

PA6/PP/SEBS-g-MAH 共混物的相容性研究

徐娜¹ 唐凯¹ 李军² 敖玉辉^{1,3} 杨海东¹ 张会轩³

(1. 长春工业大学生物工程学院, 长春 130012; 2. 长春工业大学材料学院, 长春 130012;

3. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130012)

摘要 采用马来酸酐接枝(氯化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SEBS-g-MAH)作为增容剂,研究了增容剂用量对尼龙6/聚丙烯(PA6/PP)共混体系相态结构、力学性能的影响,以及在相同增容剂用量下不同PA6、PP配比对体系相形态的影响。结果表明,SEBS-g-MAH中的酸酐基团能与PA6末端的氨基发生化学反应,在PA6和PP的内表面形成PA6-SEBS接枝共聚物,明显改善了两相的界面相容性,并使共混物的力学性能得到显著提高。共混物冲击断面形貌的分析表明,共混物发生了明显的脆韧转变。

关键词 尼龙6 聚丙烯 马来酸酐接枝(氯化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物 增容 相容性

尼龙6(PA6)是大品种工程塑料,是一种强极性的结晶性聚合物,具有优良的力学性能、耐磨性、自润滑性、耐腐蚀性和较好的成型加工性,但其强极性的特点使其吸水率大,尺寸稳定性和电性能较差。聚丙烯(PP)是一种应用广泛的大品种通用塑料,具有良好的拉伸等力学性能、突出的耐应力开裂性和耐磨性,但存在成型收缩率大、低温易脆裂、热变形温度不高等缺点。将PA6和PP共混制成PA6/PP共混物能克服PA6及PP固有的缺点,性能上取长补短。目前有关PA6/PP共混物的研究非常活跃^[1~4],但是PA6和PP的极性相差很大,直接共混力学性能极差,几乎没有实用价值。目前解决二者相容性的方法是加入带反应性官能团的增容剂,使增容剂在与PA、PP共混过程中就地生成具有增容作用的共聚物,实现PA6与PP的相容性共混。近年来PA6/PP共混物的研究主要集中在增容剂研究上。目前研究的增容剂主要有三类:一类为橡胶与极性单体的接枝共聚物^[5];一类为PP或其它树脂与极性单体的接枝共聚物^[6,7];另一类为(苯乙烯/马来酸酐)无规共聚物^[8]。

笔者采用马来酸酐接枝(氯化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SEBS-g-MAH)作为增容剂,系统研究了不同增容剂用量及不同PA6与PP比对PA6/PP/SEBS-g-MAH共混体系相容性、力学性能、相形态的影响及其变化规律。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: H-T-022, 中国石油前郭石化公司;

PA6: 黑龙江尼龙厂;

SEBS-g-MAH: FG1901X, 美国 Kraton Polymers

公司。

1.2 主要仪器及设备

转矩流变仪: HAAKE-RC90 型, 德国哈克公司;

平板硫化机: HD-15 型, 上海橡胶机械厂;

透射电子显微镜(TEM): JEM-2000EX 型, 日本日立公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5600 型, 日本电子公司;

冲击试验机: AJU-22 型, 承德试验机总厂。

1.3 试样制备

将原料在真空干燥器中于60℃烘干24 h, 备用。将PA6、PP、SEBS-g-MAH分别按不同质量比在转矩流变仪中于温度240℃、转速40 r/min下混合, 然后在平板硫化机上用125 mm×60 mm×3 mm模板压制成片材, 分别裁切成标准试样。按同法制得PA6/PP试样。

1.4 性能测试

(1) 流变性能

分别将不同配比的PA6、PP和SEBS-g-MAH加入到转矩流变仪中在温度240℃、转速40 r/min下混合, 考察共混物的扭矩随时间的变化。

(2) TEM测试

将样品用质量分数2%的磷钨酸水溶液浸泡12 h染色, 用去离子水漂洗后在空气中干燥。然后在-100℃下用超薄切片机制备厚度约50 nm的试样, 用TEM观察并拍照。

