

马来酸酐化 SEBS 对尼龙 1212/尼龙 6 共混体系形态和性能的影响*

解廷秀 杨桂生**

(中国科学院化学研究所 高分子科学与材料联合实验室 工程塑料重点实验室 北京 100080)

摘 要 研究了马来酸酐接枝氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(MA-SEBS)对尼龙 1212/尼龙 6 共混体系形态和性能影响.结果表明,在以尼龙 6 为连续相而尼龙 1212 为分散相时,MA-SEBS 加入大大提高了两相间的相容性,导致尼龙 1212 分散相的细化.透射电镜观察表明,共混体系形成特殊的“核-壳”结构,处在分散相和连续相间的“壳”MA-SEBS 起到了很好的相容剂的作用.在尼龙 1212/尼龙 6 为 30/70 时,仅用 15% 的 MA-SEBS,共混体系即获得超高韧性.

关键词 尼龙 1212, 尼龙 6, 形态, 接枝 SEBS, 韧性

尼龙作为工程塑料的一大品种,由于其优良的力学性能和较好的电性能,又具有耐磨、耐油、自润滑性等而得到了广泛的应用^[1].我国在高性能尼龙开发方面也作了大量工作,也陆续有产品投入产业化,如用我国特有的原料开发的尼龙 1212,尼龙 1010 等.这些长碳链尼龙具有低的吸水率,非常好的低温性能也得到了广泛的应用.如果这些长碳链尼龙与低碳链的尼龙做成共混物,有望改善低碳链尼龙如尼龙 6、尼龙 66 的低温性能、吸水性、尺寸稳定性等性能.

尼龙本身的共混物研究较少^[2-4]. Verma^[2] 的研究表明,尼龙 6 与尼龙 66 是相容或接近相容的.而 Ong 等^[3] 通过动态力学性能研究表明,仅有尼龙 6 和尼龙 66 是相容的,而尼龙 6 与尼龙 11、尼龙 12、尼龙 610、尼龙 612 是不相容的.

为增加不相容的共混体系相容性,一般需加入第三组份作为增容剂.通过丙烯酸或马来酸酐接枝的聚烯烃或弹性体可增加尼龙共混体系如 PP/Nylon 6^[5], HDPE/Nylon 66^[6], PPO/Nylon 6^[7], PP/Nylon 12^[8] 等的相容性.接枝的马来酸酐或丙烯酸基团与尼龙的氨基反应形成接枝共聚物而降低两相间的界面张力,提高分散相的分散程度.由于尼龙都含有氨基,对于不相容的尼龙共混体系,也可以通过加入酸酐化的聚烯烃或弹性体来增加相容性,同时可提高共混体系的其他性能如韧性等.

本文的目的是研究马来酸酐接枝氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(MA-SEBS)对尼龙 1212/

尼龙 6 共混体系的形态和相容性的影响,以及力学性能随酸酐化 SEBS 含量变化而变化的规律.

1 实验部分

2.1 原料

尼龙 1212 由上海杰事杰新材料股份有限公司提供,熔融指数为 30 g/10 min (230℃, 2.16 kg). 尼龙 6 (M22800), 广东新会美达锦纶股份有限公司, 23 g/10 min (230℃, 2.16 kg). 马来酸酐接枝 SEBS (MA-SEBS), 由上海林根化工公司提供,接枝率约为 1%.

1.2 样品的制备

将干燥好的尼龙 6、尼龙 1212、MA-SEBS 按配比在双螺杆挤出机(TE-35, 江苏科亚化工股份有限公司)上共混、造粒,机筒的温度为 230 ~ 230 ~ 235 ~ 240℃,螺杆转速为 240 r/min. 所得粒料经干燥后在注塑成型机(J80M2V, 震旦塑料机械公司)上注塑成冲击、拉伸、弯曲试验的标准样条.

1.3 SEM 观察

注射样条的液氮冷却断面经真空镀金后在 JSM-5600 LV 扫描电子显微镜(SEM)(JEOL, 日本电子株式会社)上观察样品的分散相的形态、颗粒大小及分散情况.

1.4 TEM 观察

注射样条经冷冻超薄切片后,用四氧化钌(RuO₄)染色,在 Hitachi-560 透射电镜上观察.

