

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.04.023

POE-g-MAH 对 PA66 / 纳米 TiO₂ 复合材料力学性能及相容性的影响

李建华^{1,2}, 杨帆³, 桑晓明³

(1. 开滦煤化工研发中心, 河北唐山 063611; 2. 河北省煤基材料与化学品工程技术研究中心, 河北唐山 063018;

3. 河北联合大学材料科学与工程学院, 河北唐山 063009)

摘要: 采用熔融共混法制备了尼龙 (PA)66 / 马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物 (POE-g-MAH) / 纳米 TiO₂ 复合材料, 通过万能材料试验机、冲击试验机、熔体流动速率 (MFR) 测试仪等研究了 POE-g-MAH 对复合材料力学性能及 MFR 的影响, 利用 Molau 实验和 FSEM 考察了 POE-g-MAH 与 PA66 的相容性。结果显示, POE-g-MAH 与 PA66 基体有很好的相容性; 随着 POE-g-MAH 用量的增加, PA66 / POE-g-MAH / 纳米 TiO₂ 复合材料的缺口冲击强度逐渐增加, 拉伸强度、弯曲强度、拉伸弹性模量及 MFR 逐渐降低; 当 POE-g-MAH 质量分数为 12% 时, 复合材料的综合性能最佳, 缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度、拉伸弹性模量和 MFR 分别为 20.89 kJ/m², 41.15 MPa, 64.2 MPa, 1428.15 MPa 和 19.2 g/(10 min)。

关键词: 马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物; 尼龙 66; 增韧; 增容

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)04-0114-05

Effect of POE-g-MAH on Mechanical Properties and Compatibility of PA66 / Nano-TiO₂ Composites

Li Jianhua^{1,2}, Yang Fan³, Sang Xiaoming³

(1. Coal Chemical R & D Center of Kailuan Group, Tangshan 063611, China;

2. Hebei Provincial Engineering Technology Research Center of Coal-based Chemicals and Materials, Tangshan 063018, China;

3. College of Materials Science and Engineering of Hebei United University, Tangshan 063009, China)

Abstract: The polyamide (PA)66 / maleic anhydride grafted ethylene octene copolymer (POE-g-MAH) / nano-TiO₂ composites were prepared by melt blending method. The effects of POE-g-MAH on the mechanical properties and melt flow rate (MFR) of PA66 / nano-TiO₂ composites were studied using universal material testing machine, impact testing machine, melt flow rate tester, etc.. Molau experiments and FSEM were used to examine the compatibility of POE-g-MAH and PA66. The results show that, POE-g-MAH is well compatible with PA66. With the increase of POE-g-MAH content, the notch impact strength of the composites increases, the tensile strength, bending strength, the tensile elastic modulus and MFR decrease gradually. When POE-g-MAH content is 12%, the comprehensive properties of the composites achieve the best, the notched impact strength, tensile strength, bending strength, tensile elastic modulus and MFR are 20.89 kJ/m², 41.15 MPa, 64.2 MPa, 1428.15 MPa and 19.2 g/(10 min), respectively.

Keywords: POE-g-MAH; polyamide 66; toughening; compatibilization

尼龙 (PA)66 是一种具有良好综合性能的工程塑料, 与其它工程塑料相比, PA66 具有力学性能好、耐磨、耐油等优点, 广泛应用于工业、服装、装饰等领域。但其缺口的敏感性很强、低温脆性、熔体黏度低、具有流延性^[1]。为了改善这些不足, 许多研究者采用其它类型的材料与 PA66 共混, 最终制得综合性能优异的复合材料, 扩大了市场的应用范围^[2-3]。

弹性体是 PA 的主要增韧剂之一, 其中, 乙烯-辛烯共聚物 (POE) 是具有窄的分子量分布和窄的共

聚单体分布、形态可控的新型聚烯烃热塑性弹性体, 分子结构的特殊性, 赋予 POE 优良的耐紫外光性能、良好的力学性能和流动性, 是改性 PA 效果较好的主要增韧剂之一^[4]。但 POE 是非极性的, 与极性 PA 的相容性很差, 故常常在 POE 分子链上接枝能和 PA 分子链末端的胺基或酰胺基反应的小分子来改善相容性, 最常用的是马来酸酐 (MAH)^[5]。黄荣

