

HDPE/PA6 反应增容体系的形态演化与黏弹行为^{*}

赵 丽¹ 杨红梅¹ 上官勇刚¹ 张发饶² 郑 强^{1**}

(¹ 浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

(² 宁波能之光新材料科技有限公司 宁波 315800)

摘 要 采用扫描电子显微镜(SEM)与先进流变扩展系统(ARES),研究了马来酸酐接枝高密度聚乙烯(HDPE-*g*-MAH)对高密度聚乙烯/尼龙6(HDPE/PA6)共混体系形态结构和黏弹行为的影响.发现 HDPE-*g*-MAH 的加入可原位生成尼龙6-高密度聚乙烯接枝共聚物(HDPE-*g*-PA6),使基体与分散相间的相容性显著改善,且随其添加量的增加两者相容性更好,导致 HDPE/PA6 体系形态结构变化.研究结果表明,由 ARES 获得的体系黏弹行为参数随 HDPE-*g*-MAH 含量的变化可与由 SEM 所观察到的微观形貌演化很好关联,动态流变学方法可敏感表征增容剂的加入所引起的 HDPE/PA6 界面性质变化,且能够反映分子链间相互作用的变化及由此导致的分散相颗粒网络的形成.

关键词 尼龙6, 聚乙烯, 线性黏弹行为, 形态

近十年来,通过特殊的改性技术得到具有独特结构的尼龙(PA)/聚烯烃(PO)共混物,成为高分子合金研究方向的一个热点^[1~3].在 PA 中添加 PO,不仅保持了与 PA 相似的力学性能,而且光洁度好,抗冲性能也能得到大幅度提高.同时,吸水性、成本得到有效降低^[4].而当 PO 作为膜材料应用时,添加少量 PA,既可改善 PO 的力学性能、耐热性能,又可使膜具有良好的气体阻透性^[5].但 PO 与 PA 相容性差,需增容改性以得到性能优良的共混材料.通常,最便捷的方法是在 PO 链中引入酸酐基团,制得接枝共聚物,然后将其加入到 PA/PO 共混体系中或直接与 PA 共混,通过改善 PA 与 PO 的相容性来改变体系内部的形态结构得到一系列性能优异的共混合金^[6~9].如在烯烃聚合时加入马来酸酐改性的高密度聚乙烯/尼龙6(HDPE/PA6)共混体系,即使尼龙6含量很低,也可形成双连续相结构并呈现出优异的力学性能^[3].

对于 PA/PO 共混体系而言,以往的研究主要集中于探讨增容机理、改善力学性能^[10~12],对体系流变行为的研究仅涉及在大形变下体系稳态流动行为的一般表征,而采用动态流变学方法研究其形态结构的报道尚不多见.动态流变学可敏感表征共混体系形态结构的演化^[13,14],其黏弹参数的获得将为其共混材料的制备和应用提供理论依

据.本文以 HDPE/PA6 共混体系为研究模型,用动态流变学方法结合扫描电子显微镜(SEM)等表征手段,考察增容剂马来酸酐接枝高密度聚乙烯(HDPE-*g*-MAH)对 HDPE/PA6 共混体系微观结构的影响,研究增容剂存在下体系线性黏弹行为与共混体系形态结构的关联.

1 实验部分

1.1 原料

高密度聚乙烯(HDPE,5000S),熔融指数 MI = 0.96 g/10 min (190℃,2.16 kg),熔点 133℃,南京扬子石化有限公司产品;尼龙6(PA6,YH8000),相对黏度 2.85 ± 0.03 (GB/T1632-93)熔点 216℃,岳阳石化公司产品;马来酸酐接枝高密度聚乙烯(HDPE-*g*-MAH,GPM119),接枝率 0.8%,熔融指数 MI = 1.2 g/10 min (190℃,2.16 kg),宁波能之光有限公司产品;复合抗氧剂(B215),南京米兰化工有限公司产品.

