

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.10.022

PA66 / EPDM-g-MAH / CaCO₃ 复合材料的性能

夏胜利,何晓春,刘琦

(南通职业大学化学与生物工程学院,江苏南通 226007)

摘要:采用熔融挤出过程中改变螺杆转速和添加引发剂的复合引发方法制备了马来酸酐接枝三元乙丙橡胶 (EPDM-g-MAH),将其单独或与 CaCO₃ 混合后改性聚酰胺 66 (PA66)。通过滴定分析、红外表征和熔体流动速率 (MFR) 测定等方法研究了 175℃ 条件下螺杆转速对 EPDM-g-MAH 的 MFR 和接枝率的影响。探讨了接枝物和 CaCO₃ 对 PA66 力学性能、热变形温度的影响。研究结果表明,改变螺杆转速可以有效控制接枝物凝胶含量 (< 1%),提高接枝率和 MFR;当接枝物用量为 30 份时,PA66 / EPDM-g-MAH 复合材料的简支梁缺口冲击强度为 34.24 kJ/m²,是纯 PA66 的 3.89 倍;当 CaCO₃ 用量小于 15 份时,两种 CaCO₃ 与 EPDM-g-MAH 均能够协同增韧 PA66,当 PA66 / EPDM-g-MAH / CaCO₃ 配比为 100 / 30 / 10 时,加入超细活性重质 CaCO₃ 及纳米 CaCO₃ 的复合材料的简支梁缺口冲击强度均达到最大值,分别为纯 PA66 的 4.35 倍和 4.10 倍,超细活性重质 CaCO₃ 的作用优于纳米 CaCO₃。超细活性重质 CaCO₃ 用量为 20 份时,PA66 / EPDM-g-MAH 复合材料的弯曲强度、热变形温度及 MFR 最佳,分别为 59.42 MPa、81.6℃ 及 9 g/(10 min)。

关键词:聚酰胺 66;三元乙丙橡胶;碳酸钙;接枝率;剪切应力;力学性能

中图分类号:TQ323.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2017)10-0119-07

Properties of PA66 / EPDM-g-MAH / CaCO₃ Composites

Xia Shengli, He Xiaochun, Liu Qi

(Department of Chemical and Biological Engineering, Nantong Vocational University, Nantong 226007, China)

Abstract: Ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) grafted with maleic anhydride (MAH) (EPDM-g-MAH) was prepared by means of the compound initiation method of changing screw speed and adding initiator in the process of melt extrusion. The polyamide 66 (PA66) was modified by mixing EPDM-g-MAH alone or with CaCO₃. The grafting ratio and the melt flow rate (MFR) were studied by titration analysis, FTIR and determination of MFR at 175℃. The mechanical properties and the heat distortion temperature of PA66 composites were discussed. The results show that increasing the screw speed can effectively control the gel content (< 1%), and improve the graft rate and MFR of the graft. The Charpy notched impact strength of PA66 / EPDM-g-MAH composite is 34.24 kJ/m² and 3.89 times of pure PA66 when the content of EPDM-g-MAH is 30 phr. The Charpy notched impact strength of PA66 / EPDM-g-MAH / ultrafine active heavy CaCO₃ composite are better than that of PA66 / EPDM-g-MAH / nano CaCO₃ composite, EPDM-g-MAH and CaCO₃ can toughen PA66 together when the content of CaCO₃ is less than 15 phr, the notched impact strength of composite is 4.35 times and 4.10 times of pure PA66 when the ratio is 100 / 30 / 10. The flexural strength, thermal deformation temperature and MFR of PA66 / EPDM-g-MAH / ultrafine active heavy CaCO₃ composite are the best when the content of CaCO₃ is 20 phr, which are 59.42 MPa, 81.6℃ and 9 g/(10 min), respectively.

Keywords: polyamide 66; ethylene-propylene-diene monomer; CaCO₃; grafting ratio; shear stress; mechanical property

聚酰胺 66 (PA66) 是由己二酸和己二胺经过缩聚反应制得的一种极性工程塑料。它具有高的强度和刚性、较好的耐热性及耐磨性,广泛应用于汽车、电子电气、医疗及精密仪器等领域。纯 PA66 的缺口冲击韧性不足限制了其应用范围的进一步扩大,对 PA66 的增韧、增强改性一直是高分子材料领域的重要研究课题。已有的研究表明,橡胶类弹性体对 PA66 具有明显的增韧作用^[1-5]。三元乙丙橡

胶 (EPDM) 具有高的性价比、优异的弹性及耐老化性、综合性能优良等特点,能够有效地改善 PA66 的耐冲击性能。碳酸钙 (CaCO₃) 等无机粒子具有较好的刚性和强度、价格低廉、来源广泛等特点,是 PA66 理想的增韧补强剂,两者并用可获得性能优异的

