

PE-g-MAA 在 PA 1010/PE 合金中的增容作用研究*

林志勇

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 研究 PE-g-MAA(聚乙烯接枝甲基丙烯酸)或 GPE 在 PA 1010/PE(尼龙 1010/聚乙烯)合金中的增容作用. 结果表明, 合金中 GPE 与 PA 1010 反应形成了 PE-g-MAA-g-PA 1010 增容剂, 它影响了 PA 1010-PE 合金的结构, 改善了其力学性能.

关键词 PE-g-MAA, PA 1010/PE 合金, 增容剂, 结构与性能

分类号 TQ 325.077

尼龙是历史最悠久的的工程塑料, 它以强韧机械强度高、耐磨、耐腐蚀等优良的综合性能而满足了一般的应用要求, 但也存在着干态和低温时冲击强度不高的缺点. 尤其是回收尼龙, 因经过多次加工, 发生氧化裂解, 分子链变短, 上述缺点更为明显, 因而限制了它的广泛应用. 随着改性尼龙和超韧性尼龙的成功^[1~4], 对如何提高我国特有的工程塑料——尼龙 1010, 尤其是低分子量尼龙 1010 的性能及其尼龙 1010 边角料的综合利用便显得很有意义. 为此本工作借助元素分析、红外光谱、差示扫描量热(DSC)、力学测试等研究了 PE-g-MAA 对 PA 1010/PE 合金的结构与性能影响.

1 实验部分

1.1 原材料

PA 1010, 上海长虹塑料厂生产, $\eta_i=1.87$, $M_n=10\ 300$, 用前于 80℃ 空气干燥 10 h; 线性低密度聚乙烯(PE), $MI=0.41$, 上海化工研究院提供, 用前于 70℃ 真空开烘干 6 h; PE-g-MAA, 接枝率为 3.8%, 7.0%, 9.2%, 均为本实验室制备.

1.2 样品

分别将 PA 1010/PE, PA 1010/GPE 按不同比例在高速混合器中混合 5 min 后, 用 $\varnothing 45$ 挤出机挤出而成. 各样品组成比例见表 1(GPE 接枝率 G 为 7.0%).

表 1 各种样品的组成比例

$W_{PA\ 1010}/W_{PE}$								$W_{PA\ 1010}/W_{GPE}$							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
100/0	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	20/80	0/100	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	20/80	0/100	

* 本文 1996-02-12 收到

1.3 二甲苯萃取

切细约 2 g 样品,于 80℃真空烘干 4 h,用 100 mL 二甲苯回流 48 h,趁热过滤,滤液用乙醇沉淀,过滤,洗涤,烘干,得二甲苯溶解物。

1.4 元素分析

二甲苯溶解物经研磨后于 80℃真空烘干 4 h,用美国 240 C 型元素分析仪测定。

1.5 红外光谱测试

二甲苯溶解物经压成薄膜,用日本 RX-5 型红外光谱仪测定。

1.6 差示扫描量热测试

用 Perkin-Elmer DSC- I 型测试,升温速度 10℃·min⁻¹,在纯 N₂ 气氛中进行。样品经升温至 490 K,恒温 5 min,消除热历史后,以 10℃·min⁻¹冷却至室温所得。

1.7 机械性能测试

部分机械性能的测试条件如表 2 所示。冲击试样在简支梁摆锤试验机上进行。拉伸、弯曲在 DL-100 B 型电子拉力机上进行。力学性能按文[5]处理。

表 2 部分机械性能的测试条件

性能	试样尺寸/ (mm×mm×mm)	加载速度 V/ mm·min ⁻¹	跨度 r/ mm
拉伸	4.5×10×150	10	—
弯曲	10×15×120	10	100
冲击	10×15×120	—	70