1.2 试样制备

所有共混物经双螺杆挤出机(PRISM TES 16 TC,UK)挤出后,与复合抗氧剂(1 wt%)在 Haake 转矩流变仪(Thermo Haake PolyLab System)中熔融共混(240℃,10 min,45 r/min),用热压法(245℃)制备试样(直径为 25 mm、厚度为 1.3 mm),用于动态流变测试.共混物的组成及代号由表 1 列出.共

* 2007-11-16 收稿,2008-01-12 修稿;宁波市科技局计划类科技合作项目(项目号 2005C100047)资助;** 通讯联系人,

E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn

混物命名为 BEA_x (_x 所对应的数字代表增容剂的百分含量). 所有共混体系中, PA6 含量为 20 wt%, HDPE 与 HDPE-*g*-MAH 的总含量为 80 wt%, 且制备 HDPE-*g*-MAH 的原料 HDPE 与基体同牌号, 故此共混体系为部分接枝改性 HDPE/PA6.

Table 1 Compounding formulations

Samples (abbreviation)	HDPE(wt%)	PA6(wt%)	HDPE- <i>g</i> -MAH (wt%)
HDPE	100	0	0
BEg	70	0	30
BEA 0	80	20	0
BEA 5	75	20	5
BEA 10	70	20	10
BEA 15	65	20	15
BEA 20	60	20	20
BEA 25	55	20	25

1.3 样品测试

微观形态测试是将模压成形后的试样切成条状样, 在液氮中脆断, 断面经甲酸刻蚀(室温, 5 h)后用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5510LV, 日本电子公司产品)观察断面形貌.

动态流变测试采用先进流变扩展系统(advanced rheometric expanded system, ARES, Rheometrics Sci. Ltd. USA), 平行板模式下进行动态频率扫描. 所用频率(ω)范围 0.01585 ~ 100 rad/s, 测试温度 230℃, 应变控制为 6% 以保证实

验在线性黏弹区进行.

2 结果与讨论

2.1 共混体系形态结构

由于 HDPE 与 PA6 不相容, 故在分散相含量较低时, 其共混体系一般呈现海-岛状形态结构. 图 1 给出了不同增容剂含量的 HDPE/PA6 经甲酸刻蚀后的断面形貌, 图中黑色孔洞部分即为 PA6 分布区域. 显而易见, 在未添加增容剂(BEA 0 体系)时, 熔融共混后 PA6 分散相以球状液滴的形态在 HDPE 基体中呈海岛状分散, 其相畴尺寸较大, 平均液滴直径为 8.36 μm , 且两相界面清晰(图 1a), 这表明 HDPE、PA6 两者相容性差, 界面结合力极弱. 而加入增容剂 HDPE-*g*-MAH 后, 共混体系形态发生了明显的变化. 当增容剂含量仅为 5 wt% (BEA 5 体系)时, 体系中分散相的尺度有所细化(图 1b); 当增容剂含量增加到 10 wt% (BEA 10 体系)时, 体系分散相的尺度显著减小(图 1c), 且随着增容剂含量的进一步增加, 分散相粒子尺度随之更为细化, 分布更为均匀(图 1d、1e、1f); 当增容剂含量增至 20 wt% (BEA20 体系)时, 分散相尺度趋于稳定. 表明增容剂的存在, 使不相容共混体系的界面相互作用发生改变, 分散相尺度细化.

