

文章编号: 1005-8893(2003)02-0001-04

高温引发剂 DMDPB 在一步法制备 PA66/HDPE 合金中的应用*

丁永红, 俞强, 承民联

(江苏工业学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 采用 2, 3-二甲基-2, 3-二苯基丁烷 (DMDPB) 为高温引发剂, 在双螺杆挤出机上通过一步法反应性共混制备了聚酰胺 66 (PA66) / 聚乙烯合金。使用扫描电镜、Molau 实验等方法研究了共混物的形态, 并且比较了由一步法反应性共混得到的合金材料与 PA66/ 聚乙烯简单共混物, 以及二步法共混合金在干、湿态下的力学性能。结果表明: 采用将 PA66、高密度聚乙烯 (HDPE)、马来酸酐、以及高温引发剂 DMDPB 加入双螺杆挤出机进行一步法反应共混的方法可以得到与二步法共混合金形态和性能相似的塑料合金, PA66 的韧性可以得到明显改善。

关键词: 聚酰胺 66; 高密度聚乙烯; 2, 3-二甲基-2, 3-二苯基丁烷; 反应性共混; 相容性; 双螺杆挤出机

中图分类号: TQ 323.6 **文献标识码:** A

聚酰胺 (PA) 作为最常用的五大通用工程塑料之一, 因其具有较高的力学性能和优越的耐磨、耐油、耐腐蚀等优点, 而被广泛用于机械、汽车、电子等行业。但 PA 的价格较高, 吸湿性强, 尺寸稳定性差, 干态和低温下的韧性较差, 将 PA 与聚烯烃共混可以改进这些缺陷^[1~3]。由于 PA 与聚烯烃极性相差很大, 属于不相容共混体系, 将二者进行简单机械共混无法获得令人满意的共混效果。通常采用先对聚烯烃进行化学改性的方法, 在聚烯烃分子链上引入酸酐、羧酸等反应性基团, 然后再加入 PA 进行反应性共混挤出^[1~8], 即所谓二步法。也有人尝试使用一些低熔点的 PA 与聚烯烃进行一步法反应性共混^[9, 10]。PA 的品种繁多, 但 PA6 和 PA66 的用量最大, 约占 92%。PA66 的加工温度较高 (其熔点为 266 °C), 由于在引发剂选择以及挤出工艺控制方面的困难, 目前还未见到有关 PA66 与聚烯烃进行一步法反应性共混的文献报道。考虑到一步法操作的简单性和低成本, 本文采用 DMDPB 作高温引发剂, 对一步法反应性共混制备 PA66/HDPE 共混合金进行了研究, 探讨了实施

一步法反应性共混的工艺可行性, 并且使用 Molau 实验、扫描电镜和拉伸、冲击试验比较了简单共混、二步法反应性共混和一步法反应性共混物的形态和力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66: 德国 BASF 公司, 牌号: A3K; 高密度聚乙烯 (HDPE): 扬子石化公司, 牌号: 5000S; 马来酸酐接枝高密度聚乙烯 (HDPE-g-MAH): 自制, 马来酸酐接枝率: 0.2%; 马来酸酐 (MAH): 分析纯, 上海试剂三厂; DMDPB: 自制。

1.2 反应性共混

将 PA66 在 100 °C 烘箱中干燥 8 h 后, 在一步法反应性共混工艺中将 PA66、HDPE 和一定量的 MAH、DMDPB 混合后加入双螺杆挤出机进行共混挤出; 而在简单共混和两步法反应性共混工艺中, 只需将 PA66 与 HDPE (或 HDPE-g-MAH)

* 收稿日期: 2003-02-17

作者简介: 丁永红 (1964-), 男, 江苏泰兴人, 副教授。

按配比混合后加入双螺杆挤出机中进行共混挤出, 挤出物经水冷、风冷、切粒、烘干备用。

1.3 Molau 试验

将 1 克共混样品加入盛有 100 mL 甲酸的玻璃试管中, 加热搅拌观察样品的溶解或分散情况, 静置数天后观察样品的分层情况。

1.4 共混物扫描电镜观察

将挤出共混物样条在液氮中冷却折断, 断面经喷金处理后用日本 JEOL 公司的 SEM-5900 扫描电镜进行观察。

2 结果与讨论

在 PA66 与 HDPE 进行一步法反应性共混时, 由于 PA66 的加工温度高, 所以双螺杆挤出机的各区温度设定得比较高, 各区温度分别为: 240 °C, 260 °C, 260 °C, 275 °C, 275 °C, 270 °C (机头)。在如此高的加工温度下, 若采用过氧化物 DCP 作引发剂, 高温下 DCP 的分解速率太快, 无法有效地引发马来酸酐在聚乙烯大分子链上的接枝反应; 另一方面存在着马来酸酐和 DCP 在 PA 相和聚乙烯相中分布的问题。DCP 在 PA 基体中所引发的反应会导致 PA 发生降解或交联^[9-11], 游离的马来酸酐与 PA 的反应也会影响到共混效果。我们在这种温度条件下进行一步法反应性共混所得到的共混物, 无论在挤出工艺性、外观形态、还是力学性能上都差强人意。而高温引发剂 DM DPB 的分解温度

