

4种马来酸酐接枝物对PA66/TLCP共混物界面的增容作用*

岳群峰^{1,2} 任俊芳^{1,2} 潘炳力^{1,2} 张俊彦¹ 杨生荣¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 利用差示扫描量热法(DSC)和傅里叶红外光谱法(FTIR)研究了4种马来酸酐接枝聚合物对聚酰胺66/热致性液晶聚合物(PA66/TLCP)共混物界面的增容作用,并对PA66/TLCP共混物进行了力学性能测试和扫描电子显微镜(SEM)的微观形貌研究。DSC结果表明,4种马来酸酐接枝聚合物对PA66/TLCP共混物的熔融温度、熔融焓、结晶温度、过冷度和结晶度均有不同程度的影响;FTIR证明共混物界面发生增容反应。4种马来酸酐接枝聚合物对PA66与TLCP的界面相容性均有不同程度的改善,使共混物的力学性能提高,且改变了分散相在基体中的分散形态。

关键词 聚酰胺66 热致性液晶聚合物 共混物 马来酸酐接枝聚合物 界面 相容性

聚酰胺(PA)材料是在各个行业广为使用的一种工程塑料,其综合性能较为优良,但是其低温韧性较差,吸水率高,尺寸稳定性差,这些缺陷可以通过共混来改善。热致性液晶聚合物(TLCP)为一种新型高性能工程塑料,其独特的性能已引起广大研究者的兴趣。将TLCP与热塑性树脂共混不但能起到增强效果,拓宽材料的种类和应用领域,而且还可降低共混物的加工粘度,改善其加工条件。但是如何解决好共混物组分之间的相容性问题十分关键。广义上来讲,改善聚合物共混物的相容性有反应增容和非反应增容两种方法^[1~3]。对于PA类共混物而言,应用最多的是选择经马来酸酐接枝的聚合物作为反应型增容剂^[4],且制备增容剂时的接枝反应既可以与共混过程同时进行,也可以单独进行。笔者选用4种马来酸酐接枝聚合物为反应型增容剂,研究了它们对PA66/TLCP共混物界面的增容作用。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66: 粒料, ANOF, 南京聚隆化学实业有限公司;

TLCP: 晨光化工研究院;

马来酸酐接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM-g-MAH): 接枝率0.8%, 上海日之升新技术发展有限公司;

马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH): 接枝率0.8%, 上海日之升新技术发展有限公司;

马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH): 接枝率1%, 上海日之升新技术发展有限公司;

(苯乙烯/马来酸酐)接枝无规共聚物(RSMA): 接枝率9%, 上海事必达石化高技术公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: DSE25型, 德国Brabender公司;

精密注塑机: ES200/45HL型, 奥地利Engel公司;

差示扫描量热(DSC)仪: PE-7型, 美国PE公司;

傅里叶红外光谱(FTIR)仪: IFS66V/S型, 德国Bruker公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5600LV型, 日本电子公司;

拉力试验机: DY35型, 法国Adamel公司。

1.3 试样制备

将PA66在90℃干燥24 h, TLCP在130℃干燥8 h, 增容剂在80℃干燥4 h。按照PA66、TLCP、增容剂为90:10:5的配比将原材料混合均匀, 用双螺杆挤出机挤出造粒。将所得粒料于90℃烘干12 h后用注塑机注塑成试样。

1.4 性能测试

DSC测试: 在氮气保护下快速升温至300℃, 保温3 min以消除热历史, 然后以10℃/min的降温速率降温至25℃, 再以10℃/min的升温速率升至300℃测得二次熔融DSC曲线。

FTIR测试: 取少量样品, 以KBr固体压片, 扫描范围为400~4000 cm⁻¹。

力学性能测试: 拉伸性能按GB/T 1040-1992测试, 拉伸速率10 mm/min; 弯曲性能按GB/T 9341-2000测试, 弯曲跨度60 mm, 弯曲速率2 mm/min。

* 国家自然科学基金项目(50572107)、国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金项目(50421502)

收稿日期: 2006-02-28

形貌分析: 将 PA66/TLCP 共混物试样在液氮中冷冻脆断, 待断面喷金后, 用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PA66/TLCP 共混物的热学性能

表 1 列出几种 PA66/TLCP 共混物的 DSC 分析结果。由表 1 可以看到, 分别加入所选用的 4 种增容剂均使 PA66/TLCP 共混物的熔点和熔融焓下降, 但是下降的程度不同, 其中熔点下降最多的是加入 RSMA 的共混物, 这可能是因为 RSMA 的刚性分子链使得 PA66/TLCP 共混物的分子运动受到较大的阻碍。4 种增容剂均使共混物的结晶温度有所上升, 并且过冷度下降, 这说明分别加入 4 种增容剂均使共混物的结晶变得容易, 而且结晶速率加快^[5], 这可能是增容剂的异相成核效应所致。PA66/TLCP 共混物的结晶度 X_c 可通过下式计算:

