

SEBS-g-MAH 和 EP 复合增容 PA610/PC 合金的研究^{*}

赵清香 罗楠 王玉东 刘民英 陈战有 胡雪梅 杨韶辉

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要 选用 SEBS-g-MAH 和 EP 为复合增容剂,采用熔融挤出的方法制备了 PA610/PC 合金,研究了该合金的力学性能、熔融结晶及微观结构形态。结果表明,当 PA610/SEBS-g-MAH(EP)/PC 组分为 75/9(2)/25 时,合金的冲击强度比不加增容剂时提高了 281.4%,断裂伸长率提高了 346.0%。而增容剂的加入使合金中 PA610 的结晶温度升高,结晶速率增大而结晶度降低,由于异相成核作用使结晶发生细化,使得韧性提高、熔点降低。微观结构形态研究表明,在只加入 SEBS-g-MAH 的 PA610/PC 合金中,合金断面有很多 PC 被拔出及余留空洞的现象;在加入 EP 协同增容后,PC 被拔出的现象减少,与 PA610 基体的界面粘合增强,空洞消失。

关键词 尼龙 610 聚碳酸酯 马来酸酐接枝(苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯)嵌段共聚物 环氧树脂 力学性能 熔融与结晶 微观形态

尼龙 610(PA610)和聚碳酸酯(PC)都是性能优良的工程塑料,但是 PA610 的韧性较差和 PC 的不易成型加工限制了它们各自的广泛应用,而 PA610 的耐磨、自润滑及易成型加工的优点和 PC 的韧性优良、尺寸稳定性好^[1]的特点正好可以互补,二者共混合金的制备达到了扬长避短、提高综合性能的目的。因此,可以通过聚合物熔融共混的方法制备 PA610/PC 合金,以改善 PA610 的冲击性能,拓宽它的应用范围。

但是 PA 和 PC 合金是热力学不相容体系,两者的极性及溶解度参数相差大,因而使两相间因界面张力大、界面粘接力弱,导致分散状况不好,合金的力学性能差。而反应性增容和弹性体增容是近年来研究的热点。反应性增容剂在熔融共混过程中与组分物质发生化学反应,原位生成嵌段或接枝共聚物,增容效果较好。但是弹性体增容在传递应力、分散应变能方面更有优势。因此,笔者选用马来酸酐接枝(苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯)嵌段共聚物(SEBS-g-MAH)及环氧树脂(EP)复合增容剂,制备了冲击性能优异的 PA610/PC 共混合金。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA610: II 级,宜兴市化学试剂厂;

PC: L-1250Y,上海帝人化工公司;

双酚 A 型 EP: DYD-909,大连齐化化工有限公司;

SEBS-g-MAH: 接枝度 1.74%,北京普利宏斌化工材料有限公司;

EMG [高分子量的(乙烯/马来酸酐/甲基丙烯

酸缩水甘油酯)三元共聚物]: KTJ-7A 型,沈阳科通塑胶科技有限公司。

1.2 设备、仪器

双螺杆挤出机: TE34 型,南京科亚公司;

电脑控制精密注塑机: F80WZ 型,宁波海天塑料机械有限公司;

万能制样机: HYW 型,河北承德试验机总厂;

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 型,吉林大学科教仪器厂;

差示扫描量热(DSC)仪: NETZCH-DSC 204 型,德国 NETZSCH 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6700F 型,日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

将 PA610 和 PC 及增容剂充分干燥后,按照表 1 所示的配比进行预混合,在 200~240℃ 下挤出造粒并注塑成标准试样。

表 1 PA610/SEBS-g-MAH(EP)/PC 合金各组分的配比 份

名称	配方编号				
	SE1	SE3	SE5	SE7	SE9
PA610	75	75	75	75	75
PC	25	25	25	25	25
SEBS-g-MAH	1	3	5	7	9
EP	2	2	2	2	2

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

^{*} 河南省杰出人才创新基金资助项目(0521001300)

收稿日期: 2007-06-12

弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试;
冲击性能按 GB/T 1843 - 1996 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同增容剂对合金力学性能的影响

