

尼龙 1010 分别与未接枝和接枝马来酸酐的 高抗冲聚苯乙烯的共混体系研究*

陈广新 刘景江

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理联合开放实验室 长春 130022)

摘 要 研究了尼龙 1010(PA1010)与高抗冲聚苯乙烯(HIPS)及马来酸酐官能化的 HIPS(HIPS-*g*-MA)间的相互作用,利用 DSC, DMA, SEM 及拉伸测试等方法研究了不同组成比的共混物 PA1010/HIPS 与 PA1010/HIPS-*g*-MA 的结晶、玻璃化转变、形态及力学性能.结果表明 HIPS 与 PA1010 虽然结构相差甚远,但两者之间仍存在着一定的相互作用;而 HIPS-*g*-MA 可使 PA1010 的低温熔融峰变小,当 HIPS-*g*-MA 的含量 $\leq 50\%$ 时,随着其含量的增加,共混物中 PA1010 的结晶温度升高;当含量 $> 50\%$ 时,PA1010 发生分级结晶行为,其结晶温度由原来的 178°C 降至 83°C ,同时 HIPS-*g*-MA 与 PA1010 间的相互作用变大, DMA 谱上有明显的新的松弛峰. PA1010/HIPS-*g*-MA 共混体系的拉伸性能要优于相同组成的 PA1010/HIPS 体系.以上现象主要是由于 HIPS-*g*-MA 与 PA1010 中的端胺基发生了化学反应,产生了接枝共聚物 PA1010-*g*-HIPS 所致.

关键词 PA1010, HIPS, HIPS-*g*-MA, 共混

目前广泛应用的弹性体增韧塑料虽然在工业上已获得很大的成功,但仍然存在一些难以克服的缺点,如材料刚度、强度、使用温度和加工性能都有很大程度的降低.八十年代中期由 Kuranchi 等^[1]提出的非弹性体增韧的方法能克服弹性体增韧所造成的材料刚度和强度的损失,不失为塑料增韧的一条新途径.尼龙本身是一种脆性材料,在许多领域都有广泛的应用,它对缺口较为敏感,即缺口冲击强度不高,近年来尼龙的共混改性多集中在与柔性链聚烯烃的共混研究上,如 PA/PP、PA/PE、PA/EPDM^[2~3]等;同时也有少量刚性粒子增韧的研究工作,如 PA/PS^[4]. HIPS 是由釜中增韧技术制得的一种具有较高韧性的两相聚合物,它既有可作弹性体使用的聚丁二烯(PB)相又含刚性部分聚苯乙烯(PS),而且两者有较好的粘结,具有柔性与刚性增韧体的综合优点.大多数聚合物共混时,由于混合焓 $\Delta H > 0$ 且混合熵 ΔS 非常小,导致混合自由能大于零,故大多数体系是不相容的.但如果两聚合物之间存在特殊相互作用,共混体系的混合熵就有可能等于或小于零,从而成为热力学相容体系.极性的 PA1010 与 HIPS 之间相容性很差,尼龙的大分子链上含有胺基,能与许多活性基团产生相互作用,因此近年来关于尼龙共混体系相容性的研究非常活跃,其中最常见的一类就是尼龙与马来酸酐官能化聚合物间的相互作用研究.然而关于尼龙同 HIPS 共混相容性的研究工作却很少见. HIPS 中的双键反应活性远高于饱和键,为其官能化反应提供了有利的条件.另一方面,PA1010 和 HIPS 的加工温度相近,有利于 PA1010/HIPS 合金的制备.本文考察了 PA1010/HIPS 与 PA1010/HIPS-*g*-MA 体

* 1998-06-04 收稿,1998-09-28 修稿

系不同组成范围的相互作用,发现官能化 HIPS 对 PA1010 有较强的影响,在 DMA 谱上有明显的新的中间相松弛出现,这为研究 HIPS-*g*-MA 增容 PA1010/HIPS 研究打下了理论基础.

1 实验部分

1.1 主原材料

尼龙 1010(Ⅱ型)为吉林化学工业公司石井沟联合化工厂产品,使用前经 90℃ 真空干燥 12h;HIPS 为燕山石化公司产品,492J 型,MI = 3.1g/10min;HIPS-*g*-MA 为本实验室自制,化学滴定法测得接枝率为 4.7wt%.