联系人:夏胜利,硕士,讲师,主要从事高分子材料的教学和科研工作

收稿日期:2017-07-15

PA66 复合材料^[6-11]。由于 EPDM 为非极性橡胶,与 PA66 的相容性较差,需要接枝极性反应单体来增加与 PA66 分子链末端的酰胺基团的反应能力,马来酸酐 (MAH) 的碳碳双键结构和酸酐基团具有较高的反应活性和共聚能力,是 EPDM 理想的接枝单体。但是其传统接枝过程中存在较为严重的交联或降解副反应,导致产物加工流动性下降^[12],影响对 PA66 的增容改性效果。因此寻求一种既能够提高产物接枝率来增加与 PA66 的反应活性,又能够有效抑制或避免接枝过程中的副反应来改善产物加工工艺性能的工业化方法具有实际研究意义。

笔者在熔融挤出过程中采用改变螺杆转速和添加引发剂过氧化二异丙苯 (DCP) 的复合引发方法制备高接枝率、较好流动性的 MAH 接枝 EPDM (EPDM-g-MAH) 作为增容增韧改性剂^[13],改善 PA66 的冲击韧性;CaCO₃ 作为增韧补强剂,提高 PA66 的刚性和强度;研究了 175℃ 复合引发条件下 EPDM-g-MAH 的接枝效果。制备了二元复合材料 PA66/EPDM-g-MAH 和三元复合材料 PA66/EPDM-g-MAH/CaCO₃;探讨了 EPDM-g-MAH 和 CaCO₃ 用量对复合材料性能的影响,以期获得性能优异的 PA66 复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

EPDM : 3745P, 美国陶氏化学 (中国) 有限公司;

PA66 : 101L NC010, 杜邦公司;

纳米 CaCO₃ : EV-E-006, 平均粒径 50 nm, 合肥艾维纳米科技有限公司;

超细活性重质 CaCO₃ : 103A 型, 平均粒径 10 μm, 江苏群鑫粉体科技股份有限公司;

MAH : 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司;

钛酸酯偶联剂 : CS-201, 南京创世化工助剂有限公司;

过氧化二异丙苯 (DCP)、丙酮、二甲苯 : 均为试剂级, 市售。

1.2 主要仪器与设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪 : TENSOR 37 型, 布鲁克光谱仪器公司;

简支梁冲击试验机 : XJJ-5 型, 河北承德精密试验机有限公司;

微机控制电子拉力试验机 : CMT4204 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

注塑机 : FTM90 型, 浙江申达机器制造股份有

限公司;

热变形维卡温度测定仪 : KRT-2005 型, 昆山科瑞特实验仪器有限公司;

双螺杆挤出机 : CTE-35 型, 科倍隆科亚 (南京) 机械有限公司;

生物显微镜 : BA310 型, 麦克奥迪实业集团有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM) : JSM-6510 型, 日本电子公司。

1.3 EPDM-g-MAH 的制备

将 MAH、DCP 用适量的丙酮溶解, 然后按 EPDM : MAH : DCP = 100 : 2 : 0.2 的配比 (质量份数比) 混合均匀晾干后, 经双螺杆挤出机熔融挤出制备接枝弹性体 EPDM-g-MAH。控制挤出机反应温度范围 150 ~ 175℃, 机头温度 170℃, 螺杆转速为 50 ~ 600 r/min。挤出物经切粒、干燥后备用。

称取接枝产物约 1 g, 放入圆底烧瓶中, 加入 70 mL 二甲苯加热溶解、回流约 1 h, 把溶解好的溶液倒入装有 70 mL 丙酮的烧杯中沉析, 沉淀物经布氏漏斗减压过滤, 再经适量丙酮冲洗。滤饼用滤纸包好, 放入萃取器中萃取 4 ~ 6 h, 然后于 60℃ 下真空干燥。

1.4 复合材料的制备

将 CaCO₃ 经 120℃ 烘干 2 h, 然后按 CaCO₃ : 无水乙醇 : 钛酸酯偶联剂 : 硬脂酸 = 100 : 2 : 2 : 2 (质量份数比) 加入高速混合机中, 采用干法表面处理。PA66 与接枝物 EPDM-g-MAH、表面处理过的 CaCO₃ 分别按 100 : 5 : 0, 100 : 10 : 0, 100 : 15 : 0, 100 : 20 : 0, 100 : 30 : 0 和 100 : 30 : 5, 100 : 30 : 10, 100 : 30 : 15, 100 : 30 : 20, 100 : 30 : 30 的配比 (质量份数比), 经双螺杆挤出制备二元和三元复合材料, 控制挤出机各段温度为 240 ~ 265℃, 机头温度为 260℃, 螺杆转速为 300 r/min。共混物切粒后在 100℃ 下干燥 2 h。注塑制样, 注塑压力约 80 MPa, 保压时间为 30 s, 料筒温度在 255 ~ 265℃ 之间。制得标准试样。