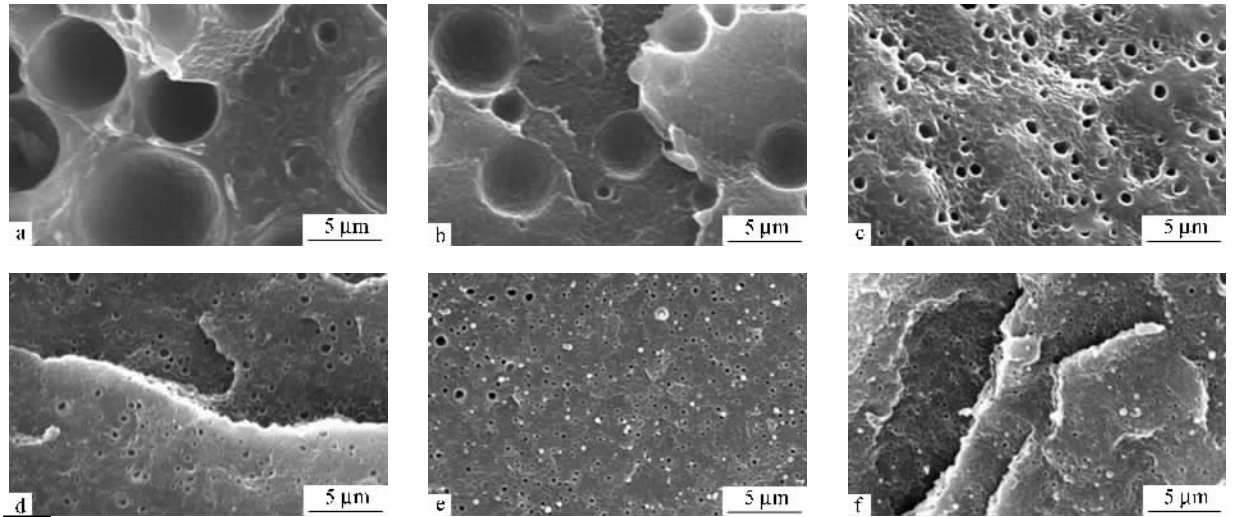


Fig. 1 SEM images of the cryofractured surface for HDPE/PA6/HDPE-*g*-MAH blends with compositions of (a) 80/20/0, (b) 75/20/5, (c) 70/20/10, (d) 65/20/15, (e) 60/20/20, (f) 55/20/25, respectively

一般认为, 增容剂 HDPE-*g*-MAH 使 HDPE、PA6 的相容性得到显著改善的原因在于, HDPE-*g*-MAH 上的酸酐基团可在熔融共混过程中与 PA6 的末端氨基反应, 原位生成 HDPE-*g*-

PA6^[1, 2, 15], 其主链、支链分别与基体、分散相的组成相同, 从而使基体与分散相间作用力增强, 界面张力得到有效降低. 故在 HDPE 与 PA6 界面处原位生成的 HDPE-*g*-PA6 越多, 两者相容性越好. 而

由于在分散相与基体相的界面处 HDPE-*g*-PA6 的存在使分散相在加工过程中自聚趋势减弱而以较小粒径分布于基体相中,故 HDPE-*g*-MAH 的增容效果可由分散相尺度的变化直观表征.

以分散相数均粒径 $\bar{D}_n = \sum n_i d_i / \sum n_i$, 重均粒径 $\bar{D}_w = \sum n_i d_i^2 / \sum n_i d_i$, 粒径多分散系数 $PD = \bar{D}_w / \bar{D}_n$ 来表示体系分散相尺度. 式中 d_i 为分散相粒径, n_i 表示粒径为 d_i 的分散相粒子个数. 由图 2 给出的 $\bar{D}_n$, PD 与增容剂含量的关系曲线可见, 共混体系中分散相液滴直径随增容剂含量的增加呈非线性下降, 5 wt% 的增容剂仅使分散相尺度略有减小, 平均直径由未加增容剂时的 8.36 μm 减至 5.38 μm , 但分散相粒径分布仍较

宽; 当添加 10 wt% 的增容剂时, 分散相尺度的细化明显, 其平均直径骤减至 0.77 μm , 与未添加增容剂时相比, 分散相平均直径减小了一个数量级, 且粒径分布变窄; 但当增容剂含量 ≥ 20 wt% 时, 分散相尺度趋于稳定. 这意味着, 当界面处原位生成的 HDPE-*g*-PA6 趋于饱和前 (即 HDPE-*g*-MAH < 20 wt%), HDPE 与 PA6 的相容性随增容剂含量的升高而增强, 体系中分散相液滴直径随增容剂含量的增加而减小; 当 HDPE-*g*-MAH = 20 wt%, 界面处原位生成的 HDPE-*g*-PA6 趋于饱和, 体系乳化效果最佳. 继续加大增容剂含量, 增容效果不再有明显改善, 分散相尺度的细化程度亦无明显变化.

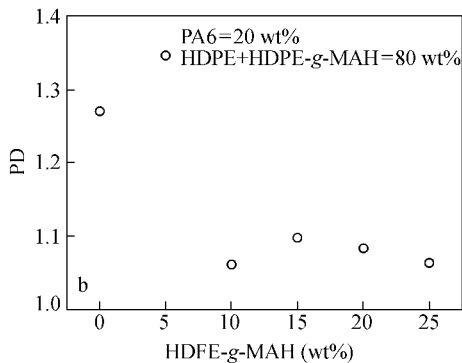
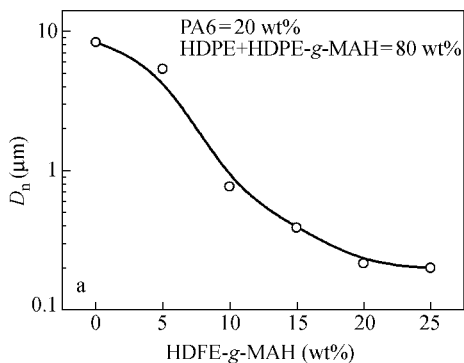


