

GMA 熔融接枝 SBS 及其对 PA6 增容研究^{*}

李海东^{1,2} 王宇明¹ 白福臣² 刘秀奇¹

(1. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012; 2. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 采用活性单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)对(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物(SBS)进行熔融接枝,制备了GMA接枝SBS(SBS-g-GMA)。用化学滴定方法测定其接枝率,考察了单体GMA和引发剂过氧化二异丙苯的用量对接枝率的影响;测试了尼龙6(PA6)/SBS-g-GMA共混物的拉伸性能和冲击性能,并用扫描电子显微镜观察了PA6/SBS-g-GMA共混物的形态结构。结果表明,用SBS-g-GMA增韧PA6可获得很好的效果。

关键词 甲基丙烯酸缩水甘油酯 (苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物 尼龙6 增韧 接枝

聚己内酰胺(PA6)的分子结构中含有大量的酰胺基,其分子末端为氨基,是一种强极性聚合物,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。然而正因为其强极性的特点使得PA6吸水率大,制品的尺寸稳定性差,且其耐热性和低温韧性也有待改善。因此通过弹性体增韧有效地提高PA6的冲击性能和低温韧性成为PA6改性的一大课题。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)分子结构中含有C=C双键和环氧基团,GMA接枝物作为一类新型的增容剂常被用于聚合物合金的反应性增容。而(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物(SBS)的优良弹性来自其大分子中的丁二烯,丁二烯含量不同,SBS的弹性也不同,SBS的主要缺点是分子链中没有极性分子,制备GMA与SBS的接枝物便可解决这一问题。近年来,随着高分子材料科学的进步和加工技术的发展,采用增容技术对聚合物改性已成聚合物改性的途径之一。笔者采用GMA对SBS进行熔融接枝,制备了GMA接枝SBS(SBS-g-GMA),并研究了SBS-g-GMA对PA6的增容改性,取得了很好的效果^[1~3]。

1 实验部分

1.1 主要原料

GMA: 苏州安利化工厂;

过氧化二异丙苯(DCP): 分析纯,使用前滤去保护液并用五氧化二磷干燥,上海化学试剂厂;

SBS: 792, 湖南岳阳石化公司;

PA6: 黑龙江尼龙厂;

氢氧化钾、二甲苯、丙酮: 分析纯,北京化工厂;

异丙醇、盐酸: 分析纯,公主岭市化学试剂厂;

酚类抗氧剂1010、亚磷酸酯类抗氧剂7910、液

体石蜡: 均为市售。

1.2 主要设备、仪器

转矩流变仪: XSS-300型,河北承德试验机有限公司;

转矩流变仪: 德国Haake公司;

万能材料试验机: AG-300A型,日本岛津制作所;

悬臂梁冲击试验机: XJ-40A型,吴忠材料试验机厂;

熔体流动速率(MFR)仪: MPXRZ-400C型,吉林大学科教仪器厂;

红外光谱仪: AVATOR-360型,美国尼高利公司;

扫描电子显微镜(SEM): JXA-840型,日本CEOL公司。

1.3 试样制备

(1) 接枝物的制备

按配比称取SBS、GMA、液体石蜡、酚类抗氧剂1010和亚磷酸酯类抗氧剂7910及DCP,用转矩流变仪在温度200℃、转速30 r/min下制得SBS-g-GMA。

(2) 共混物试样的制备

将接枝率最大的SBS-g-GMA切成小块,按不同配比与PA6混合,在温度230℃、转速为30 r/min下制得PA6/SBS-g-GMA共混物,再注塑成试样。

1.4 性能测试与表征

(1) 力学性能: 悬臂梁缺口冲击强度按GB/T

^{*} 973 资助项目(G1999064800)

收稿日期: 2004-11-12

1843-1996 测试;拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率为 50 mm/min。

(2) 熔体流动性: MFR 按 GB/T 3682-2000 测试,测定条件为温度 200℃,负荷 49 N。

(3) 接枝率的测定:精确称量已经纯化(用丙酮浸泡样品若干分钟,洗去未接枝的单体)的 PA6/SBS-g-GMA 0.4 g,放入烧杯中,加入 50 mL 二甲苯,加热至溶解,趁热加入几滴麝香酚蓝指示剂,而后加入 2 mL KOH-乙醇溶液(KOH 为 1 mol/L, KOH 与乙醇的体积比为 2:1)使其呈蓝色,用 HCl-异丙醇溶液(HCl 为 1 mol/L, HCl 与异丙醇的体积比为 2:1)反滴至亮黄色。