1.5 性能测试与表征

称取纯化过的接枝物样品 0.2 g, 放入烧瓶中, 加入 50 mL 二甲苯, 回流加热 0.5 h, 冷至 80℃, 加入 4 mL KOH-乙醇溶液及指示剂 (0.1% 的百里酚蓝-乙醇溶液), 加热回流 10 min, 与接枝物中酸酐基团反应, 过量的碱用 HCl-异丙醇标准溶液滴定。对比空白实验, 按式 (1) 计算接枝率 (G_0)^[14] :

$$G_d = \frac{N \times (V_1 - V_0) \times 98.06}{2 \times W \times 1000} \times 100\% \quad (1)$$

式中: N ——HCl-异丙醇溶液浓度, mol/L;

V_1 ——空白实验中 HCl-异丙醇溶液消耗的体积, mL;

V_0 ——样品实验中 HCl-异丙醇溶液消耗的体积, mL;

W ——接枝聚合物样品质量, g;

98.06——MAH 的分子量, g/mol。

按照 ASTM D2765-2001 测定接枝样品的凝胶含量。

按照 GB/T 3682-2000 测试接枝样品的熔体流动速率 (MFR)。

将纯化干燥后的接枝物样品 EPDM-g-MAH 经 180℃ 模压成厚度约 100 μm 的透明薄膜, 用 FTIR 仪进行表征。

按照 GB/T 1040-2006 测试复合材料的拉伸强度, 哑铃型试样, 拉伸速率 20 mm/min。

按照 GB/T 9341-2000 测试复合材料的弯曲强度, 试样尺寸 80 mm × 10 mm × 4 mm。

按照 GB/T 1043.1-2008 测试复合材料的简支梁缺口冲击强度, 试样尺寸 80 mm × 10 mm × 4 mm。

按照 GB/T 1643-2004 测试复合材料的热变形温度, 载荷为 0.45 MPa。

将 4 mm 厚的试样经液氮淬断, 用二甲苯冷刻蚀 5~6 h 并干燥后, 表面进行喷金处理, 用 SEM 进行观察。

2 结果与讨论

2.1 复合引发方法对 EPDM-g-MAH 接枝率、MFR 及凝胶含量的影响

表 1 为添加引发剂 DCP 和改变螺杆转速的复合引发方法对接枝物 EPDM-g-MAH 的接枝率、MFR 及凝胶含量的影响。

表 1 复合引发方法对接枝物 EPDM-g-MAH 接枝率、凝胶含量及 MFR 的影响

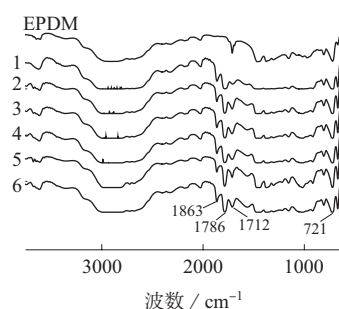
接枝物样品	螺杆转速 / (r · min ⁻¹)	G_d / %	凝胶含量 / %	MFR / [g · (10 min) ⁻¹]
EPDM-g-MAH-1	100	0.62	3.26	0.00
EPDM-g-MAH-2	200	0.66	0.64	0.01
EPDM-g-MAH-3	300	0.70	0.60	0.03
EPDM-g-MAH-4	400	0.72	0.55	0.04
EPDM-g-MAH-5	500	0.75	0.42	0.06
EPDM-g-MAH-6	600	0.77	0.38	0.09

注: 挤出温度为 175℃, DCP 用量为 2 份。

由表 1 数据可知, 在复合引发条件下, 接枝物

EPDM-g-MAH 的接枝率和 MFR 随着螺杆转速的提高呈增大趋势, 而凝胶含量逐渐减少。引起此现象的可能原因: 复合引发过程中接枝率的提高是由引发剂 DCP 引发产生的大分子自由基和螺杆剪切力断链引发产生的自由基共同与 MAH 反应的结果, 引发剂的引发效果主要受挤出温度和质量份数的影响, 温度和质量份数不变则引发效率不变。随着螺杆转速的增加, 大分子之间的剪切运动加快, 剪切力断链产生的自由基数量逐渐增加, 与 MAH 小分子结合的几率增加, 故产物的接枝率呈增大趋势。螺杆高速产生的剪切应力能够部分打断 EPDM 的大分子链, 从而提高 MFR, 改善加工工艺性能。螺杆高速产生的强机械剪切应力加快了 EPDM 大分子自由基之间的相对运动, 抑制了大分子自由基之间的交联副反应, 因而凝胶含量逐渐减少, 基本控制在 1% 以内。螺杆转速为 600 r/min 制备的 EPDM-g-MAH 具有较高的接枝率、较好的 MFR、较低的凝胶含量, 适宜用来制备 PA66 复合材料。

不同螺杆转速条件下 EPDM-g-MAH 的 FTIR 谱图如图 1 所示。



EPDM-g-MAH, 转速: 1—100 r/min; 2—200 r/min;

