

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.06.007

苯乙烯共聚物增容玻纤增强 PA10T/PPE 复合材料

夏厚胜¹, 姜振¹, 汤娇², 汤家祥², 曹永均¹, 盛仲夷¹, 牛俊峰¹

(1. 浙江科技大学生物与化学工程学院, 浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室, 杭州 310023;

2. 浙江天台祥和实业股份有限公司, 浙江省祥和轨道扣件研究院, 浙江台州 317200)

摘要: 以熔融己内酰胺为溶剂, 通过自由基共聚制得一系列苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)共聚物(PSG), 然后通过熔融共混法制备了 PSG 增容玻璃纤维(GF)增强聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)/聚苯醚(PPE)复合材料。考察了 PSG 增容剂的物化特性以及 PSG 增容剂中 GMA 的含量对 GF/PA10T/PPE 复合材料热学性能、力学性能、微观结构和形貌的影响。结果表明, 制备的 PSG 增容剂 5% 热失重温度不低于 374 °C, 满足 GF/PA10T/PPE 复合材料增容剂的使用要求。加入 PSG 显著改善了 PA10T 相与 PPE 相的相容性, 有效细化了 PPE 分散相, 增强了 GF 与树脂间的界面结合。当 PSG 中的 GMA 物质的量分数为 4% 时, 复合材料展现出最佳的力学性能, 拉伸强度为 130.4 MPa, 弯曲强度为 164.4 MPa, 缺口冲击强度为 7.5 kJ/m², 同时该复合材料的饱和吸水率降低至 1.32%。该复合材料表现出良好的综合性能, 有望在汽车、电器和通信等领域得到应用。

关键词: 增容剂; 苯乙烯共聚物; 聚对苯二甲酰癸二胺; 聚苯醚; 玻璃纤维

中图分类号: TQ316.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)06-0040-07

Glass fiber reinforced PA10T/PPE composites compatibilized by styrene copolymer

XIA Housheng¹, JIANG zhen¹, TANG Jiao², TANG Jiayang², CAO Yongjun¹, SHENG Zhongyi¹, NIU Junfeng¹

(1. Key Laboratory of Chemical and Biological Processing Technology for Farm Products of Zhejiang Province, School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Zhejiang Xianghe Railway Fastener Research Institute, Zhejiang Tiantai Xianghe Industrial Co., Ltd., Taizhou 317200, China)

Abstract : Using molten caprolactam as solvent, a series of styrene-glycidyl methacrylate (GMA) copolymer (PSG) were prepared through free radical copolymerization. Then glass fiber (GF) reinforced poly (decamethylene terephthalamide) (PA10T)/poly (phenylene ether) (PPE) composites compatibilized by PSG were prepared by melt blending. The physical and chemical properties of PSG compatibilizer and the influences of GMA content of PSG compatibilizer on the thermal properties, mechanical properties, microstructure and morphology of GF/PA10T/PPE composites were investigated. The results indicate that the prepared PSG compatibilizer with 5% thermal weight loss temperature not less than 374 °C meets the use requirements for the compatibilizers of GF/PA10T/PPE composite. The addition of PSG significantly improves the compatibility between PA10T and PPE, refines the size of PPE domains, and enhances the interfacial bonds between GF and polymeric matrix. As PSG contained 4 mol% GMA reactive monomer, the compatibilized GF/PA10T/PPE composite exhibits the best mechanical properties. The corresponding tensile, flexural, and notched impact strength are 130.4 MPa, 164.4 MPa, and 7.5 kJ/m², respectively. Moreover, its saturated water absorption rate is as low as 1.32%. The developed composites with good comprehensive properties have potential applications in the fields of automobiles, electrical appliances, and communication devices.

Keywords : compatibilizer ; styrene copolymer ; poly(decamethylene terephthalamide) ; poly(phenylene ether) ; glass fiber

聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)是一种由生物源单体癸二胺和对苯二甲酸合成的半芳香耐高温尼

龙, 已被国内多家公司实现稳定量产, 并被应用于汽车、电子电器、航空航天、化工和水暖等领域^[1-3]。

基金项目: 浙江省尖兵领雁研发攻关计划项目(2022C01177)

通信作者: 牛俊峰, 教授, 主要从事高性能高分子材料与功能聚合物相关研究

收稿日期: 2024-04-22

引用格式: 夏厚胜, 姜振, 汤娇, 等. 苯乙烯共聚物增容玻纤增强 PA10T/PPE 复合材料[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(6): 40-46.

XIA Housheng, JIANG zhen, TANG Jiao, et al. Glass fiber reinforced PA10T/PPE composites compatibilized by styrene copolymer[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(6): 40-46.

