

界面相互作用对尼龙6/聚乙烯共混物形态结构 和流变行为的影响*

于中振 欧玉春 冯宇鹏

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 利用扫描电子显微镜和动态力学分析仪研究了马来酸酐熔融接枝聚乙烯(PE-g-MA)对尼龙6/聚乙烯(PA6/PE)共混物形态结构和动态力学行为的影响。结果表明,PE-g-MA使PA6/PE共混物中PA6的玻璃化转变峰向低温侧偏移,这主要归因于PE-g-MA改善了PA6和PE二者的相容性;但随着PE分散相中PE-g-MA所占比重的增加,PE-g-MA与PA6之间界面化学键合密度增大,使得PA6的玻璃化转变温度反而提高。同时,利用平行板流变仪研究了PE-g-MA对PA6/PE共混物熔体流变行为的影响。PE-g-MA使共混物熔体粘度和动态储能模量增大,这应归因于PA6/PE-g-MA之间在熔融共混过程中的界面化学键合。

关键词 界面,形态,流变行为,尼龙6,聚乙烯

近年来,尼龙与聚烯烃合金的研究是十分活跃的^[1-3]。通常采用聚烯烃接枝马来酸酐的方法,制得带羧酸官能团的接枝聚烯烃共混物,然后将其加入尼龙/聚烯烃共混物或直接与尼龙共混,以改善尼龙与聚烯烃的相容性,得到性能良好的共混合金。在前文中^[4,5],研究了马来酸酐熔融接枝聚乙烯(PE-g-MA)作为界面相容剂对尼龙6/聚乙烯(PA6/PE)共混物界面相互作用和力学性能的影响。结果表明,PE-g-MA中的酸酐基团在熔融共混过程中与PA6基体中的端氨基发生了化学反应,增强了两相间界面结合,使PA6/PE共混物的冲击强度成倍提高。本文从界面的角度出发,研究了PE-g-MA对PA6/PE共混物形态结构、动态力学行为和流变行为的影响。

1 实验部分

1.1 原料

低密度聚乙烯(LDPE、12A),北京燕山化工厂。

尼龙6(PA6),哈尔滨尼龙厂。

马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MA),熔融法接枝^[4],接枝率为5.6%(自制)。

1.2 样品制备

所有共混物都是在Brabender双螺杆挤出机上熔融挤出的。螺杆直径35mm,长径比为17/1,挤出温度230~250℃,螺杆转速为50rpm。

1.3 样品测试

* 1993-01-16 收稿

扫描电子显微镜: 日立 S-530 型。

动态力学分析仪: PERKIN-ELMER, DMA-7; 加载方式: 三点弯曲; 测试频率为 1Hz; 升温速率为 5℃/min; 温度范围为 -65℃~150℃。所用样品是经注塑成型的样条, 尺寸为 25 × 4 × 2mm³。测试前, 样品于真空 90℃下烘 24 小时, 然后缓慢冷却至室温。

