

混合方式对增容尼龙-6/聚苯醚体系的影响*

邹军锋 司马玉 欧玉春**

(中国科学院化学研究所分子科学中心 工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 研究了三种混合方式对于 Nylon-6/PPO/TPEg 共混体系的影响.混合是在双螺杆挤出机上进行的.即(A)尼龙-6、聚苯醚和 TPEg 的混合物直接进行熔融挤出;(B)尼龙-6与 TPEg 的混合物预挤出,然后与聚苯醚熔融挤出;(C)聚苯醚和 TPEg 的混合物预挤出,然后与尼龙-6熔融挤出.实验结果表明,混合方式不仅会影响共混物的形貌结构,而且会影响复合材料的最终性能,如力学性能、热性能和尺寸稳定性.采用混合方式 C 所得的尼龙-6/聚苯醚复合材料的抗冲击强度高于用混合方式 A 和 B 所制备的复合材料.这是因为聚苯醚和 TPEg 预共混时,聚苯醚上的—OH 基团和 TPEg 上的一部分马来酸酐发生化学反应.然后预混物和尼龙-6 熔融挤出时,剩下的马来酸酐再与尼龙-6 分子上的—NH₂ 基团反应.这样就会形成一个好的界面层,它使复合材料的抗冲击强度大幅度提高,材料达到了超高韧性.

关键词 尼龙-6, 聚苯醚, 混合方式, 超高韧性

尼龙-6/聚苯醚合金由于其优异的力学性能,良好的加工性和抗腐蚀性而得到广泛的应用.但尼龙-6/聚苯醚是一个典型的两相不相容体系,将两者直接进行机械混炼,会形成明显的相分离.为了形成稳定的微观相分离结构,必须添加相容剂改善体系的相容性来达到所需的性能.这方面的报道已有很多. Campbell^[1] 等用氢化的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SEBS)作为冲击改性剂来改善体系的加工性,同时减小了分散相聚苯醚的粒径. Nishio^[2] 采用了马来酸酐化的乙丙胶提高了体系的相容性. Gallucci^[3] 研究发现马来酸酐接枝的氢化的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SEBS-MA)能够提高体系的韧性. 特别是 Chiang 和 Chang^[4-6] 在这方面做了许多的工作. 他们研究了苯乙烯马来酸酐共聚物,低聚的异氰酸酯(PMPI),多官能团的环氧树脂(TGDDM)和苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯来作为该体系界面相容剂,通过相容剂的官能团与尼龙-6的酸酐基团和聚苯醚的端羟基反应,形成较好的界面层,使体系的性能得到较大的提高.

虽然关于尼龙-6/聚苯醚体系的相容剂方面报道很多,但很少涉及混合方式对于体系性能的影响.而实际上对于两相不相容体系来说,相容剂引入方式的不同将对体系的性能产生显著的影响. Ohlsson^[7] 等研究了不同混合方式对 SEBS-MA 增韧尼龙-6/聚丙烯复合材料性能的影响.他们认

为 SEBS-MA 能增容尼龙-6/聚丙烯体系的原因在于接枝反应发生在尼龙-6/聚丙烯的界面,而不是在尼龙-6这一相中.而相容剂上的官能团与共混物组分反应性的不同将会导致界面复合物形成的位置不同,造成整个体系的性能上的差异.我们使用自己研制的并已申请专利的一种冲击改性剂对不同的体系成功地进行了增韧并得到了超韧材料^[8-10].这种改性剂是一种马来酸酐官能团化的、具有以半结晶性塑料为核、橡胶为壳结构的新增韧剂(TPEg).本文工作的重点是讨论不同混合次序对 Nylon-6/PPO/TPEg 三相复合体系的性能的影响.从力学性能、形貌观察、动态力学行为、流变性能等多方面的比较来揭示产生性能差异的根本原因.

1 实验部分

1.1 原料

尼龙-6: $\bar{M}_n = 31,325$, $\bar{M}_w = 19,867$, 动态粘度为 186.2 Pa·s (260℃, 1.0 rad/s). 聚苯醚: GE Plastics, 特性粘度为 0.4 dL/g. TPEg(接枝改性的热塑弹性体):马来酸酐化接枝聚乙烯-辛烯弹性体/半结晶性聚烯烃,接枝率 1% (重量比).