1.5 力学性能测试

拉伸和弯曲试验分别按 ASTM-D 638 和

* 2003-08-15 收稿, 2003-11-18 修稿; ** 通讯联系人

ASTM-D 790 在 Instron 1122 万能材料试验机上进行.冲击实验在冲机试验机(XJU-22, 承德试验厂)上按照 ASTM-D256 进行测试.

2 结果与讨论

2.1 MA-g-SEBS 对共混体系形态的影响

图 1 是尼龙 1212/尼龙 6 为 30/70 时,不同 MA-SEBS 含量的共混物经液氮冷冻脆断断口的扫描电镜照片.从电镜照片可以看到,当尼龙 1212/尼龙 6 共混体系无接枝 SEBS 存在时(图

1a),分散相尼龙 1212 粒径分布不均且粒径较大.这说明尼龙 1212 与尼龙 6 是不相容的.而 Ong 等^[3]通过动态力学性能的研究也发现尼龙 6 与尼龙 11、尼龙 12 是不相容的体系.但从图中还可以看到,大多数尼龙 1212 粒子发生断裂而不是被拔出,这也说明两者的界面结合非常好.

当体系中加入 2% 的 MA-SEBS 时分散相尼龙 1212 粒子尺寸迅速减小且粒径分布均匀.当 MA-SEBS 含量达到 6% 时(图 1d),很难看到分散粒子的存在.