平行板流变仪: RMS-605, 熔体用 N₂ 保护, 测试温度为 260℃。

2 结果与讨论

2.1 形态观察

图 1 为经液氮冷冻后破坏的 PA6/PE 共混物的断口照片。由图 1a 可以看出, PE 分

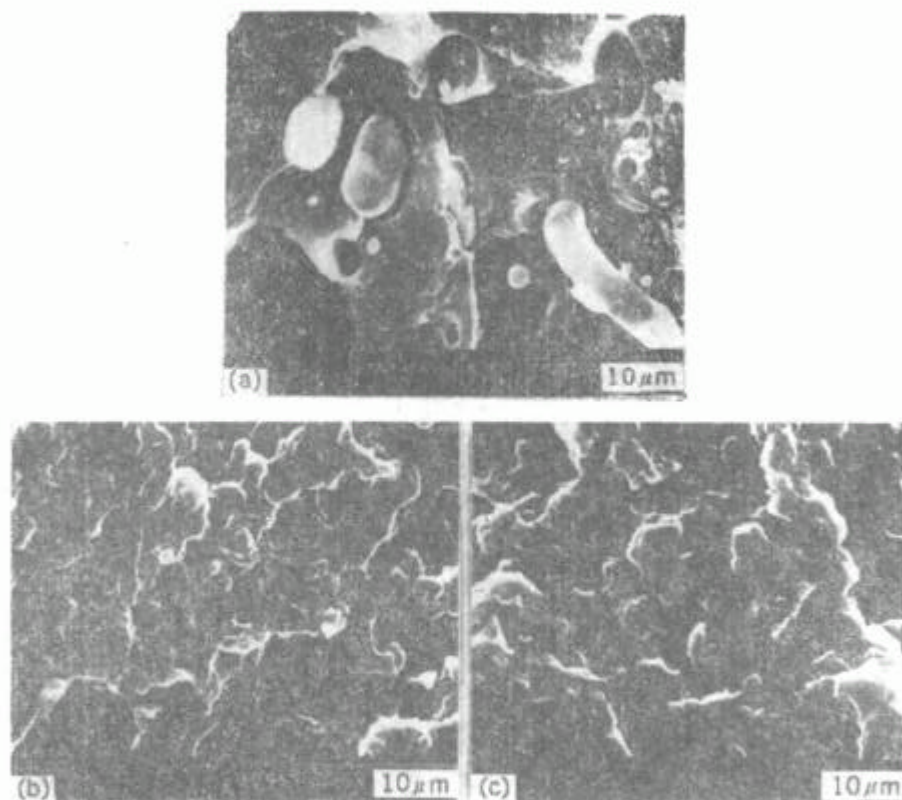


Fig. 1 SEM micrographs of the freeze fracture surface under liquid nitrogen of the PA6/PE blend

(a) PA6/PE(70/30); (b) PA6/PE-g-MA/PE(70/15/15);
(c) PA6/PE-g-MA(70/30)

散相在 PA6 基体中的分散效果很差, 其粒径大小分布很宽, 这是由于二者相容性极差造成的; 而且 PE 与 PA6 之间存在清晰的界面, 许多 PE 颗粒都从基体中脱出, 说明这二者之间的界面结合也很差。而当 PE 组分被部分接枝改性后, 也即 PA6/PE-g-MA/PE (70/15/15) 体系(图 1b), 分散相在 PA6 基体中分散得相当细, 只能看到很少量分散相的细小颗粒(小于 1μm), 特别是当分散相组分全部为 PE-g-MA 时, 也即 PA6/PE-g-MA

(70/30)体系(图 1c),从照片上几乎看不到分散相颗粒。这一现象一方面应归因于 PE 经马来酸酐接枝改性后,其表面由中性变为酸性,由非极性变为极性,与碱性的 PA6 酸碱相互匹配,极性也趋于相似。这有利于其在 PA6 基体中的分散和增强界面相互作用;另一方面应归因于 PE-g-MA 上的酸酐基团在熔融共混过程中与 PA6 中的端氨基发生了化学键合^[9]。

图 2 为室温(20℃)下 PA/PE 共混物的冲击断口照片。对于 PA6/PE(70/30) 共混体系(图 2a),在冲击断裂过程中,PE 分散相颗粒与基体间界面发生空洞化,颗粒间基体略有塑性变形,能量耗散的主要途径是颗粒界面引起的空洞化,因而耗散的冲击能量较少,这与材料具有较低的抗冲击性能相对应^[9]。而对于 PA6/PE-g-MA/PE(70/15/15)体系(图 2b),其断面基体出现纤维状塑性变形,是剪切屈服的破坏机制,因此冲击过程中样品耗散大量冲击能量,使抗冲击性能显著提高。特别是当分散相全部为 PE-g-MA 时,也即 PA6/PE-g-MA(70/30) 体系,断面基体塑性形变更大,牵伸结构和拉伸纤维束比 PA6/PE-g-MA/PE(70/15/15)体系细密而且数量大大增加,牵伸结构单元也 longer,耗散的冲击能量也更大,这与该材料具有高的韧性相一致^[9]。