(3) SEM测试

分别将PA6/PP(80/20)共混物和PA6/PP/

SEBS-g-MAH(80/20/20) 共混物冲击试样室温下脆断,经真空镀金处理后,用 SEM 观察并拍照。

(4) 力学性能测试

缺口冲击强度按 ASTM D 256 - 92 测试,每次取 5 个试样,在 23℃测试,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 SEBS-g-MAH 用量对共混物流变性能的影响

图 1 给出了 PA6/PP(80/20) 共混物及其加入不同份数 SEBS-g-MAH 的共混物的扭矩随时间的变化曲线。由图 1 可以看出,加入增容剂后共混物的扭矩明显提高,而且随着增容剂用量的增加,其扭矩值也逐渐上升。体系粘度的上升说明形成了接枝共聚物,也说明 SEBS-g-MAH 中的酸酐基团能与 PA6 末端的氨基发生化学反应而生成 PA6 - SEBS 接枝共聚物。许多研究者^[3,8]都证实了这一反应的发生。

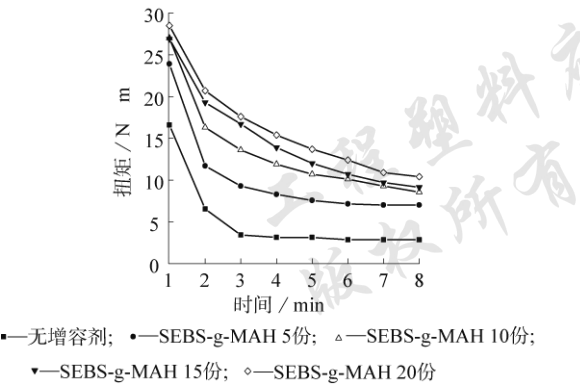


图 1 含有不同份数 SEBS-g-MAH 的 PA6/PP 共混物的扭矩 - 时间曲线

2.2 SEBS-g-MAH 用量对共混物相形态的影响

图 2 为含有 20 份 SEBS-g-MAH 的不同 PA6 与 PP 配比的 PA6/PP/ SEBE-g-MAH 共混物的 TEM 照片。由图 2 可以看出,随着 PA6 含量的增加,PA6/PP/SEBS-g-MAH 共混物的相形态从 PP 为连续相转变为一个共连续相,继而发生相转变为 PA6 呈连续相。当 PA6 为连续相时,PP 粒子分散得较为均匀且粒子尺寸较小。

图 3 是 PA6/PP(80/20) 共混物及分别加入 10 份、20 份 SEBS-g-MAH 的 PA6/PP/SEBS-g-MAH 共混物的 TEM 照片。图 3 中黑色部分为被磷钨酸染色的 PA6 相,白色部分为未被染色的 PP 相和 SEBS 相。由图 3 可以看出,未加入增容剂的 PA6/PP 共混物中两相界面清晰,粒子尺寸很大。这说明 PA6 与 PP 的相容性很差。随着增容剂用量的增加,PP 粒子尺寸逐渐减小,且分散变得更均匀,两相界面变