但 PA10T 树脂相较于普通尼龙工程塑料价格更昂贵,相较于聚芳醚酮类和聚苯硫醚吸水率更高,相较于聚砜类和聚醚酰亚胺等非晶型特种工程塑料的成型收缩率更大^[4-9]。因此,如能通过共混改性克服 PA10T 的上述缺点,将大幅拓宽其市场应用范围。

聚苯醚(PPE)是一种高玻璃化转变温度、耐水解、低吸水性、低收缩率和低介电常数/损耗的非晶型工程塑料,由于其本身成型性较差,所以常与其他塑料合金化以满足实际工程应用^[10-11]。其中,脂肪族尼龙(尼龙 6、尼龙 66 和尼龙 11 等)与 PPE 的合金化已有二十多年的研究历史,主要采用含活性单体[如马来酸酐(MAH)]的接枝物或共聚物来改善两者间的相容性^[12-17]。但接枝物的活性单体含量相对较低,无法实现 PA10T 与 PPE 的高效相容化,另外其残留的活性单体和过氧化物,可能对 PA10T 的高温加工稳定性和长期耐老化性能造成不利影响。共聚物增容剂多采用反应相对温和的溶液自由基聚合制备,常用溶剂包括甲苯、四氢呋喃、*N,N*-二甲基甲酰胺等。但这些低沸点或油溶性溶剂,在聚合物分离和纯化过程中会释放大量有害挥发性有机物气体或消耗大量乙醇等不良溶剂。

最近,笔者所在的课题组采用高沸点、水溶性的熔融己内酰胺(CL)作为绿色溶剂,将苯乙烯(St)分别与 MAH、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和 3-异丙烯基- α,α -二甲基苄基-异氰酸酯自由基共聚,非常方便地合成并水洗分离出 3 种苯乙烯共聚物,并考察了它们对 PA10T 和 PPE 的相容化作用,其中 St-co-GMA 共聚物(PSG)表现出最佳的相容化效果^[18]。目前市场主流 PA10T 产品是强度更高、耐热性更好和综合成本更低的玻璃纤维(GF)增强改性 PA10T 复合材料(GF/PA10T),如将相容化的 PA10T/PPE 合金进一步通过 GF 进行增强改性将更符合市场需求。因此,笔者采用此前相同方法合成了不同 GMA 含量的 PSG 增容剂,并考察其对 GF 增强 PA10T/PPE 复合材料的微观形貌、热学和力学等性能的影响规律,尝试开发出一款综合性优异的改性特种工程塑料。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA10T:P-8013,协鑫(金乡)新材料有限公司;

PPE:LXR035,中国南通蓝星新化学材料有限

公司;

St:99.5%,苯乙烯(含稳定剂对叔丁基焦儿茶酚),安徽泽升科技股份有限公司;

GMA:98%,安徽泽升科技股份有限公司;

CL:工业级,南京东方化学有限公司;

GF:EDR14-2000-988A,巨石集团有限公司。

1.2 主要设备仪器

同向双螺杆挤出机:HK26-40D,南京科亚化工成套设备有限公司;

注塑机:PL860/270,宁波海天塑机集团有限公司;

万能材料试验机:WDW-100,津南三吉伟业科技有限公司;

摆锤冲击试验机:ZBC1251-2,深圳三思材料检测有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪:ZRZ1402,深圳三思材料检测有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Bruker Vertex 70,德国布鲁克公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:Bruker Avance III HD 400MHz,德国布鲁克公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:PL-GPC220,美国安捷伦公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):Gemini 300,德国蔡司公司;

热重(TG)分析仪:TGA Q500,美国 TA 仪器公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC Q2000,美国 TA 仪器公司;

光学显微镜:SMART 系列生物显微镜,重庆奥特光学仪器有限责任公司。

1.3 样品制备

1.3.1 PSG 增容剂的合成

PSG 增容剂合成的反应式如图 1 所示,具体方法参考此前工作^[18]:将 600 g CL 与 400 g St/GMA 混合单体加入装有机械搅拌的三口烧瓶,加入 2.0 g 偶氮二异丁腈(AIBN)引发剂,反应体系在 200 r/min 搅拌速度和 0.5 L/min 氮气气氛下于 80 °C 恒温反应 24 h。聚合反应完成后,将产物进行机械粉碎后用去离子水洗除水溶性 CL 溶剂,然后用热的乙醇洗除油性未转化单体,干燥后得到 PSG 增容剂。根据投料 GMA 占 GMA/St 混合单体物质的量分数的 2%,