接枝率 $G_s = \frac{N \cdot (V_1 - V_0) \times 98.06}{2 \times W \times 1000} \times 100\%$

式中: N ——HCl-异丙醇溶液浓度, mol/L;
 V_1 ——空白试验中 HCl-异丙醇溶液消耗的体积, L;
 V_0 ——实际试验中 HCl-异丙醇溶液消耗的体积, L;
 W ——接枝物样品的质量, g。

(4) 接枝物的红外光谱表征:将纯 SBS 和 SBS-g-GMA 用四氯化碳溶解后,用红外光谱仪进行表征。

(5) SEM 观察:取 PA6、SBS-g-GMA 配比分别为 90:10 和 85:15 的两种共混物试样,经液氮冷冻、脆断,断面经喷金处理后用 SEM 进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 接枝率的影响因素及其与 MFR 的关系

保持 DCP 的质量分数为 0.03 % 不变,GMA 用量与接枝率及 MFR 的关系曲线如图 1 所示。

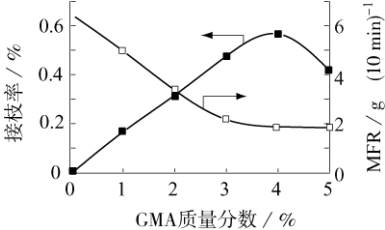


图1 GMA 含量对接枝率和 MFR 的影响

由图 1 可知,随着 GMA 含量的增加,接枝率也随之增加,当 GMA 质量分数为 4% 时接枝率达最大值;超过 4% 以后接枝率变小,呈下降趋势。这说明在热引发时或在同等数量大分子自由基的情况下,参与反应的 GMA 量增多,与大分子自由基反应的几率增大,产物的接枝率就增多,但当 GMA 用量过

多时,则引起 GMA 均聚副产物量增加,故产物接枝率随之下降。

由图 1 还可看到,接枝体系的 MFR 随着 GMA 含量的增加而一直降低,当 GMA 质量分数大于 3% 后降幅趋于平缓。同时在 GMA 接枝 SBS 的反应过程中,聚合物熔体在转矩流变仪内的停留时间对接枝率的影响也很大。表 1 列出停留时间与接枝率的关系。

表 1 停留时间与接枝率的关系

项 目	停留时间/min				
	2	3	4	5	8
接枝率/%	0.13	0.48	0.57	0.57	0.61

由表 1 可知,随着反应停留时间的增加,接枝率增大,当停留时间超过 4 min 后接枝率的提高幅度已经不大,如果停留时间过长,不仅会使 SBS 降解,伴随交联等副反应发生,而且将使生产效率降低、能耗增加,不利于工业化,因此采用 4~5 min 的停留时间为宜。

保持 GMA 质量分数为 4%,引发剂 DCP 含量与接枝率的关系曲线如图 2 所示。

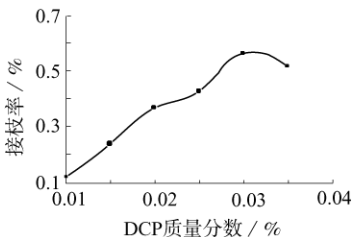


图 2 DCP 含量对接枝率的影响

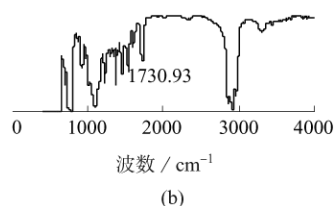
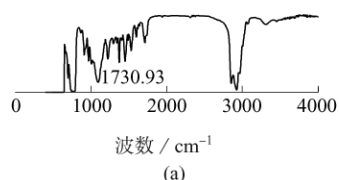
由图 2 可知,随着 DCP 含量的增加,SBS-g-GMA 的接枝率也随之增加,当 DCP 质量分数为 0.03% 时接枝率达到最大值,而后接枝率变小,呈下降趋势。

2.2 SBS-g-GMA 的表征

纯 SBS 和 SBS-g-GMA 的红外光谱图如图 3 所示。比较图 3a、图 3b 可以看出,在 1730.93 cm⁻¹ 附近出现了环氧基对称伸缩振动吸收峰,由于样品已经提纯,可以认为 GMA 已成功地接枝到 SBS 上^[4]。