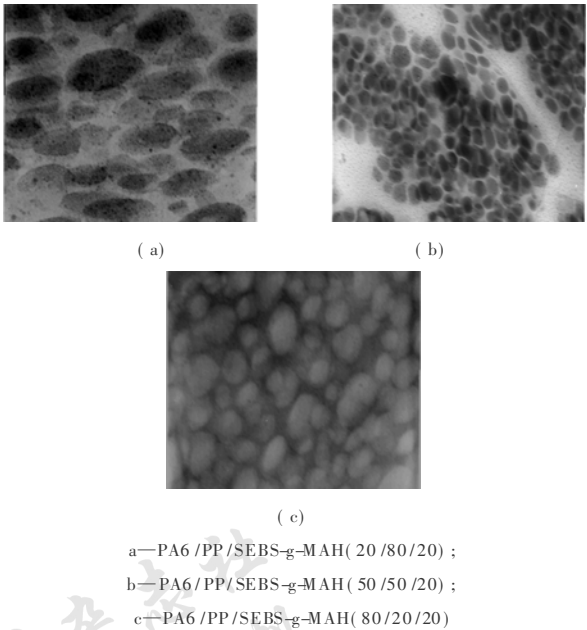


图 2 PA6/PP/SEBS-g-MAH 共混物的 TEM 照片

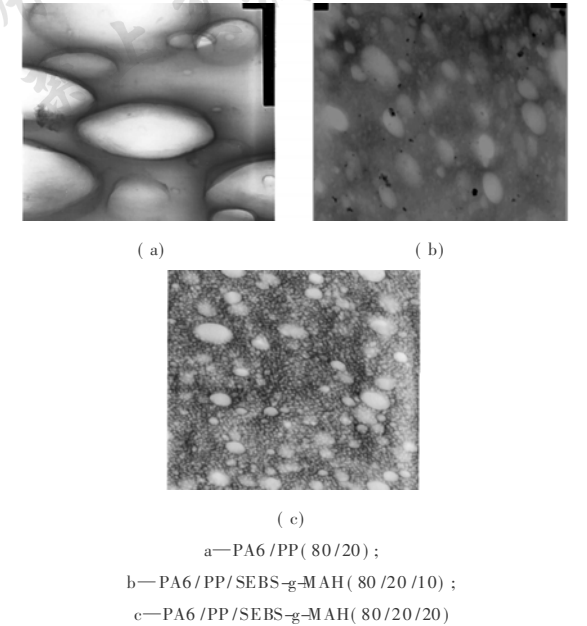


图 3 PA6/PP 共混物及 PA6/PP/SEBS-g-MAH 共混物的 TEM 照片得模糊。这说明 SEBS-g-MAH 中的酸酐基团与 PA6 末端的氨基发生了化学反应而形成了接枝共聚物,从而降低了两相间的界面张力,促进了分散相在连续相中的分散,使分散相粒子尺寸变小,改善了 PA6 与 PP 的相容性。

2.3 SEBS-g-MAH 用量对共混物力学性能的影响

图 4 示出 PA6/PP/SEBS-g-MAH 共混物的缺口冲击强度与增容剂用量的关系。由图 4 可以看出,在 PA6 与 PP 配比为 80 :20 的情况下,增容剂的加入使共混物的缺口冲击强度大为提高,并且随着增

溶剂用量的增加,其缺口冲击强度呈上升趋势,共混体系具有较好的韧性。这是因为随着增容剂用量的增加,分散在PA6相中的SEBS体积分数也相应地增加,这对体系韧性的提高影响很大。另一方面,增容剂用量的增加还会促进生成更多的PA6-SEBS接枝共聚物,促进了PA6相的分散,而接枝共聚物的生成又会加强两相的界面结合力,提高体系的相容性,进而提高了共混物的缺口冲击强度。

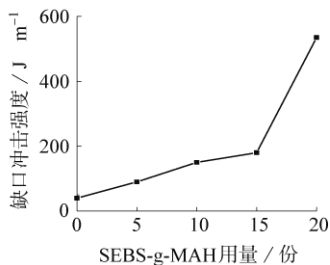
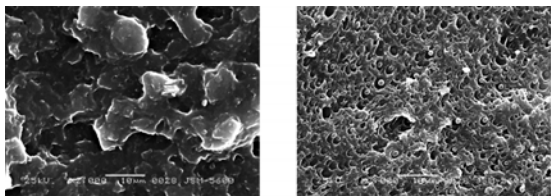


图4 SEBS-g-MAH用量对共混物缺口冲击强度的影响

2.4 共混物冲击断面的断口形貌分析

图5为PA6/PP共混物及PA6/PP/SEBS-g-MAH共混物冲击断面的SEM照片。由图5a可以看出,PA6/PP共混物试样的冲击断面平滑,几乎没有形变的发生,属于典型的脆性断裂。由图5b可以看出,PA6/PP/SEBS-g-MAH共混物试样的冲击断面有明显的屈服、基体被拉长现象,属于典型的韧性断裂。值得注意的是,当该共混物以韧性断裂时,可观察到PA6与PP基体之间产生了许多空洞,正是由于这些空洞的产生使得在共混物的断裂过程中通过自身的界面剥离释放了裂纹尖端的静张应力,为