图 2 Number-average size ($\bar{D}_n$) (a) and polydispersity index (PD) (b) as a function of HDPE-*g*-MAH content for HDPE/PA6/HDPE-*g*-MAH blends with a fixed PA6 content of 20 wt%

2.2 共混体系线性粘弹行为

图 3 给出了 HDPE 基体、含 30 wt% HDPE-*g*-MAH 的 HDPE 及不同增容剂含量的 HDPE/PA6 共混体系线性动态储能模量 (G') 与动态损耗模量 (G'') 的频率 (ω) 依赖性. 可以看出, 添加 30 wt% HDPE-*g*-MAH 于 HDPE 中, 对 HDPE 的动态流变特性无明显影响. 在实验测试 ω 范围内, 共混体系的 G' 和 G'' 的值均比基体 HDPE 的高, 同时在高 ω (≥ 10 rad/s) 区域, 所有体系的 G' 和 G'' 对 ω 的依赖性均相似. 但在低 ω (≤ 1 rad/s) 区域, 与基体相比较, 共混体系的 G' 和 G'' 对 ω 的依赖性弱. 增容剂的加入, 使复合体系在低 ω 区域内的 G' 和 G'' 的 ω 依赖性发生变化, 且尤以 G' 的变化更为明显. 在增容剂含量仅为 5 wt% 时, 在低 ω 区域其对复合体系 G' 的 ω 依赖性影响尚不明显, BEA 5 体系表现出与 BEA 0 体系类似的线性黏弹特性; 随增容剂含量的增加, 体系 G' 和 G'' 在低 ω 区域的 ω 依赖性逐步减弱, 当增容剂含量增至 10 wt%

时, BEA 10 体系低 ω 区域 G' 的 ω 依赖关系开始出现“第二平台”; 当增容剂含量继续增至 20 wt% 时, BEA 20 体系的这种“第二平台”更为明显. 表现出“类固体”的黏弹特性^[16]. 此后, 未发现增容剂含量继续增加对复合体系线性黏弹特性存在更为显著的影响. 从图 3 可以发现, BEA 25 体系与 BEA 20 体系表现出几乎一致的模量- ω 依赖关系.

通常, 聚合物熔体对高 ω (短时间) 的外界 (力) 刺激呈弹性响应, 而对低 ω (长时间) 刺激呈黏性响应, 弹性-黏性的 ω 转折点对应损耗因子 $\tan \delta = 1$ 的 ω , 即黏弹转变点. 图 4 给出了共混体系与 HDPE 基体的 $\tan \delta$ 随 ω 变化的关系曲线. 可见, 在整个测试 ω 范围内, HDPE、BEA 0、BEA 5 体系的 $\tan \delta$ 单调地大于 1, 意味着体系呈现黏性占优势的黏弹响应. 而 BEA 10、BEA 15、BEA 20、BEA 25 体系均在高、低 ω 区域表现不同的黏弹响应, 在某一临界频率 ω_c 时, $\tan \delta$ 出现峰值, 且随增容剂含量的增加, $\tan \delta$ 峰值向高 ω 区域移动; 当

