

PSt-*b*-PEO 增容 PA6/PS 共混体系的研究*

郭天琪 宋谋道 郝广杰 张邦华**

(南开大学高分子化学研究所 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 天津 300071)

摘 要 采用动态力学方法(DMA),形态学方法(SEM),研究了 PSt-*b*-PEO 存在下尼龙 6 (PA6)/聚苯乙烯(PS)共混体系的相容性.研究表明,PA6 和 PS 的简单共混体系,分散相相畴尺寸大,相界面清晰,断裂面光滑,呈脆性断裂,相容性极差,属不相容体系.而加入少量 PSt-*b*-PEO 后分散相尺寸变小,界面层变厚,界面粘结力增强,表现出韧性特征.

关键词 PSt-*b*-PEO 嵌段共聚物, PA6/PS 共混体系, 相容性

尼龙 6 是一种性能优良的通用工程塑料,由于其具有优良的机械强度,耐磨性,自润滑性和耐腐蚀性等而被广泛应用.聚苯乙烯(PS)也是一种大品种的热塑性树脂具有突出的电绝缘性,透明性,加工流动性和良好的耐水性,但抗冲强度低,易应力开裂和耐热性差,单独使用效果不好.两者共混可以取长补短衍生出高性能高附加值的新材料^[1].本文将尼龙 6 与聚苯乙烯进行了熔融共混,利用动态力学方法和形态学方法考查了 PSt-*b*-PEO 对 PA6/PS 共混体系的增容作用.

1 实验部分

1.1 原料

尼龙 6(PA6),美国杜邦公司(RV-67),用前 90 ℃ 真空干燥 8h. 聚苯乙烯(PS), $\rho = 1.05 \text{ g/cm}^3$, $M_n = 1.6 \times 10^5$,北京燕山石化总公司. PSt-*b*-PEO,采用阴离子聚合技术制备,其基本结构参数见表 1.

Table 1 Characterization of PSt-*b*-PEO diblock copolymers synthesized in THF using diphenyl methyl potassium as initiator

Sample	Composition (wt %)		$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
	St	EO			
b1 #	80	20	6.93	9.52	1.37
b2 #	30	70	5.54	6.68	1.2
b3 #	40	60	10.28	12.56	1.22
b4 #	30	70	7.13	8.50	1.19
b5 #	50	50	26.9	42.8	1.58

* 1998-04-03 收稿, 1998-05-20 修稿; ** 通讯联系人

1.2 试样制备及测试

PA6/PS 共混物均通过 XSS-30 型转矩流变仪(上海轻机模具厂)熔融混合,混料温度为 225℃,转速 30rpm,共混时间 6min.然后,迅速出料,在 SK-160 型开放式炼塑机上冷压成片状,于 220℃,19MPa 下压制成片材。

1.3 动态力学性能分析

采用 RHEOVIBRON DDV-II-EA 型(日本)动态粘弹谱仪测定动态力学性能(DMA),频率 110Hz,升温速度 2℃/min,温度 15℃~200℃,样品尺寸 3.5×0.5×0.02cm³。

1.4 共混体系形态分析

采用 HITACHIX-650 型(日本)扫描电子显微镜(SEM)观察冲击样条断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 动态力学分析

2.1.1 PSt-*b*-PEO 添加量的影响 由图 1 及表 2 可见,纯 PA6 在 38.4℃ 出现玻璃化转

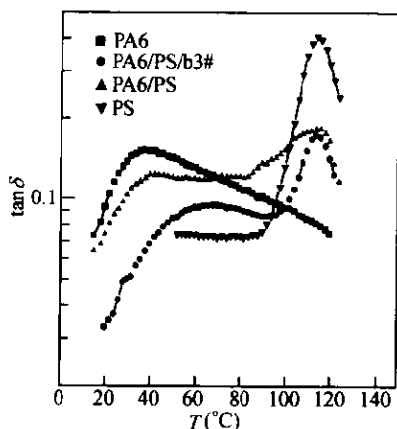


Fig.1 TAN δ vs temperature for PA6, PS, PA6/PS(80/20) and PA6/PS/b3# (80/20/2) blends