增容剂有很多类型, 不同的增容剂的增容机理不同, 从而对合金性能及相容性的影响是不一样的。

表 2 不同增容剂对合金力学性能的影响

组分比	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	断裂伸长率 /%	拉伸强度 / MPa	拉伸屈服强度 / MPa	断裂强度 / MPa	拉伸弹性模量 / MPa
PA/PC(75/25)	4.6	50.9	56	56	43	2 079
PA610/EP/PC (75/2/25)	8.5	183	59	59	59	2 152
PA610/EMG/PC (75/9/25)	8.1	136	58	58	47	2 067
PA610/EMG(EP)/PC (75/9(2)/25)	11.3	171	57	57	51	2 058
PA610/SEBS-g-MAH/PC (75/9/25)	8.3	212	57	57	54	1 938
PA610/SEBS-g-MAH(EP)/PC (75/9(2)/25)	17.8	227	58	58	52	1 932

而且由于是反应性增容, 合金的界面粘结性较好, 界面强度高, 因此合金的拉伸强度基本不变。但是由于 EP 本身存在质脆、耐冲击性差、容易开裂等问题^[2], 虽然合金的相容性得到了改善, 但是韧性提高幅度不大。

因此, 拟采用一些弹性体来作为增容剂, 可以有效地传递或转移冲击能量, 促进应力分布, 对合金韧性的提高应该有更大的帮助。首先选用了 PC 专用增容剂即含有高分子量乙烯、马来酸酐、甲基丙烯酸缩水甘油酯的 EMG 制备了一系列合金。PC 容易与带环氧基团的 EMG 反应, 而环氧基团和马来酸酐上的酸酐基团又容易与 PA 分子链上的酰胺基团、羧基和胺基反应^[3], 使得 EMG 起到了良好的增容作用, 有利于 PC 与 PA610 界面的粘结, 从而有利于能量的传递, 使得合金的韧性得到提高。但是, EMG 中环氧基的含量较少, 与 PC 的反应程度有限, 在很大程度上限制了合金韧性的提高。因此又加入 2 份 EP 来协同增容, 从而使合金的冲击强度得到大幅度的提高, 比未加 EP 时提高了 142.0%, 断裂伸长率比未加 EP 时提高了 236.2%, 断裂强度也得到了很大的提高, 而拉伸强度与屈服强度保持率分别为 92.3% 和 92.2%。

在以上研究的基础上, 又选用 SEBS-g-MAH 作为增容剂制备了 PA610/PC 合金。当加入 9 份 SEBS-g-MAH 时, 合金的冲击强度比未加增容剂时

因此, 表 2 列出不同增容剂对 PA610/PC 合金力学性能的影响。

从表 2 可以看出, 只加入 EP 增容时, 由于 EP 既能与 PA610 的 $-\text{NH}_2$ 又能与 PC 的 $-\text{COOH}$ 发生反应, 一定程度地改善了 PA610 与 PC 的相容性, 使合金的缺口冲击强度比不加增容剂时提高了 81.4%,

提高了 76.9%, 断裂伸长率比未加增容剂时提高了 317.3%。这是由于 SEBS-g-MAH 与 PA610 发生末端基反应^[4], 其链段又与 PC 的链段相容^[5], 使 SEBS 包裹在 PC 相上, 促进了两相的相容性。但是 PC 相与 SEBS 的界面粘结力弱, 因此合金的韧性提高有限。

同样加入 2 份 EP 来协同增容, 其韧性提高更加明显。这是由于 EP 能同时与 PA610 及 PC 的末端基反应, 提高了两相界面粘结力, 从而使应力的传递更加顺畅, 加上 SEBS-g-MAH 弹性体的作用, 在合金受力时 SEBS-g-MAH 即发生变形可有效传递应力及冲击能量给 PC 相。

从以上增容剂对合金力学性能的影响可以看出, 反应性增容剂主要起到了界面连接的作用, 而弹性体增容剂则主要起到了增韧界面的作用。反应性增容剂与弹性体增容剂合理的选配与应用, 才能充分发挥增容剂各自的优点。

2.2 SEBS-g-MAH 含量对合金力学性能的影响

SEBS-g-MAH 是大多数 PA 增韧时选用的增容剂, 增韧效果非常明显。而且 SEBS-g-MAH 的 MAH 可以与 PA 的末端基反应, 而 SEBS-g-MAH 的苯乙烯链段又与 PC 的链段相容, 因此可选为 PA610 与 PC 的增容剂。为了进一步提高与 PC 界面的相容性可以加入 EP 来改善, 从而使合金的界面强度进一步得到提高。图 1、图 2 分别为 SEBS-g-MAH 含