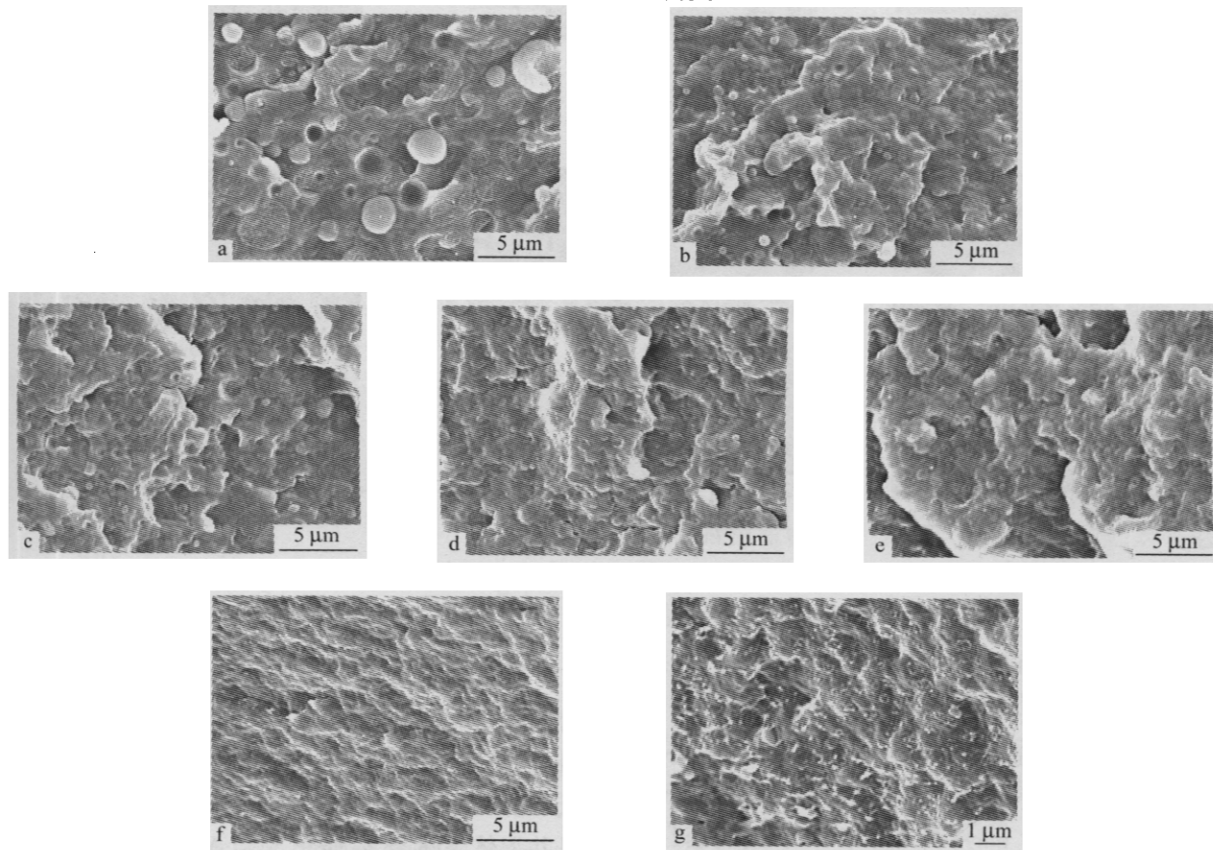


Fig. 1 SEM photographs of freeze fractured surface of blends of nylon 1212/nylon 6 = 30/70 with MA-SEBS
a)0%, b)2%, c)4%, d)6%, e)10%, f)15%, g)15%

这是由于当 MA-SEBS 加入到共混体系时,接枝在 SEBS 上的马来酸酐基团与尼龙端基的氨基发生了化学反应,原位生成了 SEBS 与尼龙的共聚物^[9,10].正是这些尼龙接枝共聚物形成,降低了两相间的界面张力,促进了分散相在连续相中分散.进一步增加 MA-SEBS 含量,特别当其含量为 15%,从扫描电镜照片可以看到有许多小的粒子,我们认为这些小粒子为 SEBS 相,而不是尼龙 1212 相.在高放大倍数下(图 1 g),可以看到这些橡胶粒子大小不均,而且形状更加复杂.

为更加清楚的认识该体系的形态的变化,可

以用透射电镜的进行观察.从图 2 的透射电镜照片可以看到,当 MA-SEBS 存在时,共混体系形成典型的“核-壳”结构,“壳”为染色的 SEBS,“核”为分散相尼龙 1212,连续相为尼龙 6.正是这种特殊的“核-壳”结构,使得 MA-SEBS 起到增容剂的作用.从该照片还可以看到,随 MA-SEBS 含量的增加,分散相尺寸降低,在分散相粒子内出现更多的 MA-SEBS 小粒子,这也说明,MA-SEBS 更易分散在尼龙 1212 中.

图 3 是 MA-SEBS 含量在 15% 时的尼龙 6,尼龙 1212,尼龙 1212/尼龙 6 为 30/70 时的共混体系的透射

电镜照片.从中可以观察到,在尼龙 6/橡胶体系,橡胶粒子形状规则,且粒径较小;而尼龙 1212/橡胶体

系,橡胶粒子有所增大;对于尼龙 6/尼龙 1212/橡胶体系,橡胶粒子形状更加不规则,粒子尺寸更大.

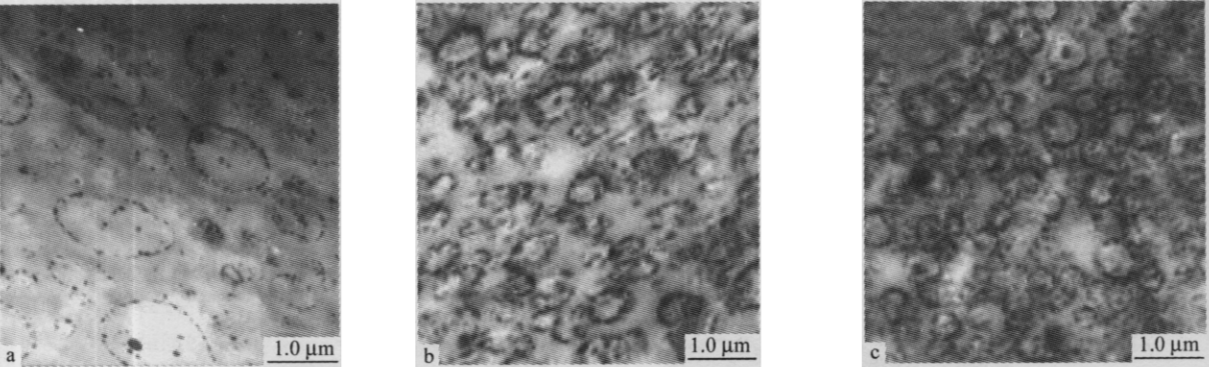


Fig. 2 TEM photographs of nylon 1212/nylon 6 = 30/70 with different MA-SEBS contents
a) 2%; b) 6%; c) 10%