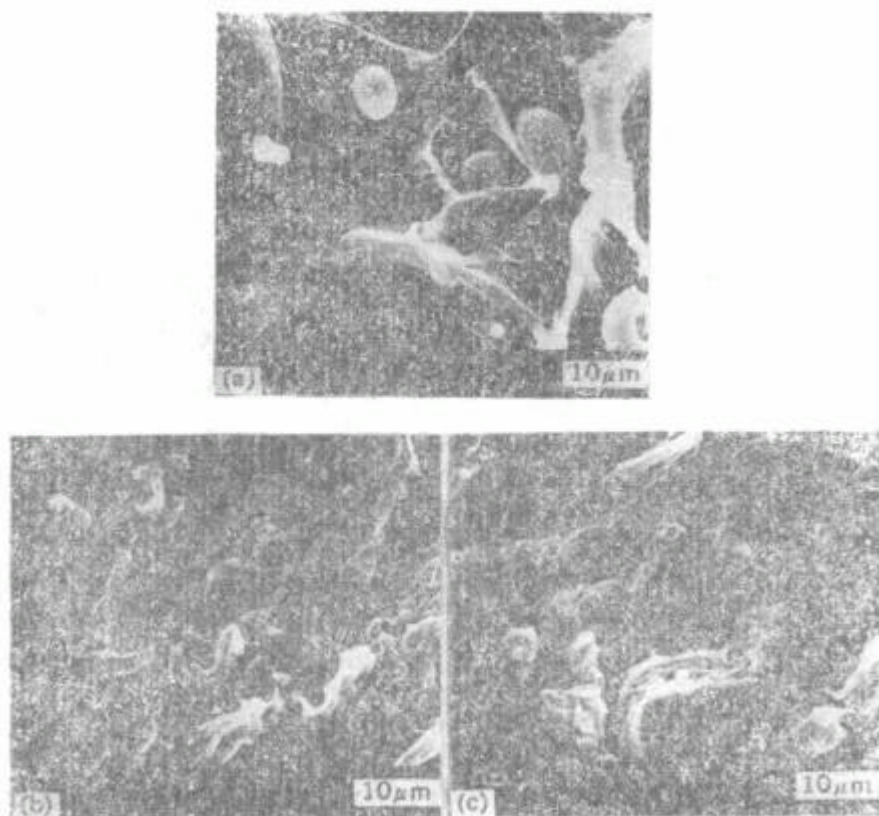


Fig. 2 SEM micrographs of the impact fracture surface of the PA6/PE blend

Symbols are the same as in the Fig. 1

2.2 动态力学分析

图 3 为 PA6/PE 共混体系的动态损耗谱。在 PA6 组分的玻璃化转变区域,与 PA6/PE (70/30) 相比, PA6/PE-g-MA/PE (70/15/15) 共混物的玻璃化转变峰变高且向低温侧偏移,这充分说明 PE-g-MA 在 PA6/PE 共混体系中确实起到了界面相容剂的作用。但是,值得注意的是,当分散相组分全部为 PE-g-MA 时,PA6 的玻璃化转变温度并没有因此进一步移向低温,而是正好相反。这主要是由于当分散相组分全部为 PE-g-MA 时,其与 PA6 基体的界面化学键合密度增加,使得无定形区 PA6 分子链段运动更加困难所致。同时,界面键合密度的增加,明显束缚了 PA6 分子链段的运动,使 PA6 的结晶速率和结晶程度趋于减小,无定形区 PA6 含量增大,从而