联系人: 桑晓明, 教授, 从事聚合物复合材料的研究

收稿日期: 2015-01-12

福等^[6]以 POE 和 MAH 接枝 POE(POE-g-MAH) 制备了 PA66 / POE / POE-g-MAH 合金,研究了 POE-g-MAH 用量对合金力学性能的影响,结果发现,随着 POE-g-MAH 用量的增加,PA66 / POE / POE-g-MAH 合金的冲击强度显著提高。徐铭韩等^[7]研究了 MAH 接枝二元乙丙橡胶 (EPM-g-MAH) 对 PA66 的增韧作用,以及对 PA66 / EPM 的增容效果,结果发现,随着 EPM-g-MAH 用量的增加,PA66 / EPM-g-MAH 和 PA66 / EPM / EPM-g-MAH 共混物的冲击强度增大;与 PA66 / EPM 相比,PA66 / EPM / EPM-g-MAH 体系的相容性更好。杨其等^[8]研究了 MAH 接枝三元乙丙橡胶 (EPDM-g-MAH) 对 PA66 的增韧作用,结果发现,未接枝的 EPDM 与 PA66 的相容性很差,而 EPDM-g-MAH 与 PA66 的相容性明显增加,共混体系的力学性能有很大提高。

近年来,随着对纳米技术的不断研究,纳米粒子添加到塑料中发挥了独特的效果,纳米粒子改性塑料成为塑料改性的研究热点之一。关于纳米粒子对 PA66 的改性研究,目前所使用的纳米粒子主要集中在纳米碳酸钙^[9]、纳米二氧化硅^[10-11]、纳米氢氧化铝^[12]、纳米硫酸钡^[13]等。张振涛等^[13]通过熔融共混法制备了 PA66 / 纳米硫酸钡复合材料,研究发现,纳米硫酸钡对 PA66 有显著的增强增韧作用。

纳米二氧化钛 (TiO₂) 因其具有粒径小、比表面积大、吸收性能好、表面活性大、热导性好等优点而备受关注。虽然已经有较多关于 POE-g-MAH 增韧改性 PA66 的报道,但同时利用 POE-g-MAH 和纳米 TiO₂ 同时增强增韧 PA66 的研究鲜有报道。笔者采用熔融共混法制备了 PA66 / POE-g-MAH / 纳米 TiO₂ 复合材料,重点研究了 POE-g-MAH 对该体系力学性能、熔体流动性能和相容性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66 : A3K,德国巴斯夫公司;

POE-g-MAH : SWR-3F,接枝率大于 0.85%,沈阳四维高聚物塑胶有限公司;

POE : DF610,沈阳四维高聚物塑胶有限公司;

纳米 TiO₂ : VK-TO3,杭州万景新材料有限公司。

1.2 主要仪器与设备

转矩流变仪: XSS-300 型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

平板硫化机: CRS160 型,库尔斯仪器设备(苏

州)有限公司;

万能制样机: NHY-W 型,承德大华试验机有限公司;

电子万能拉伸试验机: AGS-X 型,日本岛津公司;

高低温数显组合冲击试验机: XJ-50Z 型,承德大华试验机有限公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪: XNR-400AM 型,承德市世鹏检测设备有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FSEM): S-4800 型,日本日立公司。

1.3 试样制备

将 PA66, POE-g-MAH 及纳米 TiO₂ 按不同比例在转矩流变仪中熔融共混,制得 PA66 / POE-g-MAH / 纳米 TiO₂ 复合材料,共混温度为 280 ℃,共混时间为 6 min,其中,纳米 TiO₂ 质量分数固定为 2%, POE-g-MAH 质量分数分别取 0%, 4%, 8%, 12%, 16%, 20%。将复合材料经平板硫化机压样成型,在万能制样机上制备测试试样。

1.4 性能测试与表征

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试,试样尺寸为 (80 ± 2) mm × (10.0 ± 0.2) mm × (4.0 ± 0.2) mm,冲击能量为 5 J,跨距为 (60 ± 0.5) mm, A 型缺口,冲击方向为侧向冲击。

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,5A 型试样,拉伸速率为 1 mm/min。

弯曲强度按 ISO 178-2010 测试,测试速率为 2 mm/min,试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm,支点跨度为 64 mm。