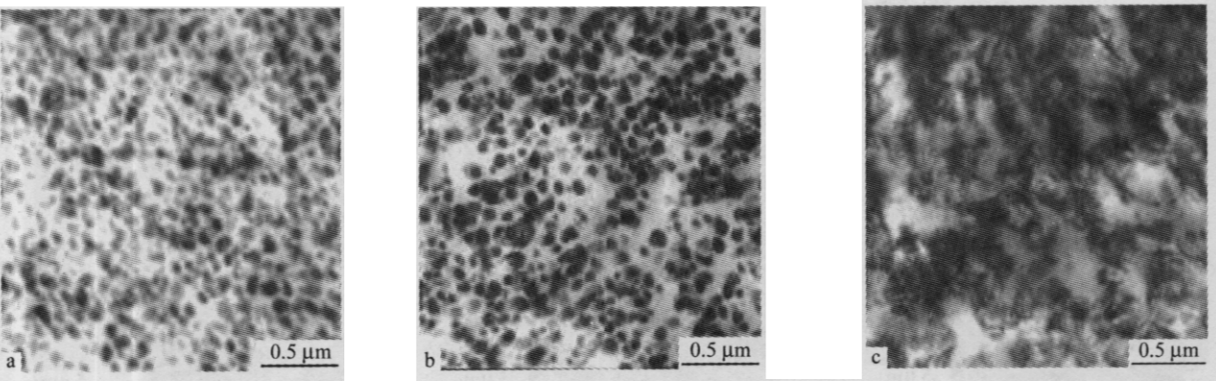


Fig. 3 TEM photographs of rubber/nylon blends with 15% MA-SEBS for
a) Nylon 6; b) Nylon 1212; c) Nylon 1212/nylon 6 = 30/70

以上的研究结果与 Paul 等^[11-15]是一致的.他们的研究发现,仅用 MA-SEBS 增韧时尼龙时,对于只有一个氨基(单官能团)尼龙如尼龙 6、尼龙 11、尼龙 12 等,分散相橡胶粒子形状简单且粒径很小(约为 0.05 μm);而对于有两个氨基(双官能团)尼龙如尼龙 66、尼龙 46、尼龙 1212 等,形成的形状更复杂,粒径更大的橡胶分散相粒子(0.5 ~ 1.0 μm).他们研究^[11]还发现,在尼龙 6 中添加 10% 的尼龙 66 或尼龙 1212 会导致橡胶粒子尺寸的增加和形状的复杂化.

2.2 MA-SEBS 对共混体系力学性能的影响

表 1 是所用原料的基本性能.可以看到,尼龙 1212 同尼龙 6 相比,拉伸强度和弯曲强度较低,而冲击性能和断裂伸长率较高.

Table 1 Mechanical Properties of Nylons					
Nylon	Flexual strength (MPa)	Flexual modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Notched imp-act strength (Jm^{-1})
Nylon 1212	45.5	1330	45.8	352	220
Nylon 6	82.6	2900	73.0	105	74

图 4、5 是共混体系的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量与 MA-SEBS 用量的关系.随 MA-SEBS 含量增加,拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量逐渐降低.这是低模量的橡胶增韧塑料的一般特性.图 6 是共混体系的断裂伸长率与 MA-SEBS 用量的关系.当无 MA-SEBS 时,混合体系的断裂伸长率很低,远远低于尼龙 6 和尼龙 1212 的断裂伸长率(表 1).当 MA-SEBS 加入 2% 时,断裂伸长率急剧增加,到 4% 时达到一个最高点,而后再随 MA-SEBS 增加,断裂伸长率降低,当 MA-SEBS 含量超过 10% 时断裂伸长率有升高.断裂伸长率的变化也正是三相体系相结构的变化造成的.当无 MA-SEBS 时,尼龙 6 和尼龙 1212 由于结晶和粘度的不同,产生较大程度的相分离^[16,17](图 1 a)使得二元共混体系的断裂伸长率低于各组份本身的断裂伸长率.随着 MA-SEBS 的加入,分散相尼龙 1212 粒径逐渐变小,其中一部分尼龙 1212 通过 MA-SEBS 与尼龙 6 分子形成共聚物,分布在两相之