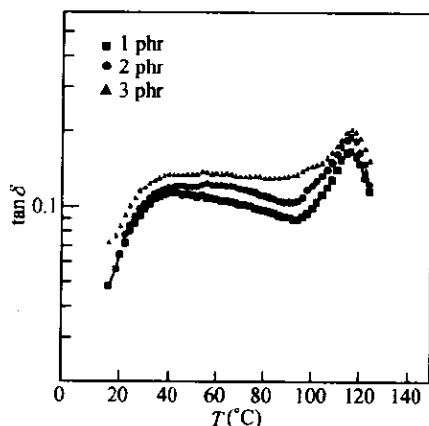


Fig.2 TAN δ vs temperature for the PA6/PS/PSt-*b*-PEO blends containing PSt-*b*-PEO(b5#)

变峰为 PA6 的 α 松弛峰,是 PA6 非晶部分的链运动的体现^[2].在 117℃ 出现纯 PS 的玻璃化转变峰.当 PA6 与 PS 以 80/20 的重量比简单共混后,可以见到 PA6/PS(80/20)共混物有两个玻璃化转变峰 T_{g1} 和 T_{g2} ,两个玻璃化转变峰有少许飘移.这说明,尽管 PA6 与 PS 极性相差较大,且存在结晶与非晶的差别,相容性差,通过熔融态下的强剪切作用,PS 与 PA6 的非晶部分依然有部分扩散作用,从而使 PA6 的 T_g 峰上移,而 PS 的 T_g 峰略微下移.当向体系中加入 PSt-*b*-PEO 后,PA6/PS/b3# (80/20/2)共混物的低温玻璃化转变 T_{g1} 峰明显向高温区漂移,且玻璃化转变峰有宽化的趋向,这与在其它体系的增容研究中取得的结果基本一致^[3].表明,PSt-*b*-PEO 在共混体系中进入了 PA6/PS 两相的界面,加强了两相间的联系,不仅使更多的 PS 与 PA6 的非晶区微分散,同时,由于 PSt-*b*-PEO 中 PEO 链段与 PA6 一样都有较强的结晶能力,而且 PSt-*b*-PEO 中醚键—CH₂O—与 PA6

中—NHCO—之间存在形成—O—……N—H 氢键的作用的可能性. 随着 PSt-*b*-PEO 添加量的增加(见图 2)这种作用进一步得到强化, T_{g1} 峰的宽化及上移更加明显.

2.1.2 PSt-*b*-PEO 分子量的影响 有关嵌段共聚物的分子量对共混体系的影响的研究工作已有不少报道^[4], 由于影响因素比较复杂尚没有定论. 本实验在固定 PA6/PS 体系时(分子量, 重量比 80/20)采用不同分子量的 PSt-*b*-PEO 共聚物, 在相同的添加量(2 phr)和相同的共混条件下, 对其动态力学行为作了初步的比较研究, 由表 2 及图 3 可见, 添加 b4 # 的 PA6/PS/b4 # (80/20/2) 共混物, 低温区 T_{g1} 转变峰落在 44~55.2℃, 向高温区宽化幅度较显著. 添加 b2 # 的 PA6/PS/b2 # (80/20/2) 共混物 T_{g1} 峰落在 44.5~52.5℃ 范围上, 说明分子量较高的 b4 # 样对该共混体系组份相容性的影响要更大一些.