4%和6%,对应样品分别命名为PSG-2, PSG-4和PSG-6。

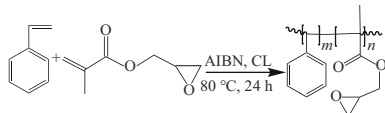


图1 共聚型PSG增容剂的合成反应式

Fig. 1 Reaction formula for synthesis of copolymer-type PSG compatibilizers

1.3.2 GF/PA10T/PPE复合材料的制备

首先,将干燥的PA10T,PPE和PSG按照质量比80/20/1预混合,后经温度设置为310~330 °C、转速设置为300 r/min的双螺杆挤出机造粒,制得PA10T/PPE合金。该合金颗粒经120 °C干燥8 h后用于进一步GF增强改性,设备工艺参数同上,GF长丝从设备中部排气口加入,通过合金颗粒下料频率和GF根数控制复合材料的GF质量分数为(30±0.2)%。最后,将充分干燥的GF增强复合材料颗粒加入注塑机中,在成型温度310~330 °C和模具温度150 °C条件下制作ISO标准样条。根据增容剂PSG-2,PSG-4和PSG-6的不同,复合材料颗粒或样条分别标记为C1,C2和C3。GF增强PA10T复合材料(GF/PA10T)颗粒和样条也按照相同方法制备,用作参照样品。

1.4 测试与表征

FTIR测试:采用KBr压片法,扫描范围4 000~400 cm^{-1} ,扫描次数64,分辨率为2 cm^{-1} 。

核磁共振氢谱(^1H -NMR)测试:用氘代氯仿为溶剂,将样品充分溶解后,利用NMR仪测试PSG增容剂的氢谱。

TG测试:取5~10 mg样品,在氮气气氛下,以10 °C/min从30 °C升温至750 °C。

GPC测试:以聚苯乙烯(PS)为标准品,流动相为四氢呋喃(THF),测定PSG增容剂的分子量。

Molau测试:将0.4 g样品和20 mL六氟异丙醇(HFIP)溶剂加入样品瓶,超声振动促进样品充分溶解或分散,摇晃形成均匀体系后静置48 h后拍照。

MFR测试:根据ISO 1133-1:2011测试,测试温度330 °C,负荷1.2 kg。

DSC测试:在氮气气氛下,以50 °C/min的升温速率由30 °C升至350 °C,恒温2 min以消除热历史,再以10 °C/min降温至30 °C,恒温2 min,最后以10 °C/min第二次升温至350 °C。

SEM测试:将缺口冲击样条经液氮脆断,断面在室温下用THF刻蚀,经80 °C真空干燥12 h后用

导电胶固定在样品台,喷金60 s后在20 kV加速电压下观察刻蚀断面形貌。

力学性能测试:拉伸强度按ISO 527-1:2019测试,拉伸速度为10 mm/min;弯曲强度按ISO 178:2019测试,弯曲速率为2 mm/min;简支梁缺口冲击强度按ISO 180:2019测试,A型缺口。

吸水率测试:参考ISO 62:2008测试,将拉伸样条浸入100 °C去离子水中煮沸,每24 h取样擦干表面水分后使用精密分析天平称量,重复上述吸水称重过程直至样条质量不再增加,由样条吸水前后的质量变化计算出吸水率。

2 结果与讨论

2.1 PSG增容剂的结构与性能

图2a是PSG-2,PSG-4和PSG-6的FTIR谱图。由图2a看出,所有样品在3 100 cm^{-1} 至2 800 cm^{-1} 的吸收峰对应于PS主链和芳香环的C—H伸缩振动,1 595 cm^{-1} 附近的吸收峰对应芳香环的C—C伸缩振动,未出现CL溶剂的特征吸收峰(3 330 cm^{-1} ,C—N伸缩振动),表明水洗-醇洗过程可以彻底去除CL溶剂。另外,PSG样品均在1 730 cm^{-1} 附近出现了一C=O特征峰,随GMA投料比增加该吸收峰增

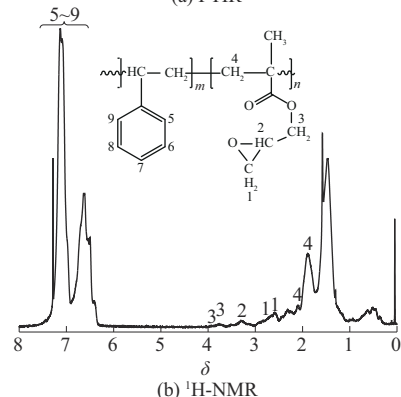
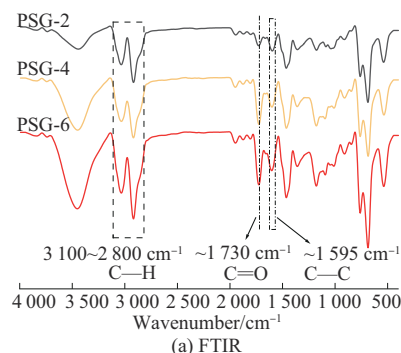


