

PP-g-MAH 和 SMAH 增容 PP/PA11 的研究

周应学 胡国胜 李迎春

(华北工学院高分子研究所,太原 030051)

摘要 分别用马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)和(苯乙烯/顺丁烯二酸酐)无规共聚物(SMAH)作增容剂,对聚丙烯(PP)/尼龙11(PA11)共混体系的拉伸性能、缺口冲击性能进行了研究。傅立叶转换红外光谱表明,SMAH的增容机理与PP-g-MAH不同。比较了两种增容体系的差示扫描量热曲线,PP-g-MAH增容体系中PP的熔融温度向更高温度移动。

关键词 马来酸酐接枝聚丙烯 (苯乙烯/顺丁烯二酸酐)无规共聚物 增容 聚丙烯/尼龙11共混物

聚丙烯(PP)/尼龙11(PA11)共混物因综合了PP和PA11的优异性能,克服了PP及PA11固有的缺点,可以提高材料的耐冲击性、耐热性、耐磨性、着色性、耐水性,并能改善尺寸和形状的稳定性及加工性能而成为研究的热点^[1~3]。但有关传统接枝物与无规共聚物对PP/PA11增容效果比较的研究还鲜有报道。笔者通过傅立叶转换红外光谱(FTIR)和差示扫描量热法(DSC)研究了马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)和(苯乙烯/顺丁烯二酸酐)无规共聚物(SMAH)作增容剂对PP/PA11共混物相容性的影响,并对体系的拉伸性能、缺口冲击性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PA11:粒料,熔体流动速率(MFR)为2.48 g/10 min,自制;

PP: T30S, MFR 为 3.0 g/10 min, 中石化华北油田;

PP-g-MAH: 接枝率 1.0%, 中科院化学研究所;
SMAH: SMAH218HF, 顺丁烯二酸酐摩尔分数 18.0%, MFR 为 5.0 g/10 min, 上海石油化工研究院。

1.2 设备与仪器

同向双螺杆挤出机: SHJ-36 型, 南京诚盟化工机械有限公司;

注塑机: SZ-100/80 型, 上海塑料机械厂;

缺口冲击试验机: UJ-40 型, 承德试验机有限责任公司;

机械式拉力试验机: LJ-10000N 型, 承德试验机总厂;

FTIR 仪: FTIR-8400S 型, 日本岛津制作所;

DSC 仪: DSC204 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 试样制备

将 PA11、PP-g-MAH、SMAH 在 80℃ 真空干燥箱中分别干燥 12、5、4 h, 再分别将经干燥的 PP-g-MAH 和 SMAH 与 PP、PA11 按一定比例混匀后在同向双螺杆挤出机中熔融共混, 螺杆转速为 120~140 r/min, 从加料端到挤出机机头温度如表 1 所示。挤出物料由切粒机造粒, 再经 80℃ 真空干燥 10 h 后注塑成试样。

表 1 熔融共混时双螺杆挤出机温度

温区	1	2	3	4	5	6	7	8	机头
温度/℃	185	190	195	200	205	210	215	220	215

1.4 性能测试^[4~6]

FTIR 分析: 将共混物与 KBr 制成盐片, 测定共混物的结构;

缺口冲击强度: 注塑试样放置 24 h 后, 按 GB/T 1843-1996 测试;

拉伸强度: 按 GB/T 1040-1992 测试;

DSC: Ar 气氛, 无标准参比物, 升温速率 10℃/min, 温度范围 50~230℃。

2 结果与讨论

2.1 共混物的红外谱图分析^[4]

SMAH 和 PP-g-MAH 增容 PP/PA11 体系的 FT-IR 谱图见图 1。从图 1 可看出, SMAH 增容 PP/PA11 体系在 3400 cm⁻¹ 处出现游离 NH₂ 的振动; 2958.60 cm⁻¹、2839.02 cm⁻¹ 处分别为 CH₂ 对称、非对称伸缩振动; 1460 cm⁻¹、1380 cm⁻¹ 处分别为 CH₃ 非对称、对称弯曲振动; 1800 cm⁻¹、1750 cm⁻¹ 处为酸酐的典型 C=O 的双面伸缩振动; 1452 cm⁻¹、1414 cm⁻¹、1600 cm⁻¹ 处为苯乙烯中苯环的伸缩振动; 1620 cm⁻¹ 处为 C=C 伸缩振动; 990

