

纳米尺寸马来酸酐共聚微球作为尼龙 6/线性低密度 聚乙烯体系增容剂的研究*

王 磊 吕兰香 杨万泰**

(化工资源有效利用重点实验室 北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 用电荷转移络合物(CTC)自稳定沉淀聚合法合成出纳米尺寸马来酸酐-醋酸乙烯酯交联型共聚物微球,直径大约在 150 nm 左右.将少量这种新型纳米级共聚物微球添加到尼龙 6(PA6)/线性低密度聚乙烯(LLDPE)体系中;发现纳米级微球颗粒的二乙烯基苯的双键以及酸酐基团分别能与两相发生化学反应,在尼龙 6/聚乙烯体系中微球大部分出现在两相界面处,分析表明这些界面处的纳米级微球颗粒能够有效降低球状聚乙烯分散相的尺寸,使分散相粒径稳定在一个较小值(接近 1 μm),起到类似“分散相稳定剂”的作用.纳米级共聚物微球含量在 1.75% 左右时,各项性能得到较明显的提升.在拉伸强度与杨氏模量降低 10% 左右的情况下,冲击强度提高 1.35 倍,吸水百分率从纯尼龙 6 4.9% 下降到最小只有 1.2% 左右.对其增韧机理进行了初步探讨.

关键词 马来酸酐-醋酸乙烯酯共聚交联微球,尼龙 6,线性低密度聚乙烯,相容性,分散相稳定剂

近十几年来聚合物共混改性以及合金技术已成为扩大高分子材料应用范围的重要方法^[1~5].而近些年来纳米级颗粒由于独特的表面效应(高的比表面积、高的表面反应活性)在共混物改性方面有着十分重要的应用,部分应用于医用精密分析化学当中^[6~8],部分可作为树脂的填料或提高刚度,或改善韧性^[9~12].用于填充的纳米颗粒分为无机和有机两种,如:Wilbrink^[10]等分别用粒径 0.7 和 3.5 μm 的表面进行硬脂酸钙包覆的碳酸钙(CaCO_3)对 PA6 进行填充改性.发现在低温下的冲击强度得到明显的提高,拉伸试验表明拉伸强度下降较少,为纯尼龙的 95% 左右.于中振^[11]等在研究超韧尼龙体系时,以马来酸酐化塑料为硬相、乙烯-辛烯共聚物(POE)为软相,得到一种球状结构增韧剂(TPEg).发现在 TPEg 含量在 20% 时候,3 个不同品种的 PA6 都可达到原来缺口冲击强度的 1.5 倍以上.郑蒸蒸^[12]等采用预聚法制备出新型核壳结构有机微球/聚氨酯复合材料,发现有机微球质量分数为 1%~3% 时复合材料的综合力学性能较好.SEM 和 TEM 表明,微球加入到体系后微球团聚,复合材料中团聚粒子的粒径大部分小于 2 μm ,但基本能够均匀分散,

有机微球的表面与聚氨酯基体相容性较好.

而目前尼龙 6/聚乙烯合金体系研究方向大多是通过增韧剂接枝马来酸酐,将马来酸酐部分引入到增韧剂上,成为接枝物,同时酸酐基团与尼龙 6 中的端氨基反应进而达到增容的目的^[13~20].聚乙烯接枝物作为相容剂改善二者相容性,提高尼龙的韧性,以及机理的分析已有大量报道^[21~24].Rupali^[17]等在研究尼龙 6/超低密度聚乙烯体系时,使用一种含有酸酐基团的增容剂,发现在 PA6(80 份)/VLDPE(20 份)体系中,拉伸强度从未增容的 39 MPa 提高到 45 MPa;在 PA6(90)/VLDPE(10)体系中冲击强度也比纯 PA6 提高了近 2 倍.与此同时,也常有学者使用聚乙烯去改善和提高尼龙的低温冲击强度、降低尼龙的吸湿性、提高尼龙对氧或烃类溶剂的阻隔性等^[25~31].

近些年来,本实验室使用电荷转移络合物(CTC)自稳定沉淀聚合法合成出交联聚合物微球,此法具有反应速率快,合成出的微球大小可控,单分散性优异等特点;因此我们正在探索利用这种新型纳米级的微球在树脂改性方面的应用价值.首先,这种纳米级的交联微球由于其独特的纳米尺寸效应,表面高反应性等特点,考虑使用此纳

* 2012-05-02 收稿,2012-06-22 修稿;长江学者和创新团队发展计划(项目号 IRT0706)、中央高校基本科研业务费资助(项目号 ZD0902)和北京市共建项目专项资助.

** 通讯联系人, E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12131

米级颗粒填充尼龙 6/聚乙烯体系,利用微球颗粒所残留的二乙烯基苯与聚乙烯在高温共混时发生反应.再将微球颗粒/聚乙烯共混物与尼龙 6 共混,使其微球表面的马来酸酐基团与尼龙 6 端氨基原位反应;这样纳米级微球颗粒与两相均能发生反应,在尼龙 6/聚乙烯体系中微球大部分出现在两相界面处,分析表明这些界面处的纳米级微球颗粒能够有效降低球状聚乙烯分散相的尺寸,使分散相粒径稳定在一个较小值(接近 $1\ \mu\text{m}$),正是由于分散相的纳米尺寸效应起了到增韧的作用(见图 1).该方法也可进一步推广到应用不同物质与马来酸酐共聚形成纳米级微球颗粒,通过添加少量该纳米微球,利用纳米微球与几种树脂之间的反应,使得微球镶嵌在分散相表面,起到类似于乳液聚合中乳胶颗粒表面乳化剂的作用.现阶段尼龙合金共混的相容性研究主要是分散相组分接枝马来酸酐,依靠酸酐基团与尼龙 6 的端氨基反应增强分散相与基体树脂的界面强度来实现增容.因此本文依靠稳定分散相尺寸来实现增容是改善相容性的新方法、新思路,具有一定的研究以及应用价值.