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_m^0) \times 100\%$$

式中: ΔH_m^0 ——100% 结晶 PA66 的熔融焓^[6]。

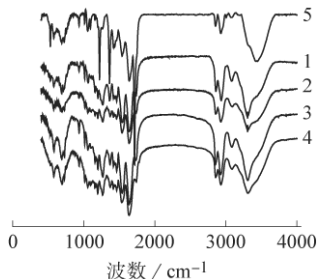
表 1 PA66/TLCP 共混物的 DSC 分析数据

增容剂	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	$X_c / \%$
无	257.67	51.88	203.67	49.90	26.65
EPDM-g-MAH	250.50	46.32	207.50	20.90	23.79
PP-g-MAH	240.17	29.41	210.83	16.39	15.10
PE-g-MAH	244.00	24.70	212.50	26.21	12.68
RSMA	234.67	36.44	211.00	14.14	18.72

注: T_m 、 ΔH_m 、 T_c 、 ΔT 、 X_c 分别代表共混物的熔点、熔融焓、结晶温度、过冷度和结晶度。

由表 1 可知, PA66/TLCP 共混物的结晶度在加入增容剂后明显下降, 这也说明所选用的增容剂对 PA66/TLCP 共混物有良好的增容作用。

图 1 为几种 PA66/TLCP 共混物的 FTIR 谱图。

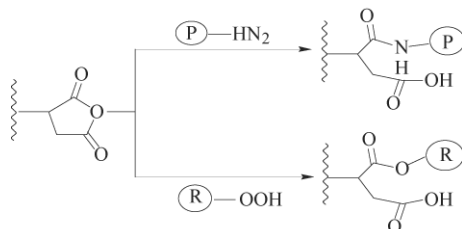


1—加入 EPDM-g-MAH; 2—加入 PP-g-MAH; 3—加入 PE-g-MAH; 4—加入 RSMA; 5—未加入增容剂

图 1 几种 PA66/TLCP 共混物的 FTIR 谱图

由图 1 可以看到, 未加入增容剂时, PA66/TLCP 共混物位于 3432 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 PA66 分子链中的胺基伸缩振动和 TLCP 分子链上的羟基特征吸收, 在该共混物中加入 4 种马来酸酐接枝聚合物后, 位于 3432 cm^{-1} 处的特征吸收峰均向低波数

移动, 这是由于酸酐基团与 PA66 大分子链上的胺基或 TLCP 分子中的羟基、羧基等活性基团在共混物界面发生了氢键作用或酯交换反应^[2], 即所选用的 4 种增容剂对 PA66/TLCP 共混物的界面增容属于反应增容。图 2 为推测的 PA66/TLCP 共混物界面可能发生的化学反应。