图2 PSG-2,PSG-4和PSG-6增容剂的FTIR谱图和PSG-6的 ^1H -NMR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PSG-2,PSG-4 and PSG-6 compatibilizers and ^1H -NMR spectra of PSG-6

强。图 2b 列出的是 PSG-6 增容剂的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,其中化学位移 $\delta=1.9$ 和 $\delta=2.1$ 对应于 St 和 GMA 相连碳上的氢原子,结合上述 FTIR 结果证明成功合成了 St-co-GMA 共聚物^[19]。通过 PSG 样品在 $\delta=3.3$ 和 $\delta=6.60\sim 7.3$ 处的峰面积,归一化法计算出 PSG-2, PSG-4 和 PSG-6 样品的实际 GMA 单体物质的量分数分别为 1.8%, 4.1% 和 6.1%,该结果与 GMA 投料比接近^[20]。

另外,还测试了增容剂的合成产率、分子量和热失重等特性参数,结果见表 1。由表 1 可以看出,PSG-2, PSG-4 和 PSG-6 的产率分别为 90.2%, 93.3% 和 86.8%,表明采用熔融 CL 溶剂的自由基聚合可以较高效地合成苯乙烯共聚物。它们的数均分子量(M_n)为 $(3.2\sim 3.7)\times 10^4\text{ g/mol}$,处于中等数值范围,不会对被添加聚合物体系的力学性能和黏度造成明显影响。另外,全部 PSG 增容剂样品的多分散系数(PDI)值较大,说明合成的增容剂分子量是多分散的,这与本法采用的自由基聚合策略有关。TG 测试得到的失重 5% 的温度(T_{d5})是评价增容剂热稳定性的重要指标,PSG-2, PSG-4 和 PSG-6 样品的 T_{d5} 值分别为 374, 386, 374 $^{\circ}\text{C}$,明显高于 GF/PA10T/PPE 复合材料加工成型的最高设定温度(330 $^{\circ}\text{C}$),表明 PSG 共聚物的热稳定性能使其被用作 GF/PA10T/PPE 复合材料的增容剂。

表 1 PSG 增容剂的物化特性表

Tab. 1 Physical and chemical properties of PSG compatibilizers

Sample	Yield/%	$M_n/(\times 10^4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})$	Reactive mono-mer content/mol%	$T_{d5}/^{\circ}\text{C}$	PDI
PSG-2	90.2	3.3	1.8	374	3.4
PSG-4	93.3	3.2	4.1	386	3.0
PSG-6	86.8	3.7	6.1	374	4.0

2.2 PSG 对复合材料相容性影响

Molau 测试是定性研究合金体系相容性的简易方法,因此采用 PA10T 的良溶剂 HFIP 进行溶解试验,评估 GF/PA10T/PPE 复合材料体系的相容性。理论上 HFIP 将溶解 PA10T 形成均匀溶液,高密度填料 GF 将沉淀至底部,低密度的分散相 PPE 倾向上浮至顶部。Molau 测试结果如图 3 所示,参照样品 PA10T, PPE 和 GF/PA10T 的实验结果完全符合预期。C1, C2 和 C3 样品的乳白色区域均明显增加,表明 3 种 PSG 均表现出良好的相容化效果。该现象可能是由于 PSG 的侧链环氧基与 PA10T 的末端氨基或羧基在熔融共混过程中原位生成 PS-g-PA10T,该接枝聚合物能起到类似于乳化剂作用,有效细化和

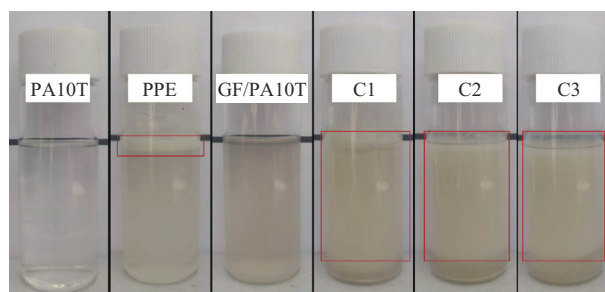


图 3 GF/PA10T/PPE 复合材料在 HFIP 中的 Molau 测试溶液

Fig. 3 Molau test solutions in HFIP for GF/PA10T/PPE composites

稳定 PPE 颗粒。

2.3 复合材料微观形貌分析

图 4 是 GF/PA10T 和 GF/PA10T/PPE 复合材料样品断面经 THF 刻蚀后的 SEM 结果。由图 4 可以看出,所有 GF/PA10T/PPE 样品断面分布着 GF 和 THF 刻蚀 PPE 分散相留下的“孔洞”。C1, C2 和 C3 样品的 PPE 相粒径分布较窄,其平均直径分别为 0.51, 0.44, 0.79 μm ,该值均远低于此前报道未相容化 PA10T/PPE 合金中 PPE 分散相直径(2.1 μm),表明 PSG 可以明显稳定和细化 PPE 分散相,这与上述的 Molau 测试结果一致。另外,在 GF/PA10T 样品表面可以看到轮廓清晰的 GF,其直径约为 12.9 μm ,这与 988A GF 产品标准直径 13 μm 基本一致。GF/PA10T/PPE 复合材料的 GF 表面均被树脂包覆,尤其是 C2 样品 GF 的树脂包裹层较厚,表明 PSG 增容剂(尤其是 PSG-4)还能改善 GF 与树脂间的界面结合。这可能由于 988A GF 出厂前经过硅烷偶联剂处理,其表面活性基团能与环氧基反应,从而在 GF