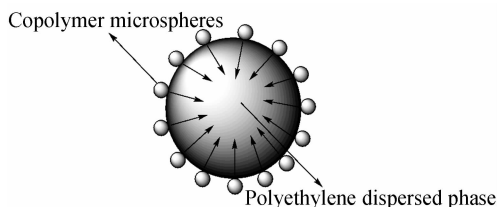


Fig. 1 Schematic drawing of the LLDPE dispersed phase "stabilizer"

1 实验部分

1.1 试剂和原料以及设备

1.1.1 原料

线性低密度聚乙烯(LLDPE、DFDA-9907),中国石化集团公司茂名石化;尼龙 6(PA6、1013b),中国石化集团公司石家庄炼化;上述树脂原料使用前均在鼓风烘箱 90°C 下烘干 24 h.

1.1.2 试剂

乙酸丁酯(BA),北京益利精细化工有限责任公司,分析纯,直接使用;过氧化二苯甲酰(BPO),天津市津科精细化工研究所,化学纯;二乙烯基苯(DVB),天津市福晨化学试剂厂;马来酸酐(MAH),天津市福晨化学试剂厂;醋酸乙烯酯(VAC),天津市福晨化学试剂厂.

1.1.3 设备

双螺杆挤出机,SHJ-30 型挤出机,螺杆直径 20 mm,长径比 25:1,螺杆转速 25 r/min,驱动功率 1.5 kW;注塑机,SZ-160/80NB 型注塑机,注塑温度为 240°C ;高速搅拌机,SWJB 型实验室微型高速搅拌机.

1.2 马来酸酐-醋酸乙烯酯共聚物微球的制备

将所需量的 BPO (0.0969 g), DVB (0.455 g), VAC (4.3045 g) 以及 MA (4.903 g) 溶解在乙酸丁酯(43 mL)中,利用超声波分散 20 min. 然后再 80°C 下反应 6 h,反应过程中一直要隔绝空气.反应完后,将反应物用溶剂洗涤 5 遍后,在真空烘箱 80°C 烘干 12 h.

1.3 PA6/LLDPE/共聚物微球体系的制备

将线性低密度聚乙烯和共聚物微球混合好后,加入到 SHJ-30 型双螺杆挤出机中,在 235°C 下进行熔融共混,造粒并干燥后,与尼龙 6 粒料一同再次经过双螺杆挤出造粒,并于 85°C 下烘干 12 h,最后在 245°C 下注射成待测样条.制得的两个系列样品分别记为:未加入共聚物微球的 P 系列, P_0 (纯 LLDPE), P_1 (纯尼龙 6), P_2 (PA6/LLDPE) 其中 PE 含量为 17.5%;以及加入共聚物微球的 C 系列,分别为 $C_{1.67}$, $C_{3.33}$, $C_{5.00}$, $C_{6.67}$, $C_{8.33}$, $C_{10.00}$, 其中 PE 含量也均为 17.5%,下标数字代表每 100 份 PE 中微球所占的质量份数.

1.4 性能测试及表征

冲击拉伸实验,冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试,使用 XJ-40 A 冲击试验机,在常温 25°C 下冲击,采用 $4\ \text{mm} \times 10\ \text{mm} \times 80\ \text{mm}$ 标准样条,矩形缺口,简支梁;拉伸性能按 GB/T1040-1992 测试,样品尺寸为 $150\ \text{mm} \times 10\ \text{mm} \times 4\ \text{mm}$,拉伸速度为 $50\ \text{mm/min}$.

吸水性实验,根据 GB/T1034-1998 之标准,直径 $(50 \pm 1)\ \text{mm}$,厚度 $(3 \pm 0.2)\ \text{mm}$ 的圆片(质量 m_1)放入盛有蒸馏水的烧杯中,水温控制在 $(23 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,浸泡 $(24 \pm 1)\ \text{h}$ 后,取出试样,用清洁干布迅速擦去试样表面的水,再次称量每个试样,精确至 1 mg(质量 m_2). 利用公式 $W_m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$ 计算出吸水百分率 W_m .

2 结果与讨论

2.1 马来酸酐-醋酸乙烯酯共聚物微球形貌

共聚物微球的粒径及粒径分布是对图 2 扫描

电镜照片中 200 个微球进行粒径测量. 经观察, 制备好的马来酸酐共聚物微球呈现较规则的球状, 粒径的分散系数较小, 大小在 150 nm 左右, 较均匀.

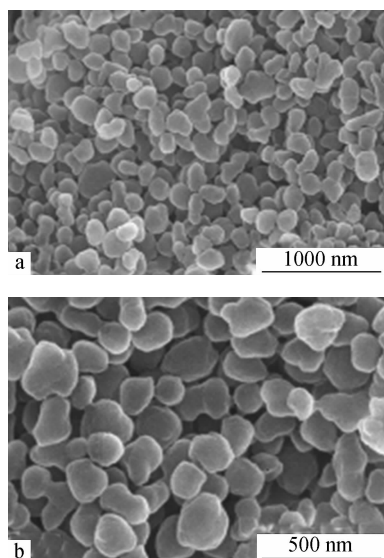


Fig. 2 SEM micrographs of maleic anhydride-vinyl acetate copolymer microspheres

2.2 马来酸酐共聚物微球填充 LLDPE 体系

将共聚物微球首先填充到 LLDPE 体系中, 研究它们之间的相互作用以及形貌特征. 我们将纯 LLDPE、未纯化处理(纯化处理是样品用二甲苯加热回流, 醇类试剂凝絮, 将其中的沉淀物用丙酮反复洗涤, 过滤)的微球/LLDPE, 以及纯化处理过的微球/LLDPE 这 3 种体系做常规红外测试. 在这之前通过溶解性实验发现制备的共聚物微球是不溶于二甲苯的, 因此纯化处理目的便是除去游离形式的微球, 而发生反应的微球则会随 LLDPE 溶解于二甲苯中.

