

POE-g-PMAH 反应性增容 PA1010/PP 共混物的性能研究*

杨风霞^{1,2} 杜荣昵² 李 博² 陈 龙² 杨静晖² 傅 强² 张 琴^{2**}

(¹河南科技学院化学化工学院 新乡 453003)

(²四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 乙烯-辛烯共聚物-g-聚马来酸酐(POE-g-PMAH)作为反应性增容剂,采用熔体共混的方法制备了PA1010/PP共混物,通过扫描电镜(SEM)、力学性能、傅立叶变换红外光谱(FTIR)和示差扫描量热(DSC)测试,研究了POE-g-PMAH对PA1010/PP共混物的增容作用.结果表明,POE-g-PMAH的加入可以减小共混物的相区尺寸,当PA1010/PP/POE-g-PMAH = 70/30/15时,分散相尺寸小而均匀;FTIR结果表明接枝在POE上的马来酸酐基团和PA1010在熔融共混期间发生了化学反应;DSC研究结果表明共混体系中PA1010和PP的结晶温度和结晶度随POE-g-PMAH的加入而降低,表明POE-g-PMAH的增容作用对PA1010和PP的结晶有抑制作用.力学性能测试结果表明随着POE-g-PMAH的增加,共混物的冲击强度逐渐增加,当POE-g-PMAH含量增加到15%时,干态冲击强度达到21.13 kJ/m²,是不加增容剂的3.1倍,而拉伸和弯曲强度可以保持较高水平. POE-g-PMAH的增容机理在于其支链中的马来酸酐能与PA1010中的胺基(NH₂-)发生化学反应,而主链POE与PP有较好的亲和性,从而降低界面张力,减少相区尺寸,大幅度提高力学性能.

关键词 PA1010, PP, POE-g-PMAH, 共混, 增容机理

聚酰胺1010(PA1010)是一种强极性、分子间能形成氢键且具有一定反应活性的结晶性聚合物,具有强度高、弹性好、耐磨、自润滑性好等特点,但其缺点是吸水率高、价格高,干态冲击强度不高,共混改性是改善PA缺点的有效办法,将PP加入PA1010中可以降低吸水率和材料成本,改善抗冲击性能,但是由于PA1010和PP极性相差很大,直接把PA1010和PP共混,力学性能较低,对于这类共混物要求加入合适的增容剂来增加两相界面粘接力以便进行有效的应力传递,目前研究最多的是以接枝共聚物作为增容剂,如PP-g-PGMA^[1~6](聚丙烯-g-聚甲基丙烯酸缩水甘油酯)、PPP-g-PMAH^[7~11](聚丙烯-g-聚马来酸酐)、PP-g-PAA^[12,13](聚丙烯-g-聚丙烯酸)都可用作PA1010/PP体系的增容剂,但这些增容剂增容效果有限,共混物力学性能提高较少;POE具有很窄的相对分子质量分布和短链分布,因而具有优异的物理机械性能、高弹性、高强度和良好的低温性能,又由于其分子链是饱和的,所含叔碳原子相对较少,因而又具有优异的耐热老化和抗紫外线性能,本文采用POE-g-PMAH(乙烯-辛烯共聚物-g-聚马来酸酐)作为PA1010/PP共混物的反应性

增容剂,考察了POE-g-PMAH的加入对PA1010/PP体系形态结构、力学性能和热性能的影响,并提出了其增容机理.

1 实验部分

1.1 实验材料

PA1010, 11型, $\rho = 1.03 \sim 1.05 \text{ g/cm}^3$, 杜邦兴达(无锡)单丝有限公司; PP, T30S, $MI = 2.5 \sim 3.5 \text{ g/10min}$, 新疆独山子石化厂; POE-g-PMAH, PC-8C, 绵阳金发科技股份有限公司, 接枝率约0.85%, 密度 0.87 g/cm^3 .

1.2 样品制备

使用前,将PA1010与PP在90℃的真空烘箱中干燥12 h,然后与POE-g-PMAH按照不同的质量比在双螺杆挤出机(TSS J-25型同向双螺杆挤出机, $L/D = 32$, $D = 25 \text{ mm}$)上熔融挤出,挤出温度为185—195—200—210—220—205℃,螺杆转速121 r/min,造粒后再在90℃的真空烘箱中干燥12 h,然后用注塑机(PS40E5ASE型精密注塑机)成型样条,注塑温度为210—220—230—230℃,作为比较,纯PA1010和PP也用同样的方法生产样条.所有的样条测试前都在85℃的真空烘箱中

* 2009-04-20 收稿, 2009-05-27 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50533050, 50873063, 20874064)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: qinzhang@scu.edu.cn

干燥 12 h. 本实验 PA1010/PP 的组成比固定为 70/30 (W/W), 研究加入不同含量的 POE-g-PMAH 对形态和性能的影响, 不同 PA1010/PP/POE-g-PMAH 共混物的组成见表 1.