1.2 共混物及试样的制备

1.2.1 共混物的制备 所有共混物均在 Φ -30 双螺杆挤出机(SHJ-30)上熔融共混挤出.挤出前尼龙-6需在 90℃下鼓风干燥 24 h.挤出温度 260℃,

螺杆转速 30 r/min. 所有试样的组分配比均为 Nylon-6/PPO/TPE_g (56/24/20). 最终共混物的制备通过以下三种混合方式: (A) 尼龙-6、聚苯醚和 TPE_g 的混合物直接进行熔融挤出; (B) 尼龙-6 与 TPE_g 的混合物预挤出, 然后与聚苯醚熔融挤出; (C) 聚苯醚和 TPE_g 的混合物预挤出, 然后与尼龙-6 熔融挤出.

1.2.2 试样的制备 共混物的粒料经干燥后, 在 SZ-160/80 注射机中注塑成标准拉伸、冲击和弯曲样条. 注射料筒温度 270℃, 模具温度 100℃.

1.3 样品测试与表征

1.3.1 形貌观察 样品在液氮中浸泡 20 min 后, 使之在预制缺口处发生脆性断裂, 断面喷金后置于 Hitachi S-530 扫描电子显微镜下进行观察. 另一样品在甲苯溶液中回流 30 min 后, 冲洗晾干后进行 SEM 观察.

1.3.2 力学性能测试 在 XJ-300A 冲击试验机上测得材料缺口悬臂梁冲击强度. 测试温度为 25℃, 机械 V 型缺口. 在 Instron 1122 型万能材料试验机上测得材料的拉伸性能和弯曲性能.

1.3.3 流变性能测试 在 RMS-605 平行板式流变仪上测试了试样的粘度. 样品置于两旋转平行板之间, 平行板直径 25 mm, 板间距 1.2 mm, 测试温度 270℃.

1.3.4 动态力学测试 样品的动态力学行为通过 PERKIN-ELMER DMA-7 动态力学测试仪测得, 温度扫描范围 150 ~ 200℃, 升温速率 10 K/min.

2 结果与讨论

2.1 混合方式对材料形貌的影响

图 1(a)、(b)和(c)分别为三种不同混合方式的 Nylon-6/PPO/TPE_g 共混物液氮脆断的高倍的扫描电子显微镜照片. 由图 1(a)、(b)可以看到共混物 A 和 B 中的分散相聚苯醚粒子在尼龙-6 连续相的分散状况很差, 粒径较大, 且分散得不均匀. 两相间界面清晰, 缺乏必要的界面粘结. 图 1(c)中共混物 C 中聚苯醚粒子的分散很好, 粒度很细, 两相间界面模糊, 表明界面相容剂 TPE_g 在熔融共混过程中能较好地聚集于尼龙-6 和聚苯醚两相的界面, 降低了界面张力, 而聚苯醚粒子在机械共混的剪切力作用下进一步分散. 同时可以看到聚苯醚粒子在连续相尼龙-6 中发生了牵伸, 二者间已形成较好的界面过渡层. 为了更加清楚地看到不同混合方式之间分散相聚苯醚粒子的分散状况, 将三种共混物在甲苯溶液中回流 30min 后, 做了扫描电镜观察, 见图 2(a)、(b)和(c). 共混物 A 和 B 的电子显微镜照片(图 2a、b)中出现不均匀的空洞, 且直径较大. 这应归因于在这两种体系中, TPE_g 并未很好地分散在尼龙-6 和聚苯醚的界面上, 聚苯醚粒子呈大颗粒状分散在基体当中. TPE_g 则以小颗粒分散在基体中, 它们也在甲苯的作用下溶解掉, 留下了粒径较小的空洞. 而共混物 C 的照片(图 2c)显示, 聚苯醚粒子被刻蚀后留下了均匀的空洞, 且空洞的粒径较小, 这更加有力地证明了只有混合方式 C 才能使