从图 3 看出相比纯聚乙烯(a), 纯化处理(c)与未纯化处理(b)的样品除了 720, 1375 和 1455 cm^{-1} 对应的 $-\text{CH}_2$ 吸收峰外, 在 1782 与 1855 cm^{-1} 附近也有吸收峰, 并且低频强于高频, 正符合典型的环状酸酐的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰. 并且在 1223 cm^{-1} 左右也有一处吸收峰, 此为环状酸酐的 $\text{C}-\text{O}$ 振动吸收峰. 但是 2 条曲线在各处峰值几乎没有差别, 这说明经过反复纯化处理(除去游离形式未与聚乙烯反应的微球), 共聚物微球并没有被除去, 而是与聚乙烯形成一种接枝物. 而从图 4 可以看到 LLDPE/微球的形貌, 平均粒径在 150 nm 的微球在 LLDPE 中呈现较均匀分布, 并且界面性也较好. 交联微球中的未完全反应

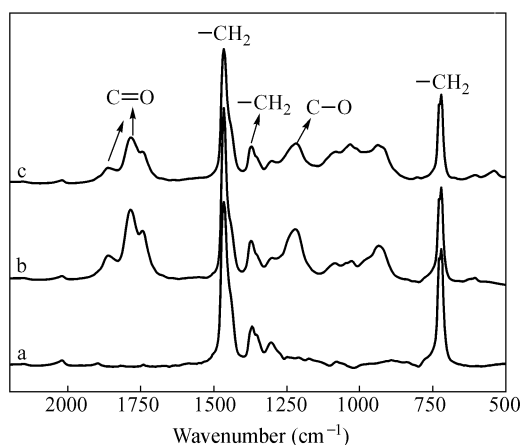


Fig. 3 FTIR spectra of maleic anhydride-vinyl acetate copolymer microspheres/LLDPE: (a) pure LLDPE, (b) not purified LLDPE/ microspheres and (c) purified LLDPE/ microspheres

的二乙烯基苯(DVB)中双键与聚乙烯在高温熔融共混期间发生了接枝反应. 具体反应请参见后面增容机理讨论.

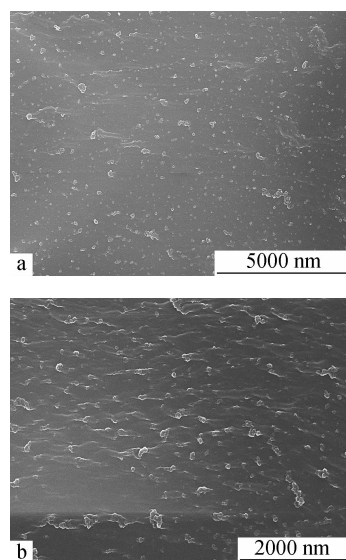


Fig. 4 SEM micrographs of LLDPE/maleic anhydride-vinyl acetate copolymer microspheres

2.3 马来酸酐共聚物微球填充 PA6/LLDPE 体系

2.3.1 PA6/LLDPE 体系相容性讨论

(1) Molau 实验

将挤出的 PA6/PE 体系, PA6/PE/共聚物微球体系, 纯尼龙 6, 同样比例的简单机械混合 PA6/PE(SM PA6/PE) 等加入到甲酸微热溶解后静置 3 天时间, 观察实验现象. 从图 5 光学照片中看到, PA6 的甲酸溶液清澈透明; 而挤出的 PA6/

PE 体系的甲酸溶液出现明显的分层现象,上层为不溶于甲酸,发生溶胀现象的聚乙烯,下层轻微浑浊的溶液为 PA6 与 PA6-*g*-PE 的甲酸溶液. 而通

过对比,发现仅仅简单机械混合的 PA6/PE 体系为上层的溶胀的 PE,而下层为无色透明的 PA6 溶液.

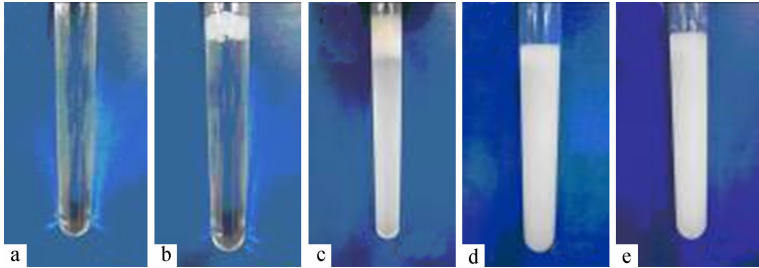


Fig. 5 The optical photographs of molau test: (a) pure PA6, (b) PA6/LLDPE of simple mechanical blending, (c) PA6/LLDPE of screw extrusion, (d) PA6/LLDPE/ microspheres (1.67%) and (e) PA6/LLDPE/ microspheres (10.00%)

以上现象的原因是甲酸溶液出现明显分层是 PA6/PE 体系相容性很差,PA6 能够溶解于甲酸,而 PE 仅是溶胀;而双螺杆挤出的未增容 PA6/PE 体系下层略微浑浊,是由于在高温挤出的过程中,部分聚乙烯与尼龙 6 发生了化学反应,形成了少量的 PA6-*g*-PE 物质,而这种接枝物能够部分溶解于甲酸溶液中,但是溶解度不高,因此呈现的是下层本应该澄清透明却出现略微浑浊;在 PA6/PE/共聚物微球体系中, $C_{1.67}$, $C_{10.00}$ 的甲酸溶液为乳白色的胶体,呈现整体均一性,没有发生分层现象. 定性的说明了在微球填充体系中,尼龙 6、聚乙烯两相的相容性得到较明显的改善.