Table 1 Compositions of PA1010/PP/POE-g-PMAH (mass%)

	PA1010	PP	POE-g-PMAH
PA	100	0	0
PP	0	100	0
PAPP	70	30	0
PAPP5	70	30	5
PAPP10	70	30	10
PAPP15	70	30	15

1.3 力学性能测试

拉伸和弯曲样条在 CMT1104 万能试验机(深圳新三思)上分别按 GB/T1040-92 和 GB/T9341-2000 进行测试, 试验速度分别为 50 mm/min 和 2 mm/min; 冲击样条在 UJ-40 型悬臂梁冲击试验机上按 GB/T1834-1996 测试, 测试温度为室温 (23 ± 2) °C.

1.4 红外光谱分析

将 POE-g-PMAH 粒料及 PA1010、PAPP15 注塑样条用刀片切成碎片, 在压膜机上压成薄膜, 然后用傅立叶变换红外光谱仪 (Nicolet is10 型) 进行测试, 测试采用透射模式.

1.5 形态观察

将注射样条在液氮中冷冻 1.5 ~ 2 h, 脆断, 断面喷金后用 FEI Inspect F 扫描电镜观察分散相形态并照相.

1.6 DSC(示差扫描量热法)分析

采用 Perkin-Elmer- Pyris- I 型示差扫描量热仪对样品进行热分析, 试样量约 5 ~ 6 mg, N_2 气氛, 试样从 50°C 快速加热到 250°C, 停留 5 min 以消除热历史, 再以 10 K/min 的速率降温至 50°C, 然后再以 10 K/min 升温至 250°C, 分别记录升温 and 降温曲线. PA1010 和 PP 的结晶度 X_c 按下式计算

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{f \Delta H_{m,0}} \quad (1)$$

式中 ΔH_m 是共混物中聚合物的熔融焓, λ 是共混物中聚合物的质量分数, $\Delta H_{m,0}$ 是共混物中聚合物完全结晶的熔融焓, 其中 100% 结晶 PA1010 的 $\Delta H_{m,0} = 244$ J/g, 100% 结晶 PP 的 $\Delta H_{m,0} = 209$ J/g.

2 结果与讨论

2.1 力学性能测试

图 1 是不同 POE-g-PMAH 含量对共混物的拉伸强度和弯曲强度影响图, 从图 1 可以看出, 随着 POE-g-PMAH 含量的增加, 拉伸强度和弯曲强度都出现逐渐减小的趋势, 但是即使 POE-g-PMAH 含量达到 15%, 弯曲强度可以保持不加增容剂时的 75% 左右, 而拉伸强度能保持不加增容剂时的 87% 左右.

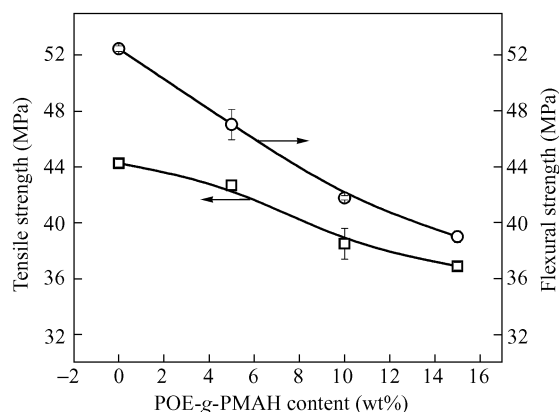


Fig. 1 The influence of POE-g-PMAH content on the tensile strength and the flexural strength