(a) (b)

a—PA6/PP(80/20); b—PA6/PP/SEBS-g-MAH(80/20/20)

图5 PA6/PP共混物及PA6/PP/SEBS-g-MAH共混物的SEM照片

基体的剪切屈服创造了条件,从而提高了该共混物的冲击性能。

3 结论

(1) 通过对PA6/PP/SEBS-g-MAH共混物的流变性能测试表明,SEBS-g-MAH中的酸酐基团与PA6末端的氨基发生了化学反应,降低了两相间的界面张力,起到很好的界面增容作用。

(2) 在PA6/PP(80/20)体系中加入20份SEBS-g-MAH时,PA6为连续相,PP为分散相,此时PP能达到良好的分散,且分散相尺寸较小,该共混物的相容性达到较好的水平。

(3) SEBS-g-MAH的加入使得PA6/PP/SEBS-g-MAH共混物的缺口冲击强度有了非常明显的提高。

(4) 随着SEBS-g-MAH用量的增加,PA6/PP/SEBS-g-MAH共混物发生明显的脆韧转变。

参考文献

- Gonzalez-Montiel A, Keskkula H, Paul D R. Impact-modified nylon6/polypropylene blends: 1. Morphology-property relationships. *Polymer*, 1995, 36: 4 587
- Gonzalez-Montiel A, Keskkula H, Paul D R. Impact-modified nylon6/polypropylene blends: 2. Effect of reactive functionality on morphology and mechanical properties. *Polymer*, 1995, 36: 4 603
- Gonzalez-Montiel A, Keskkula H, Paul D R. Impact-modified nylon6/polypropylene blends: 3. Deformation mechanisms. *Polymer*, 1995, 36: 4 621
- Heino M, Hietaoja P, Seppala J, et al. Studies on fracture behavior of tough PA6/PP blends. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66: 2 209
- Psarski M, Pracella M, Galeski A. Crystal phase and crystallinity of polyamide 6/functionalized polyolefin blends. *Polymer*, 2000, 41: 4 923
- 张增民,石亦清,李松,等. PA/PP塑料合金的研究. *工程塑料应用*, 1993, 21(2): 4
- Sathe S N, Srinivasa Rao G S, Rao K V, et al. Relationship between morphology and mechanical properties of binary and compatibilized ternary blends of polypropylene and nylon 6. *Polym Eng Sci*, 1996, 19: 2 443
- 解孝林,李伯耿,陈媛,等. PSMA增容PA6/PP共混物的形态结构与增容机理. *高分子材料科学与工程*, 1999, 15(5): 85

STUDIES ON COMPATIBILIZATION OF PA6/PP/SEBS-g-MAH BLENDS

Xu Na¹, Tang Kai¹, Li Jun², Ao Yuhui^{1,3}, Zhang huixuan³

(1. School of Biology Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. School of Materials, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

3. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130012, China)

ABSTRACT Maleic anhydride grafting styrene-ethylene/butadiene/styrene copolymer(SEBS-g-MAH) is used as compatibilizer for polyamide 6 (PA6) /polypropylene(PP) blends. The influence of SEBS-g-MAH content on the morphology and mechanical properties of the blend is investigated, as well as the influence of PA6/PP ratio on the morphology of the blends at the fixed content of SEBS-g-MAH. The results suggest that the maleic anhydride grafted to the rubber reacts with the amine end-groups of PA6, forming a SEBS-

PA6 graft copolymer that locates at the interface between PA6 and PP, which acts as an interfacial compatibilizer between PA6 and PP. This is beneficial to improve the impact performance of the blends. SEM photograph of the fracture surface of the blends shows that the blends undergo an obviously brittle-ductile transformation.