量对 PA610/PC 合金缺口冲击强度和拉伸强度, 以及断裂伸长率和断裂强度的影响(EP 含量固定 2 份)。

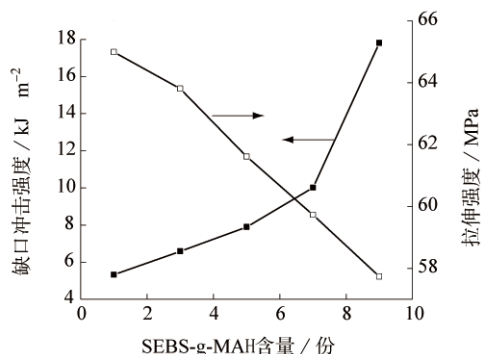


图 1 SEBS-g-MAH 含量对 PA610/PC 合金缺口冲击强度和拉伸强度的影响

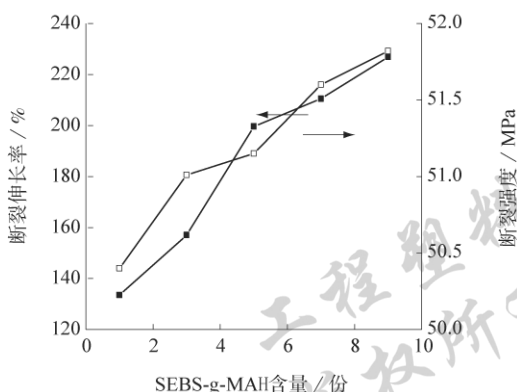


图 2 SEBS-g-MAH 含量对 PA610/PC 合金断裂伸长率和断裂强度的影响

从图 1 和表 2 可以看出, 合金的冲击强度随着 SEBS-g-MAH 含量的增加而逐渐提高。当 SEBS-g-MAH 含量为 9 份时, 合金的冲击强度比不加增容剂时提高了 281.4%, 比只加 SEBS-g-MAH 的合金提高了 115.6%。因此合金的冲击性能得到了很大的提高。从图 2 可以看出, 在加入 EP 后断裂伸长率也有了很大的提高, 在 SEBS-g-MAH 含量为 9 份时, 比不加增容剂时提高了 346.0%。

界面特征在多相共混物的拉伸性能中起到很重要的作用。分散相与基体间的界面上应力传递得不连续会导致界面的应力集中, 并降低共混物的拉伸性能^[6]。从图 1、图 2 可以看出, 拉伸强度随着 SEBS-g-MAH 含量的增加而降低, 断裂强度则逐渐增加。由于 SEBS-g-MAH 与 PC 之间的连接主要是物理作用力, 从而使合金的界面强度存在薄弱点。而且 SEBS-g-MAH 的本身强度低, 因此 SEBS-g-MAH 的加入使合金的拉伸强度有所降低。但比只加入 SEBS-g-MAH 的合金还是得到了提高。这是因

为 EP 通过化学连接加强了界面的粘结力, 一定程度上改善了应力传递情况, 从而使刚性有所提高。在加入 9 份 SEBS-g-MAH 时, 合金的拉伸强度保持率为 91.9%。

2.3 PA610/SEBS-g-MAH(EP)/PC 合金的熔融与结晶行为

对于结晶与非晶聚合物的共混物, 存在两种相分离: ①由熔融态时热力学不相容导致的液-液相分离; ②熔融态时为热力学相容(均相), 但由结晶导致相分离^[7]。PA610 和 PC 是热力学不相容体系, 在熔融结晶过程中, PA610 的结晶必然受到 PC 及增容剂的影响, 从而影响到合金的力学性能。因此对聚合物熔融和结晶的研究具有重要的理论和实际意义。