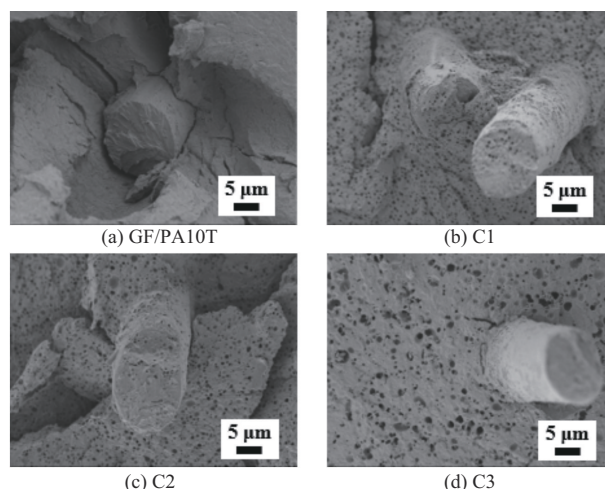


图 4 GF/PA10T 和 GF/PA10T/PPE 复合材料断面经 THF 刻蚀的 SEM 照片

Fig. 4 SEM micrographs of THF-etched fracture surface of GF/PA10T and GF/PA10T/PPE composites

表面接枝一定数量高分子链,能与基体树脂形成分子链缠结,从而更好地进行应力传递。

GF增强复合材料的力学性能除了取决于树脂和GF界面状态外,GF的长度也起到至关重要的作用,因此将复合材料的树脂分别经过HFIP和THF溶剂溶掉PA10T和PPE组分后收集到GF,进一步用光学显微镜观察。结果如图5所示。由图5得出,GF/PA10T,C1,C2和C3样品的GF平均长度分别为417.1,364.0,380.2,332.1 μm 。MFR测试结果如图6所示,可以看出GF/PA10T,C1,C2,C3样品在330 $^{\circ}\text{C}$,1.2 kg负荷下的MFR分别为33.2,13.4,9.3,8.2 g/10 min,即随着PSG增容剂中GMA含量提高,复合材料的熔体黏度相应增加,这与它们的GF长度变化规律相吻合。上述结果可以归因于PSG的扩链效应:PSG侧链上的多个环氧官能团能与PA10T分子链的端羧基或端氨基反应,形成部分超高分子量的PS-g-PA10T聚合物,从而造成复合材料

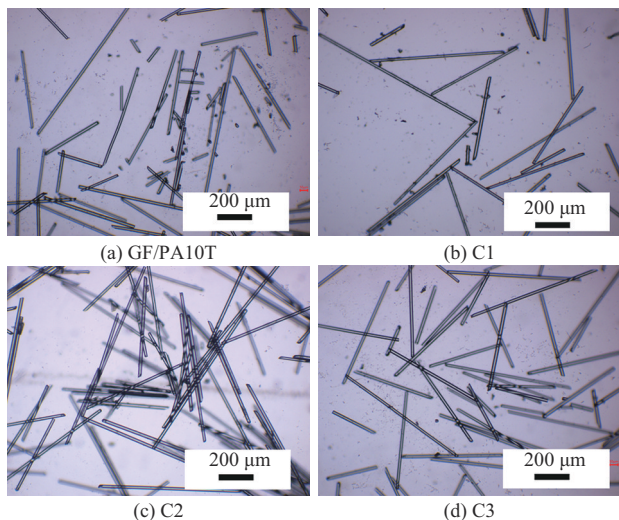


图5 GF/PA10T和GF/PA10T/PPE复合材料中GF的光学显微镜照片

Fig. 5 Optical microscopy photograph of GF in GF/PA10T and GF/PA10T/PPE composites