1.2 样品制备

干燥后的 PA1010 与 HIPS 及 HIPS-*g*-MA 按照不同的质量比在 Brabender 双螺杆挤出机上熔融挤出,挤出温度为 210~235℃,螺杆转速 20rpm.

1.3 DSC 表征

将共混物快速升温至 230℃,保持 10min,以 20℃/min 的降温速率记录结晶曲线,再以相同的升温速率记录熔融曲线.仪器为 Perkin-Elmer DSC-7 型, N₂ 气氛.

1.4 动态力学分析

动态力学性能用日本 rheovibron DDV-II-EA 型自动动态粘弹谱仪,测试频率 3.5Hz,升温速率为 3℃/min,温度范围为 -150~190℃.

1.5 形态观察

将挤出物经液氮冷冻、脆断,用四氢呋喃刻蚀,断面经喷金处理后用 JXA-840 型扫描电镜观测并摄像.

1.6 力学性能

拉伸样条经 230℃ 热压成型,在 Instron1121 拉力机上进行测试,拉速为 5mm/min.

2 结果与讨论

2.1 结晶与熔融行为

从图 1 熔融曲线上可以看到共混物有与纯尼龙相似的双峰,这在其它尼龙试样中也能观察到,前人曾有过很多关于双峰起因的解释,主要归因于低温峰是从熔体冷却过程中形成的不完善晶体的熔化,而高温峰是由于在 DSC 扫描过程中不完善晶体熔融后重结晶的熔融峰^[5~7].对于 PA1010,傅树人等^[8]通过研究证实其多重熔融行为是结构重组造成的.随着 HIPS 含量的增加 PA1010 熔融峰的温度变化不大,这主要是由于两者之间不存在强的相互作用.从图 2 可见,随着 HIPS-*g*-MA 含量的增加,低温熔融峰的变化较大,使之逐渐变小最后消失,这可能是由于 HIPS-*g*-MA 与 PA1010 发生了化学反应,如下所示.生成 HIPS-*g*-PA1010 接枝共聚物使 PA1010 中可供形成氢键的胺基数目减少,从而使不完善晶体的形成变得更加困难,甚至消失.尼龙是一类易结晶的材料,分子链无须进行长程运动就可以形成链间的氢键,从而使其规整排列成晶体.然而,一旦氢键形成条件遭到破坏,它的结晶就将变得困难.从图 3,4 的结晶曲线中也可看到 HIPS 对 PA1010 的结晶温度影响不大,而对于 PA1010/HIPS-*g*-MA 体系,当 HIPS-*g*-MA 含量小于 65% 时,结晶

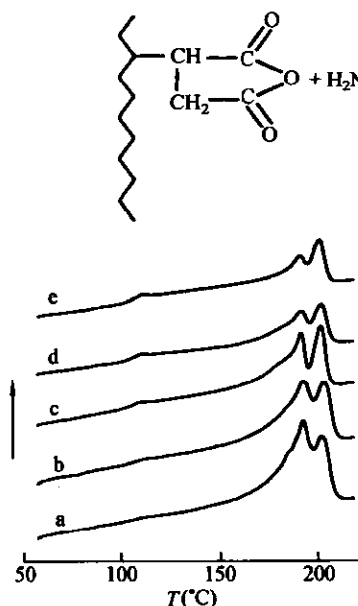


Fig. 1 DSC curves of PA1010/HIPS blend
a) 80/20, b) 65/35, c) 50/50, d) 35/65, e) 20/80

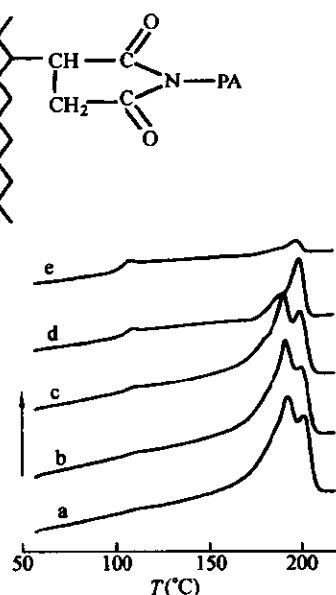


Fig. 2 DSC curves of PA1010/HIPS-g-MA blend
a) 80/20, b) 65/35, c) 50/50, d) 35/65, e) 20/80