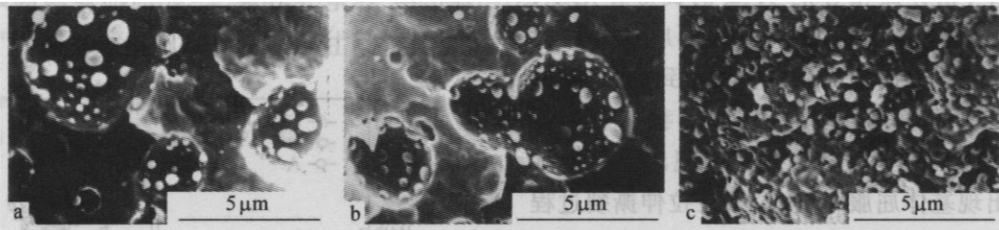


Fig. 1 SEM micrographs of unetched freeze fracture surface of nylon-6/PPO/TPE_g (56/24/20) via different mixing procedures

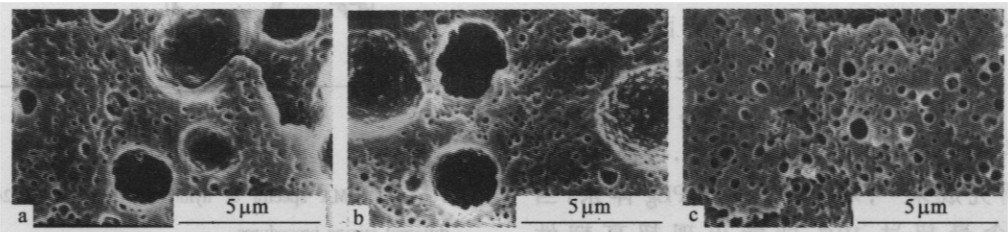


Fig. 2 SEM micrographs of etched freeze fracture surface of nylon-6/PPO/TPE_g (56/24/20) via different mixing procedures

TPEg 分散于尼龙-6 和聚苯醚的界面上,使聚苯醚粒子的粒径变小,分散均匀。

2.2 混合方式对体系力学性能的影响

表 1 是不同混合方式得到的 Nylon-6/PPO/TPEg 的力学性能测试结果.从表中可以看到,在相同测试条件下,由于不同的混合方式,材料的力学性能有明显的差别,特别是材料的缺口冲击强度体现得更为明显.表 1 中显示 $S_1(C) > S_1(A) > S_1(B)$, 并且共混物 C 达到了超高韧性 ($> 500 \text{ J/m}$).这些力学性能上的差异是由于聚苯醚粒子在尼龙-6 连续相的分散状况及两相间界面层的不同而引起的.由于界面相容剂 TPEg 的添加量较多,在共混物 A 和共混物 B 当中,不仅有大颗粒的聚苯醚粒子,而且存在着小颗粒的 TPEg 粒子.这说明 TPEg 并未起到界面相容剂的作用,而是分散在基体当中,发挥其增韧的作用^[11].但由于聚苯醚含量高,粒径大,与尼龙-6 的界面结合差.因此,TPEg 的增韧效果被掩盖了.整个材料表现出脆性.

Table 1 Comparison of mechanical properties of PA-6/PPO/TPEg (56/24/20) blends via different mixing procedures *

Nylon-6/PPO/TPEg (56/24/20)	σ_b (MPa)	σ_f (MPa)	E_f (GPa)	S_1 (J/m)
(A) Single-step	47.95	71.96	1.40	158.2
(B) Two-step (nylon-6 first preblended)	44.40	67.37	1.34	75.3
(C) Two-step (PPO first preblended)	41.44	65.84	1.30	920.5

* σ_b : Tensile strength; σ_f : Flexural strength; E_f : Flexural modulus; S_1 : Izod impact strength

对于共混物 C,聚苯醚粒子均匀分散于尼龙-6 连续相中,在界面相容剂 TPEg 的良好作用下,不相容的尼龙-6 和聚苯醚两相间形成良好的界面过渡层,使体系的界面粘结作用得到加强.根据以前对 TPEg 的增韧机理的研究^[12],我们认为这种材料在受到冲击时,材料基体表现出的是塑性变形,并出现基体屈服,橡胶粒子在拉伸撕裂过程中吸收了大量的能量,所以材料表现为韧性.对于橡胶增韧材料来说,是否韧性决定于(1)橡胶粒子的分散及粒径大小;(2)两相间界面的粘结状况.根据 Wu^[13,14]的理论,材料在一定的界面粘结情况下,粒间距是韧性的唯一判据,当粒子间距小于临界值时,材料就会表现出韧性.再根据我们以前的研究成果^[9],对于 Nylon-6/TPEg 体系,当 TPEg 的含量超过 10% 即能出现超高韧性 ($> 500 \text{ J/m}$),这种情况下的粒子间距为 $1.40 \mu\text{m}$.而用混合方式 C 所制备的材料中,经测算其粒子