按照 GB/T 3682-2000,称取 5 g 左右的复合材料,在 270 ℃, 2.16 kg 砝码下测试复合材料的 MFR。

Molau 实验: 分别称取 0.7 g 干燥的纯 PA66, PA66 / POE 共混物、PA66 / POE-g-MAH 共混物和 PA66 / POE-g-MAH / 纳米 TiO₂ 复合材料,用甲酸溶解,配成质量分数为 2% 的甲酸溶液,静置 3 d 后观察溶液的分散情况。

将复合材料试样在液氮中冷却 0.5 h 后掰断,用二甲苯溶液在 120 ℃下刻蚀 2 h,断面喷金,在 FSEM 下观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

图 1 为纳米 TiO₂ 质量分数为 2% 时, POE-g-

MAH用量对PA66/POE-g-MAH/纳米TiO₂复合材料缺口冲击强度的影响。

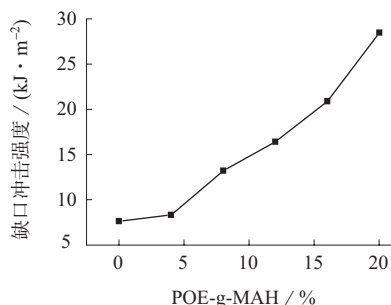


图1 POE-g-MAH用量对复合材料缺口冲击强度的影响

由图1可以看出,随着POE-g-MAH用量的增加,PA66/POE-g-MAH/纳米TiO₂复合材料的缺口冲击强度显著增大;当POE-g-MAH质量分数小于4%时,复合材料的增韧效果不是很明显;但当POE-g-MAH质量分数大于4%时,复合材料发生脆韧转变;当POE-g-MAH质量分数为16%时,复合材料的冲击强度为20.89 kJ/m²,是PA66/纳米TiO₂复合材料缺口冲击强度(7.63 kJ/m²)的2.74倍,说明POE-g-MAH是PA66良好的增韧剂。这是因为随着POE-g-MAH用量的增加,MAH基团与PA66末端的胺基或酰胺基发生了原位增容反应,形成了牢固的共价键,生成了较多的嵌段或接枝共聚物,并且分散在两相的界面上,增强了界面粘结力,使得应力能在两相间有效传递。当弹性体分散相均匀分布在基体内时,在外力作用下,材料内部可形成银纹和产生剪切屈服,有效吸收外来冲击能,因而冲击强度得到提高。

图2、图3分别为纳米TiO₂质量分数为2%时,POE-g-MAH用量对PA66/POE-g-MAH/纳米TiO₂复合材料拉伸、弯曲强度的影响。

由图2、图3可以看出,随着POE-g-MAH用量的增加,复合材料的拉伸和弯曲强度均逐渐减小;当POE-g-MAH质量分数为12%时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度分别为41.15,64.2 MPa,与PA66/纳米TiO₂复合材料的拉伸强度(50.06 MPa)、弯曲强度(75.5 MPa)相比,分别降低了17.8%和14.97%;当POE-g-MAH质量分数超过12%时,复合材料的拉伸、弯曲强度下降较快。