(2) 红外光谱的研究

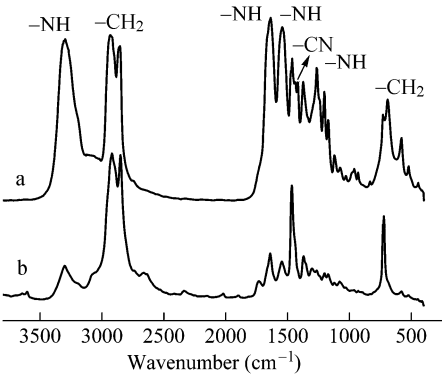


Fig. 6 FTIR spectra after formic acid extracting: (a) PA6/LLDPE/ microspheres ($C_{10.00}$) and (b) PA6/LLDPE(P_2)

共混物 PA6 + PE (b), PA6 + PE + 微球 (a) 经相同条件的甲酸提取,移走游离的 PA6 组份,残余的聚乙烯部分经红外光谱分析,如图 6 所示,发现对于曲线 b 来说,在 720, 1455, 2850 和

2985 cm^{-1} 有明显强度的一 CH_2 吸收峰. 与此同时,在 1540, 1650 以及 3300 cm^{-1} 附近也有微弱的一 NH 吸收峰. 原因是 PA6 和 PE 在熔融共混期间发生的化学接枝或来自 PA6 和 PE 分子间物理性的缠结^[20],仅仅依靠甲酸溶剂的提取是难以除去这些微量的 PA6 残留物的,而这正和之前的 Molau 试验所观察的样品 c 下层不是均一透明的现象是一致的. 对于样品 a (PA + PE + 微球) 来说,除了 720, 1455, 2850 和 2985 cm^{-1} 处的一 CH_2 的吸收峰外,还有非常强的 1540, 1650 和 3300 cm^{-1} 的 PA6 的一 NH 基吸收峰. 这正说明了样品 a 虽然经过甲酸提取,移去残留样品中的游离的 PA6 成分,但是发生化学反应的,接枝在聚乙烯分子上(依靠微球残留的二乙烯基苯中的双键与聚乙烯发生接枝反应)的 PA6 量还是很多的,并且难以用简单抽提的这种物理方法移走. 发生的反应可简单地用界面反应模型(详见图 13)来表述.

2.3.2 PA6/MLLDPE/MA-co-VAC 微球体系的形态结构

从电镜图(图 7)以及分散相粒径随填充共聚物微球含量关系(图 8)中可以很明显地看出随着共聚物微球的加入,体系中球状的分散相 PE 的尺寸从 4 μm 渐变到 1 μm 左右,分散相尺寸明显的减小. 而且尺寸在 0.2 ~ 0.5 μm 的分散相比比例大幅度升高,从未添加共聚物微球的 3% 猛增到 $C_{10.00}$ 的 60% 左右. 分散相颗粒的粒径大小与该体系的力学性能有着最为直接的关系,根据 Kuo^[32] 等在对橡胶分散相尺寸大小与性能的研究中发现,当分散相直径大小明显的减小(从微米级到

接近纳米级),分散相就会产生空穴,进而发生剪切屈服增韧机理,因此最高的冲击强度甚至能够达到纯尼龙的十几倍左右. 真正起到提高冲击性能的分散相粒径要接近或达到纳米级,而这正对

应着 200 ~ 500 nm 左右的分散相. 这纳米级尺寸的分散相的比例大幅度提升,必然会发生空穴和剪切屈服协同作用,而这正是体系的冲击强度提升的微观原因.

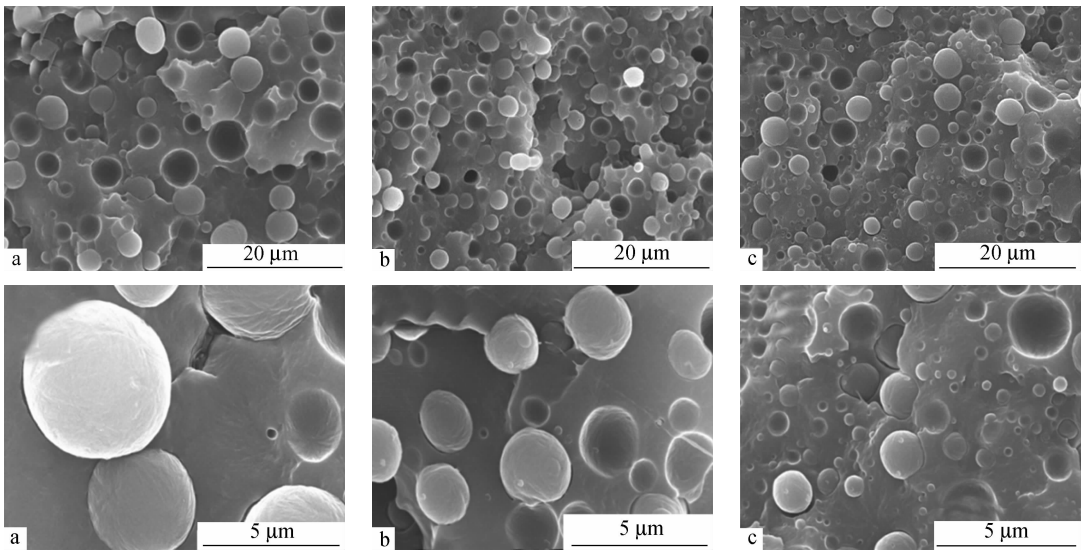


Fig. 7 SEM micrographs with different magnification of freeze fractured: (a) pure PA6, (b) PA6/LLDPE and (c) PA6/LLDPE/microspheres (10.00%)