2.3 PA6/SBS-g-GMA 共混物的力学性能分析

聚合物材料的冲击性能与整个材料的韧性有关。韧性定义为聚合物材料吸收作用能量的能力,而冲击强度是韧性的一种量度。一种材料的冲击强度越高,其韧性就越好;反之,冲击强度越小,则韧性越差。SBS-g-GMA 含量对 PA6/SBS-g-GMA 共混物力学性能的影响见图 4。



a—纯 SBS; b—SBS-g-GMA

图 3 纯 SBS 及 SBS-g-GMA 的红外光谱图

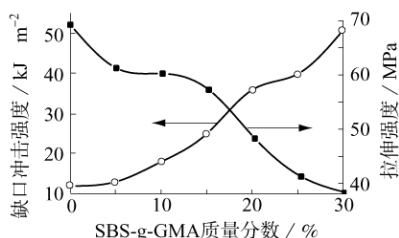
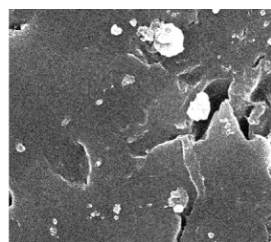
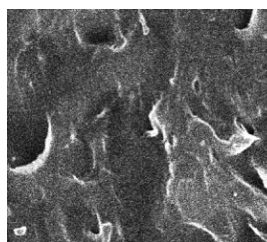


图 4 SBS-g-GMA 含量对 PA6/SBS-g-GMA 共混物力学性能的影响

由图 4 可见, 随着 SBS-g-GMA 含量的增加, PA6/SBS-g-GMA 共混物的缺口冲击强度一直增大, 这是由于接枝物中的环氧基团与 PA6 发生了化学反应, 改善了 SBS 与 PA6 的相容性, 降低了分散相的尺寸, 提高了两相界面间的粘接力, 当受到冲击时分散相能有力地分散和消耗能量, 因而 PA6/SBS-g-GMA 共混物的缺口冲击强度得到提高。由图 4 还可看到, 随着 SBS-g-GMA 含量的增加, PA6/SBS-g-GMA 共混物的拉伸强度呈降低趋势。这是因为当 SBS-g-GMA 含量增加时, PA6/SBS-g-GMA 共混物容易产生屈服, 局部单元数目增加, 发生屈服的几率更大, 局部单元发生屈服所需的拉伸应力降低的缘故^[5]。综合上述情况, 为了使 PA6/SBS-g-GMA 共混物的冲击强度得到很大提高, 并保持较好的拉伸强度, 确定加入质量分数 15% 的 SBS-g-GMA 对 PA6 增韧。

2.4 PA6/SBS-g-GMA 共混物的 SEM 分析

图 5 是 PA6/SBS-g-GMA (90/10、85/15) 共混物



(a)

(b)

a—PA6/SBS-g-GMA (90/10); b—PA6/SBS-g-GMA (85/15)

图 5 PA6/SBS-g-GMA 共混物断面 SEM 照片

的断面 SEM 照片。由图 5 可知, 割蚀所形成的孔洞在 PA6 基体中的分布是均匀的, 其中图 5a 中的分散相粒径约为 $0.3 \mu\text{m}$, 图 5b 中分散相粒径约为 $1.0 \mu\text{m}$ 。图 5a 表明 SBS 与 PA6 的界面粘接力很弱, 小于 SBS 粒子的抗冲击或拉伸断裂力, 因而 SBS 粒子完整地留在其冲击断层表面或离开断面而留下光滑的孔洞; 图 5b 表明 SBS-g-GMA 与 PA6 的相容性已得到改善, 增强了与 PA6 基体的界面粘接力, 当材料受到外力冲击时, 能很好地传递、吸收能量, 使破坏发生在整个界面而起到很好的增韧效果。

3 结论

(1) 随着 GMA 含量的增加, SBS-g-GMA 的接枝率增大, 当 GMA 质量分数为 4% 时接枝率最大, 而后接枝率变小, 呈下降趋势。随着 DCP 含量的增加, SBS-g-GMA 的接枝率也增大, 当 DCP 质量分数为 0.03% 时接枝率最大, 而后接枝率变小, 并呈下降趋势。

(2) 将质量分数为 15% 的 SBS-g-GMA 与 85% 的 PA6 熔融共混后可使 PA6/SBS-g-GMA 共混物的冲击强度得到很大提高, 增韧效果明显。

参考文献

- 1 邓如生. 共混改性工程塑料. 北京: 化学工业出版社, 2003. 10
- 2 方少明, 陈志军, 李亚东. PVC/PA1010/SBS-g-MAH 共混体系研究. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(6): 130
- 3 贺少华, 刘桂里, 王爱瑜. 马来酸酐接枝 SBS 弹性体的研究. 弹性体, 1998, 8(4): 12
- 4 王正熙. 聚合物红外光谱分析与鉴定. 成都: 四川大学出版社, 1989.
- 5 李海东, 程凤梅, 任秀艳, 等. 马来酸酐接枝 SBS 及其对 PA6 的增容作用. 长春工业大学学报, 2004, 25(2): 1