cm^{-1} 处为 CH 面外扭曲振动。而且从谱图上可以看出,没有新的基团生成。

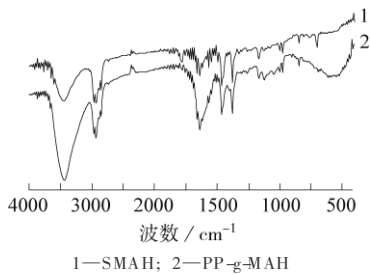


图1 SMAH 和 PP-g-MAH 增容 PP/PA11 体系的 FTIR 谱图

PP-g-MAH 增容 PP/PA11 与 SMAH 增容 PP/PA11 峰形明显不同。 1800 cm^{-1} 、 1750 cm^{-1} 处马来酸酐基的 C=O 伸缩振动消失,说明马来酸酐基团消失;同时因受振动偶极的局部分子影响, NH_2 的振动特征吸收谱带的强度也发生明显变化。这也验证了 Dean^[4] 所说共混物非溶剂级分显示不存在聚酰胺的端氨基功能基与苯乙烯马来酸酐共聚物中酐基功能基反应的接枝物。

2.2 共混物的 DSC 分析^[5~8]

SMAH 增容 PP/PA11 体系 (PP/PA11/SMAH) 和 PP-g-MAH 增容 PP/PA11 体系 (PP/PA11/PP-g-MAH) 主要的熔融温度 (T_m) 数据见表 2。

表 2 共混物的熔融温度 (T_m 、 ΔT_m)

样品	配比	$T_m / ^\circ\text{C}$		$\Delta T_m / ^\circ\text{C}$
		PP	PA11	
PP/PA11/SMAH	100/0/0	167.3		
	87/5/8	164.5	182.6	18.1
	85/10/5	166.3	183.8	17.5
PP/PA11/PP-g-MAH	92/5/3	164.9	183.4	18.5
	87/10/3	165.9	184.2	18.3
	0/100/0		186.5	

由表 2 可以看出,纯 PA11 与纯 PP 的 $\Delta T_m = 19.2^\circ\text{C}$ 。随着 PA11 含量的增加,PP/PA11 中 PP、PA11 的熔融温度都向更高温度移动,同时共混物两相间的 ΔT_m 也减小。在 PP/PA11/SMAH 体系中,当 PA11、SMAH 含量分别为 10%、5% 时, ΔT_m 最小,两相的相容性最好,这也从冲击强度上进一步得到了证实。在 PP/PA11/PP-g-MAH 体系中,PP-g-MAH 的加入更能影响 PA11 的结晶。随 PA11 含量增加,体系中 PA11 的 T_m 提高,而共混物的 ΔT_m 也降低,但 ΔT_m 值比 SMAH 增容体系大。这或许是因为 PP/PA11 的共结晶作用^[8],当分散相 PA11 的粒径较小时,PP 首先结晶,然后诱导 PA11 结晶,形成的

PA11 相结晶又诱导 PP 结晶的缘故。

2.3 共混物的力学性能^[9~11]

2.3.1 增容剂含量对共混物拉伸强度的影响

图 2 和图 3 分别为增容剂 PP-g-MAH 和 SMAH 含量对共混物拉伸强度的影响。

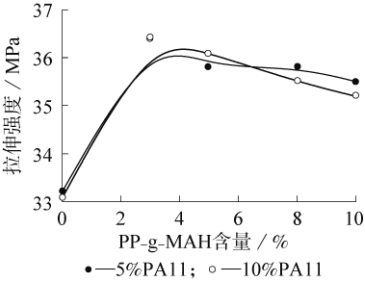


图 2 PP-g-MAH 含量对拉伸强度的影响

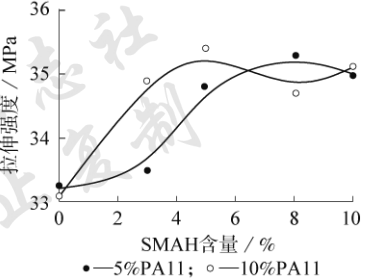


图 3 SMAH 含量对拉伸强度的影响

从图 2 和图 3 可以看出,PP-g-MAH 增容 PP/PA11 体系的拉伸强度明显高于 SMAH 增容 PA/PA11 体系。在拉伸过程中,PP-g-MAH 增容共混体系的银纹化比较明显。这主要是因为马来酸酐官能团与 PA11 的末端胺基反应形成的酰亚胺键将 PP 与 PA11 长链联系在一起,可将 PP-g-MAH 视为聚合物之间的化学偶联剂或反应性增容剂;而 SMAH 增容剂仅起到聚合物间的物理作用。