从图 9 可以较明显地看出,在编号为 C_{10.00} 体系中,球状分散相 LLDPE 外均匀的黏附有共聚物微球,而在基体 PA6 中也会有少量微球存在,正是由于这些微球的物理,化学等作用使得分散相 LLDPE 的尺寸大大减小;而分散相表面粘附的微球会起到相尺寸类似于分散相“稳定剂”的作用. 并且由于交联微球在两相之间均存在着化学反应

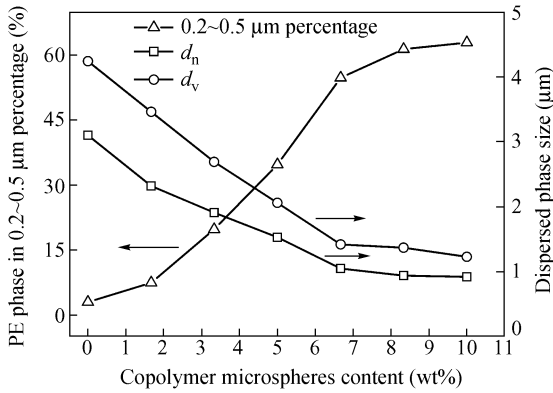


Fig. 8 Effects of the copolymer microsphere on the dispersed phase size (d_n , d_v and dispersed phase in 0.2 ~ 0.5 μm percentage)

(详见图 13),使得分散相在更小的粒径下能够达到稳定状态,类似于乳液聚合中的乳化剂的作用机理.

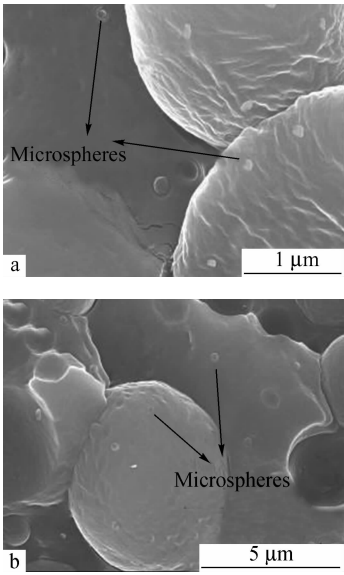


Fig. 9 SEM micrographs of PA6/LLDPE/copolymer microspheres (10.00%)

2. 3. 3 PA6/MLLDPE/MA-co-VAC 微球体系的力学性能

从图 10 的缺口冲击强度—共聚物微球含量的关系图中可以很明显的看出这几个规律:(1)未添加改性剂的 PA6/PE 体系的缺口冲击要比纯 PA6 还要来的低;(2)随着共聚物微球的加入,冲击性能得到明显提高;(3)在共聚物微球的组分

(相对聚乙烯) 提高到 4.5% 以上时, 冲击性能提升的幅度明显减缓, 在 8% 以上时, 甚至还会出现轻微的下陷趋势。以上规律及现象是因为, 未添加相容剂的组分中的 PA6, PE 两相由于 $\Delta H_m = (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2$ 中的 PA6, PE 的溶解度参数相差较大, 分别对应 $27.8 \times 10^3 (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2}$ 与 $16.2 \times 10^3 (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2}$, 两者相差较大, 所以为热力学不相容体系。然而随着共聚物微球的加入, 由于图 13 的作用原理, 使得球表面的酸酐基团与 PA6 基体发生作用, 促进两相的相容, 从而提高界面性能, 分散相粒径也得到减小, 所以宏观上表现为冲击性能的提高。曲线在 4% ~ 5% 之后走平是因为起到微球在 PA6/PE 比例一定的情况下, 它的含量达到了饱和状态, 进而冲击性能不再大幅度提高; 而在 8% 时会出现下降趋势, 是因为起到增容作用的微球已经达到饱和, 如果微球量继续增加, 剩余微球会大部分进入基体 PA6 中, 由于微球属刚性球, 在刚性基体中不但不能起到增韧作用, 反而两刚性物相互制约, 导致韧性下降; 另外球表面富含酸酐, 会多少产生些酸催化 PA6 链产生降解的作用, 从而冲击强度下降。

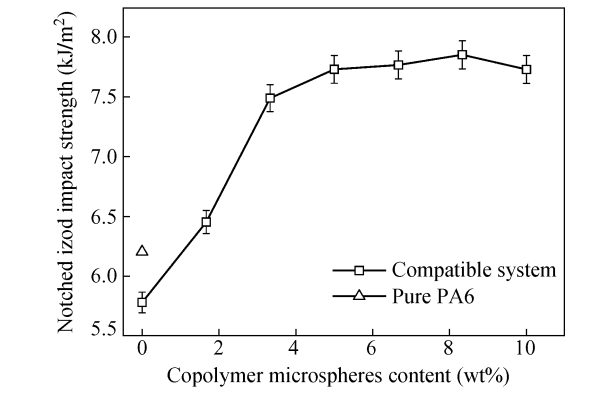


Fig. 10 Effects of the copolymer microsphere on the notched Izod impact strength
The ratio of PA6 and LLDPE is 82.5:17.5.