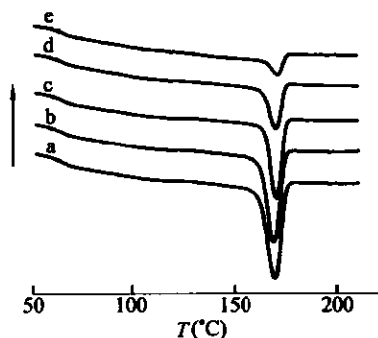


Fig. 3 DSC crystallization exotherms of PA1010/HIPS blends
a) 80/20, b) 50/50, c) 35/65, d) 20/80

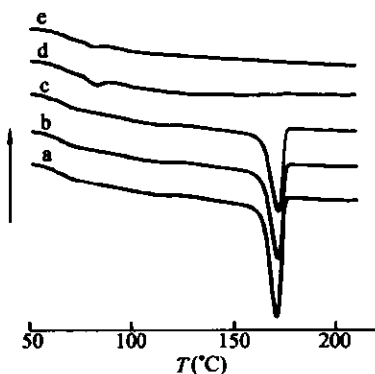


Fig. 4 DSC crystallization exotherms of PA1010/HIPS-g-MA blends
a) 80/20, b) 65/35, c) 50/50, d) 35/65, e) 20/80

曲线上 PA1010 的结晶温度略有升高,这可能是 HIPS-*g*-MA 可以作为结晶异相成核剂.当 HIPS-*g*-MA 的含量在 65% 以上时,PA1010 的结晶温度由原来的 178°C 降至 83°C,发生了分级结晶现象,这是由于结晶的分散相分散得更精细的结果.

聚合物共混过程中,分散相组分的结晶行为依赖于分散程度及异相成核的种类与分布.成核往往是决定结晶速度关键的一步,即晶核一旦产生,晶体便迅速生长.当分散相尺

寸小至一定程度,分散相颗粒数高于通常异相成核数目时,则另外异相将成为结晶成核剂,或者成核作用被推迟直至均相成核开始.因此,结晶性分散相组分将在不同的过冷度下分几步结晶,由其原结晶温度移至某一低温下单独结晶,亦可与另一组份同期结晶,即分级结晶.该现象是半结晶高聚物与另一种不相容高聚物共混后的特征行为,是结晶组份分散精细的结果,且粒子越小,现象越明显.在很多体系中都有这种现象发生,如嵌段共聚物 PEO-PE-PEO 和 PEO-PS^[9,10]及共混物 PE/PS^[11]、PP/SBS^[12]、PE/POM^[13]、PVDF/PA6^[14]、PVDF/PA66、PA6/PP^[15]、PE/PP、PBT/PC^[16]、PA/ABS^[17].

在聚合物共混体系有很多分散颗粒,如果每个粒子的体积为 V_D ,那么包括 Z 个异相 A 所诱导结晶的粒子分数遵循 Poisson 分布函数^[9],即:

$$F_{(A)}Z = [(M^{(A)}V_D)^Z/Z!] \exp[-M^{(A)}V_D] \quad (1)$$

其中 $M^{(A)}$ 为随机悬浮的颗粒浓度,至少含有一个异相 A 的粒子分数为:

$$f_{Z>1}^{(A)} = 1 - f_0^{(A)} \quad (2)$$

即

$$f_{Z>1}^{(A)} = 1 - \exp[-M^{(A)}V_D] \quad (3)$$

公式(3)中的 $f_{Z>1}^{(A)}$ 代表由异相 A 所诱导结晶的那部分粒子,其余的部分在较高的过冷度下由异相 B, C...等诱导结晶.由于 $f_{Z>1}^{(A)}$ 依赖于 V_D ,那么分散性对不同结晶区域相对强弱的影响是显而易见的.若粒子尺寸很大,即 $M^{(A)}V_D \gg 1$,那么 $f_{Z>1}^{(A)}$ 近似为 1,无分级结晶发生,聚合物在其通常温度下结晶. $M^{(A)}V_D \approx 1$ 时,聚合物分级结晶开始发生.随着分散程度的增加,在通常温度下结晶的强度逐渐减弱,而倾向于一个较低的温度,当 $M^{(A)}V_D \ll 1$ 时,在通常结晶温度下结晶部分完全消失.