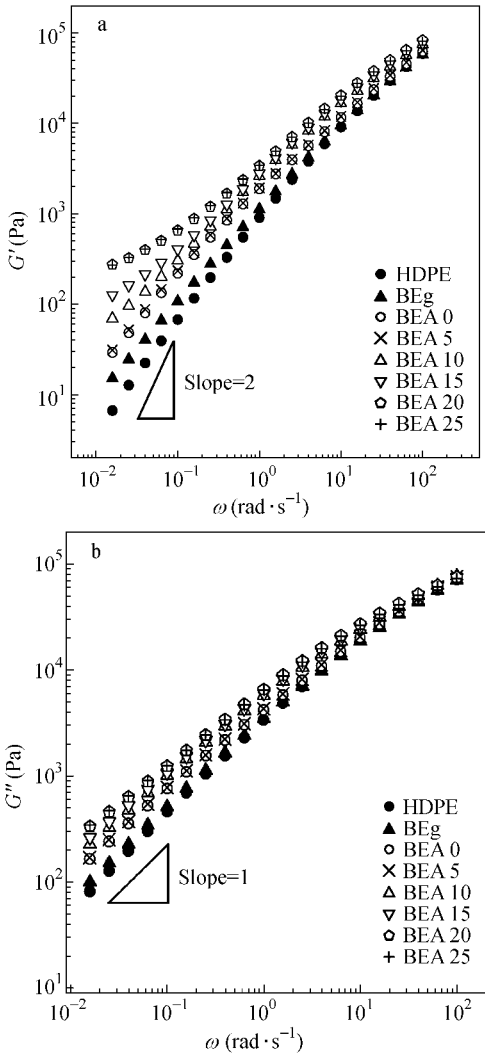


Fig. 3 Storage modulus (G') (a) and Loss modulus (G'') (b) at 230°C for HDPE, HDPE with 30 wt% HDPE-*g*-MAH (BEg) and HDPE/PA6/HDPE-*g*-MAH blends with compositions of BEA 0 = 80/20/0, BEA 5 = 75/20/5, BEA 10 = 70/20/10, BEA 15 = 65/20/15, BEA 20 = 60/20/20, BEA 25 = 55/20/25

$\omega < \omega_c$ 时,体系的 $\tan\delta$ 随 ω 的降低而降低,并有逐渐小于 1 的趋势.表明当 ω ($\omega < \omega_c$) 降低时,增容剂含量大于 10 wt% 的体系熔体的黏弹行为逐渐由黏性向弹性转变.图 5 给出了在低 ω 区域 (≤ 0.1 rad/s) 体系 $\tan\delta$ 与增容剂含量的关系.可见,在低 ω 区域的各 ω 下, $\tan\delta$ 与增容剂含量关系曲线均相交于一个特征点,此时增容剂含量为 10 wt%, $\tan\delta = 3.45$. 这预示着,增容剂含量为 10 wt% 的复合体系具有特殊的结构,即此时,体系开始出现某种“类凝胶网络”的结构^[7],邻近 PA6 颗粒间有分子链高度缠结,从而使微粒间形成类网络结构^[2].此现象与 BEA 10 体系的 G' - ω 依赖关

系开始在末端区出现“第二平台”相对应.

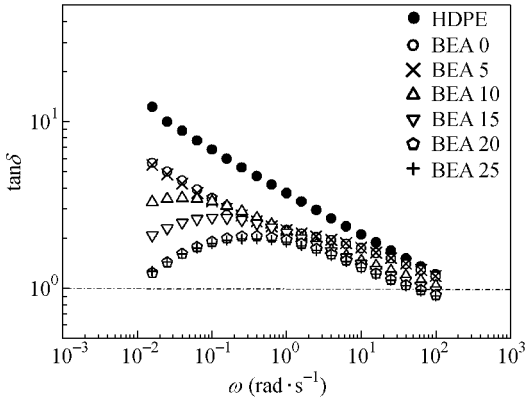


Fig. 4 Dynamic loss tangent ($\tan\delta$) as a function of frequency (ω) at 230°C for HDPE and HDPE/PA6/HDPE-*g*-MAH blends with compositions of BEA 0 = 80/20/0, BEA 5 = 75/20/5, BEA 10 = 70/20/10, BEA 15 = 65/20/15, BEA 20 = 60/20/20, BEA 25 = 55/20/25

对未添加增容剂的体系 (BEA 0) 而言,振荡剪切过程中,分散相液滴将产生小形变及形变后的松弛,体系弹性增加.同时,分散相 PA6 的存在使近界面处基体链段运动受限,体系的黏性增强.故 BEA 0 的 G' 和 G'' 均较基体大.而添加增容剂的体系在界面处原位生成 HDPE-*g*-PA6,使分子链间的缠结程度增大,链段松弛变得缓慢.同时,界面张力的减弱,导致分散相形变后的松弛过程更为缓慢,其弹性显著增加.出现在 G' - ω 曲线低 ω 区域的类固性“第二平台”现象,通常被认为与诸如团聚、骨架、网络等高度有序结构的形成有关^[18, 19].对于本文而言,这种现象的出现是由于 HDPE-*g*-PA6 达到一定量后 (如 HDPE-*g*-MAH 含量为 10 wt% 时),体系内部长链分子发生缠结,即分子链运动的拓扑限制所致^[14].随着界面处 HDPE-*g*-PA6 含量的增加,缠结程度加大,平台现象更加明显.而当 HDPE-*g*-MAH 含量增至 20 wt% 时,HDPE-*g*-PA6 在界面处趋于饱和,使得增容剂对体系 G' - ω 依赖关系的影响趋于恒定.同时,HDPE-*g*-MAH 含量的增加使得能量耗散在较高 ω 下出现, $\tan\delta$ 峰值的降低也很好的体现出增容体系中由于 HDPE-*g*-PA6 的存在导致分子链缠结程度提高而表现出的长时松弛效应.

