

尼龙-聚乙烯共混物的界面相互作用*

欧玉春 冯宇鹏 梁恩芳

(中国科学院化学所, 北京, 邮政编码: 100080)

摘 要

本文通过扫描电子显微镜、Molau 试验、DSC、红外光谱和 ESCA 能谱研究了尼龙-聚乙烯共混物的界面相互作用机理。结果表明, 界面相容剂的化学偶联对促进两相之间的界面结合和改善共混物的微观结构形态起着重要作用。

关键词 马来酸酐-聚乙烯接枝共聚物、界面相容剂、界面相互作用。

橡胶增韧剂可以改善尼龙的冲击强度^[1,2], 而冲击强度的大小与分散相的结构形态和分散程度有着密切的关系, 用马来酸酐与聚乙烯接枝共聚物作为界面相容剂在尼龙-聚乙烯共混物中的作用已在前文报道^[3], Chang 和 Borggreve^[4-6] 等人对尼龙和马来酸酐改性橡胶的界面相互作用也进行过一些研究。本文的目的是通过扫描电子显微镜 (TEM)、molau 试验, 差热分析 (DSC) 红外光谱 (IR) 和 ESCA 能谱对尼龙-聚乙烯共混物的形态结构、界面相容剂的偶联效应和界面相互作用机理做深入的探讨。界面相互作用的结果可以使共混体系处于稳定状态。

实 验 部 分

1. 材料

低密度聚乙烯 (LDPE, I2A), 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 (MAH-g-PE), 熔融法接枝^[3], 接枝率为 5.6% (自制)。

2. 实验设备

上海 SJ-20A × 25 塑料挤出机

联邦德国产 Brabender plasticorder

3. 电子能谱 Krator AEI ES-300 谱仪

4. 红外光谱 Berkin-Elmer 180

5. DSC Berkin-Elmer DSC-7

6. 扫描电子显微镜 扫描 S-530

7. Molau 试验^[5] 称取 2 克 PA、PA + PE (70:30)、PA + PE + PEg [(70:21:9)] 和 PA + PEg (70:30) 样品, 分别加入 100ml 甲酸, 加热搅拌直至完全分散溶介, 静

* 1990 年 3 月 8 日收到。

置数日,让其分层,观察不同样品的分层和乳化情况。

结 果 和 讨 论

1. 电子显微镜观察

将经冷冻断裂破坏的 PA + PE(70:30) 和 PA + PE + PEg (70:21:9) 两种共混物表面经喷金处理后用 SEM 观察其分散和界面结合情况,结果如图 1 所示,图 1A 结果表明,对于 PA + PE 样品,分散相聚乙烯以大小不同的圆球非均匀地分散在尼龙介质中,而且分散相与连续相之间不存在任何界面相互作用。与其相对应的图 1B PA+PE+PEg 样品,分散相聚乙烯均匀地分散在尼龙介质中,两相之间没有界面分离现象。显然马来酸酐接枝聚乙烯作为尼龙-聚乙烯共混物的界面相容剂明显地改善了两相之间的相容性,有效地促进聚乙烯在尼龙介质中的分散。

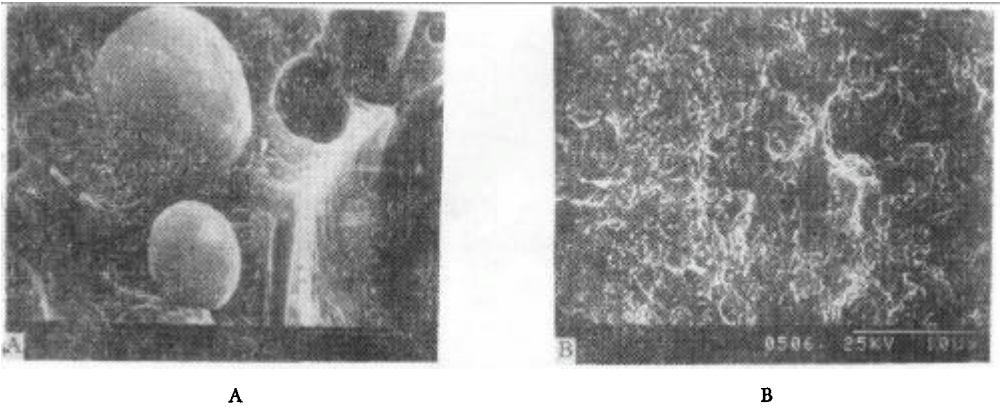


图 1 PA + PE(A) 和 PA + PE + PEg(B) 的扫描电子显微镜照片 (放大倍数10,000)