GLYCIDYL METHACRYLATE MELT GRAFTING SBS AND ITS TOUGHENING EFFECT ON PA6

Li Haidong^{1,2}, Wang Yuming¹, Bai Fuchen², Liu Xiuqi¹

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

2. Changchun Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

ABSTRACT SBS was grafted with reactive monomer GMA by melt grafting, and SBS-g-GMA was obtained. The graft ratio of

SBS-g-GMA was measured with chemical titrimetry, and the effects of monomer GMA and initiator DCP contents on graft ratio were examined. The tensile properties and impact properties of PA6/SBS-g-GMA were tested and its morphology was observed with SEM. The results showed that SBS-g-GMA had a good toughening effect on PA6.

KEYWORDS glycidyl methacrylate, styrene/butadiene/styrene block copolymer, nylon 6, toughening, grafting

金属内增强 PE 管强度高耐腐蚀

由厦门泓皓管业有限公司开发生产的埋地用金属内增强聚乙烯(PE)螺旋波纹管近日在福州通过了福建省建设厅组织的专家鉴定。与会鉴定专家认为,该产品的综合性能达到了国内先进水平。这种管道最大的优势是将钢材的高刚度、高强度和塑料的耐腐蚀、耐磨损和柔韧性有机地结合起来,不仅解决了水泥管道普遍存在的渗漏问题,而且可最大限度地避免外力导致的管道断裂和损坏。同时,PE是可回收材料,比其它管材更有利于环保。

(姜辉)

新型多层防湿薄膜高强环保

美国一家公司推出一种含有防湿层的多层薄膜,该薄膜透明、强度高、防湿性好、富有稳定性,可广泛用于粮食、食品、药品等的包装。该薄膜的性能与以聚偏氯乙烯(PVDC)

为阻隔层的多层共挤膜相比,具有更好的防湿性和透明性。由于该薄膜没有采用含有卤素的添加剂和增塑剂,其安全性和环保优势明显。此外,该薄膜是由多层同时压制而成,与层层压制的薄膜相比,生产时受到污染的机会较少,而且加工处理工艺也易于掌握。

(冯新)

UHMWPE 管材生产线试车成功

近日,由渤海石油化工有限公司和莱芜福德机器有限公司共同研制开发的最大口径为930 mm的超分子量聚乙烯(UHMWPE)管材机组试车成功。该生产线从原材料配方到挤出、成型一条龙完成。经过几个月的运行表明,该生产线设计合理、运行稳定可靠。所生产的管材外表光滑、组织结构均匀,经检测各种技术指标完全达到规定要求,解决了UHMWPE大口径管材生产的难题。

(钟欣)

欢迎订阅《工程塑料应用》和《化学分析计量》

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社办理《工程塑料应用》和《化学分析计量》的订阅手续,请注明订阅期刊名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》,国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大16开本,每月10日出版。本刊为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,荣获首届、第二届国家期刊奖等20项国家、省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2005年定价7.5元/期,全年90元。1986年以来的期刊价目见表1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

表1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986~1989	16	0.825	13.2	23
1990~1992	12	1.4	16.8	27
1993、1994	10	2.4	24	34
1995	6	2.8	16.8	27
1996	6	4	24	34
1997	6	5	30	40
1998	12	3.5	42	52
1999	12	4	48	58
2000	12	5	60	70
2001	12	5.5	66	82(两本)
2002	12	6	72	88(两本)
2003	12	6.5	78	94(两本)
2004	12	7	84	100(两本)
2005	12	7.5	90	106(两本)
合计	152		664.8	700(优惠)

邮局汇款:

收款单位:山东省济南市108信箱杂志社
邮编:250031 传真:(0531) 5816706-808 5947355
电话:(0531) 5816706-805, 802, 801 5947355

银行汇款:

户名:中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行:济南市工商银行八一分理处
帐号:1602001209014424079

《化学分析计量》,国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大16开本,单月20日出版。本刊荣获3项部委级优秀期刊奖,被美国化学文摘(CA)收录。2005年定价7.5元/期,全年45元。创刊号以来的期刊价目见表2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

表2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号~1998	9	4	36	46
1999	4	3.5	14	68
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	76
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	97
2005	6	7.5	45	
合计	47		247	260(优惠)