3—300 r/min; 4—400 r/min; 5—500 r/min; 6—600 r/min

图 1 不同螺杆转速条件下 EPDM-g-MAH 的 FTIR 谱图

由图 1 可以看出, 代表 MAH 单元羰基伸缩振动的吸收峰 (1786 cm⁻¹ 和 1863 cm⁻¹) 以及部分 MAH 单元中酸酐水解后羰基伸缩振动的吸收峰 (1712 cm⁻¹) 出现在曲线 1~曲线 6 中, 纯 EPDM 曲线中未在相应位置出现吸收峰, 表明 MAH 已经成功接枝到 EPDM 上。对图 1 进行透光率到吸光度转换并对有效区间取值得到谱图^[15], 再将谱图经过曲线拟和获得各吸收峰对应的峰面积数据, 根据 Lambert-Beer 定律, 以 721 cm⁻¹ 处 EPDM 的亚甲基特征吸收峰为内标峰, 以 1786 cm⁻¹, 1863 cm⁻¹, 1712 cm⁻¹ 的吸收峰面积总和 ($A_1 + A_2 + A_3$) 与 721 cm⁻¹ 的吸收峰面积 (A_4) 比值来表征 MAH 接枝率的相对大小, 结果列于表 2。

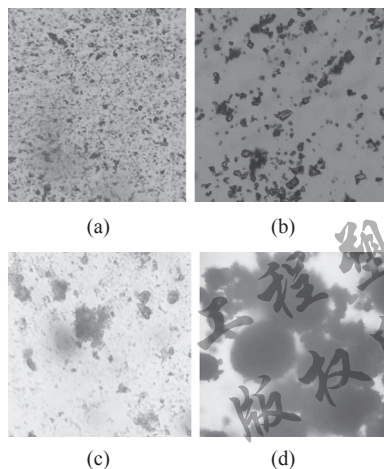
表2 EPDM-g-MAH的FTIR谱图吸收峰的参数对比

峰面积	峰位置/ cm^{-1}	螺杆转速/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)					
		100	200	300	400	500	600
A_1	1863	15.944 43	12.003 59	12.347 88	16.846 22	18.249 62	15.337 65
A_2	1786	66.589 92	57.874 57	53.171 54	66.742 15	39.905 32	63.236 67
A_3	1712	22.329 03	25.361 81	23.629 81	32.459 80	24.213 63	34.888 26
A_4	721	105.572 46	92.927 95	83.937 02	88.509 07	62.390 06	85.851 99
$(A_1+A_2+A_3)/A_4$		0.993 28	1.024 88	1.062 10	1.311 14	1.320 22	1.321 61

由表2中的数据可知,随着双螺杆挤出机转速的提高,该比值依次增大,分别为0.993 28,1.024 88,1.062 10,1.311 14,1.320 22,1.321 61。说明接枝率随着螺杆转速的增加而逐渐增大。这与化学滴定分析结果一致。

2.2 偶联剂处理 CaCO_3 的形貌分析

图2为钛酸酯偶联剂CS-201表面处理 CaCO_3 在生物显微镜下所观察的形貌对比图。



a—超细活性重质 CaCO_3 处理前; b—超细活性重质 CaCO_3 处理后;
c—纳米 CaCO_3 处理前; d—纳米 CaCO_3 处理后

图2 偶联剂处理 CaCO_3 前后对比图

由图2可以看出,改性前后的 CaCO_3 形貌有了较大变化,未经过表面处理的 CaCO_3 颗粒边缘清晰,颗粒的表面极性引起部分重叠在一起。经过钛酸酯偶联剂处理后的 CaCO_3 大部分颗粒表面包覆了一层偶联剂,颗粒边缘模糊,偶联剂一端极性基团烷氧基能够与 CaCO_3 表面官能团反应形成稳定化学键,另一端与 PA66 和 EPDM-g-MAH 发生化学反应或物理缠绕,加强了 CaCO_3 与 PA66 和 EPDM-g-MAH 的相容性和相界面粘合力。