图 2 是 POE-g-PMAH 含量对共混物冲击强度的影响图, 从曲线可以看出, 当 POE-g-PMAH 加入 5% 时, 共混物的干态冲击强度略有增加, 随着 POE-g-PMAH 含量的增加, 冲击强度明显提高, 当 POE-g-PMAH 含量达到 15% 时, 韧性最好, 冲击强度达到不加增容剂的 3.1 倍, 而用同样含量的 PP-g-PGMA^[3]、PP-g-PAA^[12,13] 增容的 PA1010/PP 共混体系, 冲击强度提高还不到 1 倍, 由此看来, 在本混合体系中, POE-g-PMAH 具有增容和增韧的双重作用, 一方面, POE-g-PMAH 中 POE 的弹性体性质使它具有增韧作用, 弹性体粒子充当应力集中中心, 诱发银纹或剪切带, 银纹或剪切带的产生和发展需要耗散能量, 因而可提高材料的冲击强度, 但仅用 POE 难增韧以 PA1010 为基体的共混体系^[14]. POE-g-PMAH 的重要作用是可以增加 PA1010 与 PP 的相容性, 增加两相间的界面粘接力, 使应力有效传递和分散, 才能吸收大量冲击能, 显著提高材料韧性, POE-g-PMAH 对体系的增容作用机理将在下面结合 SEM 相形态、FTIR 分析和 DSC 热分析结果进行讨论.

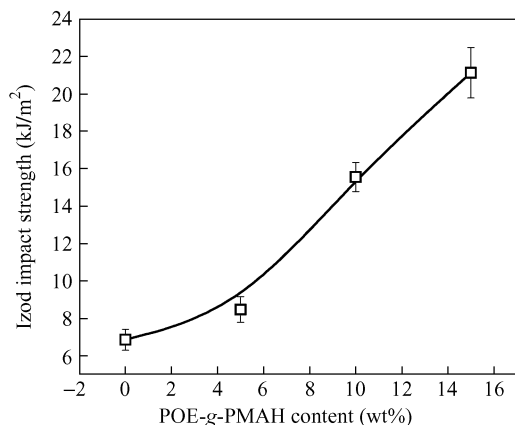


Fig. 2 The influence of POE-g-PMAH content on the izod impact strength

2.2 红外光谱分析

图3是共混物的红外光谱图,其中1791和1868 cm^{-1} 是POE-g-PMAH中酸酐基团的特征吸收峰,1714 cm^{-1} 是MAH水解后马来酸的吸收峰,3307、1560 cm^{-1} 是PA1010中—NH—的吸收峰,1730 cm^{-1} 是PA1010中—CO—的吸收峰,从图上可以看出,图3(a)POE-g-PMAH中酸酐基团的特

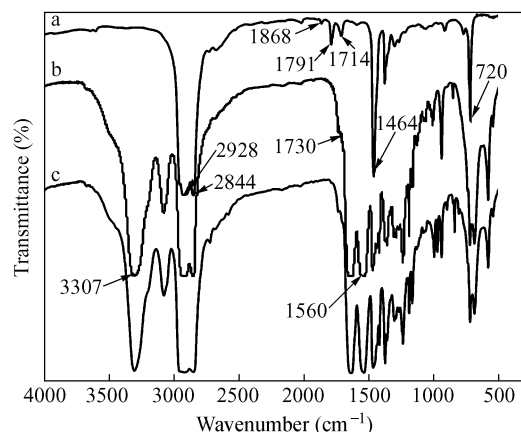
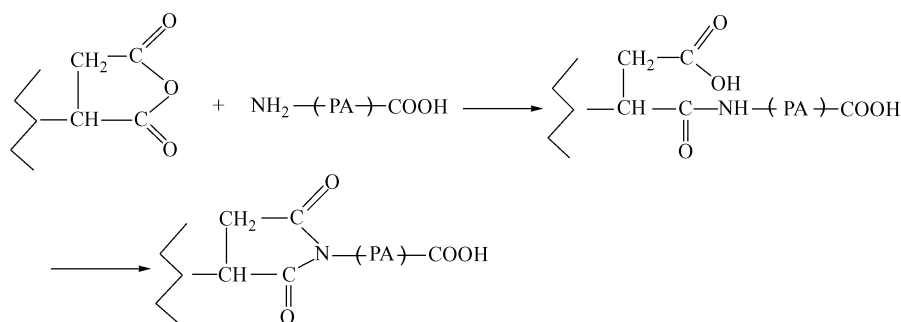