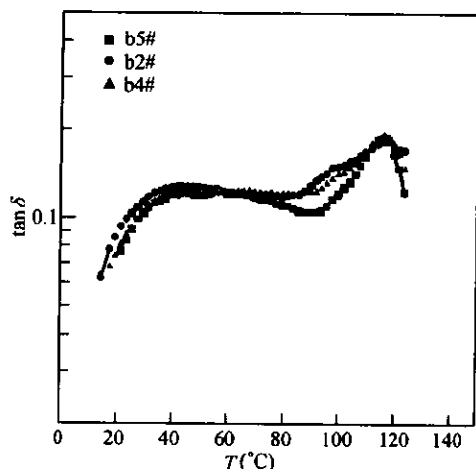


Fig. 3 $\tan \delta$ vs temperature for PA6/PS/PSt-*b*-PEO (80/20/2) blends with different molecule weight of PSt-*b*-PEO

Table 2 Data of PA6/PS blends containing PSt-*b*-PEO from DMA

PA6/PS/PSt- <i>b</i> -PEO composition ratio(wt)			T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
PA6	PS	PSt- <i>b</i> -PEO(phr)		
100	0	0	38.4	
0	100	0		117.2
80	20	0	39.8	116.0
80	20	2(b1 #)	39.8~41.3	116.0
80	20	2(b2 #)	44.5~52.5	115.9
80	20	2(b3 #)	65.8~71.9	115.2
80	20	2(b4 #)	44~55.2	115.9
80	20	1(b5 #)	40~43.9	115.9
80	20	2(b5 #)	43.5~55.6	115.7
80	20	3(b5 #)	44.5~56.6	116.0

而 PA6/PS/b5 # (80/20/2) 的 T_{g1} 峰在 43.5~55.6℃, 说明分子量更大的 b5 # 对共混体系的影响与 b4 # 样相当. 这一结果, 表明大分子量虽有利于嵌段链在两相界面上的贯穿, 但分子量增大, 相同添加量时, 其在界面上存在的分子数减少, 而且嵌段共聚物本身即是以两相结构存在, 不同性质的两嵌段各自可以形成微区^[5], 随着分子量增大这种倾向会有所加强, 从而又可能会削弱其向两相渗透的能力.

2.1.3 PSt-*b*-PEO 分子链结构的影响 增容剂的分子构型, 分子中不同结构单元的序列分布, 对增容作用都有影响^[6]. 本实验着重考察了嵌段共聚物不同嵌段链长对共混体系

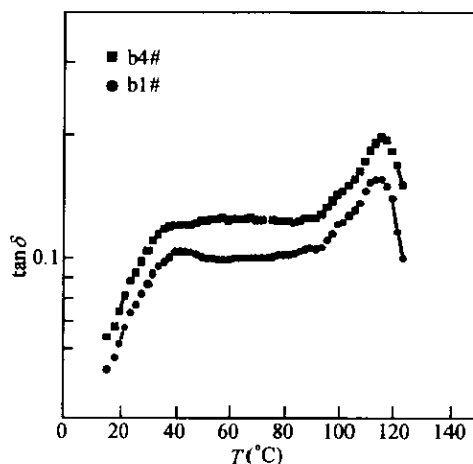


Fig. 4 $\tan \delta$ vs temperature for PA6/PS/PSt-*b*-PEO (80/20/2) blends with different PSt-*b*-PEO

的增容作用. 表 2 及图 4 的试验结果说明, b1 # 样嵌段链的重量比为 $\text{PSt}/\text{PEO} = 4/1$, b4 # 样的 $\text{PSt}/\text{PEO} = 3/7$, 两者的分子量相当, 当添加量相同时, 由于共聚物分子链结构差别较大, 对增容作用也有一定影响. PA6/PS/b1 # (80/20/2) 共混物 T_{gl} 峰的宽化范围为 $39.8 \sim 41.3^\circ\text{C}$ 与未添加者相差无几, 这说明在 PA6 为基体相, PS 为分散相的体系中, 由于 b1 # 样的 PEO 链段含量远小于 PS 链段, 在共混剪切力的作用下极有可能被大部分包藏或融于 PS 相中, 在界面上存在的很少, 没有很好的起到界面活性作用. 而 b4 # 中 PEO 嵌段链占主流, PEO 与 PA6 有易结晶的共性和分子间形成氢键的可能性, 因而有较好的亲和性, PSt 嵌段由于极性上的差异与 PA6

基体相有较强的排斥作用而趋于向 PS 相融合, 两种不同的倾向的驱动力使共聚物富集于两相界面处的几率大为增大, 从而起到良好的增容作用.