共混高聚物在混合过程中其分散相区的尺寸由粒子的破碎和聚集两个过程之间竞争、平衡所决定. Tokita^[18]给出共聚物共混体系中分散相粒子尺寸的表达式,其平衡态的粒子直径 D 为:

$$D = (24P_r\nu/\pi\sigma_{12})(\Phi + 4P_rE\Phi^2/\pi\sigma_{12}) \quad (4)$$

式中 σ_{12} , ν , E 和 P_r 分别为界面张力、剪切应力、本体破坏能和粒子聚集过程中的碰撞几率.在混合条件及共混物的组成相同的条件下,并对(1)式取一级近似,可见界面张力 σ_{12} 值减小一个数量级, D 即下降一个数量级.由于 HIPS-*g*-PA1010 的生成使得两相间的粘结力增强,大大降低了界面张力与分散相尺寸,导致平稳粒子直径 D 的降低.表 1 为共混物中分散相的粒子直径,可见 PA1010/HIPS-*g*-MA 共混物的分散相区尺寸比相同组成的 PA1010/HIPS 共混物小一个数量级以上.其中以 PA1010/HIPS-*g*-MA 比例为 35/65 和 20/80 的分散相区尺寸为最小.由于 PA1010 分散相尺寸非常小,使得 $M^{(A)}V_D \ll 1$ 成立,那么部分或全部 PA1010 将在更低的过冷度下结晶.

Table 1 Mean particle size of the dispersed phase

PA1010/HIPS	Mean particle size (μm)	PA1010/HIPS- <i>g</i> -MA	Mean particle size (μm)
80/20	4.0	80/20	0.20
65/35	4.2	65/35	0.27
50/50	co-continuous	50/50	co-continuous
35/56	2.9	35/65	<0.2
20/80	1.7	20/80	0.1~0.05

2.2 动态力学分析

图 5 为 PA1010 的动态力学谱图, α 转变峰的温度在 70℃ 左右, 峰的宽度较大, 原因与两相邻酰胺基间亚甲基的个数较多有关。 α 转变峰为玻璃化转变, 可用它来判断共混共聚物的分子链段相容性, 若部分相容, 则各组份的 α 转变峰温相互接近; 不相容体系则保持原有组分的 α 转变峰温。 PA1010 的 β 转变在 -57℃, 它们对应于小运动单元或简单的运动形式, 如短碳链、链尾、侧基、端基、小分子杂质等分子运动, 也有文献报道称聚酰胺的 β 松弛为水-聚合物络和物的运动机理, 是非晶区羰基运动的反应, 而这些羰基是通过氢键直接与水分子相连, 且在完全干燥时 β 峰几乎消失。