Fig. 3 FTIR spectrum of (a) POE-g-PMAH, (b) PA1010, (c) PAPP15

征吸收峰在(c)中基本消失,表明接枝在POE上的马来酸酐基团因和PA1010在熔融共混期间相互作用而削弱,马来酸酐基团的消失,进一步证实了在熔融共混期间化学反应的发生,说明POE-g-PMAH对PA1010/PP体系有反应性增容作用,图3(c)中1714 cm^{-1} 处游离酸键的缺少说明了亚胺键接枝共聚物形成的可能性^[15],反应式如下:



2.3 形态观察

图4是共混物的脆断面形态图,从图上可以看出,当没有添加POE-g-PMAH时,相区尺寸大小不一,大的到十几个微米,小的只有不到1 μm ,分散相平均粒径约8 μm ,断面上有许多PP拔出

后留下的圆形或椭圆形孔洞,表面光滑,这些都说明PA1010基体和PP分散相相容性很差,界面粘接力很弱,POE-g-PMAH加入5%时,相区尺寸略有减小,但脆断面上依然有许多PP拔出后留下的或浅或深的孔洞,这说明虽然两相相容性有

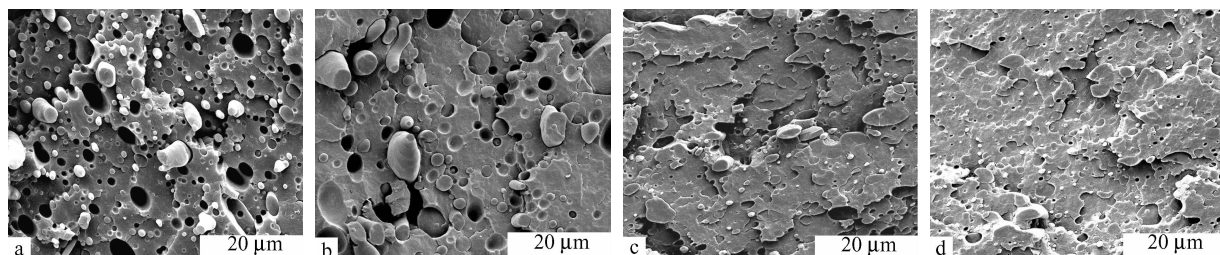


Fig. 4 SEM micrographs of cryofractured surfaces of various PA1010/PP/POE-g-PMAH blends
a) PAPP; b) PAPP5; c) PAPP10; d) PAPP15

所改善,但两相粘接力依然不够强,因此共混物韧性只有少许增加,当 POE-*g*-PMAH 含量达到 10% 以后,相区尺寸和粒径分布范围显著减小,分散相平均粒径约为 1.5 μm,两相界面模糊,脆断面上 PP 拔出后留下的孔洞明显减少,说明 PP 和基体 PA1010 结合紧密,界面粘接力明显增强,应力能够有效传递和分散,这些现象表明 POE-*g*-PMAH 含量达到 10% 以后两相的相容性得到明显改善,POE-*g*-PMAH 对 PA1010/PP 具有良好增容作用,制品韧性大幅提高,这和前面冲击性能的测试结果是一致的。

2.4 DSC 分析

图 5 是纯 PA1010、纯 PP 和共混物的降温曲线,表 2 是 PA1010 和 PP 结晶与熔融过程中的 DSC 参数。对于 PA1010,从图 5 和表 2 可以看出,随着 POE-*g*-PMAH 含量的增加,PA1010 的结晶温度和结晶度逐渐降低,且均低于纯 PA1010,尤其当 POE-*g*-PMAH 含量达到 10% 以后,降低相对明显,这说明 POE-*g*-PMAH 的加入对 PA1010 结晶有阻碍作用,使 PA1010 结晶变得困难。对于 PP,PP 的结晶温度先升高,后降低,这是因为当 PP 与 PA1010 共混时,由于先结晶的 PA1010 或其它杂质的异相成核作用,使得 PP 与 PA1010 共混后结晶温度升高,随着 POE-*g*-PMAH 的加入,PP 的结晶温度和结晶度开始降低,尤其当 POE-*g*-PMAH 含量达到 10% 以后,降低相对明显,表明因 POE-*g*-PMAH 的增容作用而对共混体系中 PP 结晶产生抑制作用,同时结晶峰高温端曲线坡度明显变缓,表明 PP 结晶成核速率降低,因此 PP 结晶温度逐渐降低,且随着 POE-*g*-PMAH 含量增加,结晶峰略微加宽,表明 PP 晶体晶粒分布加宽。