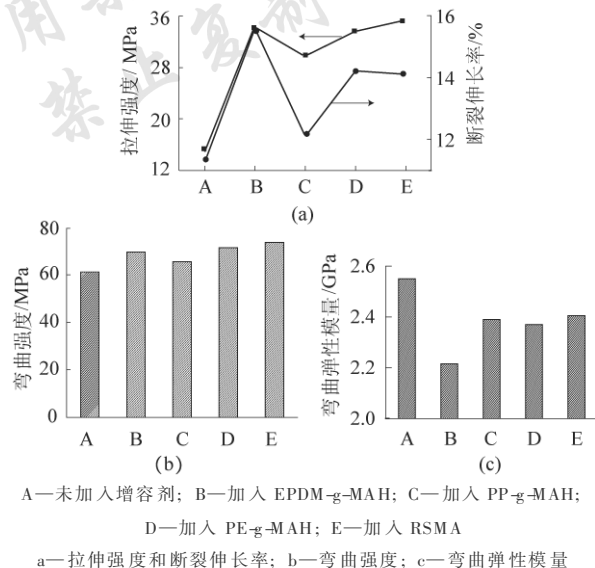


P—PA 分子主链; R—TLCP 分子主链

图 2 PA66/TLCP 共混物界面增容反应示意图

2.2 PA66/TLCP 共混物的力学性能

图 3 示出几种 PA66/TLCP 共混物的力学性能比较。



A—未加入增容剂; B—加入 EPDM-g-MAH; C—加入 PP-g-MAH; D—加入 PE-g-MAH; E—加入 RSMA

a—拉伸强度和断裂伸长率; b—弯曲强度; c—弯曲弹性模量

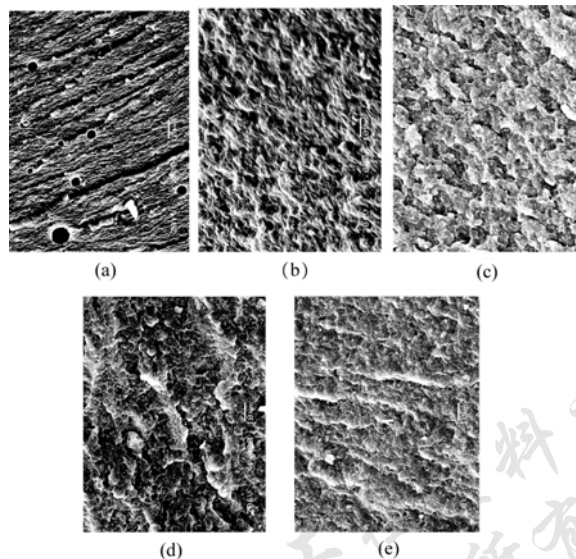
图 3 几种 PA66/TLCP 共混物的力学性能比较

由图 3 可知, 加入 4 种增容剂后, PA66/TLCP 共混物的拉伸强度均有大幅度提高, 其中拉伸强度提高最多的是加入 RSMA 的共混物。其原因可能是 RSMA 本身与基体 PA66 具有热力学相容性, 而 RSMA 主链中的苯环与 TLCP 分子链具有相似的结构, 同时 RSMA 分子中的酸酐基团为反应活性基团, 在共混物界面发生增容反应。这些因素决定了 RSMA 对 PA66/TLCP 共混物的增容效果最好。由图 3 还可看出, PA66/TLCP 共混物的断裂伸长率也有不同程度的提高, 呈类似于拉伸强度的趋势。这说明增容剂的加入增强了该共混物的界面结合力。

PA66/TLCP共混物的弯曲强度也有所提高,但是弯曲弹性模量下降,这是因为所选用的增容剂本身都是低模量的聚合物,且增容剂的加入使共混物的结晶度下降,致使材料的刚性降低。

2.3 PA66/TLCP共混物的断面形貌

图4为几种PA66/TLCP共混物试样断面的SEM照片。



a—未加入增容剂; b—加入 EPDM-g-MAH;

c—加入 PP-g-MAH; d—加入 PE-g-MAH; e—加入 RSMA

图4 几种PA66/TLCP共混物断面的SEM照片

由图4a可以明显地看到,没有加入增容剂的共混物试样断面呈现明显的两相分离,在材料基体中有微小的孔洞,并且这些微小的孔洞内部很光滑,都是在材料受到外力冲击时TLCP粒子被拔出所形成的,直径为2~10 μm。这说明此体系界面粘结力很弱,相与相之间相容性较差。而加入4种增容剂的共混物试样中,其界面形态均明显得到改善,试样断面上没有孔洞存在,断面均一旦连续,分散相与基体

相界面变得模糊,而且分散相相畴尺寸变小,这说明增容剂的加入改善了共混物的界面相容性,这种相容性的提高是由于马来酸酐接枝聚合物所带的反应官能团、酸酐基团与PA66的胺基和TLCP分子主链上的羟基或羧基相互作用的结果。

3 结论

(1) 所选用的4种马来酸酐接枝聚合物对PA66/TLCP共混物均有较好的界面增容作用。

(2) FTIR测试显示,PA66/TLCP共混物界面发生了氢键作用或酯交换反应。

(3) 马来酸酐接枝聚合物使PA66/TLCP共混物的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度提高,但是弯曲弹性模量有所下降。

(4) 增容剂的加入改善了PA66/TLCP共混物的界面形态,分散相与基体相界面变得模糊,而且分散相相畴尺寸变小。

参考文献

- Carpaneto L, Lesage G, Pisino R, et al. Blends of new, all-aromatic liquid-crystalline polymers and poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 1999, 40: 1781
- Tjong S C, Li R K Y, Xie X L. Compatibilizing effect of styrene-maleic anhydride copolymer on the properties of polyamide 6/liquid crystalline copolymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77: 1964
- Chin H C, Chiou K C, Chang F C. Reactive compatibilization of the poly(ethylene terephthalate)/liquid crystalline polymer blends by solid epoxy resin as a coupling agent. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 60: 2503
- 吕坤,李齐方.马来酸酐接枝聚合物对聚酰胺共混物的增容作用. *塑料科技*, 2001(2): 18
- Tjong S C, Li R K Y, Xie X L. Properties of in situ composites based on semiflexible thermotropic liquid crystalline copolyesteramide and polyamide 66 helms. *Polymer Journal*, 2000, 32: 907
- Van Krevelen D W. *Properties of Polymer*. Amsterdam: Elsevier Scientific Publisher Co., 1997.

COMPATIBILIZING EFFECTS OF FOUR KINDS OF MALEATED POLYALKEMERS ON INTERFACES OF PA66/TLCP BLENDS

Yue Qunfeng^{1,2}, Ren Junfang^{1,2}, Pan Bingli^{1,2}, Zhang Junyan¹, Yang Shengrong¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

ABSTRACT The compatibilizing effects of four kinds of maleated polyalkemers on interfaces of polyamide 66/thermotropic liquid crystalline polymer (PA66/TLCP) blends were studied by DSC and FTIR, and the mechanical properties as well as the morphologies of the blends were investigated. The results of DSC test showed that these maleated polyalkemers had different effects on T_m , ΔH_m , T_c , ΔT_c and X_c of the blends; FTIR test results showed that these maleated polyalkemers had compatibilizing effects on blend interfaces. The interface compatibilities of four kinds of PA66/TLCP blends were improved at different degree, the mechanical properties of blends were increased, and the disperse morphologies of TLCP in PA66 matrix were improved.

KEYWORDS polyamide 66, thermotropic liquid crystalline polymer, blend, maleated polyalkemer, interface, compatibility