PP-g-MAH 增容体系中无论 PA11 是 5% 还是 10%,拉伸强度都在 PP-g-MAH 含量为 3% 时达到最大值。在 SMAH 增容体系中,在 PA11 含量 5% 的情况下,增容剂含量为 8% 时共混物的拉伸强度达到最大值;在 PA11 含量 10% 的情况下,增容剂为 5% 时拉伸强度可达 35.4 MPa。

2.3.2 增容剂含量对共混物断裂伸长率的影响

图 4、图 5 分别示出了 PP-g-MAH 和 SMAH 增容 PP/PA11 体系的断裂伸长率随增容剂含量的变化。在 PA11 含量 5% 的情况下,当 PP-g-MAH 的含量为 3% 时,体系的断裂伸长率达到 80%,此后随着增容剂的增加呈下降趋势。这可能是 PP-g-MAH 为 3% 时,PA11 中的末端氨基与马来酸酐官能团的酐基已完全反应,增容剂含量继续增加,多余的增容剂

分散于相界面,反而使共混物的拉伸强度降低,从而影响断裂伸长率的变化。在 PA11 含量 10% 的情况下,欲使较多的氨基反应,必须增加 PP-g-MAH 的含量,PP-g-MAH 含量约为 7% 时,其断裂伸长率最大。而对于 SMAH 增容体系,PA11 含量分别为 5%、10% 的情况下,SMAH 加入量分别为 5%、8% 时共混物的断裂伸长率分别达 72% 和 74.4%,但相对于 PP-g-MAH 增容体系,其值较低。

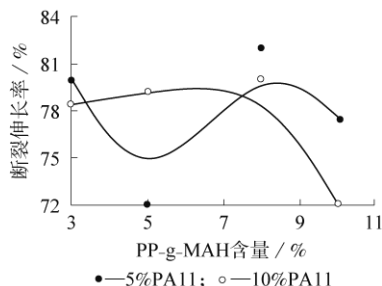


图 4 PP-g-MAH 含量对共混物断裂伸长率的影响

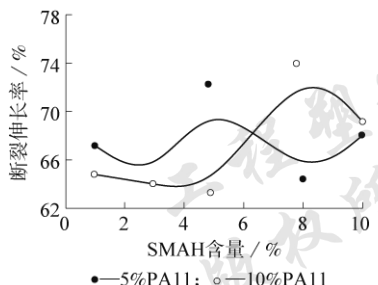


图 5 SMAH 含量对共混物断裂伸长率的影响

2.3.3 增容剂含量对共混物缺口冲击强度的影响^[10,11]

图 6、图 7 分别示出了 PP-g-MAH 和 SMAH 增容 PP/PA11 体系缺口冲击强度随增容剂含量的变化。从图 6 和图 7 可以看出,增容剂含量相同时,SMAH 增容体系的缺口冲击强度比 PP-g-MAH 体系高。在 SMAH 增容体系中,PA11 含量 10% 时,5% 的增容剂便使缺口冲击强度达到 23.5 J/m,此后随着 SMAH 含量的增加,冲击强度降低。这可从 DSC 分析数据解释,在 PP/PA11/SMAH = 85/10/5 时,PA11 与 PP 的 $\Delta T_m = 17.5^\circ\text{C}$,表现出最小值,两相相容性最好,分散相 PA11 的尺寸均匀,虽然为脆性断裂但冲击强度还是表现出较大值。对于 PP-g-MAH 增容体系,含量 3% 的 PP-g-MAH 就可使体系的冲击强度达到最大。这主要是由于 PP-g-MAH 的加入影响了两相组分的结晶,使体系的结晶度较大,表现出较大的脆性。