2.3 EPDM-g-MAH 用量对 PA66 力学性能的影响

当 EPDM-g-MAH 接枝率为 0.77% 时, EPDM-g-MAH 用量与 PA66 复合材料力学性能的关系曲线如图3~图5所示。

由图3~图5可知, PA66 复合材料的简支梁缺口冲击强度随着 EPDM-g-MAH 用量的增加呈上升

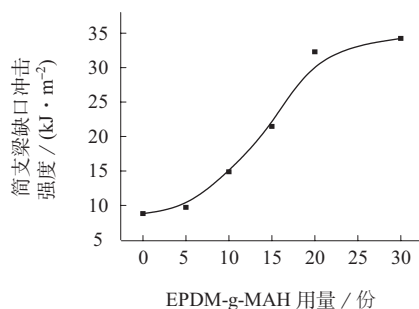


图3 EPDM-g-MAH 用量与 PA66 复合材料简支梁缺口冲击强度的关系曲线

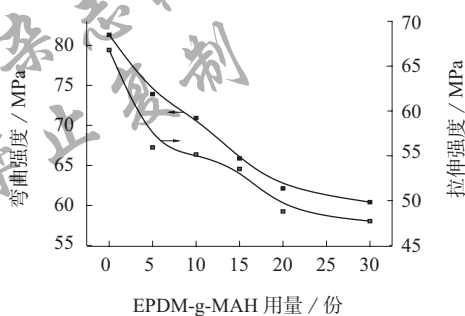


图4 EPDM-g-MAH 用量与 PA66 复合材料拉伸强度、弯曲强度的关系曲线

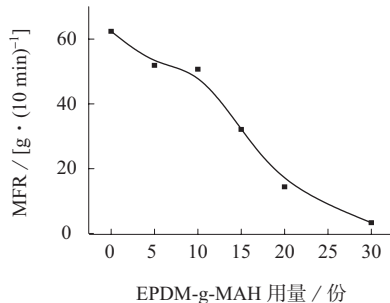


图5 EPDM-g-MAH 用量与 PA66 复合材料 MFR 的关系曲线

趋势,在 EPDM-g-MAH 用量为 30 份时达到最大值,为 34.24 kJ/m^2 ,是纯 PA66 (8.8 kJ/m^2) 的 3.89 倍,拉伸强度、弯曲强度和 MFR 均呈下降趋势。出现这一现象的主要原因可能为: EPDM-g-MAH 由于接枝了 MAH,提高了与 PA66 的相容性和相界面粘合力。当受到外力作用时,分布在 PA66 基体中的橡胶相产生形变,吸收大量冲击能量,同时起到应力集中点作用,引发基体产生银纹并控制银纹发展成裂纹而消耗外界能量。因此能够有效提高 PA66

的冲击强度。与 PA66 相比, EPDM-g-MAH 韧性好,但强度很低,因此随着 EPDM-g-MAH 用量的增加,复合材料的拉伸强度、弯曲强度逐渐减小。由于 EPDM-g-MAH 与 PA66 形成较强的化学键键合, EPDM-g-MAH 本身的流动性能又比较差,因此复合材料的 MFR 呈下降趋势。

2.4 CaCO₃ 用量对 PA66 / EPDM-g-MAH 复合材料性能的影响

当 EPDM-g-MAH 用量为 30 份时, CaCO₃ 用量与 PA66 / EPDM-g-MAH 复合材料性能的关系曲线如图 6 ~ 图 8 所示。

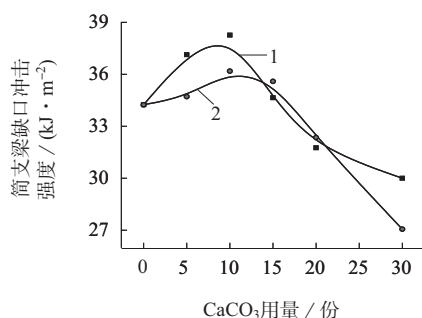


图6 CaCO₃用量与 PA66 / EPDM-g-MAH 复合材料简支梁缺口冲击强度的关系曲线

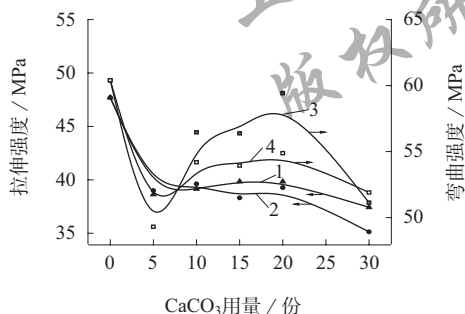


图7 CaCO₃用量与 PA66 / EPDM-g-MAH 复合材料拉伸强度、弯曲强度的关系曲线

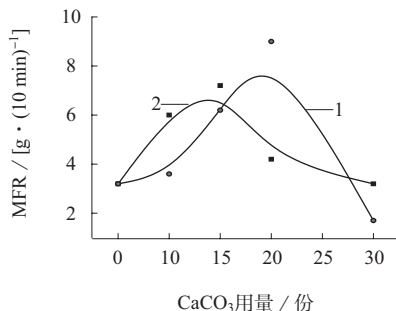


图8 CaCO₃用量与 PA66 / EPDM-g-MAH 复合材料MFR的关系曲线

由图6可知,随着CaCO₃用量的增加,三相复合材料的简支梁缺口冲击强度呈先上升后下降的趋势。当超细活性重质CaCO₃和纳米CaCO₃质量份数均为10份时,PA66 / EPDM-g-MAH复合材料均出现最大值,分别为38.26 kJ/m²和36.1 kJ/m²,是纯PA66 (8.8 kJ/m²) 的4.35倍和4.10倍,此时超细活性重质CaCO₃的增韧效果比纳米CaCO₃好。其主要原因可能为:超细活性重质CaCO₃颗粒较为粗大,相对纳米CaCO₃不易团聚,在CaCO₃用量为15份以内,能够与接枝物EPDM-g-MAH很好的相容并相互配合起到协同增韧PA66的作用,因而复合材料的冲击韧性有所上升,然而随着CaCO₃用量的进一步增加,过量的CaCO₃较难分散均匀,体系受CaCO₃分散性的影响导致缺口冲击强度下降。