间平均距离为 $0.75 \mu\text{m}$.那么,共混物 C 表现出超高韧性是很自然的事了。

2.3 动态力学行为观察

图 3 是 Nylon-6/PPO/TPEg 体系的动态损耗谱,采用三点弯曲法进行了动态力学测试.对于以尼龙-6 为主相的共混物,在高于尼龙-6 的熔点 (220°C) 上,基体软化无法得到聚苯醚的 T_g .但依然能从尼龙-6 的 T_g 的转变观察到不同混合方式对于体系的动态力学行为的影响.图中共混物 C 的尼龙-6 的 T_g 向高温偏移要比 A 和 B 明显的多,这表明混合方式 C 更有利于体系相容性的改善.在混合的第一步,即聚苯醚与 TPEg 共混时,TPEg 的马来酸酐基团与聚苯醚的端羟基反应,二者间形成一个初步的界面层,再与尼龙-6 共混时,未反应完的 TPEg 的马来酸酐基团继续与尼龙-6 的端氨基反应,这样就形成了 Nylon-6-TPEg-PPO 的三者复合物,使两相得到很好的粘结,提高了体系的相容性.而对于共混物 A 和 B,在反应挤出过程中,由于尼龙-6 的端氨基比聚苯醚的端羟基更易与 TPEg 的马来酸酐基团反应.TPEg 大部分聚集于尼龙-6 的连续相中,所以分散相聚苯醚粒子与基体的界面粘结相对较弱.特别是共混物 B,在第一步挤出过程中,TPEg 的马来酸酐基团已与尼龙-6 的端氨基充分反应,因而在第二步的混合中,能与聚苯醚的端羟基反应的 TPEg 的马来酸酐基团已所剩无几,所以尼龙-6 和聚苯醚的两相相容性较差.对于共混物 C,由于两相间界面的良好粘结作用,形成了较好的界面过渡层,体现在动态损耗谱中,即尼龙-6 在 T_g 处的损耗峰的峰高将变高,共混物 B 和 C 的峰高则相对较小。

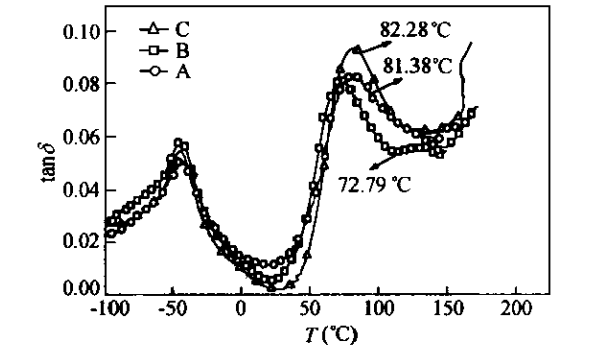


Fig. 3 DMA spectra of nylon-6/PPO/TPEg (56/24/20) via different mixing procedures

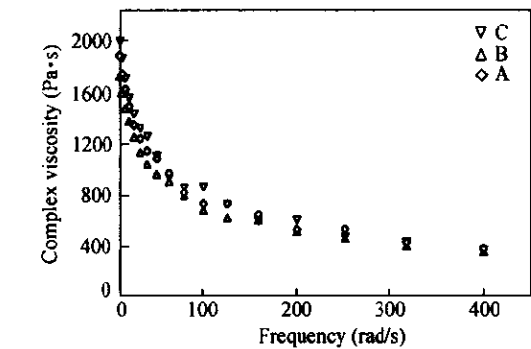


Fig. 4 Complex viscosity versus frequency for nylon-6/PPO/TPEg (56/24/20) via different mixing procedures