图4为纳米TiO₂质量分数为2%时,POE-g-MAH用量对PA66/POE-g-MAH/纳米TiO₂复合材料拉伸弹性模量的影响。

由图4可以看出,随着POE-g-MAH用量的

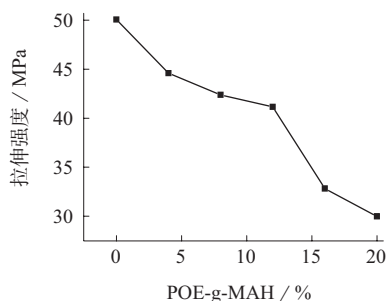


图2 POE-g-MAH用量对复合材料拉伸强度的影响

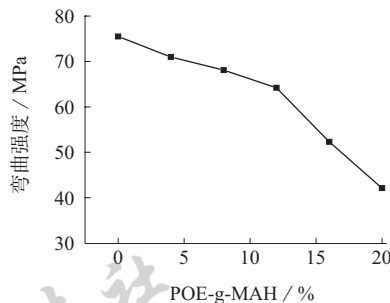


图3 POE-g-MAH用量对复合材料弯曲强度的影响

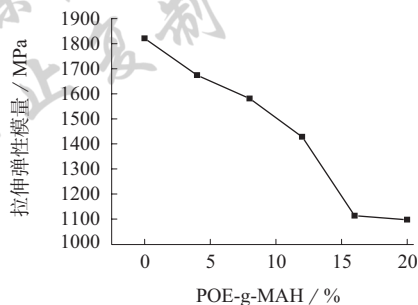


图4 POE-g-MAH用量对复合材料拉伸弹性模量的影响

增加,PA66/POE-g-MAH/纳米TiO₂复合材料的拉伸弹性模量逐渐降低,转折点同样出现在POE-g-MAH质量分数为12%时,此时拉伸弹性模量为1428.15 MPa,是PA66/纳米TiO₂复合材料拉伸弹性模量(1821.17 MPa)的78.42%。由于拉伸时主要受力部分为连续相PA66,POE-g-MAH作为分散相可承受部分应力,而在复合材料中弹性体与PA66的拉伸强度和拉伸弹性模量相差较大,故随着POE-g-MAH用量的提高,复合材料的拉伸弹性模量逐渐降低。

2.2 MFR分析

图5为纳米TiO₂质量分数为2%时,POE-g-MAH用量对PA66/POE-g-MAH/纳米TiO₂复合材料MFR的影响。

由图5可知,随着POE-g-MAH用量的增加,复合材料的MFR逐渐降低,当POE-g-MAH质量分数为12%时,PA66/POE-g-MAH/纳米TiO₂复合

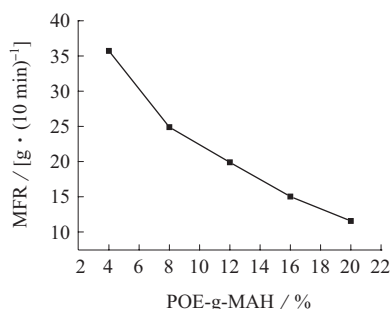
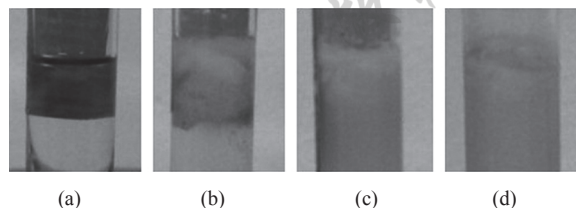


图5 POE-g-MAH 用量对复合材料 MFR 的影响

材料的 MFR 为 19.2 g/(10 min), 而 PA66 / 纳米 TiO₂ 复合材料的 MFR 为 72.4 g/(10 min), 前者是后者的 26.5%。说明加入 POE-g-MAH, 提高了复合材料的黏度, 改善了 PA66 黏度低的特点。由于 POE-g-MAH 能与 PA66 发生原位反应生成大分子, 使得两相的相容性得到改善, 复合材料的相对分子量变大, 分子链的缠结程度也变大, 熔体黏度增加, 因此 MFR 降低^[14]。MFR 的降低, 有利于复合材料的加工成型。

2.3 Molau 实验

Molau 实验是研究共混材料相容性直观且有效的方法, 可以通过观察共混物在基体树脂 PA66 的良溶剂甲酸中长时间浸泡溶解后的分散情况来判断共混物的相容性。图 6 为纯 PA66 及其共混物、复合材料的 Molau 实验照片。



a—纯 PA66 ; b—PA66 / POE 共混物;
c—PA66 / POE-g-MAH 共混物;
d—PA66 / POE-g-MAH / 纳米 TiO₂ 复合材料

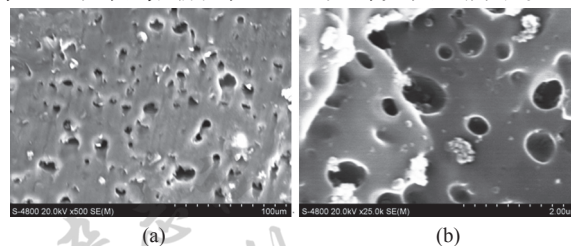
图6 Molau 实验图片

从图 6a 可以观察到, PA66 完全溶于甲酸, 并且形成非常稳定的透明溶液; 从图 6b 可以观察到, POE 漂浮在甲酸上部, 溶液有明显的分层现象, 有不溶物存在, 说明 POE 与 PA66 的相容性极差; 从图 6c 可以观察到, POE-g-MAH 能够与 PA66 一起完全溶解在甲酸中, 界面消失, 形成白色乳浊液, 可以认为 POE-g-MAH 与 PA66 有较好的相容性; 虽然纳米 TiO₂ 不溶于甲酸, 但其并没有影响 POE-g-MAH 与 PA66 之间的相容性, PA66 / POE-g-MAH / 纳米 TiO₂ 复合材料在甲酸中仍然是白色的乳浊液