2 结果与讨论

2.1 红外光谱与元素分析测试

如图 1 所示,图中曲线 1~4 分别是纯 PE,纯 GPE, $W_{PA\ 1010}/W_{PE}$ 为 80/20 和 $W_{PA\ 1010}/W_{GPE}$ 为 80/20 的二甲苯溶解物的红外光谱谱图。在 3 250 cm⁻¹(N—H 伸缩振动),1 650 cm⁻¹($\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{smallmatrix}$ 伸缩运动),1 550 cm⁻¹(N—H 弯曲振动)存在明显的酰胺($\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{smallmatrix}$)基团特征吸收峰。说明二甲苯溶解物中含有 PA 1010 分子链,表明在本加工体系中 PA 1010/PE 合金在机械熔融共混过程中一部分 PA 1010 分子链与 PE 分子链发生键合形成了少量 PE-PA 1010 接枝、嵌段共聚物(以嵌段为主的共聚物)。N 元素分析结果见表 3(各种样品的组成比例均为 80/20),也证明了这一结论。而 PA 1010/GPE 合金中除了机械断链形成了少量 PE-PA 1010 接枝、嵌段共聚物外。我们认为 PA 1010 的端氨基与 GPE 上的羧基发生了酰胺化反应形成了 PE-g-MAA-g-PA 1010 接枝共聚物^[6]。表 3 结果表明随着 GPE 接枝率提高,PA 1010/GPE 合金中二甲苯溶解物



图 1 二甲苯溶解物红外光谱图

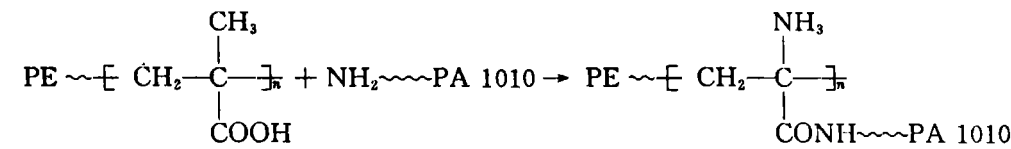


表 3 氮元素分析结果

编 号	样 品	G/(%)	w _N /(%)
1	PA 1010/PE	—	0.20
2	PA 1010/GPE	3.8	0.25
3	PA 1010/GPE	7.0	0.29
4	PA 1010/GPE	9.2	0.33

含 N 量随之增加,这是接枝率提高,GPE 中羧基含量增加,形成了更多的 PE-g-MAA-g-PA 1010 接枝共聚物所致。

2.2 DSC 测试

图 2 中曲线 1~3 分别是 $W_{\text{PA 1010}}/W_{\text{PE}}$ 为 80/20, $W_{\text{PA 1010}}/W_{\text{GPE}}$ 为 80/20 的二甲苯溶解物及纯 PA 1010 的 DSC 结果。可见无论是 PA 1010/PE 或 PA 1010/GPE 的合金体系,其二甲苯溶解物均无 PA 1010 熔化峰。表明尽管二甲苯溶解物中含有 PE-PA 1010 接枝、嵌段共聚物或 PE-g-MAA-g-PA 1010 接枝共聚物,但其含量少,PA 1010 链不足于形成晶体、故无熔化峰。纯 PA 1010 的溶化形为与文〔7〕相似。

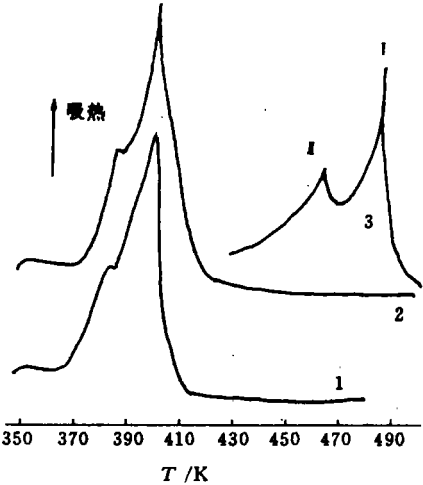


图 2 PA 1010/PE 和 PA 1010/GPE 的二甲苯溶解物及纯 PA 1010 的 DSC 谱图

图 3,4(图中曲线比例分别是 $W_{\text{PA 1010}}/W_{\text{PE}}$ 和 $W_{\text{PA 1010}}/W_{\text{GPE}}$)表明在 PA 1010/PE 合金中