3 共混体系的形态结构

由 PA6 与 PS 的简单共混物 PA6/PS(80/20) 的断面 SEM 照片(图 5a), 可以看出, 共混体系为两相结构, 其中 PA6 为连续的基体相, PS 为分散相. 从断面形貌来看, 不含增容剂的共混物, PS 分散相相畴尺寸较大, 呈球状或椭球状分布于基体相 PA6 中, 在冲击力作用下脱落的 PS 分散颗粒留下的孔穴界面清晰, 光滑. 添加了 2phr PSt-*b*-PEO 的共混物 SEM 照片如图 5b~f 所示, 尽管体系仍为两相结构, 但分散相 PS 的相畴尺寸变小(图 5b~e), 而且断面分散相粒子脱落留下的孔穴存在较明显的模糊界面层, 这表明 PSt-*b*-PEO 的引入改善了 PS 相的分散状况, 同时从断面粒子上存在的弥散界面层也说明, PS 与 PA6 基体相之间的界面粘结力有所加强. 表明 PSt-*b*-PEO 对 PA6/PS 共混体系有一定界面活性作用, 使 PS 的分散尺度变细; 同时也起到一定的界面粘结作用, 加强了 PS 与 PA6 在相界面上的联系. 此外, 还可看出, 加有 PSt-*b*-PEO 共聚物的体系都不同程度的表现出韧性断裂的特征, 分散相周围及基体相出现应力发白现象, 这是相界面处应力集中引发银纹造成的, 是韧性断裂的特征, 而 PA6/PS(80/20) 简单共混物分散相周边及断面光滑呈明显的脆断特征. 对于添加不同分子量及不同链结构的 PSt-*b*-PEO 的共混体系之间比较, PA6/PS/b3 # (80/20/2)(图 5d) 分散相颗粒尺寸分散最细小且均匀, 分散相界面弥散程度较大, 由于分散相与基体相之间粘结力大而促使体系韧性断裂引发的应力发白现象也较明显. 图 5 中其余样品, PA6/PS/b4 # (80/20/2)(图 5c) 与 PA6/PS/b5 # (80/20/2)(图 5b) 相近, PA6/PS/b2 # (80/20/2)(图 5e) 则是由于 b2 # 分子量过小的原因, 嵌段链长不足以与组分聚合物链形成缠结而起不到应有的作用, 增容效果差一些. PA6/PS/b1 # (80/20/2)(图 5f) 最差, PS 相的分散尺度没有明显的变小只有分散相脱落留下的孔穴的弥散