图 6 给出了由动态流变实验数据计算得到的体系的零剪切黏度 (η_0) 与增容剂含量的关系.可见,随着增容剂的增加体系的 η_0 逐渐增大.我们认为,这同样是由于增容体系中原位生成的

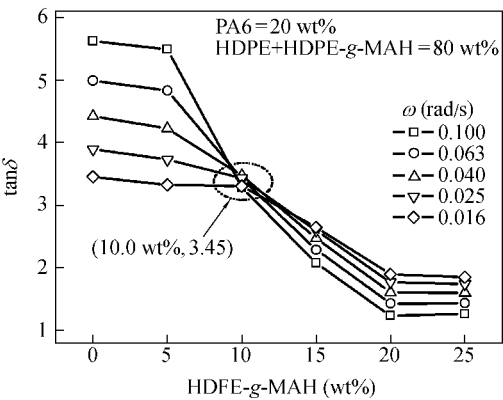


Fig. 5 Dynamic loss tangent ($\tan\delta$) as a function of HDPE-g-MAH content under different frequencies at 230 °C for HDPE/PA6/HDPE-g-MAH blends with a fixed PA6 content of 20 wt%

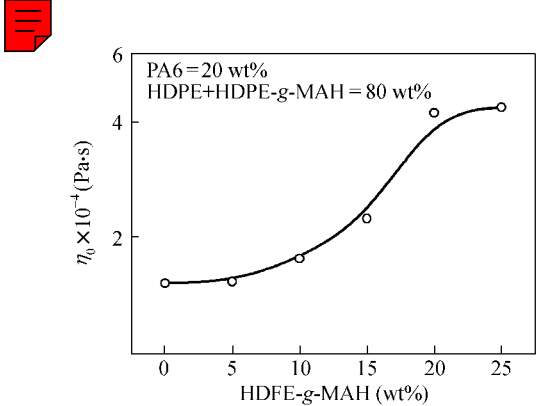


Fig. 6 Zero shear viscosity (η_0) as a function of compatibilizer content for HDPE/PA6/HDPE-g-MAH blends with a fixed PA6 content of 20 wt%

HDPE-g-PA6 增强了分散相与基体的相互作用力,分子链运动受限所致.界面处生成的 HDPE-g-PA6 越多,这种增黏效应越明显.然而,当增容剂增至 20 wt% 以上时, η_0 基本不变.表明界面处 HDPE-g-PA6 的饱和导致体系的黏度趋于稳定,表明 HDPE-g-PA6 是增容、增黏的本质组分.

3 结论

HDPE-g-MAH 的添加,可有效改善 HDPE 与 PA6 的相容性,使分散相显著细化;另一方面, HDPE-g-PA6 的生成使共混体系的界面作用显著增强、大分子链间的缠结程度加大,从而导致体系

熔体黏度增大和储能模量与频率间的依赖关系在低频长时区呈现“第二平台”.故,动态流变测试对增容剂的加入所导致的 HDPE/PA6 体系组成与结构的变化有着敏感的响应,可以获得 SEM 等表征手段难以获得的结构信息.即流变测试不仅可表征增容剂的加入所引起的 HDPE/PA6 界面性质变化,且能够反映分子链间相互作用的变化及由此导致的分散相颗粒网络的形成.因此,在评价酸酐类接枝聚烯烃增容改性聚烯烃/尼龙体系及表征增容体系内部结构变化时,动态流变学方法不失为一种有效、便捷的研究手段.