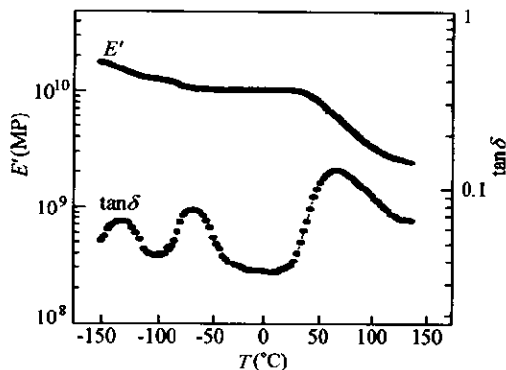


Fig. 5 DMA spectrum of PA1010

图 6、7 显示了不同组成的 PA1010/HIPS 及 PA1010/HIPS-g-MA 共混物动态力学性

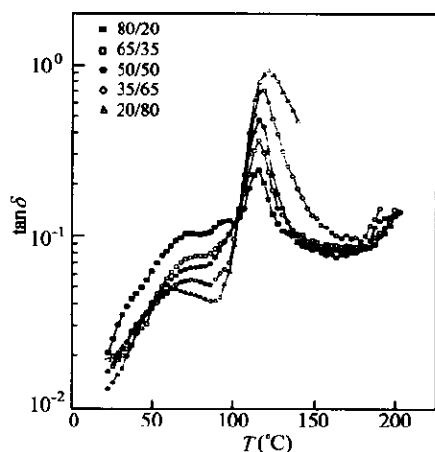


Fig. 6 DMA spectra of PA1010/HIPS blends

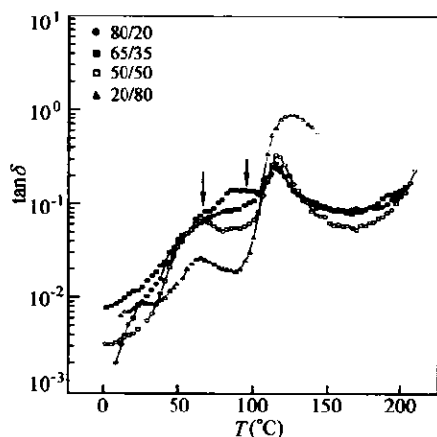


Fig. 7 DMA spectra of PA1010/HIPS-g-MA blends

能。如图 6, 与 PA1010 相比, PA1010/HIPS 共混物中当 PA1010 的含量大于 35% 时 PA1010 的玻璃化温度 (T_g) 起始值略向高温偏移且峰型加宽, 当 PA1010 为 20% 时其 T_g 向低温移至 63.1℃, 同时在整个组成范围内有新的松弛峰出现, 峰值大约为 91.6℃ 且 PA1010 的峰强随 PA1010 含量的减少而逐渐减弱, 对于共混物中 PS 的 T_g 峰温也随 HIPS 量的减少而降低, 这一结果表明尽管 PA1010 与 HIPS 的结构相差甚远, 但共混时仍有一定程度的互容发生, 同时形成一个新的独立的中间相; 对于 PA1010/HIPS-g-MA 体系峰型与 PA1010/HIPS 的相差不大, 只是 PA1010 的 T_g 较纯 PA1010 及 PA1010/HIPS 中的值都有所降低, 如图 8, 同时中间相峰的强度明显变大, 且也随 PA1010 含量的减少而明显变小; PS 的 T_g 随 PA1010 含量的增加而降低, 且其值比具有相同组成的 PA1010/

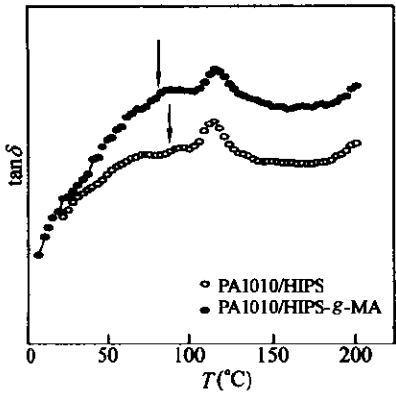


Fig. 8 DMA spectra of binary containing 80wt% PA1010

HIPS 体系中 PS 的 T_g 值略高,这主要是下面两种因素平衡作用的结果. 我们知道 HIPS-*g*-PA1010 在熔融过程中可与 PA1010 发生反应,生成 HIPS-*g*-MA,这也是 PA1010/HIPS-*g*-MA 体系的中间相松弛峰的强度要远远大于 PA1010/HIPS 体系的原因,同时 PA1010 链段运动由于这个界面层存在而呈现复杂性,这种复杂性主要来自两个方面,一部分 PA1010 链段由于 PS 链段的容入而使其 T_g 移向高温,另一部分 PA1010 链段由于马来酸酐与酰胺基的相互作用而导致 PA1010 链间氢键作用被削弱,链段运动更容易, T_g 移向低温,这两个方面综合作用的结果最终决定了 PA1010 的 T_g 值的大小.

对 PA1010/HIPS-*g*-MA 体系就是由于大量的氢键被破坏,使 PA1010 链段的运动更容易,因此 T_g 反而降低. PA1010/HIPS-*g*-MA 中 PA1010 的 T_g 的不规则变化则是多种因素对次级松弛影响的结果.

2.3 力学性能

表 2 为 PA1010/HIPS 及 PA1010/HIPS-*g*-MA 共混体系的拉伸性能测试结果,可以

Table 2 Tensile properties of binary blends

PA1010/HIPS	σ (MPa)	U (J)	ϵ (%)
80/20	35 ± 1.4	0.44 ± 0.09	18.7 ± 3.6
65/35	35 ± 1.1	0.19 ± 0.06	9.9 ± 2.3
50/50	33 ± 1.6	0.12 ± 0.03	8.0 ± 1.1
35/65	21 ± 1.2	0.02 ± 0.001	2.5 ± 0.4
20/80	22 ± 1.1	0.02 ± 0.001	2.3 ± 0.2
PA1010/HIPS- <i>g</i> -MA			
80/20	43 ± 0.5	1.24 ± 0.26	43.1 ± 4.2
65/35	48 ± 0.9	0.85 ± 0.22	27.7 ± 3.5
50/50	51 ± 1.3	0.42 ± 0.1	15.0 ± 1.6
35/65	33 ± 0.9	0.07 ± 0.02	4.8 ± 0.6
20/80	32 ± 2	0.05 ± 0.004	3.8 ± 0.3