由图7可以看出,两种CaCO₃加入使得复合材料的拉伸强度均有所下降,当超细活性重质CaCO₃和纳米CaCO₃用量均为30份时,拉伸强度由未加入CaCO₃时的47.7 MPa分别下降到35.14 MPa和37.44 MPa。当超细活性重质CaCO₃和纳米CaCO₃用量均小于5份时,弯曲强度均呈大幅度下降趋势,由未加入CaCO₃时的60.4 MPa分别下降到46.52 MPa和49.3 MPa;当CaCO₃在5~30份之间时,弯曲强度先增大后减小,在用量为20份时出现最大值,分别为59.42 MPa和54.88 MPa。当CaCO₃的用量小于8份时,加入纳米CaCO₃的复合材料的弯曲强度优于超细活性重质CaCO₃;当CaCO₃的用量为8~30份时,加入超细活性重质CaCO₃的复合材料的弯曲强度优于纳米CaCO₃。当CaCO₃的用量小于10份时,加入纳米CaCO₃的复合材料的拉伸强度优于超细活性重质CaCO₃;当CaCO₃的用量为10~30份时,加入超细活性重质CaCO₃的复合材料的拉伸强度优于纳米CaCO₃。

由图8可以看出,随着CaCO₃用量的增加,两种复合材料的MFR均呈先上升后下降趋势,当超细活性重质CaCO₃和纳米CaCO₃用量分别为20份和15份时出现最大值,分别为9 g/(10 min)和7.2 g/(10 min)。

2.5 EPDM-g-MAH, CaCO₃ 用量对PA66热变形温度的影响

当EPDM-g-MAH接枝率为0.77%时,EPDM-g-MAH用量与PA66复合材料热变形温度的关系曲线如图9所示。

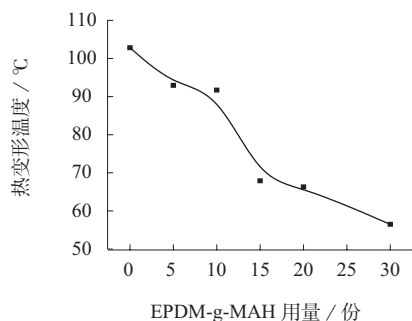
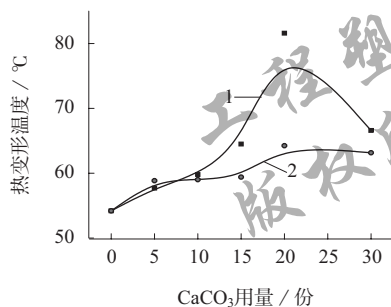


图9 EPDM-g-MAH用量与PA66复合材料热变形温度的关系曲线

由图9可以看出,随EPDM-g-MAH用量的增加,PA66复合材料的热变形温度表现为下降趋势。当EPDM用量为30份时,PA66复合材料的热变形温度由未加入EPDM时的102.8℃下降到56.5℃。其原因是由于EPDM本身的耐热温度比PA66低得多,随着接枝物EPDM-g-MAH的加入,复合材料的耐热性整体下降。

当EPDM-g-MAH用量为30份时, CaCO_3 用量与PA66/EPDM-g-MAH复合材料热变形温度的关系曲线如图10所示。



1—超细活性重质 CaCO_3 ; 2—纳米 CaCO_3

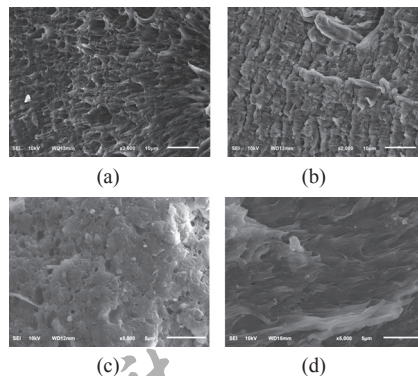
图10 CaCO_3 用量与PA66/EPDM-g-MAH复合材料热变形温度的关系曲线