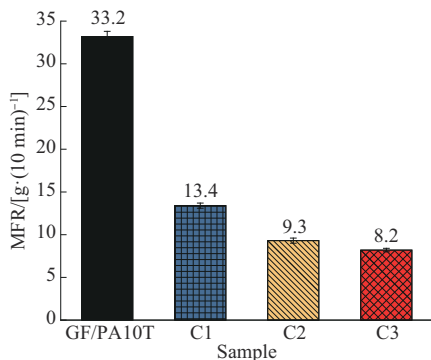


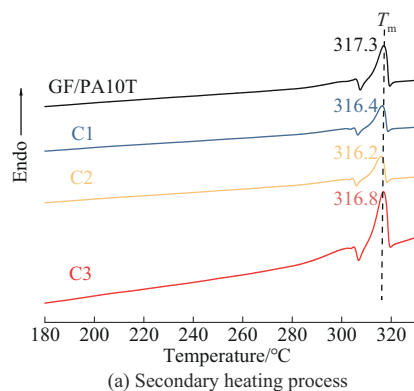
图6 GF/PA10T和GF/PA10T/PPE复合材料的MFR

Fig. 6 MFR of GF/PA10T and GF/PA10T/PPE composites

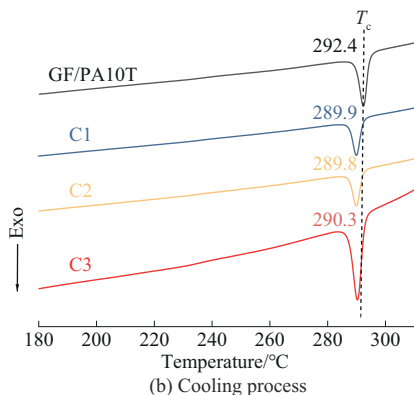
熔体黏度升高。这也表明,PSG-6含有更多的环氧官能团,能接枝更多PA10T侧链,形成更高分子量的PS-g-PA10T梳型聚合物,这会使PA10T/PPE熔体的黏度快速上升,熔融共混过程中传递至GF的剪切力更大,最终造成C3样品的GF断裂变短最严重。

2.4 复合材料的熔融结晶性能分析

图7是GF/PA10T和GF/PA10T/PPE复合材料的DSC曲线。由图7可见,所有样品在二次升温曲线上出现了两个熔融峰,其中GF/PA10T的熔融温度(T_m)分别为305.6 $^{\circ}\text{C}$ 和317.3 $^{\circ}\text{C}$,这种现象经常出现在PA类半结晶聚合物,通常认为可能是PA结晶过程中形成的不同晶型、不同完善程度或不同晶片厚度的晶体,或者是由于熔融过程中的重结晶而引起^[21-22]。复合材料样品中PA10T对应的熔融峰形/峰值与GF/PA10T相似,说明添加PPE和PSG增容剂对PA10T的晶片厚度影响较小。但在结晶曲线中,GF/PA10T的结晶温度(T_c)为292.4 $^{\circ}\text{C}$,而复合材料的 T_c 降低到289.9~290.3 $^{\circ}\text{C}$,说明PPE和原位生成的PS-g-PA10T会阻碍PA10T的结晶。所有复合材料熔融和结晶曲线上未观察到PPE的玻璃化转变,这主要是由于PPE质量分数仅约14%,且PA10T的熔融/结晶强峰掩盖了PPE的玻璃化转变弱信号。



(a) Secondary heating process



(b) Cooling process

图7 GF/PA10T和GF/PA10T/PPE复合材料的DSC曲线

Fig. 7 DSC curves of GF/PA10T and GF/PA10T/PPE composites

2.5 复合材料的力学性能分析

表2列出了GF/PA10T和GF/PA10T/PPE复合材料的力学性能。由表2可见,所有样品的缺口冲击强度接近,处于 $7.0\sim 7.7\text{ kJ/m}^2$ 的较高水平,其变化规律与灰分中GF的平均长度一致,GF平均长度越大,缺口冲击强度越高。GF/PA10T的拉伸强度为138.3 MPa,弯曲强度为177.1 MPa,均不同程度高于GF/PA10T/PPE复合材料。这主要是由于PA10T树脂本身拉伸强度高于PPE,并且GF/PA10T体系的GF平均长度远高于后者。C2样品的拉伸强度为130.4 MPa,弯曲强度为164.4 MPa,均明显高于C1和C3样品。这是因为PSG-4的相容化效率最高使得PPE相粒径最小,同时其扩链效应相对较低,能保持较大的GF平均长度。C3样品的拉伸强度和弯曲强度最低,这可能是由于PSG-6与PA10T原位反应生成大分子量的PS-g-PA10T,不能有效发挥其相容化作用,还造成GF剪切碎化严重。

表2 GF/PA10T和GF/PA10T/PPE复合材料的力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of GF/PA10T and GF/PA10T/PPE composites