从图 11 拉伸性能的关系可以看出以下几个规律: (1) 与未添加增容剂的体系相比, 填充共聚物微球体系在研究的全程范围内 (0 ~ 10%) 拉伸强度都要更高些; (2) 添加共聚物微球的体系的拉伸强度随微球的含量的变化没有什么大的规律, 但是整体上来说趋势是一条水平直线, 曲线形态呈现锯齿状 (或波浪状); (3) 与纯 PA6 (72.496 MPa) 相比, 填充微球体系拉伸强度都要低于它, 但是仍能够保持一定的高强度 (范围在 62 ~ 67

MPa 之间), 在冲击性能得到改善的前提下, 拉伸强度能够保持这样的树脂是难得的。而材料的杨氏模量是表征材料的刚性, 与材料的刚性相一致, 上图的杨氏模量基本上与拉伸强度相一致。之所以产生上述现象是因为与未添加增容剂的体系相比, 填充后的体系 PA6, PE 两相界面性能得到很大的提高, 这对应的是拉伸性能的提高; 而分散相尺寸的减小, 这对应的是冲击性能的改善。与纯 PA6 相比, 由于分散相 PE 组分的添加, 软相柔性效应的影响, 体系的刚性明显下降, 所以在填充体系在微球含量全程下都要比 PA6 要低。另外, 拉伸强度总体上说还与材料的缺陷有着较大的关系, 有的时候甚至能够左右拉伸性能走势。因此, 图 11 中拉伸强度——微球组分曲线呈现的是一种锯齿状 (或波浪状), 具体数值是依据拉伸样条内部的缺陷而定的, 因此在具体数值上来说并没有什么明显的规律。但是缺陷也不能主导整体上的趋势, 综合上述因素, 起伏曲线整体走势会是一条水平直线。

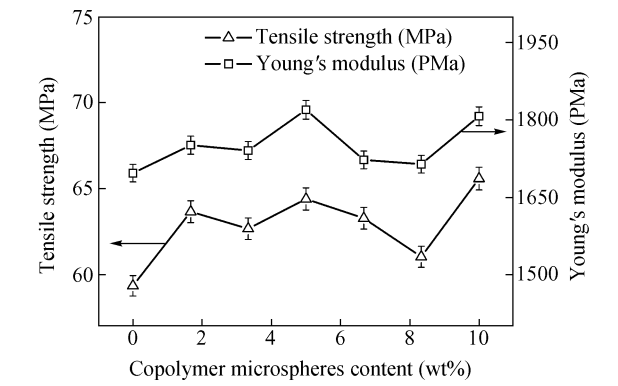


Fig. 11 Effects of the copolymer microsphere on the tensile strength and young's modulus
The tensile strength of pure nylon 6: 72.496 MPa

2.3.4 PA6/MLLDPE/MA-VAC 共聚微球体系的吸水性能

从上述共聚物微球组分对共混体系吸水率的影响 (图 12) 发现, 相比于纯 PA6, 无论未增容还是增容体系的吸水率都至少小 50% 以上, 而且随着共聚物微球组分的增加, 体系的吸水率又有非常明显的下降。在含量 7% 左右时体系的吸水率下降不是很明显, 而在 10% 左右吸水率还有微小的升高。主要是因为体系中尼龙 6 组分由于分子链上的仲胺基 ($-\text{NH}-$) 与羰基 ($\text{C}=\text{O}$), 这些基团可以与水分子形成氢键, 表现为尼龙 6 的易吸水性; 而聚乙烯组分由于分子链中只是 $-\text{CH}_2-$

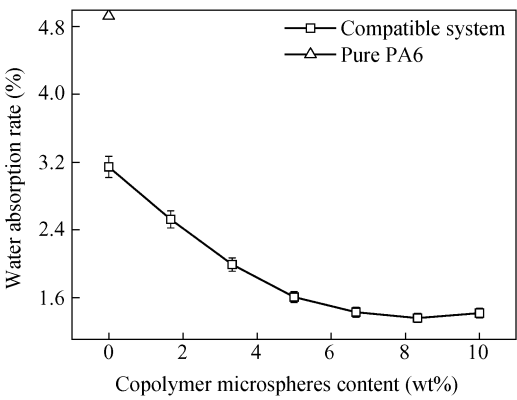


Fig. 12 Effects of the copolymer microsphere on the water absorption rate

非极性基团,所以聚乙烯相不具有吸水性;因此 PA6/PE 体系在不加入增容剂的情况下也可达到降低吸水性的目的.然而,随着共聚物微球的加入,分散相聚乙烯与基体尼龙 6 的界面性能得到

明显的改善,两相间的互溶性有了很大的提高,因此非吸水性的聚乙烯相以更小的尺寸分散在尼龙 6 中,对吸水性的基团仲胺基(—NH—)与羰基(C=O)起到阻隔水分子的作用.而共聚物微球在含量更高时吸水率会有微小的增加,可能是超过饱和量的微球进入尼龙 6 中,而这些微球表面含有吸水性较强的酸酐基团,不但起不到阻隔作用,反而会增加吸水性.