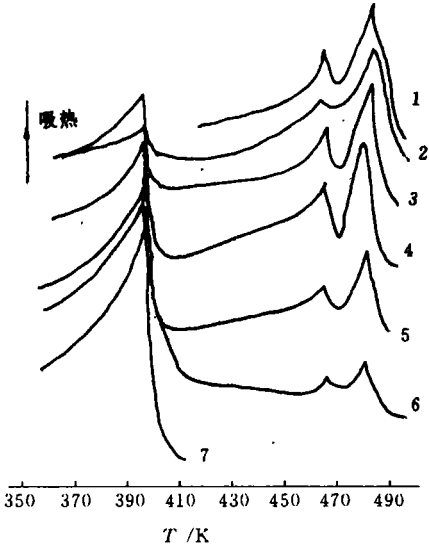


图 3 PA 1010/PE 合金 DSC 谱图

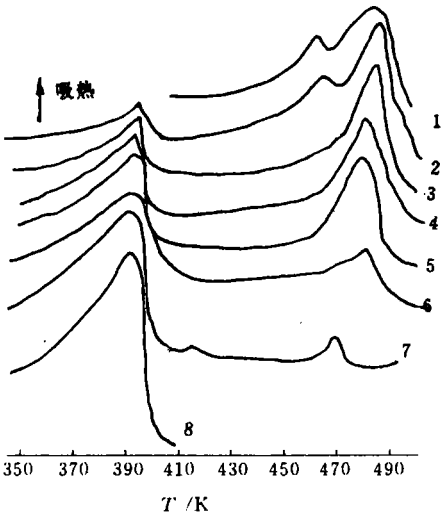


图 4 PA 1010/GPE 合金 DSC 谱图

PE 与 PA 1010 均呈各自的熔化峰,PA 1010 熔化双峰峰温不随 PE 比例变化而变化。PA 1010/GPE 合金中 PA 1010 比例小于 60% 时,峰 I 消失。同时 PA 1010 为连续相时,样品的峰

形变化不大, PA 1010 为分散相时, 样品的峰 I 随 PA 1010 的减少而急剧下降. 对此我们认为: 在 PA 1010/PE 合金中, 由于 PA 1010 与 PE 两者性质差别很大, 两相相容性极差, 两相几乎无相互作用. 所以 PE 的加入不影响 PA 1010 的熔化行为. 而 PA 1010/GPE 合金中, 由于 PE 接枝 3 MAA, 在熔融共混过程中, 形成了增容剂 PE-g-MAA-g-PA 1010 (元素分析红外光谱也证明了这一结论). 增容剂在 PA 1010-PE 相界面起着“POO”胶乳作用, 增混了两相, 使 PE 相与 PA 1010 相的相互作用加强. PE 相对 PA 1010 相的分子运动阻碍增加, 影响 PA 1010 分子的结晶及晶体完善性和晶体尺寸. 因此随 GPE 比例的增加, 增容剂含量增加, PA 1010 相不完善峰(峰 I)的峰温便逐渐减小, 影响严重时, 便使峰 I 消失, 使完善峰(峰 I)峰温下降.

2.3 力学性能测试

图 5, 6 是 PA 1010/PE 和 PA 1010/GPE 合金的拉伸强度(σ)和弯曲强度(P)与 PA 1010 组成比例的关系. 结果表明: 随 PA 1010 比例的减少, 合金的拉伸强度不断下降, PA 1010/GPE 合金的拉伸强度高于 PA 1010/PE 合金. 这可能是软相 PE 及 GPE 的软化作用及体系结晶度降低所致. PA 1010/GPE 合金由于形成增容剂 PE-g-MAA-g-PA 1010 的作用, 两相有良好的界面粘结, 因而抗拉伸性能较好. PA 1010/PE 合金界面粘结差, 因而抗拉伸性能差, 弯曲强度也有类似的结果.