由图10可以看出,随着 CaCO_3 用量的增加,两种三相复合材料PA66/EPDM-g-MAH/ CaCO_3 的热变形温度呈先上升后下降的趋势,当 CaCO_3 用量为20份时,两种复合材料的热变形温度最佳,加入超细活性重质 CaCO_3 的复合材料的热变形温度为81.6℃,而加入纳米 CaCO_3 的复合材料为64.25℃。此现象是由于 CaCO_3 本身具有较高的热变形温度,其用量少于20份时能够较为均匀地分布在复合材料中,提高复合材料的耐热性能;用量过多时,不容易分散而导致复合材料的热性能有所下降。由图10还可以看出,当 CaCO_3 用量小于8份时,加入纳米 CaCO_3 的复合材料的热变形温度优于加入超细活性重质 CaCO_3 的复合材料;当 CaCO_3 用量大于8份时,加入超细活性重质 CaCO_3 复合材料的热变形

温度优于加入纳米 CaCO_3 的复合材料。

2.6 PA66/EPDM-g-MAH/ CaCO_3 复合材料的断面分析

不同配比下的PA66/EPDM-g-MAH复合材料和不同 CaCO_3 的PA66/EPDM-g-MAH/ CaCO_3 复合材料断面的SEM照片如图11所示。



a—PA66/EPDM-g-MAH(100/5)复合材料;

b—PA66/EPDM-g-MAH(100/30)复合材料

c—PA66/EPDM-g-MAH/纳米 CaCO_3 (100/30/10)复合材料;

d—PA66/EPDM-g-MAH/超细活性重质 CaCO_3 (100/30/10)复合材料
图11 PA66/EPDM-g-MAH/ CaCO_3 复合材料冷冻断面SEM照片

对比图11a、图11b可见,图11b中橡胶相分散更加均匀,与PA66基体结合更加紧密,界面相较于模糊,而图11a中橡胶相分布不太均匀,界面相比较清晰。说明图11b具有更好的韧性。

对比图11c、图11d可以看出,图11c中 CaCO_3 部分团聚在一起,有些裸露在基体表面,部分EPDM-g-MAH与PA66的结合不够紧密,刻蚀后形成的空洞分散性不好。而图11d中超细活性重质 CaCO_3 和EPDM-g-MAH与PA66基本熔为一体,看不到明显的相界面,受到外力作用下, CaCO_3 和EPDM-g-MAH很难从基体中脱离出来。因此复合材料具有更好的缺口冲击韧性。

3 结论

(1) 通过改变螺杆转速和添加引发剂DCP的方法可以制备较高接枝率(0.62%~0.77%),较好流动性的接枝物EPDM-g-MAH。接枝物凝胶含量随挤出机螺杆转速的提高而降低,通过改变螺杆转速可以有效控制接枝物的凝胶含量($<1\%$)。

(2) 复合引发条件下制备的EPDM-g-MAH能够有效改善PA66的冲击韧性。PA66复合材料的简支梁缺口冲击强度随着EPDM-g-MAH用量的增加而增大,当EPDM-g-MAH用量为30份时达到最大值,为34.24 kJ/m²,是纯PA66(8.8 kJ/m²)的

3.89 倍。

(3) 当 CaCO₃ 用量小于 15 份时,两种 CaCO₃ 与 EPDM-g-MAH 均能够协同增韧 PA66。当 PA66 / EPDM-g-MAH / CaCO₃ 配比为 100 / 30 / 10 时,加入超细活性重质 CaCO₃ 及纳米 CaCO₃ 的复合材料的缺口冲击强度均达到最大值,分别为纯 PA66 的 4.35 倍和 4.10 倍,超细活性重质 CaCO₃ 的作用优于纳米 CaCO₃。当 EPDM-g-MAH、超细活性重质 CaCO₃ 用量分别为 30,20 份时,复合材料的弯曲强度、热变形温度及 MFR 最佳,依次为 59.42 MPa, 81.6℃,9 g/(10 min)。