PA610/SEBS-g-MAH(EP)/PC 合金的二次熔融曲线、结晶曲线及其参数分别见图 3、图 4 和表 3。

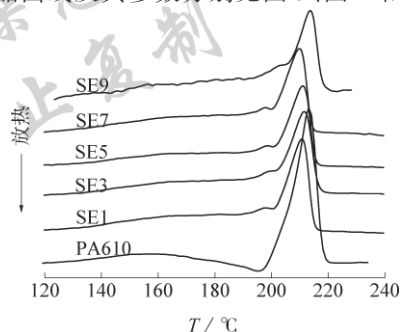


图 3 PA610/SEBS-g-MAH(EP)/PC 合金的二次熔融曲线

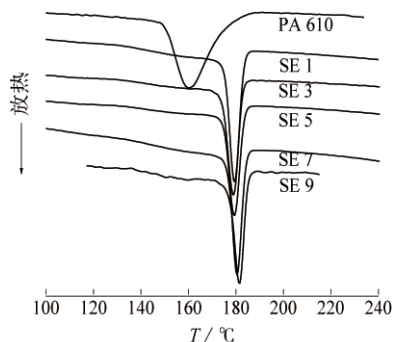


图 4 PA610/SEBS-g-MAH(EP)/PC 合金的结晶曲线

由合金的二次熔融曲线(图 3)可以看出, 加入 SEBS-g-MAH 和 EP 后, 合金的熔融峰变得宽而钝。由于 SEBS-g-MAH 为弹性体, 它的加入破坏了 PA610 的结晶规整性, 结晶在较低温度下瓦解, 使 PA610/SEBS-g-MAH(EP)/PC 合金的熔点略有降低。从表 3 可以看出, 随着 SEBS-g-MAH 含量的增加, 合金的熔融焓也逐步降低, 这是因为 PC 或增容剂进入 PA610 结晶相中, 使 PA610 的结晶不完善,

缺陷增多,导致结晶度下降;结晶度下降的另一个原因可能是 PC 与 PA610 的界面相互作用的增强而导致 PA610 结晶动力学过程减缓^[8]。因此可以推断,借助异相成核的作用,合金中可能生成了大量的小晶核,但受到 PC 相态或增容剂的影响使晶核不能继续生长。也正是如此才使该系列合金的韧性得到了很大的提高。SEBS-g-MAH 与 EP 的加入使得两相界面之间的作用增强,导致共混体系的结晶温度和峰形都发生了变化。从图 4 可以看出,合金中 PA610 的结晶温度比纯 PA610 的要高,最高相差达 21.3℃,而且结晶峰温度范围变窄,过冷度减小,说明 PA610 的结晶更加容易,但是结晶速率加快导致晶体的完善性变差,而且由于异相成核作用使结晶发生细化,使得韧性提高,熔点降低。

表 3 PA610/SEBS-g-MAH(EP)/PC 合金的熔融与结晶参数

配方 编号	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m1}/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m2}/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_{co}/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$
PA610	214.4	65.61	213.3	42.26	150.1	160.2	63.2
SE1	211.9	39.36	210.7	41.56	175.4	179.4	31.3
SE3	213.1	34.36	211.5	39.65	174.0	178.9	32.6
SE5	211.9	31.63	210.9	38.13	175.0	179.4	31.5
SE7	210.9	33.40	209.9	37.70	176.6	180.6	29.3
SE9	213.1	31.45	213.6	36.38	177.6	181.5	32.1

注: T_{m1} 、 T_{m2} —合金的一次、二次熔融温度; ΔH_{m1} 、 ΔH_{m2} —合金的一次、二次熔融热焓; T_{co} —初始结晶温度; T_c —结晶温度; ΔT —过冷度。

2.4 PA610/SEBS-g-MAH(EP)/PC 合金的微观结构形态

图 5 是 PA610 和 PC 体系中加入 1、5、9 份 SEBS-g-MAH(SM1、SM5、SM9)及同时加入 2 份 EP(SE1、SE5、SE9)时试样冲击断面的 SEM 照片。从图 5 可以看出,PC 以棒状形态分散在 PA610 基体中^[9]。在合金体系中只加入 SEBS-g-MAH 作为增容剂时,由于 SEBS-g-MAH 与 PA610 的氨基发生反应,因此 SEBS-g-MAH 与 PA610 基体连接紧密,而与 PC 只是通过苯乙烯与 PC 的亲合作用吸附在一起。因此在受到外力作用时,PC 易从 PA610 基体中拔出,而在基体上形成了空洞。从 SM1、SM5、SM9 的 SEM 照片也可以看出,有大量被拔出的棒状 PC 和许多大小不一而很深的空洞。随着 SEBS-g-MAH 含量的增加,SEBS-g-MAH 对 PC 的包裹逐渐均匀,并且包裹层加厚,从而使 PC 被拔出现象略有减少,而且空洞分布及大小趋于均匀。说明 SEBS-g-MAH 的加入在一定程度上改善了 PA610/PC 合金