图 7 是合金缺口冲击强度(P')与 PA 1010 比例的关系. 可见随 PA 1010 比例的极少, 缺

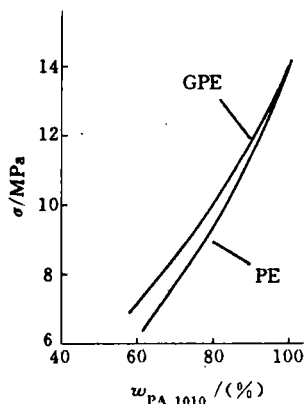


图 5 合金的拉伸强度(σ)
与 PA 1010 比例的关系

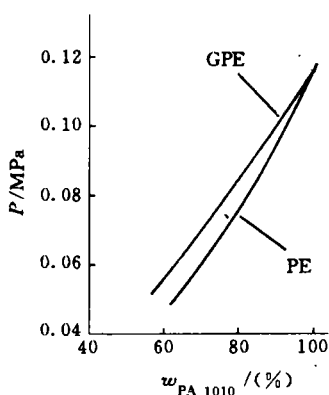


图 6 合金的弯曲强度(P)
与 PA 1010 比例的关系

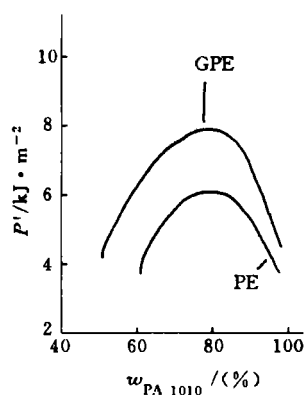


图 7 合金的缺口冲击强度(P')
与 PA 1010 比例的关系

口冲击强度在 PE 或 GPE 比例为 20% 时呈极大值. 此时 PA 1010/PE 合金和 PA 1010/GPE 合金缺口冲击强度比纯 PA 1010 分别提高了 55% 和 100%. 增容剂 PE-g-MAA-g-PA 1010 有效地改善了合金的冲击强度.

3 结论

(1) 红外光谱、元素分析表明 PA 1010/PE 合金在机械熔融共混过程中形成了少量 PR-PA 1010 接枝, 嵌段共聚物. PA 1010/GPE 合金形成了增容剂 PE-g-MAA-g-PA 1010.

(2) DSC 测试结果表明 PA 1010/GPE 合金中形成了增容剂 PE-g-MAA-g-PA 1010. 它

影响 PA 1010 的熔化行为。

(3) 20%PE 可以增韧 PA 1010,使 PA 1010 缺口冲击强度提高 55%,但使 PA 1010 拉伸、弯曲性能下降。增容剂 PE-g-MAA-g-PA 1010 可以改善 PA 1010/PE 合金力学性能,20%GPE 可使 PA 1010 缺口冲击强度提高 100%。

参 考 文 献

- 1 Ide F, Hasagama A. Studies on polymer blend of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer. J. Appl. Polym. Sci., 1974,18(1): 163~164
- 2 Chuang H K, Han C D. Mechanical properties of blends of nylon 6 with a chemically modified polyolefin. J. Appl. Polym. Sci., 1985, 30 (1): 165~167
- 3 Liang Z Z, Willams H. Dynamic mechanical properties; effect of compatibilization. J. Appl. Polym. Sci., 1992, (44): 699~701
- 4 张晓民,尹志辉,李丽霞等. 尼龙 1010/乙丙共聚物共混体系形态与性能研究. 塑料工业,1995,(6): 16~21
- 5 北京大学化学系高分子教研室编. 高分子物理实验. 北京: 北京大学出版社,1982. 1~212
- 6 曾汉民,陆 耘,林志勇. 增韧尼龙 1010 多相复合体系的热行为特征研究. 工程塑料应用,1988, (3): 45~49
- 7 傅树人,陈道达. 尼龙 1010 多重熔化. 高分子通讯,1983, (2): 99~101

A Study on the Compatibilization of PE-g-MAA in PA 1010-PE

Lin Zhiyong

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract With the help of elemental analysis, infra-red spectrum, differential scanning calorimetry and test of mechanical property, a study is made on the compatibilization of PE-g-MAA (polyethylene grafted methyl methacrylic acid) in PA 1010-PE(nylon 1010-polyethylene) alloy. As shown by the results, PE-g-MAA reacts with PA 1010 in the alloy to form the compatibilizer PE-g-MAA-g-PA 1010 which influences the structure of PA 1010-PE alloy and improves its mechanical property.

Keywords PE-g-MAA, PA 1010-PE, compatibilizer, structure and mechanical property