图 6 是纯 PA1010、纯 PP 和共混物的升温曲线。对于 PA1010,从图 6 可以看出,PA1010 的升

温曲线上均出现了熔融双峰,低温峰是由于材料从熔体缓冷形成的初级晶体的熔化,或在热处理下形成的晶体的熔化,而高温峰是由于在扫描过程中在低温下熔化的材料再结晶而形成的晶体的熔化^[16],从图上可以看出,POE-*g*-PMAH 的加入对 PA1010 和 PP 的熔融无明显影响,二者的熔点均无明显改变。

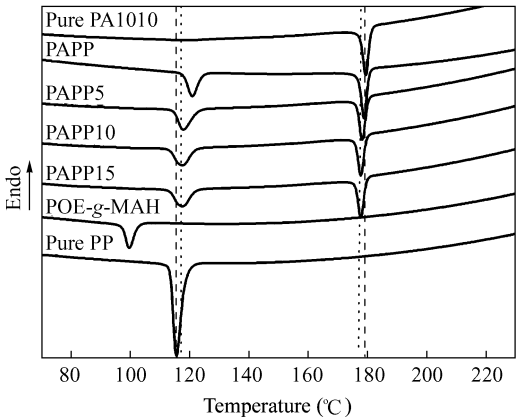


Fig. 5 DSC cooling thermograms of various PA1010/PP/POE-*g*-PMAH blends

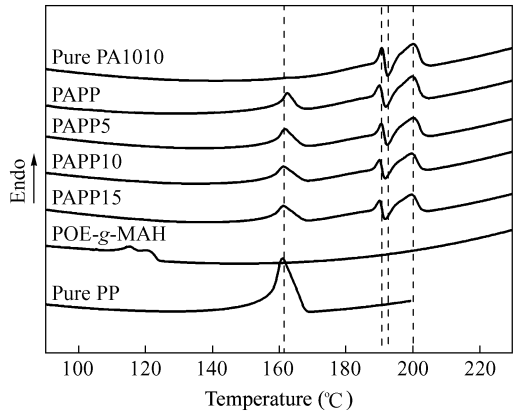


Fig. 6 DSC heating thermograms of various PA1010/PP/POE-*g*-PMAH blends

Table 2 DSC data of various PA1010/PP/POE-*g*-PMAH blends

Sample	PA1010					PPT			
	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J·g ⁻¹)	X_c	T_{m1} (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J·g ⁻¹)	X_c
PA1010	190.8	200.2	179.5	30.0	12.3	—	—	—	—
PP	—	—	—	—	—	161.0	115.6	56.0	26.8
PAPP	190.0	199.8	178.8	20.4	11.9	162.4	120.9	10.0	15.9
PAPP5	190.6	200.1	178.3	17.9	11.0	161.7	118.0	8.1	13.6
PAPP10	190.0	199.7	177.8	15.1	9.8	161.4	117.5	6.9	12.1
PAPP15	190.0	199.7	177.8	13.8	9.3	161.4	117.5	6.5	12.0

T_m : temperature of melting peak; T_c : temperature of crystallization peak; ΔH_m : heat of fusion; X_c : crystallinity

从以上的 DSC 分析结果可以看出, POE-*g*-PMAH 对 PA1010/PP 共混物具有良好增容作用, 由于 POE-*g*-PMAH 中 POE 与 PP 和 MAH 与 PA1010 间的物理化学作用, 使之明显影响到 PA1010 和 PP 的结晶行为, 使共混体系中 PA1010 与 PP 的结晶温度和结晶度下降, 尤其使 PP 晶粒分布加宽, 晶体规整性下降, 因此材料的韧性明显增加, 和前面的分析结果是一致的。