3 结论

(1) PP-g-MAH 和 SMAH 增容 PP/PA11 体系均

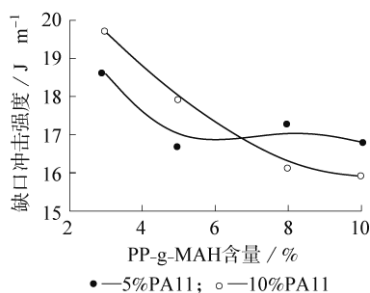


图 6 PP-g-MAH 含量对共混物缺口冲击强度的影响

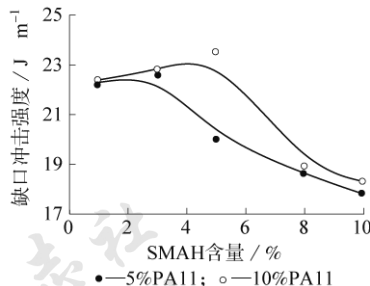


图 7 SMAH 含量对共混物缺口冲击强度的影响

为部分相容体系。

(2) PP-g-MAH 为反应型增容剂,与 SMAH 相比,其增容体系的拉伸强度较高。PP-g-MAH 的加入也能影响两相的结晶,使 PP/PA11/PP-g-MAH 体系表现出更强的脆性,冲击强度低于 SMAH 增容体系。

参考文献

- Godshall D, White C, Wilkes G L. Effect of compatibilizer molecular weight and maleic anhydride content on interfacial adhesion of polypropylene-PA 6 bicomponent fibers. *J Appl Polym Sci*, 2001, 80 (2): 130
- J sch J, M dhaupt R. Deformation behavior of polypropylene/polyamide blends. *J Appl Polym Sci*, 1995, 56 (4): 1607
- Tucker D J, Lee S, Einsporn R L. A study of the effect of PP-g-MA and SEBS-g-MA on the mechanical and morphological properties of polypropylene/nylon 6 blends. *Polym Eng Sci*, 2000, 40 (2): 2577
- Dean B D. Blends of impact modified styrene/maleic anhydride copolymers with nylon 11 and nylon 12. *Journal of Elastomers and Plastics*, 1985, 17 (1): 55
- 解孝林,李伯耿,陈媛,等. RSMA 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): 107
- 俞强,李锦春,林明德. 尼龙 1010/HDPE-g-MA 共混体系界面形态及结晶行为的研究. *高分子材料科学与工程*, 1998, 14 (1): 48
- Duval J, Sellittl C, Myers C, et al. Effect of Compatibilization on the Properties of Polypropylene/Polyamide-66 (75/25 Wt) Blends. *J Appl Polym Sci*, 1994, 52: 195
- Tao Tang, Huang Baotong. Crystallization effect on morphology of PP/PA12 blends. *Polymer*, 1995, 36: 5061
- 吴彤,罗运军,周贵忠,等. 树形分子对尼龙 11/尼龙 6 共混物的增韧增强. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18 (6): 119

10 李齐方, 田明, 冯威, 等. 尼龙 11 /MBS/环氧树脂共混合金的力学性能和增韧机理. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(4):57

11 Li Qifang, Dong Gil Kim, Wu Dezhen, et al. Effect of maleic anhydride draft ratio on mechanical properties and morphology of nylon11 /ethylene-octene copolymer blends. Polym Engin Sci, 2001, 14(12): 2155

RESEARCH ON COMPATIBILITY OF PP-g-MAH AND SMAH IN PP/PA11 BLENDS

Zhou Yingxue, Hu Guosheng, Li Yingchun

(Polymer Research Institute, North China Institute of Technology, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT With maleic anhydride grafting polypropylene(PP-g-MAH) and styrene/maleic anhydride random copolymer (SMAH) as compatilizer separately, the tensile property and notched impact property of polypropylene/nylon 11(PP/PA11) blends were investigated. Fourier transform infrared spectrum showed that the compatibilization mechanism of SMAH was different from that of PP-g-MAH. Through differential scanning calorimetric curves comparison, melting transition temperature of PP in PP-g-MAH compatibilization system was moving to higher temperature.

KEYWORDS maleic anhydride grafting polypropylene, styrene /maleic anhydride random copolymer, compatibilizing, polypropylene/nylon11 blends

塑料模具市场今年有望增长 13%

随着大批外资企业的涌入, 2004 年我国塑料模具市场总体规模有望增加 13% 左右。预计到 2005 年, 国内塑料模具产值将达到 460 亿元, 出口将从目前的 9000 多万美元增长到 2005 年的 2 亿美元左右。

2002 年我国塑料模具总产值比上年增长约 15% 左右, 增速提高了两个百分点。目前, 珠江三角洲地区、浙江东部地区的塑料模具工业发展最为迅猛。

(张征)

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 19 项国家、省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA) 千种表。2004 年定价 7 元/期, 全年 84 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)
合计	140		574.8	600(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。本刊荣获多项部委级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2004 年定价 7 元/期, 全年 42 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	
合计	41		202	190