2.4 增容原理探讨

从图 9 可以很清楚地看到,我们制备出的共聚物微球黏附在球状分散相 PE 表面,并且在基体尼龙 6 中有也一部分共聚物微球,这与图 13 的设想基本一致.我们制备的马来酸酐-醋酸乙烯酯共聚物微球在共混体系中起到这样的作用:未添加微球相容剂的 PA6/PE 体系是典型两相海-岛型结构,其中分散相 PE 在基体 PA6 中呈现规则的球状形态结构;又因为 $\Delta H_m = (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2$ 体

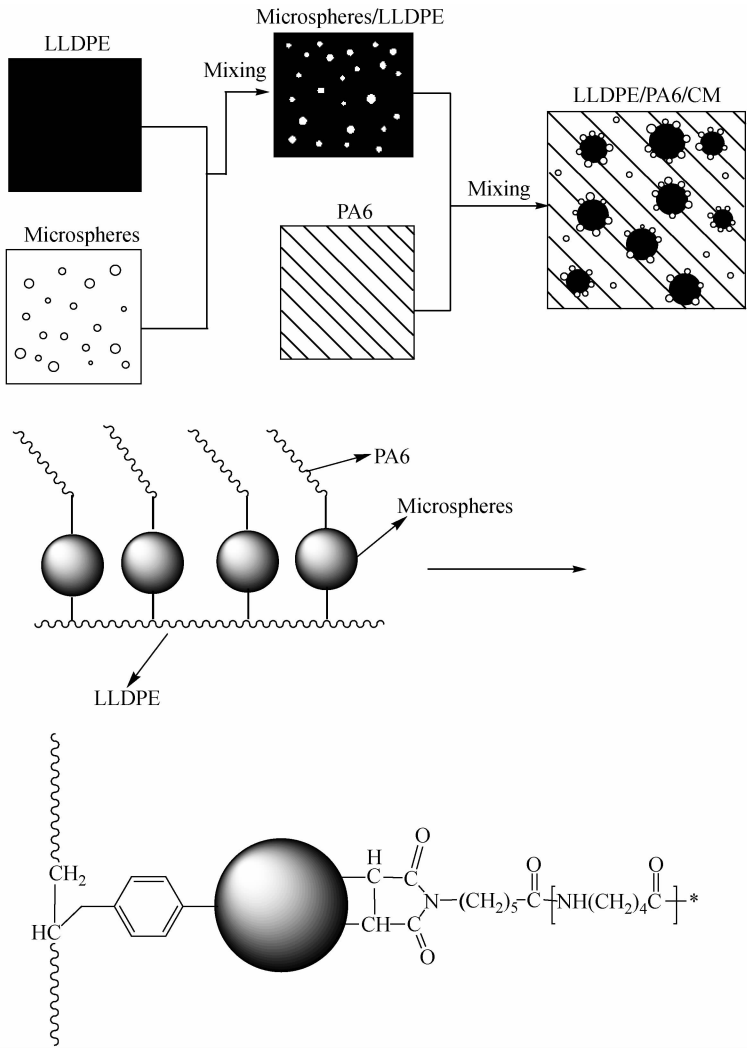


Fig. 13 Schematic illustration for the preparation of PA6/LLDPE/copolymer microspheres composites and the reaction on phase interface

系中的 PA6, PE 的溶解度参数相差较大[分别对应 $27.8 \times 10^3 (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2}$, $16.2 \times 10^3 (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2}$], 所以在热力学上是为不相容体系; 并且两相界面有较大的张力, 使得界面的粘结性能很不理想, 关键的是分散相 PE 在体系中的尺寸要大于可产生增韧的纳米级尺寸, 这从拉伸, 冲击性能的下降即可得到验证. 而在添加微球的增容体系中, 共聚物微球充当界面稳定剂, 微球的加入明显的降低了两相界面张力, 使得分散相在粒径更小的状态下达到两相平衡状态. 从上述效果图又可看出, 随着微球量的加入, 在分散相周围的微球逐渐增多, 一直达到饱和状态为止. 在填充体系中, 共聚物微球始终充当的稳定小尺寸分散相的作用. 过量添加微球只能使得多余的微球进入 PA6 中去, 微球表面的酸酐键在高温下催化 PA6 产生降解作用, 不但不能提升性能, 反而各项性能有下降的趋势.

3 结论

(1) 通过扫描电镜分析表明, 共聚物微球的

添加使得体系中球状的分散相 PE 的尺寸从 $4 \mu\text{m}$ 渐变到 $1 \mu\text{m}$ 左右, 分散相尺寸明显的减小; 而且尺寸在 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的分散相比例大幅度升高, 从未添加共聚物微球的 3% 猛增到 C_{10.00} 的 60% 左右.

(2) PA6/LLDPE/共聚物微球体系的缺口冲击强度随着微球填充量的增加而增加, 在 10% 左右时, 其冲击强度是纯 PA6 的 1.35 倍, 而拉伸强度并没有很明显的减小; 但是体系的吸水性能却得到了很大的提高, 从纯 PA6 的 4.9% 下降到最小只有 1.2% 左右.

(3) 通过红外光谱、Molau 实验等实验验证了 PA6 与 LLDPE 两相的相容性得到提高, 达到宏观相容.

(4) 添加微球的体系中, 共聚物微球充当界面稳定剂, 微球的加入明显的降低了两相界面张力, 使得分散相在粒径更小的状态下达到两相平衡状态. 随着微球量的加入, 在分散相周围的微球逐渐增多, 一直达到饱和状态为止.