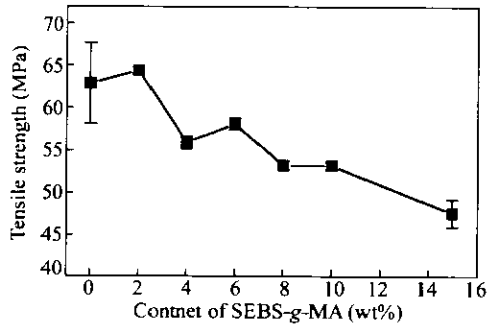


Fig. 4 Tensile strength versus MA-SEBS content for blends

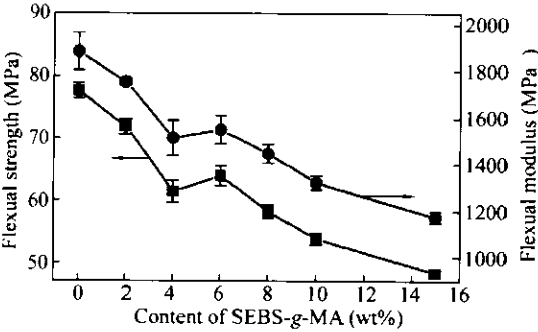


Fig. 5 Flexural strength and flexural modulus versus MA-SEBS content for blends

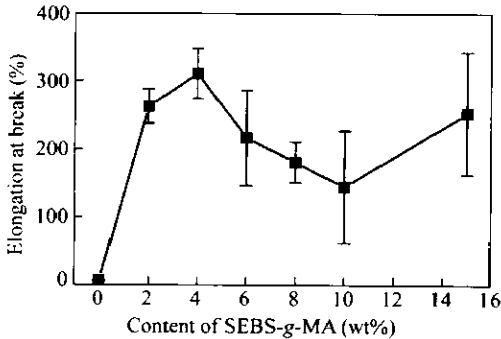


Fig. 6 Elongation at break versus MA-SEBS content for blends

间,降低了两相间的界面张力,提高了作为分散相的尼龙 1212 的分散程度和两相间的界面结合,从而提高了混合体系的断裂伸长率.进一步随 MA-SEBS 含量的增加,尼龙 1212 粒子更加细化.由于体系特殊的“核-壳”结构,分散相粒子的降低,相当于体系橡胶体积分含量的降低而导致体系的断裂伸长率又降低.当 MA-SEBS 含量高于

10%,橡胶粒子成为更明显的分散相,由于 MA-SEBS 上马来酸酐与尼龙氢端基的反应,形成很好的界面.体系内橡胶粒子体积分含量的增加使得断裂伸长率又增加.

图 7 是体系的缺口冲击强度与 MA-SEBS 含量的关系.从图中可以看到,在 MA-SEBS 含量低于 10% 时,共混体系的冲击强度缓慢升高,但基本上还是脆性断裂的范围.当达到 15% 时冲击强