(见图 6d), 说明体系仍有较好的相容性。这是因为增容剂 POE-g-MAH 与 PA66 反应生成 PA66-g-POE 或嵌段共聚物, 这两种共聚物会抑制分散相粒子的聚集, 有利于分散相粒径减小, 提高了复合材料中两相界面的相容性, 增加了界面粘结力, 有效地传递了应力^[6], 这与力学性能的分析结果相一致。

2.4 FSEM 分析

当纳米 TiO₂ 质量分数为 2%, POE 或 POE-g-MAH 质量分数为 12% 时, PA66 / POE / 纳米 TiO₂ 复合材料和 PA66 / POE-g-MAH / 纳米 TiO₂ 复合材料经二甲苯刻蚀后的 FSEM 照片如图 7 所示。

a—PA66 / POE / 纳米 TiO₂ 复合材料 (× 500);b—PA66 / POE-g-MAH / 纳米 TiO₂ 复合材料 (× 25000)图7 PA66 / POE / 纳米 TiO₂ 复合材料和 PA66 / POE-g-MAH / 纳米 TiO₂ 复合材料的 FSEM 照片

由图 7 可以看出, 两张照片中均能够清楚地观察到经二甲苯刻蚀后留下的孔洞。由于两种复合材料中弹性体的添加量相同, 而图 7a 中刻蚀留下的孔洞的孔径介于 2 ~ 10 μm 之间, 大部分大于 5 μm, 明显比图 7b 中孔洞的孔径(介于 0.1 ~ 0.5 μm 之间)大很多, 说明图 7b 中的弹性体的粒径明显比图 7a 中的小, 间接反映出 POE-g-MAH 与 PA66 的相容性明显好于 POE 与 PA66 的相容性。

3 结论

(1) POE-g-MAH 用量对 PA66 / POE-g-MAH / 纳米 TiO₂ 复合材料的力学性能有较大影响, 随着其用量的增加, 复合材料的缺口冲击强度逐渐增大, 拉伸、弯曲强度和拉伸弹性模量逐渐降低; 当 POE-g-MAH 质量分数为 12% 时, 复合材料的综合性能最佳, 缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度和拉伸弹性模量分别为 20.89 kJ/m², 41.15 MPa, 64.2 MPa 和 1428.15 MPa。

(2) 随着 POE-g-MAH 用量的增加, PA66 / POE-g-MAH / 纳米 TiO₂ 复合材料的 MFR 逐渐降低, 说明 POE-g-MAH 的加入可改善 PA66 黏度低的特点。当 POE-g-MAH 质量分数为 12% 时, 复合材料的 MFR 为 19.2 g/(10 min)。