REFERENCES

- 1 Chen Fenghua(陈凤华), Zhang Yan(张艳), Shi Weichao(史伟超), Yang Shiyong(杨士勇), Zhao Xiaojuan(赵晓娟), Han Zhichao(韩志超). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (6): 673 ~ 678
- 2 Wang Yingbo(王英波), Lu Xiong(鲁雄), Li Dan(李丹), Feng Bo(冯波), Qu Shuxin(屈树新), Weng Jie(翁杰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (11): 1244 ~ 1252
- 3 Wang Rui(王蕊), Yang Qi(杨其), Huang Yajiang(黄亚江), Li Guangxian(李光宪), Wang Jinghui(王京辉), Lai Renwu(赖仁武). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (9): 1108 ~ 1115
- 4 Wei Yen(危岩), Li Baosong(李保松), Fu Changkui(付长奎), Qi Hongxu(齐宏旭). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (12): 1399 ~ 1405
- 5 Tao Yongzhen(陶咏真), Yan Yun(鄢芸), Xu Weilin(徐卫林), Zhou Wenhui(周文慧). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (1): 27 ~ 32
- 6 Su Tiansheng(苏天升), Deng Qiang(邓强). Chemical Bulletin(化学通报), 1993, (3): 50 ~ 51
- 7 He Hong(何虹), Yang Jun(杨俊), Wang Tingjie(王停杰). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2001, (3): 13 ~ 15
- 8 Zhou Chengfei(周成飞). Beijing Biomedical Engineering(北京生物医学工程), 1990, (1): 49 ~ 53
- 9 Yu Xiao(余晓), Zhao Rui(赵睿). Analytical Chemistry(分析化学), 2000, (5): 544 ~ 548
- 10 Wilbrink M W L, Argon A S, Weinberg M. Polymer, 2001, 42: 10155 ~ 10180
- 11 Yu Zhongzhen(于中振), Ou Yuchun(欧玉春), Feng Yupeng(冯宇鹏). Polymeric Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 2000, (6): 102 ~ 104
- 12 Zheng Zhengzheng(郑蒸蒸), Lv Zhiping(吕志平), Ma Yanlong(马彦龙), Polyurethane Industry(聚氨酯工业), 2007, (5): 22 ~ 25
- 13 Xu W F, Lv R H. J Appl Polym Sci, 2010, 117: 3139 ~ 3145
- 14 Chen J, Wu W. J Appl Polym Sci, 2010, 115: 588 ~ 598
- 15 Chiu H, Hsiao Y K. Polym Eng Sci, 2004, 44(12): 448 ~ 460
- 16 Sachin N, Sathe K, Surekha D. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 97 ~ 107
- 17 Rupali G, Asmita K. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 161 ~ 168
- 18 Min S K, Byung K K. Polym Adv Technol, 2004, 15: 419 ~ 424

- 19 Jing P, Qiao J L. *Macromol Mater Eng*, 2002, 287 (12) : 245 ~ 256
- 20 Yu Z Z, Lei M. *Polymer*, 2002, 43 : 6993 ~ 7001
- 21 Valenza A, Ggeuskens G, Spadaro G. *Eur Polym J*, 1997, 33 (6) : 957 ~ 962
- 22 Kelar K, Jurkowski B. *Polymer*, 2000, 41 (3) : 1055 ~ 1062
- 23 Scaffaro R, Franceseo P L M, Loredana C. *Polymer*, 2003, 44 (22) : 6951 ~ 6957
- 24 Filippi S, Lminkovall C, Dintcheva N. *Polymer*, 2005, 46 (19) : 8054 ~ 8061
- 25 Ou Yuchun(欧玉春), Cai Weizhen(蔡维真), Zhong Yu(钟宇). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1991, (3) : 301 ~ 308
- 26 Wang Yilong(王益龙), Wu Feifei(吴菲菲). *China Plastics(中国塑料)*, 2002, 16 (12) : 79 ~ 82
- 27 Zhao Zinian(赵梓年), Ma Heng(马珩). *Engineering Plastics Application(工程塑料应用)*, 2005, 34 (4) : 57 ~ 62
- 28 Zheng Xianguo(郑现国), Li Fumei(李馥梅), Yu Weixun(余卫勋). *China Plastics(中国塑料)*, 2002, 16 (9) : 17 ~ 21
- 29 Wang Yilong(王益龙), Chen Changming(陈常明). *China Plastics(中国塑料)*, 2001, 15 (4) : 65 ~ 67
- 30 Wang R, Zhu Z G. *Polym Eng Sci*, 2002, 18 (20) : 1396 ~ 1399
- 31 Yoon C S, Lee E M. *J Appl Poly Sci*, 2008, 108 : 3350 ~ 3360
- 32 Jen F K, Chung J W, Chuh Y C. *J Appl Polym Scie*, 2003, 49 : 181 ~ 188

STUDY ON THE COMPATIBILITY OF PA6/LLDPE/NANO-SIZED COPOLYMER MICROSPHERES COMPOSITES

Lei Wang, Lan-xiang Lü, Wan-tai Yang

(*State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

Abstract Crosslinked maleic anhydride-vinyl acetate copolymer microspheres were synthesized by charge transfer complexes (CTC) self-stable precipitation polymerization with mean diameter of about 150 nm. Afterwards, copolymer microspheres/poly(ethylene) composites (CM/LLDPE) with low CM contents were used as pre-dispersed composites and melt-mixed with nylon6 (PA6) resin to prepare a series of PA6/LLDPE/CM composites with low CM contents. It was found that the divinylbenzene' s double bond groups and poly(ethylene), anhydride groups and nylon6 produced chemical reaction on phase interface respectively. According to the SEM analyses, it was found that the effect of various amounts of copolymer microspheres on the morphological structure and size of dispersed phase was obvious. It can effectively reduce the size of dispersed phase to fill the copolymer microspheres; on the surface of poly(ethylene) dispersed phase, the nano-sized microspheres played the role of a dispersed phase stabilizer, and this was similar to the emulsifier in emulsion polymerization. When the nano-sized microspheres content reached about 1.75% , the performance of composites was improved obviously; the impact strength of composites was increased by 1.35 times compared to pure nylon 6, although the tensile strength and Young' s modulus of composites were reduced by about 10%. The water absorption percentage dropped to 1.2% compared to 4.9% of pure nylon 6. The toughening mechanism was also discussed in this paper; it was a new and important method to compatibilize two phase by stabilizing the size of dispersed phase.

Keywords Maleic anhydride-vinyl acetate copolymer microspheres, Nylon 6, Linear low density poly-(ethylene), Compatibility, Dispersed phase stabilizer