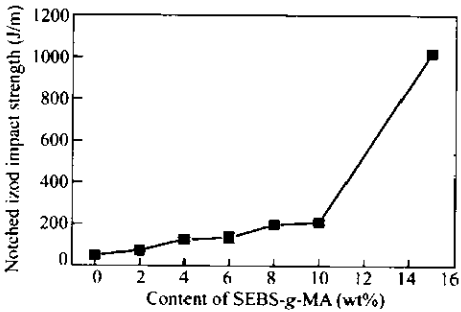


Fig. 7 Notched impact strength versus MA-SEBS content for blends

度超过 1000 J/m,达到超韧性^[15].这是由于当 MA-SEBS 超过 15% 时,作为分散相得橡胶相粒子的间距低于脆韧转变的临界基体韧带厚度(τ_c),共混体系表现出脆韧转变.Paul^[11,12]的研究发现,对于尼龙 6 来说,仅用 MA-SEBS 改性,橡胶粒子很小(约 0.05 μm)很难起到增韧的效果,只有 SEBS 和 MA-SEBS 共同用,才能形成较大的橡胶粒子,且只有这二者的含量超过 20% 时,才能得到超高韧性.当在尼龙 6 中加入 10% 的尼龙 66 或尼龙 1212 等双官能团尼龙时,橡胶粒子增大,共混体系能得到超高韧性.对该研究体系来说,正是尼龙 1212 的存在,使得 MA-SEBS 粒子变大,且形状更加复杂(图 3),当橡胶粒子间距减小并小于一临界值(τ_c)^[18]时,共混体系发生由脆性向韧性的转变,从而使得冲击强度得到更大程度的提高.这也同时说明,对于不同的体系,要得到脆-韧转变,不仅取决于橡胶粒子的间距,还与橡胶粒子的大小有关,橡胶粒子尺寸不能太小.粒子尺寸太小不能有效的引发空洞化,从而降低了橡胶组分的作用^[19].

REFERENCES

1 Deng Rusheng (邓如生). Polyamide Resins and their Application (聚酰胺树脂及其应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化工出版社), 2002. 124 ~ 138

2 Verma A, Deopura B L, Sengupta A K. J Appl Polym Sci, 1986, 31: 747 ~ 762

3 Ong E S, Kim Y, Williams H L. J Appl Polym Sci, 1986, 31: 367 ~ 383

- 4 Kyotani M. J Macromol Sci Phys, 1982, B21(2): 219 ~ 230
- 5 Li Duxin (李笃信). Engineering Plastics Application (工程塑料应用), 2000, 28(8): 31 ~ 33
- 6 Feng Na (冯纳). Engineering Plastics Application (工程塑料应用), 2000, 28(6): 3 ~ 6
- 7 Chiang C R, Chang F C. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 2411 ~ 2421
- 8 Tang T, Li H Y, Huang B T. Macromol Chem Phys, 1994, 195: 2931 ~ 2945
- 9 Lawson D F, Hergenrother W L, Matlock M G. J Appl Polym Sci, 1990, 39: 2331 ~ 2352
- 10 Okada O, Keskkula H, Paul D R. Polymer, 2000, 41: 8061 ~ 8074
- 11 Oshinski A J, Keskkula H, Paul D R. Polymer, 1992, 33: 268 ~ 283
- 12 Oshinski A J, Keskkula H, Paul D R. Polymer, 1992, 33: 284 ~ 293
- 13 Takeda Y, Keskkula H, Paul D R. Polymer, 1992, 33: 3173 ~ 3181
- 14 Majumdar B, Keskkula H, Paul D R. Polymer, 1994, 35: 1386 ~ 1398
- 15 Majumdar B, Keskkula H, Paul D R. Polymer, 1994, 35: 1399 ~ 1408
- 16 Yu Z Z, Ou Y C, Qi Z N, Hu G H. J Polym Sci: Part B: Polym Phys, 1998, 36: 1987 ~ 1994
- 17 Wu S. Polym Eng Sci, 1987, 27: 335 ~ 343
- 18 Wu S. Polymer, 1985, 26: 1855 ~ 1863
- 19 Wu S. J Appl Polym Sci, 1988, 35: 549 ~ 561

THE EFFECT OF MALEATED SEBS ON THE MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF NYLON 1212/NYLON 6 BLENDS

XIE Tingxiu, YANG Guisheng

(CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The morphology and mechanical properties of nylon 1212/nylon 6 blends were investigated using a maleated triblock copolymer of styrene-(ethylene-co-butene)-styrene (SEBS) as a compatibilizer. The results showed that when the minor phase was nylon 1212, with the addition of MA-SEBS, the compatibility between the nylon 6 and nylon 1212 was greatly improved, and the size of dispersed particles decreased. TEM showed that "shell-core" structures were formed in this system. MA-SEBS at the interphase between nylon 6 and nylon 1212 played an important role in improvement of compatibilization of these two components. At the fixed ratio of nylon 1212/nylon 6 as 30/70, super-toughness was achieved with 15% MA-SEBS in weight.

Key words Nylon 1212, Nylon 6, Morphology, Maleated SEBS, Toughening