2. DSC 的研究

为了考察 PEg 对 PA + PE 共混物结晶行为的影响,用 DSC 观察其共混物的熔融和结晶行为,其结果如表 1 和图 2 所示。

表 1 DSC 测量共混物结晶峰温度值 (T_c) 和结晶热焓 (ΔH_c)

编 号	组 成	T_c (°C)		ΔH_c (J/G)	
		PE	PA	PE	PA
C	PA + PE	92.4	188.0	5.8	34.4
D	PA + PE + PEg	93.3	187.5	4.7	31.8
B	PA + PE (二甲苯提取)	—	187.3	—	41.7
A	PA + PE + PEg (二甲苯提取)	91.0	185.6	3.0	33.4

曲线 C,D 为 PA + PE 和 PA + PE + PEg 的结晶谱图,曲线 A、B 为经二甲苯提取的 PA + PE 和 PA + PE + PEg 结晶谱图,曲线 E、F 为经甲酸提取的 PA + PE 和 PA + PE + PEg 结晶谱图,曲线 G、H 为经甲酸提取的 PA + PE 和 PA + PE +

PEg 的熔融谱图。

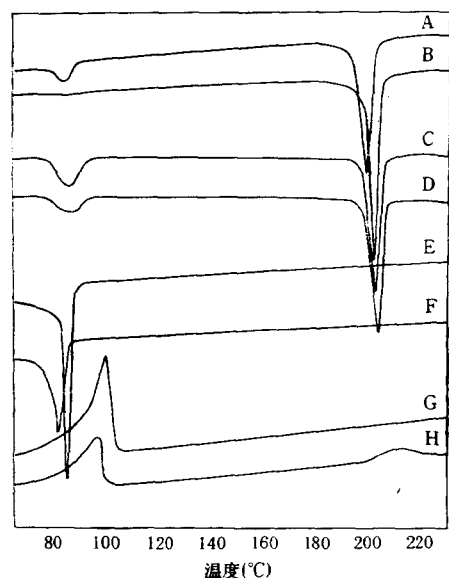


图2 不同条件下 PA + PE 和 PA + PE + PEg 的 DSC 熔融和结晶谱图

对于 PA + PE 样品(曲线 C), 结晶峰值温度和热焓与纯聚乙烯和纯尼龙的结晶峰值和热焓十分相近, 说明在没有界面相互作用的情况下, 共混物 PA + PE 的结晶行为基本上保持了纯聚乙烯和纯尼龙的结晶行为。然而添加了界面相容剂的 PA + PE + PEg 共混物(曲线 D), T_c 和 ΔH_c 都有较大的变化, 两相的结晶温度 T_c 有向内偏移现象, 说明共混物的两相之间的相容性明显改善, ΔH_c 的实验结果也说明添加界面相容剂之后尼龙和聚乙烯的结晶程度均变小。曲线 B. A 为经二甲苯提取 48 小时以后, 尼龙-聚乙烯和尼龙-聚乙烯加界面相容剂的 DSC 结晶曲线, 两者对比可以看出, 前者仅有尼龙结晶峰, 聚乙烯结晶峰已经消失, 而后者, 尼龙和聚乙烯的结晶峰都依然存在, 这可解释为经二甲苯提取后, PA + PE 共混物中的聚乙烯均被溶介, 而在 PA + PE + PEg 共混物中尼龙与聚乙烯的界面通过马来酸酐接枝聚乙烯起了化学偶联作用, 因此聚乙烯不能完全被溶介, 依然出现聚乙烯的结晶峰。PA + PE 和 PA + PE + PEg 样品分别经甲酸提取 48 小时后, 测定 DSC 的熔融谱图(曲线 G, H)和结晶谱图(曲线 E, F), 对于 PA + PE 样品, 只有聚乙烯的熔融峰和结晶峰, 没有尼龙的熔融峰和结晶峰, 说明经甲酸提取后, PA + PE 共混物中的尼龙组份全部被抽提掉了。而对 PA + PE + PEg 样品, 不仅有聚乙烯熔融峰, 而且有尼龙熔融峰, 说明有部分尼龙分子通过界面相容剂连接在聚乙烯分子上, 而这种连接的尼龙分子不易结晶, 因此在 DSC 曲线上没有它的结晶峰, 这个结果和经二甲苯提取所得的结果是一致的。