2.5 增容机理

共混过程中分散相的平衡粒子尺寸 d_e 与应力场、表面张力和分散相体积分数的大小等因素有关, 在应力场和分散相体积分数相同的条件下 (本文中这些条件是不变的), d_e 主要与表面张力有关。对于不相容体系, 两相间存在表面张力, 当其中一相是大量很小的分散相粒子时, 由于分散相表面积大大增加, 体系中必然存在很高的表面能, 体系为了达到稳定状态, 会发生分散相合并变大以减小表面能的趋势, 这时粒子聚集趋势大于破碎趋势, 所以没加 POE-*g*-PMAH 时相区平衡尺寸较大; 而 POE-*g*-PMAH 含量达到 10% 以后, PP 粒子在 PA1010 基体中能以很小的粒子稳定存在, 这说明两相间的表面张力大大降低了, 表面张力降低引起表面能降低, 粒子间聚集程度减弱, 这时破碎趋势大于聚集趋势, 因而 PP 小粒子能稳定存在, 降低表面张力的物质就是 POE-*g*-PMAH 中 MAH 与 PA1010 间发生了化学作用, 这样通过 POE-*g*-PMAH 把相斥的两相结合起来, 从而提高了由基体到分散相的应力传递, 大幅度提高了共混物的冲击韧性, POE-*g*-PMAH 充当的是界面改性剂的角色。从 SEM 图也可以看出随着 POE-*g*-PMAH 含量增加, 相界面模糊, 表明界面层厚度增加, 两相间 POE-*g*-PMAH 包覆分散相 PP 界面层的形成是 POE-*g*-PMAH 的增容和增韧机理, 增容机理见图 7, POE-*g*-PMAH 处于基体 PA1010 与分散相 PP 界面间, 形成较好的界面层, 起到良好增容作用。POE-*g*-PMAH 加入量大于 10% 时, 分散相尺寸明显变小, 表明界面张力大大降低, 可有效抑制粒子间的聚集, 因此相区尺寸小而均匀, 这时 POE-*g*-PMAH 与 PP 和 PA1010 相互作用较强,

POE-*g*-PMAH 增容作用明显, 图 7(b) 所示, 明显影响到 PA1010/PP 的结晶行为, 使二者结晶温度和结晶度下降, 尤其使 PP 出现结晶峰加宽; 而 POE-*g*-PMAH 加入 5% 时, 相区尺寸大小不均, 这时只是在少部分 PP 粒子周围形成包覆或者部分 PP 粒子包覆不充分, 对 PA1010 和 PP 的结晶行为影响较小, 增容作用不明显, 图 7(a) 所示, 力学性能测试结果也表明 POE-*g*-PMAH 加入量大于 10% 时冲击强度显著增加。

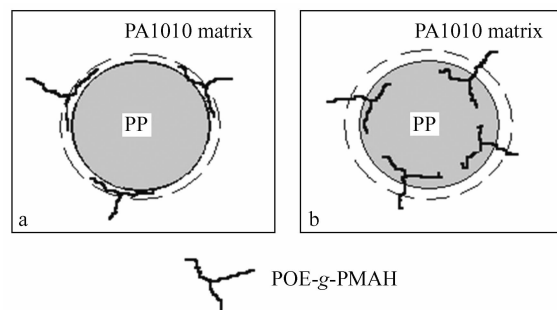


Fig. 7 The compatibilizing mechanism of POE-*g*-PMAH on PA1010/PP blends

a) POE-*g*-PMAH = 5% ; b) POE-*g*-PMAH > 10%

3 结论

FTIR 结果表明 POE-*g*-PMAH 对 PA1010/PP 体系有反应性增容作用, 并提出了 POE-*g*-PMAH 的增容机理, 指出 POE-*g*-PMAH 包覆 PP 的形成是共混物增韧的主要原因。

当 PA1010/PP/POE-*g*-PMAH = 70/30/15 (质量比) 时, POE-*g*-PMAH 增容作用最好, 两相间粘接力增加, 应力可以有效分散和传递, 体系性能最佳, 干态冲击强度是不加增容剂的 3.1 倍, 而拉伸和弯曲强度可以保持较高水平。

SEM 结果表明 POE-*g*-PMAH 作为界面改性剂阻止了分散相的合并变大, POE-*g*-PMAH 质量分数大于 10% 时, 分散相的粒径明显减小且分散均匀。

DSC 结果表明 POE-*g*-PMAH 与 PA1010 和 PP 间的相互作用阻碍了共混体系中 PA1010 和 PP 的结晶, 使它们结晶温度和结晶度降低。

REFERENCES

- 1 Gao Ge (高歌), Wang Jingyuan (王静媛), Ma Rongtang (马荣堂), Ye Fuming (叶福明). Polymer Materials Science And Engineering (高分子材料科学与工程), 1999, 15(1): 114 ~ 117
- 2 Zhang X M, Li G, Wang D M, Yin Z H, Yin J H, Li J S. Polymer, 1998, 39(1): 15 ~ 22