的相容性,使合金的韧性提高。

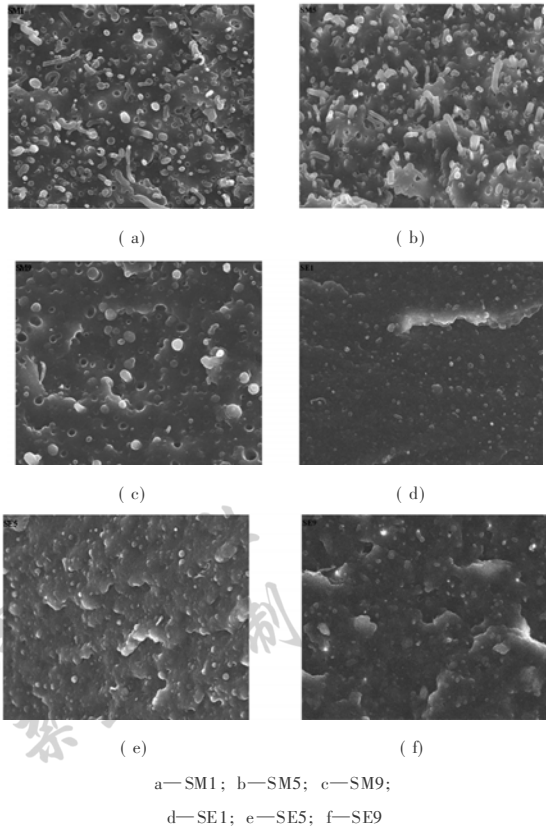


图 5 PA610/PC 合金试样冲击断面的 SEM 照片(×2000)

当在含有 SEBS-g-MAH 的 PA610/PC 合金中再加入 EP 进行协同增容时(图 5 中的 SE1、SE5、SE9),与只加入 SEBS-g-MAH 相比,分散相的尺寸明显减小,分布更加均匀。这是由于 EP 的反应增容作用,加强了 PA610 和 PC 的界面粘结力,减少了 PC 被从基体中拔出现象。而且也增加了 PC 与 SEBS-g-MAH 之间的粘结力。这样在受到外力作用时,增容剂可以充分传递应力及能量给 PC,使其在外力作用下变形伸长到一定程度而发生断裂。而不像是在只加入 SEBS-g-MAH 的体系那样,由于 PC 与 SEBS-g-MAH 之间的粘结力低于 PC 本身的屈服应力,因此在 PC 屈服之前就发生了 PC 与 PA610 基体的脱离。

3 结论

- (1) 对不同增容剂的增容效果进行比较,可知反应性增容剂与弹性体复合增容剂的合理匹配可以制备性能更优异的共混合金。
- (2) 采用 SEBS-g-MAH 和 EP 复合增容剂制备了 PA610/SEBS-g-MAH(EP)/PC 合金。当各组分比例为 75/9(2)/25 时,合金的冲击强度提高了近 3

倍, 断裂伸长率提高了 3.5 倍, 而拉伸强度保持率为 91.9%。

(3) DSC 研究表明, 增容剂的加入影响了合金中 PA610 的结晶, 使结晶速率增大、结晶度下降。

(4) PA610/SEBS-g-MAH(EP)/PC 合金试样冲击断面的 SEM 照片表明, 增容剂的加入使分散相的尺寸减小、分布更加均匀。而且 EP 的加入增强了界面强度, 减少了 PC 被拔出现象, 使合金的韧性提高更加明显。

参考文献

- [1] Tjong S C, Meng Y Z. Structural-mechanical relationship of epoxy compatibilized polyamide 6/polycarbonate blends [J]. Materials Research Bulletin, 2004, 39(11): 1791 - 1801.
- [2] 郝冬梅, 王新灵, 唐小真. 反应性聚碳酸酯/环氧树脂体系的反应活性与性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(1): 107 - 110.
- [3] 赵清香, 温延娜, 王玉东, 等. EMG 作增容剂的 PPS/PA1010 合金的力学性能及增容机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(1): 141 - 144.
- [4] Tjong S C, Xu S A. Ternary polymer composites: PA66/maleated

SEBS/glass bead[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 81(13): 3231 - 3237.