REFERENCES

1 Pan L H, Chiba T, Inoue T. Polymer, 2001, 42: 8825 ~ 8831
2 Pan L H, Inoue T, Hayami H, Nishikawa S. Polymer, 2002, 43: 337 ~ 343
3 Pernot H, Baumert M, Court F, Leibler L. Nature Materials, 2002, 1: 54 ~ 58
4 Wong S C, Mai Y M. Polymer, 1999, 40: 1553 ~ 1566
5 Cheng Jianming(承民联), Pei Junfeng(裴俊峰), Ding Yonghong(丁永红), Ye Jianhua(叶建华). China Plastics Industry(塑料工业), 2004, 2: 23 ~ 25
6 Li Duxin(李笃信), Jia Demin(贾德民), Hong Xudong(洪旭东), Luo Yuanfang(罗远芳), Wang Xingwang(王兴旺). China Plastic(中国塑料), 1999, 13(6): 40 ~ 44
7 Hu G S, Wang B B, Zhou X M. Mater Lett, 2004, 58: 3457 ~ 3460
8 Li D X, Jia D M, Zhou P. J Appl Polym Sci, 2004, 93: 420 ~ 427
9 Filippone G, Netti P A, Acierno D. Polymer, 2007, 48: 564 ~ 573
10 Kudva R A, Keskkula H, Paul D R. Polymer, 1999, 40: 6003 ~ 6021
11 Zhang Zinian(张梓年), Ma Heng(马珩). Engineering Plastics Application(工程塑料应用), 2004, 32(11): 10 ~ 13
12 Charoensiririsonboon P, China T, Solomko S I, Inoue T, Weber M. Polymer, 1999, 40: 6803 ~ 6810
13 Macaubas P H P, Demarquette N R. Polymer, 2001, 42: 2543 ~ 2554
14 Wang W J, Zheng Q. J Mater Sci, 2005, 40: 5545 ~ 5547
15 Campbell J R, Hobbs S Y, Shea T J, Watkins V H. Polym Eng Sci, 1990, 30: 1056 ~ 1062

16 Krishnamoorti R, Yurekli K. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2001, 6 464 ~ 470
17 Nijenhuis M, Winter H H. *Macromolecules*, 1989, 22 411 ~ 414
18 Wu Gang(吴刚), Zheng Qiang(郑强), Jiang Lei(江磊), Song Yihu(宋义虎). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (2) 357 ~ 360
19 Li Wenchun(李文春), Shen Lie(沈烈), Sun Jin(孙晋), Zheng Qiang(郑强), Zhang Mingqiu(章明秋). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (2) 269 ~ 273

MORPHOLOGICAL EVOLUTION AND VISCOELASTIC
BEHAVIOR OF COMPATIBILIZED HDPE/PA6 BLENDS

ZHAO Li¹, YANG Hongmei¹, SHANGGUAN Yonggang¹, ZHANG Farao², ZHENG Qiang¹

⁽¹⁾ Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University,

Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization Ministry of Education, Hangzhou 310027)

⁽²⁾ Ningbo Nengzhiguang New Materials Technology Co., Ltd., Ningbo 315800)

Abstract Morphologies and viscoelastic behavior of high density polyethylene/nylon 6 (HDPE/PA6) blends compatibilized by maleic anhydride grafted high density polyethylene (HDPE-*g*-MAH) were studied through observation of scanning electron microscope (SEM) and dynamic rheological testing. It is found that HDPE-*g*-MAH can efficiently enhance the compatibility between PA6 and HDPE and improve the dispersion of PA6 and the interfacial state of phases due to *in situ* forming of graft copolymer (HDPE-*g*-PA6). Such improvement appears more obviously with the increasing of HDPE-*g*-MAH content when the concentration of HDPE-*g*-MAH is below 20 wt% . Hence, change of HDPE-*g*-PA6 amount also results in corresponding variations of linear viscoelastic behavior for the blends. The zero shear viscosity of blends increases with the addition of HDPE-*g*-MAH and approaches invariableness with 20 wt% HDPE-*g*-MAH. At low frequency region the dependence of storage modulus on frequency for the blends tends to be weakened with the increase of HDPE-*g*-MAH concentration and begins to show “second plateau” with 10 wt% HDPE-*g*-MAH. These phenomena reflect macromolecular-chains entanglement enhancement due to HDPE-*g*-PA6 forming. Both changes in morphologies and viscoelastic behavior for blends are ascribed to formation of HDPE-*g*-PA6. Compared with SEM observation, dynamic rheological testing gives much information about interface and interaction between macromolecular-chains. It is suggested that structure evolution with increase of HDPE-*g*-MAH content for HDPE/PA6 blends can be characterized preferably by using dynamic rheological measurements.

Keywords Nylon 6, Polyethylene, Linear viscoelastic behavior, Morphology