看出,后者的拉伸强度 σ ,断裂能 U 及伸长率 ϵ 较前者均有较大的提高,以重量比为 65/35 的样品为例,其提高幅度分别为 1.37, 4.47 和 2.8 倍,这在工程应用方面具有重要意义. 这一方面要归因于 HIPS-*g*-MA 由于接枝了 MA 基因而带有一定极性,这样与带有极性基团的 PA1010 之间的相容性增加;另一方面,更为重要的原因则是由于 PA1010 中的端胺基与马来酸酐基团发生了化学反应,原位生成增容剂 PA1010-*g*-HIPS,不难想象该接枝共聚物在两相的界面生成,降低了相间的界面张力,同时起到相间连接的作用,提高了相间粘结力,减少了界面滑动,更有效地在相间传递应力,因此显著提高了力学性能.

REFERENCES

- 1 Kurachi T, Ohta T. *J Mater Sci*, 1984, 19:1699~1709
- 2 Johchim Rosch. *Polym Eng Sci*, 1995, 35:1917~1922
- 3 Wu S. *Polymer*, 1985, 26:1855~1863
- 4 Won Ho Jo, Chan Dong Park. *Polymer*, 1996, 37:1709~1714
- 5 Bell J P, Murayama T. *J Polym Sci A-2* 1969, 7:1059~1073
- 6 Roberts R C. *J Polym Sci(B)*, 1970, 8:381~389
- 7 Holdsworth P J, Turner-Jones. *Polymer*, 1971, 12:195~208
- 8 Fu Shuren(傅树人), Chen Daoda(陈道达). *Polymer Communication*, 1983, 2:99~103
- 9 Lotz B, Kovacs A. *J Polym Preper*, 1969, 10:820~822
- 10 Robitaille V, Prudomme J. *Macromolecules*, 1983, 16:665~671
- 11 Aref-Azar A, Hay J N, Marsden B. *J Polym Sci Polym Phys*, 1980, 18:637~643
- 12 Ghijsels A, Groesbeek N, Yip C W. *Polymer*, 1982, 23:1913~1916
- 13 Klemmer N, Jungnickel B. *J. Coll & Polym Sci*, 1984, 262:381~386
- 14 Frensch H, Jungnickel B. *J. Coll & Polym Sci*, 1989, 267:282~291
- 15 Ikkala O T, Holsti-Miettinen R M, Seppala J. *J Appl Polym Sci*, 1993, 49:65~80
- 16 Radusch H-J, Androsch R. *Angew Makrom Chem*, 1994, 214:179~192
- 17 Stolp M, Androsch R, Radsch H-J. *Polym Networks Blends*, 1996, 4:141~146
- 18 Tokita N. *Rubber Chem Technol*, 1977, 50:292~300

BLENDS OF POLYAMIDE 1010 WITH UNGRAFTED AND MALEIC ANHYDRIDE GRAFTED HIGH IMPACT POLYSTYRENE

CHEN Guangxin, LIU Jingjiang

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The crystallization, dynamic mechanical properties, tensile properties and morphology features of polyamid 1010 (PA1010) blends with the high impact polystyrene (HIPS) and maleic anhydride (MA) grafted HIPS (HIPS-*g*-MA) were examined at a wide composition range. By comparison the PA1010/HIPS-*g*-MA and PA1010/HIPS binary blends, it was found that the size of the domains of HIPS-*g*-MA was much smaller than that of HIPS at the same compositions. It was found that the mechanical properties of PA1010/HIPS-*g*-MA blends were obviously higher than those of PA1010/HIPS blends. When the content of PA1010 is more than 50wt% in the blends, the crystallization temperatures, T_{cs} , of PA1010 increase with increasing the content of HIPS-*g*-MA. On the other hand, when the content of PA1010 in the blends is less than 35wt% the fraction crystallization is observed. The same result is not obtained for the blends of PA1010/HIPS. These behaviors could be attributed to the chemical interactions between the two components and good dispersion in PA1010/HIPS-*g*-MA blends.

Key words PA1010, High impact polystyrene (HIPS), HIPS-*g*-MA, Blend