid 6 and its modified composite[J]. New Technology & New Process, 2016(8):65-69.
- [14] 张勇,徐日炜,罗道友. 增韧 PA / PPO 合金的制备技术[J]. 塑料,2016(6):5-8.
Zhang Yong, Xu Riwei, Luo Daoyou. The Technology for the Preparation of Toughened PA / PPO Alloys[J]. Plastics, 2016(6):5-8.
- [15] 李爱元,孙向东,张慧玻,等. 尼龙 / 石墨烯复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用,2017,45(4):140-145.
Li Aiyuan, Sun Xiangdong, Zhang Huibo, et al. Research Advances on nylon / Graphene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(4):140-145.
- [16] 何聪,欧宝立,李政峰. 氧化石墨烯对聚丙烯 / 尼龙 6 两组分聚合物增容作用[J]. 材料工程,2017(3):13-16.
He Cong, Ou Baoli, Li Zhengfeng. Compatibilization of graphene oxide on polypropylene / polyamide 6 of two components[J]. Journal of Materials Engineering, 2017(3):13-16.