- 3 Zhang X M, Yin Z H, Na T H, Yin J H. *Polymer*, 1997, 38(24): 5905 ~ 5912
- 4 Zhang X M, Li G, Li J S, Yin J H. *Ange Makromol Chem*, 1997(248): 189 ~ 200
- 5 Zhang X M, Li X L, Wang D M, Yin Z H, Yin J H. *J Appl Polym Sci*, 1997, (64): 1489 ~ 1498
- 6 Zhang X M, Yin J H. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199: 2631 ~ 2634
- 7 Yang Shihai(杨石海), Sheng Jing(盛京). *Chemical Industry and Engineering(化学工业与工程)*, 2003, 20(6): 407 ~ 411
- 8 Yan L T, Sheng J. *Polymer*, 2006, 47: 2894 ~ 2903
- 9 Zhong Shaoming(钟绍明), Zhu Xingyuan(朱兴元), Xie Zhimin(谢志民), Liu Wangyu(刘旺玉). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*. 2005, 21(1): 255 ~ 259
- 10 Ma Guiqiu(马桂秋), Lou Jie(娄杰), Zhang Dinghao(张丁浩), Sheng Jing(盛京). *Acta Polymer Sinica(高分子学报)*, 2008, (1): 18 ~ 26
- 11 Xie Z M, Zhang D H, Sheng J, Song K X. *J Appl Polym Sci*, 2002, (85): 307 ~ 314
- 12 Zhang Xiaomin(张晓民), Wang Dongmei(汪东梅), Yin Jinghua(殷敬华). *China Plastics(中国塑料)*, 1996, 10(4): 10 ~ 13
- 13 Zhang X M, Yin J H. *Polym Eng Sci*, 1997, 37(1): 197 ~ 204
- 14 Chen H B, Yang B X, Zhang H Y. *J Appl Polym Sci*, 2000(77): 928 ~ 933
- 15 Ou Yuchun(欧玉春), Feng Yupeng(冯宇鹏), Liang Enfang(梁恩芳). *Acta Polymer Sinica(高分子学报)*, 1991, (5): 526 ~ 531
- 16 Fu Shuren(傅树人), Chen Daoda(陈道达). *Polymer Communications(高分子通讯)*, 1983, (2): 99 ~ 103

PROPERTIES OF PA1010/PP BLENDS MODIFIED BY REACTIVE COMPATIBILIZATION WITH POE-*g*-PMAH

YANG Fengxia^{1,2}, DU Rongni², LI Bo², CHEN Long², YANG Jinghui², FU Qiang², ZHANG Qin²

(¹ School of Chemistry & Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003)

(² College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Polyamide/polypropylene (PA1010/PP) blends were prepared by melt mixing using maleic anhydride-grafted ethylene-octene copolymer (POE-*g*-PMAH) as a reactive compatibilizer. The compatibilizing effects of POE-*g*-PMAH on PA1010/PP blends were investigated by means of scanning electron microscopy (SEM), mechanical testing, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC), respectively. It was found that the addition of POE-*g*-PMAH could decrease the size of the dispersed PP particles, when the mass ratio of PA1010/PP/POE-*g*-PMAH = 70/30/15, the domains showed a fine and uniform dispersion in the matrix. FTIR results showed that the anhydride carbonyl groups of POE-*g*-PMAH reacted with the end groups of PA1010 in the blending process. DSC results showed that addition of POE-*g*-PMAH decreased the crystallization temperature and crystallinity of PA1010 and PP in the blends, indicating that POE-*g*-PMAH had an inhibition effect on the crystallization of PA1010 and PP. Mechanical testing indicated that with increasing the POE-*g*-PMAH content, the Izod impact strength of dried samples increased gradually, when the content of POE-*g*-PMAH was 15%, the Izod impact strength of dried samples was 21.13 kJ/m², which is 3.1 times that for the binary PA1010/PP blend. Meanwhile, the flexural strength, tensile strength and modulus can be maintained at a relatively high level. The compatibilization mechanism of POE-*g*-PMAH lied in the chemical interactions occurring between the terminal amino groups of PA1010 and anhydride of MAH in POE-*g*-PMAH during the melt mixing, and the compatibility between PP and ethylene-octene of POE in POE-*g*-PMAH. Hence the addition of POE-*g*-PMAH decreased the interfacial tension and the domain size dramatically, improved the mechanical properties greatly.

Keywords Polyamide1010, Polypropylene, Maleic anhydride-grafted ethylene-octene copolymer (POE-*g*-PMAH), Blend, Compatibilization mechanism