- [5] 黄平. ABS 和 SMA 对聚碳酸酯的共混改性[J]. 弹性体, 1997, 7(4): 24 - 27.
- [6] Horiuchi S, Matchariyakul N, Yase K, et al. Compatibilizing effect of a maleic anhydride functionalized SEBS triblock elastomer through a reaction induced phase formation in the blends of polyamide 6 and polycarbonate: 2. Mechanical properties[J]. Polymer, 1997, 38(1): 59 - 78.
- [7] Zhang Xikui, Yang Guisheng, Lin Jiaping. Crystallization behavior of nylon 11/montmorillonite nanocomposites under annealing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(6): 5483 - 5489.
- [8] 傅强, 张琴, 刘云凤, 等. PC/尼龙 6 共混合金的结晶结构与性能[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(4): 659 - 661.
- [9] Gattiglia E, Turturro A, Pedemonte E, et al. Blends of polyamide 6 with bisphenol-A polycarbonate: II. Morphology-mechanical properties relationships[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 41(7-8): 1411 - 1423.

STUDY OF PA610/PC ALLOY COMPATIBILIZED BY SEBS-g-MAH AND EPOXY

Zhao Qingxiang, Luo Nan, Wang Yudong, Liu Mingyong, Chen Zhanyou, Hu Xuemei, Yang Shaohui

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

ABSTRACT Polyamide 610(PA610)/polycarbonate(PC) blends compatibilized by SEBS-g-MAH and epoxy were prepared by melting extrusion molding. The mechanical properties, melting crystallization behaviors and microscopic morphologies of the prepared alloys were studied. The results showed that the notched Izod impact strength was 381.4% higher than that of alloy without any compatibilizer and the elongation at break was 4.46 times as that of alloy without compatibilizer when the mass ratio of PA610/SEBS-g-MAH(epoxy)/PC was 75/9(2)/25. The temperature and crystallization rate of PA610 increased and the crystallization degree decreased with the increase of compatibilizer content. The toughness of alloys improved and the melting temperature decreased because of heterogeneous nucleation. The microscopic morphology results showed that the fracture surface of alloys compatibilized by SEBS-g-MAH only had a lot of elongated PC domains and voids; the voids disappeared and the phase adhesion became stronger when adding epoxy in the above alloys.

KEYWORDS nylon 610, polycarbonate, SEBS-g-MAH, epoxy, mechanical properties, melting and crystallization, microscopic morphology

麻省理工科学家发明微型化学合成技术

传统化学合成需要数个步骤, 并且在两个步骤之间需要分离或提纯, 因此微观化学只能应用于一步反应或不需要提纯的反应。而现在这一情况发生了变化。来自 MIT 的科学家发明了完整的多步微观生产线。在最新一期《Angewandte Chemie》上, 他们报道了包括 3 步反应和 2 步分离的过程。由于是一个微型反应网络, 因此科学家甚至可以使得相关物质同时通过反应生成。为了更好地利用微型反应技术, 科学家必须整合所需的分离步骤。由 Klavs F. Jensen 领导的小组最近发明了一种高效的微流体分离技术, 并将其结合到整个反应系统中。微观分离和传统分离不同, 由于是微流体系

统, 因此表面张力的作用大于重力。微流体分离的工作原理是: 一个由含氟聚合物制成的多孔膜上涂上一层有机混合物, 因此水就无法通过薄膜了。而第二步分离——气液分离基于同样的原理。为了验证体系的可靠性, 科学家尝试合成氨基甲酸盐——这是一种常用于杀虫剂的物质, 并且是化学合成中重要的成分和试剂。

合成氨基甲酸盐的 3 步合成反应包括危险的中间产物, 因为它们可能存在爆炸性或者对健康有害。而微型反应体系的最大好处就在于这些中间产物会立即被消耗, 因此无需分离或者储存。一旦完成第二步分离, 产物可以进入多个微反应器, 使得一系列不同类型的氨基甲酸盐得以同时合成。

(中聚网)