Samples	Tensile strength/ MPa	Bending strength/ MPa	Bending modulus/ MPa	Notched Izod impact strength/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
GF/PA10T	138.3 $\pm$ 2.3	177.1 $\pm$ 0.3	6 579.5 $\pm$ 48.7	7.7 $\pm$ 0.3
C1	115.3 $\pm$ 2.7	155.1 $\pm$ 2.1	6 542.9 $\pm$ 25.2	7.6 $\pm$ 0.7
C2	130.4 $\pm$ 3.0	164.4 $\pm$ 6.1	6 510.9 $\pm$ 38.6	7.5 $\pm$ 0.2
C3	127.0 $\pm$ 2.4	152.4 $\pm$ 4.3	6 474.3 $\pm$ 5.4	7.0 $\pm$ 0.2

2.6 复合材料的吸水性能分析

图8是GF/PA10T与GF/PA10T/PPE复合材料的吸水率测试结果。从图8可以看出,GF/PA10T的吸水率为1.57%,这是因为PA10T基体树脂本身含有较少的极性酰胺基团,同时GF吸水率低,所以GF/PA10T复合材料总体表现出相对较低的吸水

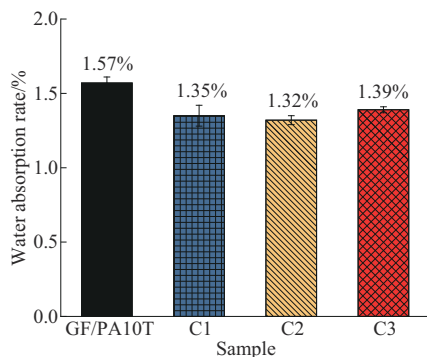


图8 GF/PA10T和GF/PA10T/PPE复合材料的吸水率

Fig. 8 Water absorption rate of GF/PA10T and GF/PA10T/PPE composites

率,但1.57%的吸水率远高于聚苯硫醚、聚砜和聚醚酮等其他特种工程塑料,无法满足特殊应用要求。C1,C2,C3样品的吸水率明显低于GF/PA10T样品,这主要是由于其PPE组分吸水率仅为0.2%^[23]。另外,C2样品表现出最低的吸水率1.32%,这可能是由于PSG-4增容剂能更好地改善PA10T与PPE间的相容性,能更有效地降低两相界面处间隙,从而降低复合材料的吸水率。

3 结论

(1)通过熔融CL为溶剂,采用溶液自由基聚合合成了不同GMA含量的St-co-GMA共聚物(PSG)。PSG-2,PSG-4和PSG-6的合成转化率分别为90.2%,93.3%和86.8%,GMA的实际物质的量分数分别为1.8%,4.1%和6.1%;所有增容剂样品的分子量分布较宽(多分散指数为3.0~4.0),数均分子量在 $(3.2\sim 3.7)\times 10^4\text{ g/mol}$ 范围内,5%热失重温度均不低于374℃。上述结构和性能满足GF/PA10T/PPE复合材料体系增容剂的设计预期。

(2)通过Molau测试和SEM观察,发现PSG增容剂能明显稳定和细化PPE分散相颗粒,同时能改善GF与PA10T/PPE基体间的界面黏结层厚度。PSG还表现出扩链效果,随着增容剂中GMA含量提高,对应复合材料的MFR降低,C1,C2和C3的MFR分别为13.4,9.3,8.2 g/10 min。另外,高黏度熔体PA10/PPE传递给GF的剪切力更强,从而造成复合材料中GF长度由GF/PA10T样品的417.1 μm降低至C3样品的332.1 μm。

(3)相比GF/PA10T样品,复合材料的熔融峰形和峰值接近,但其结晶温度略有降低,表明PPE和PSG组分对PA10T形成的晶型和晶片厚度影响不大,但是会阻碍PA10T的结晶。

(4)随着PSG增容剂中GMA含量的增加,GF/PA10T/PPE复合材料的拉伸强度和弯曲强度呈先增大后减小的趋势,这种变化趋势是PSG相容化良性作用与扩链增黏造成GF剪切变短的不良作用间的平衡。其中添加1份PSG-4增容剂的GF/PA10T/PPE样品的综合力学性能达到最佳,其拉伸强度为130.4 MPa,弯曲强度为164.4 MPa,缺口冲击强度为7.5 kJ/m²。

参考文献

- [1] ZHU R L, PU Z, HE G, et al. Effect of addition of 1,6-hexanediamine on thermal properties and crystallization behaviors of biobased PA10T polyamides[J]. Journal of Polymer Research,