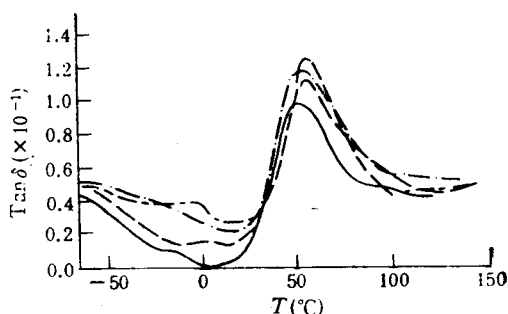


Fig. 3 Dynamic loss vs. temperature for the PA6/PE blend
(—) PA6; (---) PA6/PE-g-MA/PE(70/15/15); (---) PA6/PE(70/30); (- - -) PA6/PE-g-MA(70/30)

而使损耗峰高进一步增大。

2.3 流变行为

PE-g-MA 对 PA/PE 共混体系中分散相的分散状况及对 PA6/PE 界面相互作用的影响也必然会反映在其流变行为上。

图 4 为 PA6/PE 共混体系的动态粘度 (η') 曲线。纯 PA6 熔体的动态粘度随剪切频率 (ω) 的增加变化很小,说明在所测试频率范围内具有牛顿流体的特性。但是当其与 PE 或 PE-g-MA 共混后,熔体呈现非牛顿

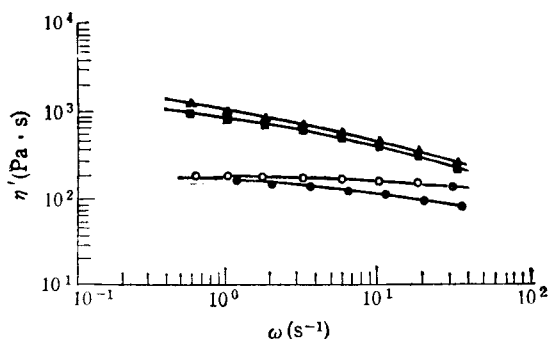


Fig. 4 η' vs. ω for PA6/PE blend
(○) PA6; (▲) PA6/PE-g-MA/PE(70/15/15);
(●) PA6/PE(70/30); (■) PA6/PE-g-MA(70/30)

流体特征,特别是当分散相组分部分或全部为 PE-g-MA 时,尤其如此。同时,还可以看出,PA6/PE(70/30) 共混物的粘度比纯 PA6 略低,而 PA6/PE-g-MA/PE(70/15/15) 和 PA6/PE-g-MA(70/30) 的粘度都比纯 PA6 高得多。这一差别主要应归因于在熔融加工过程中 PE-g-MA 的酸酐基团与 PA6 基体的端氨基发生了化学键合,使分散相在切应力作用下形变更加困难,与此同时,基体大分子也由于分散相对它的牵制作用增强而更加难以解缠,从而使熔体粘度大大增加。有趣的是,与 PA6/PE-g-MA/PE(70/15/15) 相比,PA6/PE-g-MA(70/30) 共混物的熔体粘度反而稍有降低,这可能是由于这时一部分未与 PA6 基体发生化学键合的 PE-g-MA 在共混物中起到了增塑剂作用的缘故。

图 5 为动态储能模量 (G') 随剪切频率 (ω) 的变化关系。与 PA6/PE(70/30) 共混体系相比,无论分散相组分是部分还是全部为 PE-g-MA,都使其与 PA6 共混物的储能模量显著增大,这应归因于 PE-g-MA 与 PA6 之间的界面化学键结合。与动态粘度的变化规律相似,PA6/PE-g-MA(70/30) 的 G' 也比 PA6/PE-g-MA/PE(70/15/15) 稍有降低。