(3) Molau 实验和 FSEM 观察结果显示,POE-g-MAH 与 PA66 基体有很好的相容性,POE-g-MAH 是 PA66 / 纳米 TiO_2 复合材料良好的增韧剂。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 王天恒, 赵雄燕, 蔡啸, 等. 尼龙 66 基复合材料的研究进展 [J]. 塑料科技, 2012, 40(12):94-99.
Wang Tianheng, Zhao Xiongyan, Cai Xiao, et al. Research progress on nylon 66-based composites[J]. Plastics Science and Technology, 2012, 40(12):94-99.
- [3] 李凡, 李连峰, 杨晓东, 等. 尼龙纳米复合材料的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(6):96-98.
Li Fan, Li Lianfeng, Yang Xiaodong, et al. Advances in research of nylon nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(6):96-98.
- [4] 张彩霞, 徐秀兵, 王芳焕. POE、EPDM 增韧尼龙 66 产品的制备与研究 [J]. 广东化工, 2012, 39(13):16-17.
Zhang Caixia, Xu Xiubing, Wang Fanghuan. Preparation and study of POE, EPDM toughening products[J]. Guangdong Chemical Industry, 2012, 39(13):16-17.
- [5] 王鉴, 李延涛, 于春江, 等. 热塑性弹性体 POE 的应用研究进展 [J]. 塑料科技, 2014(5):118-121.
Wang Jian, Li Yantao, Yu Chunjiang, et al. Research progress in application of thermoplastic elastomer POE[J]. Plastics Science and Technology, 2014(5):118-121.
- [6] 黄荣福, 王静江, 张书源, 等. PA66 / POE / POE-g-MAH 的分散相形态与力学性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2009, 37(8):9-12.
Huang Rongfu, Wang Jingjiang, Zhang Shuyuan, et al. Study on morphology of disperse phase and mechanical properties of PA66 / POE / POE-g-MAH[J]. Engineering Plastics Application 2009, 37(8):9-12.
- [7] 徐铭韩, 宫岐山, 王梦媚, 等. EPM-g-MAH 对 PA66 的改性及增容 [J]. 现代塑料加工应用, 2011, 23(6):40-42.
Xu Minghan, Gong Qishan, Wang Mengmei, et al. Modification and compatibilization of PA66 with EPM-g-MAH[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2011, 23(6):40-42.
- [8] 杨其, 张小军, 毛益民, 等. MAH 接枝 EPDM 增韧 PA66 的研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2004, 16(5):14-17.
Yang Qi, Zhang Xiaojun, Mao Yimin, et al. Study on PA66 toughened with EPDM-g-MAH[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2004, 16(5):14-17.
- [9] 李成园, 周松, 刘志鹏, 等. POE-g-MA 对 nano- CaCO_3 / 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- CaCO_3 / PA66 composites[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(4):43-47.
- [10] 徐翔民, 胡修池, 张予东, 等. 不同表面修饰纳米 SiO_2 / 尼龙 66 复合材料的热性能 [J]. 复合材料学报, 2011, 28(6):71-79.
Xu Xiangmin, Hu Xiuchi, Zhang Yudong, et al. Thermal properties of different surface modified nano- SiO_2 / PA66 composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(6):71-79.
- [11] 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):3 343-3 354.
- [12] 陈妍, 张鹏远, 陈建峰, 等. 纳米改性氢氧化铝 / 尼龙 66 复合材料的制备及其力学性能的研究 [J]. 塑料, 2004, 33(3):54-57.
Chen Yan, Zhang Pengyuan, Chen Jianfeng, et al. Preparation of nano CG-ATH / PA66 composites[J]. Plastics, 2004, 33(3):54-57.
- [13] 张振涛, 刘学习, 张大陆, 等. 纳米硫酸钡增强增韧尼龙 66 [J]. 塑料工业, 2007, 35(S1):150-151.
Zhang Zhentao, Liu Xuexi, Zhang Dalu, et al. Reinforced and toughening of nylon 66 by nano-meter BaSO_4 [J]. China Plastics Industry, 2007, 35(S1):150-151.
- [14] 王小黎, 汤炜, 王克俭. POE-g-MAH 对 PA66 共混体系性能的影响 [J]. 宇航材料工艺, 2013(1):72-77.
Wang Xiaoli, Tang Wei, Wang Kejian. Effect of POE-g-MAH on properties of PA66 blends[J]. Aerospace Materials & Technology, 2013(1):72-77.

我国首创塑料无螺杆塑化挤出技术

塑料加工高能耗、高浪费的“双高”局面有望得到改观。据悉,中国工程院院士、华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心主任瞿金平研究团队基于拉伸流变原理,开发了高分子材料塑化输运方法及设备,研发出塑料无螺杆塑化挤出技术,能耗比传统螺杆挤压系统降低 30% 左右。该技术属于国内外首创。(慧聪塑料网)

中日韩筹建抗菌材料行业组织

中日韩将共同发起筹建国际抗菌材料与制品行业组织,这是从日前在上海召开的抗菌家电技术创新和产业发展圆桌论坛上传来的消息。

三国抗菌协会将共同组成国际抗菌材料与制品行业组

织筹备委员会,对国际抗菌材料与制品行业组织的名称、章程、组织架构、财务规则等相关事宜进行具体磋商,并对相关信息进行定期对外发布。

全国卫生产业企业管理协会抗菌产业分会副理事长李毕忠指出,抗菌材料和制品是 20 世纪 80 年代以来人类在处理微生物与健康卫生关系领域的一项重大科技进步。抗菌产业自 1998 年在我国开始产业化,经过十余年发展已成为一个年产值超过 600 亿元的新兴产业。随着抗菌产业在全球的快速发展,包括我国在内的多个国家和地区纷纷制定了抗菌标准。截至目前,已有多项 ISO 抗菌标准颁布实施,这为国际抗菌材料与制品行业组织的建立打下了基础。

(工程塑料网)