3. Molau 试验

为了证实马来酸酐接枝聚乙烯作为界面相容剂在尼龙-聚乙烯共混物中的相容效应, 我们进行了 Molau 试验, 把等量的纯尼龙和共混物 PA + PE, PA + PE + PEg, PA + PEg 按同样的试验方法溶于甲酸, 静置三天后, 观察各种溶液的分散情况, 其结果如图 3 所示, 图上结果表明, 对纯尼龙样品, 因为尼龙很容易溶于甲酸, 因此溶液是完全透明的。对于 PA + PE 样品, 溶液呈现明显的相分离, 上层白色部分为不溶于甲酸的聚乙烯, 下层基本透明的溶液为溶于甲酸的尼龙溶液, 但其中也显示轻微白色混浊, 这可能是由于在熔融共混期间, 少量的聚乙烯分子和尼龙产生分子间的物理缠结或在高温下力化学接枝, 导致在尼龙溶介过程中夹杂着少量不溶的聚乙烯分子所致。对于 PA + PE + PEg 样品, 上层白色的不溶于甲酸的聚乙烯部分明显减少, 下层变成完全乳白色的溶液。对于 PA + PEg 样品, 不溶于甲酸的聚乙烯所形成的上层白色部分基本消失, 整个溶液是一种稳定而均匀的白色乳液。这种乳液的形成是与 PEg 相容剂的添加有着密切的关系, PEg



图3 PA, PA + PE, PA + PE + PEg 和 PA + PEg 的 molau 试验照片
(1) PA, (2) PA + PE, (3) PA + PE + PEg, (4) PA + PEg.

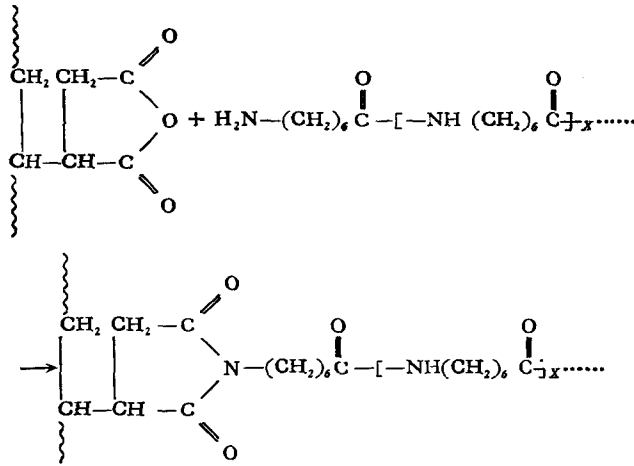
相容剂聚集在乳液的界面上并形成乳液下沉的保护层,使这种乳液处于长期稳定状态。

这种稳定作用可以通过另一种实验现象得到进一步证实,对于 PA + PE 样品,可以很容易通过过滤方法或离心方法进行分离,对于 PA + PE + PEg 样品,很难通过过滤方法或离心方法进行分离,对于 PA + PEg 样品,则完全不可能通过过滤方法或离心方法进行分离,这种稳定的乳液形态可以想象为以下结构:

因此我们的 Molau 试验在宏观上证明在尼龙聚乙烯和马来酸酐接枝聚乙烯熔融共混期间,马来酸酐接枝聚乙烯起到乳化聚乙烯,促进聚乙烯分散和保持共混体系的稳定作用。

4. 红外光谱的研究

为了测定尼龙,聚乙烯和马来酸酐接枝聚乙烯在熔融共混期间发生的相互作用,我们把共混物 PA + PE(70:30)和 PA + PE + PEg (70:21:9) 经相同条件的甲酸提取,移走游离的尼龙组份,残余的聚乙烯部分经红外光谱测量,其结果如图 4 所示,结果表明,对于 PA + PE 谱图,除了 720、1375、1455、2853 和 2982 cm^{-1} 聚乙烯的 $-\text{CH}_2$ 基吸收峰外,仅有微量 $-\text{NH}$ 基吸收峰,这些 $-\text{NH}$ 基吸收峰可能来自尼龙和聚乙烯熔融共混期间发生力化学接枝或来自尼龙和聚乙烯分子间物理性缠结,溶剂的提取很难除去这些微量的尼龙残余物,这和 Molau 试验所观察的现象是一致的。对于 PA + PE + PEg 谱图,除了 720、1375、1455、2853 和 2983 cm^{-1} 聚乙烯的 $-\text{CH}$ 吸收峰外,还有很强的 1260、1530、1640 和 3300 cm^{-1} 的尼龙 $-\text{NH}$ 基吸收峰。说明这种样品虽然经过甲酸提取,但是残留在聚乙烯分子上的尼龙组份是比较多的,而且很难用简单的物理方法移去。同时我们可以看到,如果和马来酸酐接枝聚乙烯的红外谱图相比^[3],谱图上 1785 cm^{-1} 的酸酐吸收峰基本消失,说明接枝在聚乙烯分子上的马来酸酐基团因和尼龙在熔融共混期间相互作用而削弱。马来酸酐基团的消失,进一步证实了在熔融共混期间化学反应的发生,可惜因为接枝的尼龙在谱图中占主导地位,没有办法明确回答哪一类型的化学键在界面上形成,然而 1720 cm^{-1} 游离酸键的缺少,说明形成了 S. Cimmino 提出的亚胺键接枝共聚物的可能性,其结构如下所示:



5. ESCA 能谱的研究

将 PA + PE(70:30) 和 PA + PE + PEg(70:21:9) 共混物经甲酸提取,除去游离的尼龙组份,然后洗涤,干燥,压片,通过 ESCA 能谱测量提纯物的 C_{1s} , O_{1s} 和 N_{1s} , 其结果如图 5 所示,结果表明,对于 PA + PE 样品, O/C 比为 0.136, N/C 比为零,说明共混物表面有少量氧环境存在,这些氧环境可能来自共混物加工过程中氧化作用,也可能来自尼龙-聚乙烯熔融共混期间发生少量尼龙-聚乙烯力化学接枝或分子间物理性缠结,以至经过甲酸提取无法完全除去,后者因为含量极少,氮原子无法通过 ESCA 能谱表征出来. 对于 PA + PE + PEg 样品, O_{1s} 峰值明显增加,它们的 O/C 比达到 0.94,同时 N_{1s} 峰值也明显出现, N/C 比为 0.042. 显然在 PA + PE 共混物中添加马来酸酐接枝聚乙烯,可以促使聚乙烯和尼龙的偶联作用,这种偶联是一种较强的化学结合,无论经过甲酸溶剂多长时间提取,都不能破坏它们的化学结构,使尼龙组份完全从共混物中除去,这种测量结果和红外光谱的测量结果是完全一致的.

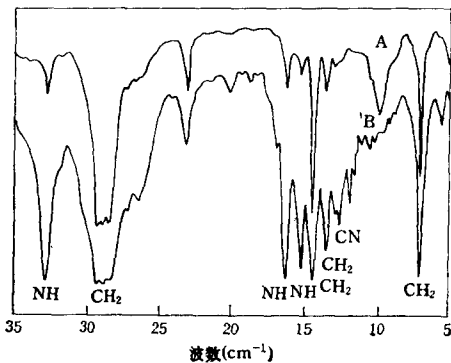


图 4 经甲酸提取的 PA + PE 和 PA + PE + PEg 红外光谱

A—PA + PE; B—PA + PE + PEg.

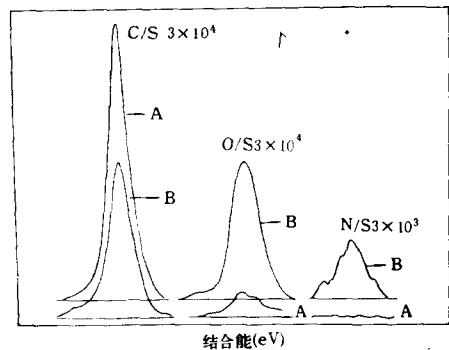


图 5 经甲酸提取的 PA + PE 和 PA + PE + PEg 的 ESCA 能谱

A—PA + PE; B—PA + PE + PEg.

致谢 感谢漆宗能同志对本文做了认真修改和李革同志对 DSC 测量做了许多工作。

参 考 文 献

- [1] Cimmino, S. *Polym. Eng. Sci.*, **1984**, 24, 48.
- [2] Borggreve, R.J.M., *Polymer* **1989**, 30, 63—83.
- [3] 欧玉春, 高分子学报, **1991**, 3, 301—38 页.
- [4] Chang Dae Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1985**, 30, 2431—2455.
- [5] Molau, G.E., *J. Polym. Sci.*, **1965**, A-3, 4235.
- [6] Minekazu Kodama, *Polym. Plast. Eng.*, **1988**, 27(1), 127—153.

INTERFACIAL INTERACTION OF NYLON-POLYETHYLENE BLENDS

OU Yuchun, LIANG Enfang and FENG Yupeng

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

Post code: 100080)

ABSTRACT

The mechanism of interfacial interaction of nylon-polyethylene blends were studied by the SEM, Molau Test, DSC, IR and ESCA. As a result, the chemical coupling of compatible agent plays an important part in the amelioration of interface combination between two phases and micro-structure morphology of blends.

Key words MA-g-PE grafting copolymer, Compatible agent, Interface interaction