参考文献

- [1] 李蕾,王晓亮,邱桂学. PA6 / POE 共混体系的性能研究 [J]. 工程塑料应用,2015,43(2):26-29.
Li Lei, Wang Xiaoliang, Qiu Guixue. Study on properties of PA6 / POE blends[J]. Engineering Plastics Application,2015,43(2):26-29.
- [2] 尹绚. 增韧尼龙的方法及其现状 [J]. 塑料助剂,2014(5):8-10.
Yin Xuan. Methods of toughening nylon and their actualities[J]. Plastics Additives,2014(5):8-10.
- [3] 王艺霏,丁雪佳,苏昱,等. HDPE-g-MAH 和 POE-g-MAH 对 HDPE / PA6 共混物性能的影响 [J]. 化工进展,2013,32(9):2170-2174.
Wang Yifei, Ding Xuejia, Su Yu, et al. Effects of HDPE-g-MAH and POE-g-MAH on the properties of HDPE / PA6 blend [J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2013,32(9):2170-2174.
- [4] 邵会菊,秦舒浩,张纯,等. 接枝 POE 增韧尼龙 6 的性能 [J]. 塑料,2012,41(5):21-23.
Shao Huiju, Qin Shuhao, Zhang Chun, et al. Property of POE graft copolymer / PA6 blends[J]. Plastics,2012,41(5):21-23.
- [5] 周燕,尹波,李澜鹏,等. EPDM-g-MAH 增韧 PA6[J]. 合成树脂及塑料,2012,29(4):1-4.
Zhou Yan, Yin Bo, Li Lanpeng, et al. Structure and properties of polyamide 6 toughened by MAH grafted EPDM[J]. Journal of Synthetic Resins and Plastics,2012,29(4):1-4.
- [6] 刘珊,王国全,曾晓飞,等. PA66 / POE-g-MAH / 纳米 SiO₂ 复合材料的制备及性能. 塑料,2010,39(1):104-106.
Liu Shan, Wang Guoquan, Zeng Xiaofei, et al. Preparation, mechanical Property and morphology of PA66 / POE-g-MAH / nano-SiO₂ composite[J]. Plastics,2010,39(1):104-106.
- [7] 李建华,杨帆,桑晓明,等. POE-g-MAH 对 PA66 / 纳米 TiO₂ 复合材料力学性能及相容性的影响 [J]. 工程塑料应用,2015,43(4):114-118.
Li Jianhua, Yang Fan, Sang Xiaoming, et al. Effect of POE-g-MAH on mechanical properties and compatibility of PA66 / nano-TiO₂ composites[J]. Engineering Plastics Application,2015,43(4):114-118.
- [8] 李成园,周松,刘志鹏,等. POE-g-MAH 对 nano-CaCO₃ / PA66 复合材料结构和性能的影响 [J]. 塑料工业,2012,40(4):43-47.
Li Chengyuan, Zhou Song, Liu Zhipeng, et al. Effects of POE-g-MA on structure and properties of nano-CaCO₃ / PA66 composites[J]. China Plastics Industry,2012,40(4):43-47.
- [9] Sengupta R, Bandyopadhyay A, Sabharwal S, et al. Polyamide-6,6 / in situ silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: Synthesis, characterization and properties[J]. Polymer, 2005,46(10):3343-3354.
- [10] 董玉欣,施燕琴,徐晓鹏,等. PA6 / EPDM-M / CaCO₃ 三元复合材料力学性能影响因素研究 [J]. 功能材料,2012,43(9):1164-1167.
Dong Yuxin, Shi Yanqin, Xu Xiaopeng, et al. Research of influence factors on the mechanical properties of PA6 / EPDM-M / CaCO₃ ternary composite[J]. Journal of Functional Materials,2012,43(9):1164-1167.
- [11] 崔巧丽,王国全,曾晓飞,等. PA66 / POE-g-MAH / 纳米高岭土三元复合材料的制备方法及其性能 [J]. 塑料,2010(2):95-97.
Cui Qiaoli, Wang Guoquan, Zeng Xiaofei, et al. The Preparation and property of the PA66 / POE-g-MAH / nano-modified kaolin composite[J]. Plastics,2010(2):95-97.
- [12] Wu C H, Su A C. Suppression of side reactions during melt functionalization of ethylene-propylene rubber[J]. Polymer,1992,33(9):1987-1992.
- [13] Zhang Yuncan, Chen Jinyao, Li Huilin. HDPE Functionalization via high shear stress-induced initiation and its effects on HDPE / GF composites[J]. Polymer Engineering & Science,2008,48(11):2277-2286.
- [14] 张云灿,李惠林. 超声引发马来酸酐接枝 HDPE、LLDPE 和 EPDM 研究 [J]. 高分子材料科学与工程,2002(2):159-164.
Zhang Yuncan, Li Huilin. Melt grafting of maleic anhydride onto HDPE, LLDPE and EPDM Through ultrasonic initiation[J]. Polymeric Materials Science and Engineering,2002(2):159-164.
- [15] 李亚楠,戴亚辉,阎新萍. Origin8.0 实现聚合物共混物红外光谱定量分析的数据处理 [J]. 塑料,2014,43(4):110-113.
Li Yanan, Dai Yahui, Yan Xinping. Data processing for infrared spectrum quantitative analysis of polymer blends implemented by Origin8.0 software[J]. Plastics,2014,43(4):110-113.

青海大美 30 万 t/a 聚乙烯装置开工建设

浙江省工业设备安装集团有限公司第三分公司承建的青海大美煤业 30 万 t/a 聚乙烯装置首台设备乙烯脱 CO 器吊装成功,这标志着该项目正式开工建设。

吊装的首台设备直径 1.8 m,高 13 m,重 15 t,尽管已

经是庞然大物,但跟本项目重达 447 t 的反应器、高达 90 m 的产品脱气仓相比,其在吨位和体积上只是该项目的“小设备”,但却因此而拉开了该工程建设的大序幕。

据悉,该项目位于青藏高原上的青海省西宁市大美甘河工业园区,海拔 2600 m。
(工程塑料网)