2.4 流变行为的研究

图 4 为 Nylon-6/PPO/TPEg 的复数粘度曲线。可以看到不同混合方式所得的共混物之间粘度差别不大,趋势略显 $C > A > B$ 。这一区别应该归结于在熔融共混过程中,TPEg 的马来酸酐基团与尼

龙-6 的端氨基和聚苯醚的端羟基反应,形成较好的界面相结构,界面粘结作用增强,增加了分散相聚苯醚对于基体尼龙-6 的大分子的缠结及相互作用,使分子运动阻力加大,从而熔体的粘度增加。

研究结果表明,对于同一共混体系来讲,不同的混合方式对于材料的性能影响极大。由于混合方式的不同,材料的形态结构变化很大,对材料的最终性能的影响十分显著。这是混合中尤其要注意的一个问题。聚苯醚由于其端基少而活性较低,先与 TPEg 混合可以保证聚苯醚粒子与增韧剂反应,生成一个初步的界面层。再与尼龙-6 混合时,TPEg 未反应的酸酐会与尼龙-6 的端氨基反应,在聚苯醚与尼龙-6 两组分间形成良好的界面,这样整个体系中的粒子分散均匀,界面粘结力强,从而材料表现出良好的力学性能。

REFERENCES

1 Campbell J R, Hobbs S Y, Shea T J, Watkins V H. Polym Eng Sci, 1990, 30: 1056 ~ 1062
2 Nishio T, Kuribayashi H, Satoru H. US patent, 5 262 478. 1987-08-17
3 Gallucci R R. US patent, 5 260 374. 1992-07-21
4 Chiang C R, Chang F C. Polymer, 1997, 38: 4807 ~ 4817
5 Chiang C R, Ju M Y, Chang F C. Polym Eng Sci, 1998, 38: 622 ~ 633
6 Chiang C R, Chang F C. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 2411 ~ 2421
7 Ohlsson B, Hassander H, Tornell B. Polymer, 1998, 39: 4715 ~ 4721
8 Yu Z Z, Ou Y C. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 1711 ~ 1718
9 Yu Z Z, Ou Y C, Qi Z N. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1998, 36: 1987 ~ 1994
10 Ou Yuchun. CN patent, 1161353A. 1997-10-08
11 Yu Z Z, Lei M, Ou Y C, Hu G H. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1999, 37: 2664 ~ 2672
12 Yu Zhongzhen(于中振), Lei Ming(雷鸣), Ou Yuchun(欧玉春), Yang Guisheng(杨桂生). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (3): 275 ~ 279
13 Wu S. Polymer, 1985, 26: 1855 ~ 1863
14 Wu S. J Appl Polym Sci, 1988, 35: 549 ~ 561

THE EFFECT OF MIXING PROCEDURES ON COMPATIBILIZED NYLON-6/PPO BLENDS

ZOU Junfeng, SIMA Yu, OU Yuchun

(*State Key Laboratory for Engineering Plastics, the Center for Molecular Science, Institute for Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract The effect of three mixing procedures on compatibilized nylon-6/PPO blends was investigated. A twin-screw extruder was used in the experiment. (A) The mixture of nylon-6, PPO and TPEg was extruded; (B) the preblends of nylon-6 and TPEg through the extruder was co-extruded with PPO; (C) the preblends of PPO and TPEg through the extruder was co-extruded with nylon-6. The experimental results showed that the rational adaptation of processing method greatly affected the phase structure of the blend, and consequently affected the final properties of materials, such as mechanical properties, thermal properties and dimensional stability. The impact strength of the compatibilized nylon-6/PPO blends prepared via mixing procedure (C) is much higher than that of the compatibilized nylon-6/PPO blends prepared via mixing procedure (A) and (B). The reason is that the reactivity of —OH groups on PPO molecules is much lower than that of —NH_2 groups on nylon molecules. In mixing procedure (C), PPO was first preblended with TPEg which allowed the —OH group to react with part of the maleic anhydride groups, then in the following co-extrusion with nylon-6 the un-reacted maleic anhydride groups further reacted with —NH_2 groups on nylon molecules. With the two steps a good interface is formed and greatly improves the impact strength of the blends, and the material has the property of super toughness.

Key words Nylon-6, PPO, Mixing procedure, Super toughness