图 6 为 PA6/PE 共混物动态损耗 ($\text{Tan}\delta$) 随剪切频率(ω)的变化关系。PE-g-MA

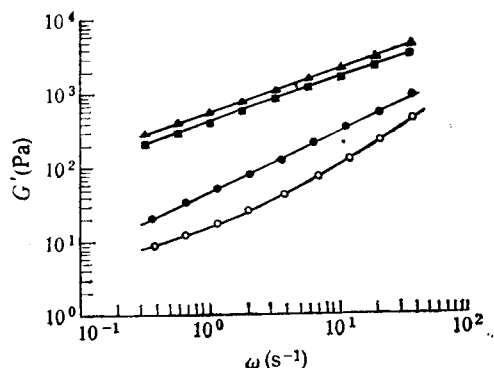


Fig. 5 G' vs. ω for PA6/PE blend
Symbols are the same as in the Fig. 4

的使用,增强了 PA6/PE 共混体系的相容性,而且 PE-g-MA 与 PA6 在熔融加工过程中发生了界面化学键合,使共混物熔体分子链段的松弛受到限制,从而降低了共混物熔体的动态损耗。但是,当分散相组分全部为 PE-g-MA 时,PA6/PE-g-MA (70/30) 共混物熔体的动态损耗反而比 PA6/PE-g-MA/PE(70/15/15) 共混物熔体高一些,这与此时熔体中存有部分未来得及与 PA6 基体发生化学键合的 PE-g-MA 有关,它起到了增塑剂的作用。

由以上分析可知,PE-g-MA 作为界面相容剂,增进了 PA6 和 PE 两组分的相容性,使分散相显著细化且分散相颗粒大小分布更窄;另一方面,它与 PA6 基体在熔融共混过程中发生的化学键合显著地增强了 PA6/PE 共混物的界面相互作用,从而导致共混物熔体粘度和储能模量的显著增大。

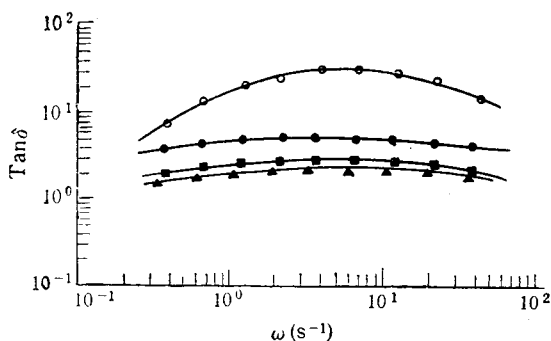


Fig. 6 $\text{Tan } \delta$ vs. ω for PA6/PE blend
Symbols are the same as in the Fig. 4

参 考 文 献

- [1] Kim Y J, Han C D, Song B K, Kouassi E. *J Appl Polym Sci*, 1984, 29: 2359
- [2] Han C D, Chuang H-K. *J Appl Polym Sci*, 1985, 30: 2431
- [3] Serpe G, Jarrin J, Dawans F. *Polym Eng Sci*, 1990, 30: 553
- [4] 欧玉春,蔡维真,钟宇,刘必前,方晓萍. 高分子学报,1991,3: 301
- [5] 欧玉春,冯宇鹏,梁恩芳. 高分子学报,1991,5: 526.

EFFECT OF INTERFACIAL INTERACTION ON MORPHOLOGY AND RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF NYLON 6/ POLYETHYLENE BLENDS

YU Zhongzhen, OU Yuchun, FENG Yupeng

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract Effects of maleic anhydride melt grafted polyethylene (PE-g-MA) on the morphology and dynamic mechanical behavior of nylon 6/polyethylene (PA6/PE) blends were studied by means of scanning electron micrography and Dynamic Mechanical Analysis. The results show that PE-g-MA increases the glass transition peak of PA 6 and shifts the glass transition temperature of PA 6 to lower temperature, due to the improving of the compatibility between PE and PA6 matrix by using PE-g-MA. The degree of chemical reaction between PE-g-MA and PA6 increased with the percentage of PE-g-MA in the dispersive phase including PE and PE-g-MA, resulting in an increase of the glass transition temperature of PA6. Moreover, effects of PE-g-MA on the rheological behavior of PA6/PE blends were also studied by using parallel plate rheometer. PE-g-MA increases the viscosity and dynamic storage modulus, and decreases the dynamic loss of PA6/PE blends, which is attributed to chemical reaction between PA6 and PE-g-MA during melt blending.

Key words Interface, Morphology, Rheological behavior, nylon 6, Polyethylene