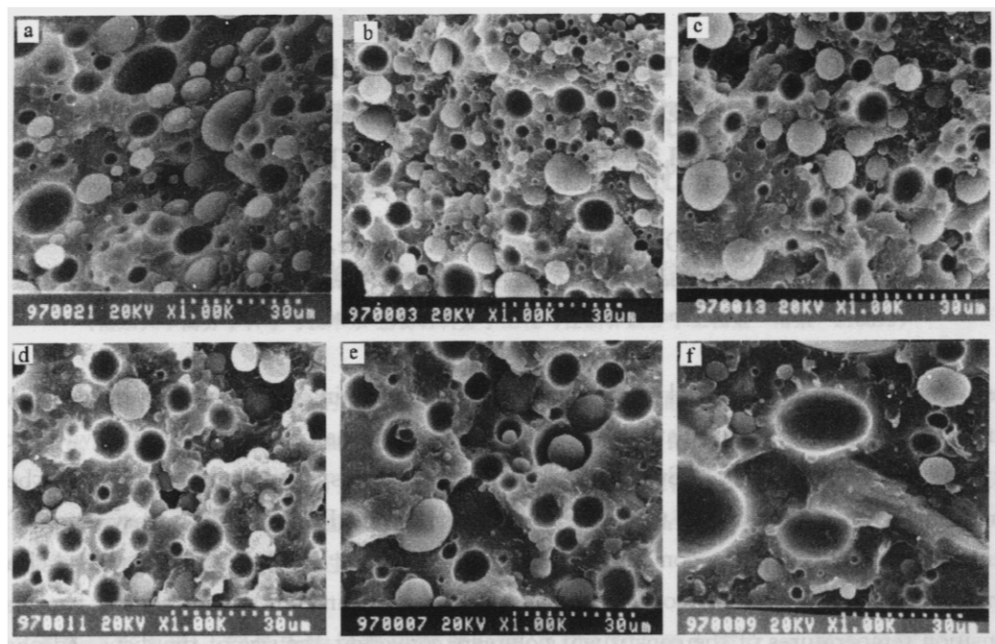


Fig. 5 Scanning electron micrographs of PA6/PS/PSt-*b*-PEO (80/20/2) blends with different PSt-*b*-PEO
a. without b. b.5 # c. b.4 # d. b.3 # e. b.2 # f. b.1 #

界面尚还能看出其对两相的界面粘结起到一定的作用. 总之, SEM 以 PA6/PS(80/20) 共混体系断面相态结构的观察结果与前述的动态力学结果有较好的吻合, 都表明 PSt-*b*-PEO 两嵌段共聚物对 PA6/PS 体系有一定的增容作用, 其增容作用的大小, 与 PSt-*b*-PEO 的添加量, 分子量及嵌段组成比有关.

REFERENCES

1. Chen C C, Fontan, E. Polym Eng Sci, 1988, 28:69~80
2. Prevorsek D C, Butler, R H, Reimschuessel, H K. J Polym Sci, A-2, 1971, 9:867~874
3. Zhou Qingye(周庆业), Zhang Banghua(张邦华), Song Moudao(宋谋道), et al. Eur Polym J, 1996, 32:1145~1150
4. Maglio G, Palumbo R. Polymer Blends, Vol. 2. New York: Plenum Publishing Corporation. 1984. 41~56
5. Winey K I, Gobran, D A, Xu Zhongde, et al. Macromolecules, 1994, 27:2392~2397
6. Galvin M, Heffner S, Mitain P. Polym Preprints, 1992, 33:1174~1175

STUDY ON THE NYLON 6/POLYSTYRENE BLENDS WITH THE STYRENE-*b*-ETHYLENE OXIDE DIBLOCK COPOLYMER AS COMPATIBILIZER

GUO Tianying, SONG Moudao, HAO Guangjie, ZHANG Banghua

(*Institute of Polymer Chemistry, The State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for
Adsorption and Separation, Nankai University, Tianjin 300071*)

Abstract Dynamic mechanical analysis (DMA) and scanning electron microscopy (SEM) were used to study the compatibility of nylon6/polystyrene (PA6/PS) blends with poly (styrene-*b*-ethylene oxide) (PSt-*b*-PEO) diblock copolymers as compatibilizer. It has been found that the compatibility of the blends prepared by pure PA6 and PS is very poor. The boundary between the phase domains of PA6 and PS without PSt-*b*-PEO is sharp and clear. When 2 parts of PSt-*b*-PEO copolymer per hundred of resin (phr) were added, the glass transition temperatures of the constituent polymers converge, the size of the dispersed phase domain decreases and the thickness of the interfacial layer increases, because PSt-*b*-PEO is efficient in lowering the interfacial tension and enhancing the interfacial adhesion in PA6/PS blends. And the compatibilization effects of PSt-*b*-PEO diblock copolymers with different molecular weight and composition ratio on PA6/PS(80/20) blends were also discussed. The compatibilizing efficacy of PSt-*b*-PEO is dependent on the actual amount of the compatibilizers in the boundary region of PA6/PS blends. When the molecular weight is appropriate and ethylene oxide block length in PSt-*b*-PEO is more than that of styrene, the compatibilization is more efficient for PA6/PS(80/20) blends.

Key words PSt-*b*-PEO diblock copolymers, PA6/PS polymer blends, Compatibilization