- 2023,30(6). DOI:10.1007/s10965-023-03563-3.
- [2] 付绪兵,杨桂生,童光辉,等. 高温尼龙 PA10T 改性研究最新进展[J]. 高分子通报,2021(1):1-9.
FU Xubing, YANG Guisheng, TONG Guanghui, et al. The latest progress in the modification of heat-resistant nylon PA10T[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2021(1):1-9.
- [3] CANDAU N, GALLAND S, CRETENOU D J, et al. High-performance polyamides with engineered disorder[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12(44):6 426-6 435.
- [4] TONG X, WANG Z, ZHANG M L, et al. Synthesis, characterization and non-isothermal crystallization kinetics of a new family of poly (ether-block-amide) s based on nylon 10T/10I[J]. Polymers, 2020, 13(1). DOI:10.3390/polym13010072.
- [5] OSTI DE MORAES D V, DE MELO MORGADO G F, MAGNABOSCO R, et al. Study of the influence of PPS, PAEK, and PEEK thermoplastic matrices on the static mechanical behavior of carbon fiber - reinforced composites[J]. Polymer Composites, 2024, 45(2):1 726-1 736.
- [6] HRON R, KADLEC M, RŮŽEK R. Effect of the test procedure and thermoplastic composite resin type on the curved beam strength [J]. Materials, 2021, 14(2). DOI:10.3390/ma14020352.
- [7] HU H X, LI C, WANG C J, et al. Curing kinetics, thermal and erosive wear characteristics of bismaleimide blends modified by polyaryletherketone[J]. High Performance Polymers, 2023, 35(2): 126-141.
- [8] KOROKHIN R A, SOLODILOV V I, ZVEREVA U G, et al. Epoxy polymers modified with polyetherimide. Part II: Physico-mechanical properties of modified epoxy oligomers and carbon fiber reinforced plastics based on them[J]. Polymer Bulletin, 2020, 77: 2 039-2 057.
- [9] XU T W, WU D, WU L. Poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) (PPO) —a versatile starting polymer for proton conductive membranes (PCMs)[J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33(9): 894-915.
- [10] SEMSARZADEH A M, AMIRI S. Synthesis and characterization of poly (phenylene oxide) -based block copolymers via cobalt mediated radical polymerization (CMRP) [J]. Silicon, 2014, 6: 27-34.
- [11] ZHANG Z Y, CAI K P, LIU S B, et al. The effect of HIPS-g-MAH on the mechanical properties of PA66/PPO alloy[J]. Polymer Bulletin, 2022, 79(9):7 939-7 951.
- [12] GONG K Q, TIAN H C, LIU H, et al. Grafting of isobutylene - isoprene rubber with glycidyl methacrylate and its reactive compatibilization effect on isobutylene - isoprene rubber/polyamides 12 blends[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(45):16 258-16 266.
- [13] LI B, ZHANG Y, BAI X, et al. Effect of PPO-g-MA on structures and properties of PPO/PA6/short glass fiber composites[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2009, 47(22): 2 188-2 197.
- [14] ZHANG Y, DAI X Y, YANG D, et al. Polyamide 66/poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) compatibilization with styrene-acrylonitrile-glycidyl methacrylate: Rheology, morphology, and mechanical properties[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2024, 29(2):98-108.
- [15] QIU W L, ENDO T, HIROTSU T. A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(9):1 979-1 984.
- [16] KELNAR I, STEPHAN M, JAKISCH L, et al. Compatibilization of PA6/PPO blend with carboxylated poly (styrene) compounds [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80(12): 2 273 - 2 280.
- [17] BAG S, GHOSH S, PAUL S, et al. Styrene - maleimide/maleic anhydride alternating copolymers: Recent advances and future perspectives[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2021, 42 (23). DOI:10.1002/marc.202100501.
- [18] XIA H S, JIANG Z, ZHOU J P, et al. Green synthesis of reactive copolymers in molten ϵ -caprolactam solvent and their compatibilizing effects in PA10T/PPO blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(44). DOI:10.1002/app.54604.
- [19] ROSALES - GUZMÁN M, PÉREZ - CAMACHO O, TORRES - LUBIÁN R, et al. Kinetic and Copolymer composition investigations of the free radical copolymerization of 1-octene with glycidyl methacrylate[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2018, 219(14). DOI:10.1002/macp.201800084.
- [20] 刘志鹏. 低分子量甲基丙烯酸缩水甘油酯类扩链剂的合成及应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
LIU Zhipeng. Synthesis and application of low molecular weight glycidyl methacrylate chain extenders[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.
- [21] Li Y J, ZHU X Y, TIAN G H, et al. Multiple melting endotherms in melt-crystallized nylon 10, 12[J]. Polymer International, 2001, 50(6):677-682.
- [22] 叶振兴. 高性能玻璃纤维增强 PA10T/PA66 复合材料的制备及其性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
YE Zhenxing. Study on preparation and properties of high performance glass fiber reinforced PA10T/PA66 composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [23] GUO Z H, SHEN Y, FANG Z P. Compatibilization of polyamide 6/poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) blends by poly (styrene-co-maleic anhydride) [J]. Journal of Polymer Engineering, 2014, 34(2):193-199.