KEYWORDS polyamide 6, polypropylene, maleic anhydride grafting styrene-ethylene/butadiene/styrene copolymer, compatibilization

LG化学(天津)工程塑料有限公司



SolutionPartner

本公司是由韩国LG化学株式会社独资成立的企业, 成立于二零零四年十二月, 于二零零五年十月正式投产。主要生产LUPOX(PBT聚对苯二甲酸丁二酯), LUPOY(PC聚碳酸酯), 及LUPOL(聚丙烯树脂)等工程塑料。公司坐落于天津新技术产业园区武清开发区, 位于京津塘高速公路杨村出口处, 距天津市区四十公里, 距北京市八十里, 地理位置优越, 交通方便, 并为员工提供班车、高档餐厅, 实行人性化的经营。公司将通过培养核心的本土人才及先进的管理方法, 确保国际水准的产品质量, 提高产品的市场占有率, 从而实现Business System本土化, 成为主导国内工程塑料产业的一流企业。现需求工程塑料方面的中高级管理人员, 公司会提供和能力相当的年薪和待遇。

生产总监

职位描述

1. 制定生产策略, 合理调配人力及设备资源, 以确保生产运作高效进行及客户交货期。
2. 负责生产部日常工作的管理, 以确保制定的各项工作目标实现。
3. 激发并推动有关生产力、设备利用力以及生产品质等方面的改善活动。
4. 对下属员工培训, 激发员工的积极性, 确保其技能不断提高以满足公司业务发展的需要。

任职资格

1. 大专及以上学历, 化学类专业, 年龄在30岁~45岁。
2. 熟悉生产现场管理, 善于人际沟通, 具有较强的抗压能力和协调能力。
3. 有工程塑料方面的知识, 具备工程塑料方面的生产管理岗位工作经验3年以上。
4. 具有一定的英语水平。

销售总监

职位描述

1. 负责公司产品的销售, 客户维护和市场开拓。
2. 进行科学的客户关系管理, 设计、实施、持续优化客户服务流程以及客户满意度。
3. 管理销售团队, 具备优秀的团队领导能力, 指导员工完成销售工作。
4. 对下属员工培训, 激发员工的积极性, 确保其技能不断提高以满足公司业务发展的需要。

任职资格

1. 大专及以上学历, 年龄在30岁~45岁。
2. 有丰富的市场销售经验和知识, 有良好的沟通能力和团队合作意识。
3. 具备工程塑料方面的销售工作经验3年以上, 具备优秀的市场维护和开拓能力。
4. 具有一定的英语水平。

公司地址: 天津市武清开发区泉发路13号 邮编: 301700 www.chemwide.com
TEL: 022-82113388-170, 赵小姐 FAX: 022-82103683 Mail: zdmei@lgchem.com

北京星贝达化工材料有限公司

美国大湖化学公司指定经销商: 十溴联苯醚、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴双酚A(适于ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙、聚酯, 热稳定性好, 不析出)、苯氧基四溴双酚A碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于PC、PBT、PET、PC/ABS合金, 且热稳定性好)、磷酸酯(无卤阻燃PC用)系列阻燃剂; 抗氧剂: 1010、168、DSTP、330、GP-45(245)、TBM6(300)。

湖南嘉星铋业公司专售商: 三氧化二铋、铋酸钠(塑料用)、硫化铋(粉/块)、铋锭。

阿托菲纳(阿科玛)指定经销商: 核-壳增韧剂 MBS(E-920, C223)/ACR(D440, D320)和三元共聚增韧剂(聚酯或尼龙专用)(AX8900, LOTADER4700, LOTADER3210), EMA, EBA等。

本公司还销售: POE、乙丙胶、SBS、SEBS、EAA、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS合金相容剂、接枝PP、接枝PE。

常年招聘销售人员

总公司地址: 北京上地信息路1号国科创业园1-802(100085) 电话: 010-82895069 82895074
http://www.starbetter.com E-mail: sales@starbetter.com, info@starbetter.com
广州办事处: 东圃商业大厦A-802(510660) 电话: 020-82580538 82580439
上海湖盟化工公司: 中山北路2918号1-1415(200063) 电话: 021-62164991 51272622