高 (超过 200 °C), 分解速度慢^[12], 能够有效地引发聚乙烯接枝马来酸酐。在挤出机的前段, 主要进行 HDPE 与马来酸酐的熔融接枝反应, 在挤出机的后半段进行 PA66 与 HDPE 的反应性共混。此时聚乙烯马来酸酐接枝物通过其酸酐基团与 PA66 分子链上的端胺基和酰胺键发生化学反应, 生成的 PA66 与 HDPE 的接枝共聚物充当了相容剂的作用, 一方面通过降低界面张力提高了两相之间的分散, 另一方面增加了两相间的界面结合; 因此显示出良好的共混效果。

2.1 共混物的形态

图 1 为 3 种不同共混体系的扫描电镜照片。对于简单共混体系, 由于 PA66 为极性材料而 HDPE 为非极性的, 二者的相容性很差。作为分散相的 HDPE 在 PA66 基体中以粗大颗粒形态分散, 大的粒径可达 20 ~ 30 μm, 而且相界面之间的结合很弱, 从断面上可见许多光滑的球状突起物和空洞。二步法共混物试样的电镜显示 HDPE 在 PA66 基体中已经形成了非常均匀的分散, 分散相颗粒约在 1 ~ 5 μm 之间, 而且相界面的结合也很牢固, 使得相界面非常模糊, 这种变化应该归因于聚乙烯马来酸酐接枝物对共混体系的增容作用。一步法共混试样的形态与二步法共混物试样基本相同, 除了两相分布均匀、分散相粒径细小之外, 相界面的模糊程度和断面的粗糙更甚于二步法共混物。这表明一步法反应性共混可以获得与二步法反应性共混物形态相似的产品。

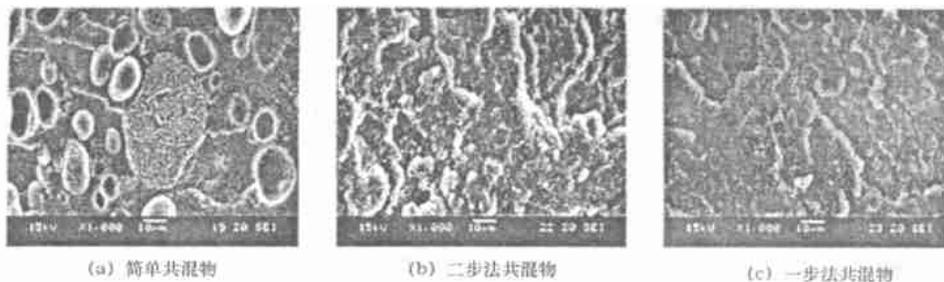


图 1 3 种共混物的 SEM 照片

2.2 Molau 实验

Molau 试验是评价共混物相容性简单有效的方法。在三种共混物的 Molau 实验中我们观察到, 装有简单共混物试样的试管在溶解的开始阶段可能由于在挤出过程中的强剪切作用生成的少量 PA66/PE 嵌段共聚物使溶液略呈浑浊, 静置后共混物中

非极性的 HDPE 部分不溶于甲酸而浮在上层呈白色, 而 PA66 部分则溶于甲酸形成透明溶液, 因此试管内液体明显分层。对于装有二步法共混物试样的试管, 溶液呈乳白色, 没有观察到明显的分层现象, 表明共混物具有较好的相容性。反应性相容后生成的 PA66 与 HDPE 的接枝共聚物充当了共混组分乳化剂的作用, 使得不溶于甲酸的 HDPE 以细

小乳胶颗粒的形式分散在 PA 的甲酸溶液中。一步法共混物试样的 Molau 试验表现出与二步法共混试样相同的结果, 由此表明在一步法反应性共混过程中也有充分的 PA66/HDPE 接枝共聚物形成。这种接枝共聚物主要应该来源于挤出过程前段生成的 HDPE-g-MAH 与 PA66 的化学反应。

2.3 PA66/HDPE 对比对共混物性能的影响

图 2 至图 4 分别给出了 PA66/HDPE 简单共混物、二步法反应性共混物、一步法反应性共混物的力学性能随组成配比变化的情况。在简单共混体系中, 随着 HDPE 的加入共混物的屈服强度下降, 干态下缺口冲击强度变化不大但湿态下的冲击强度则下降; 另外随 HDPE 用量增加, 共混物干、湿态下力学性能的差别缩小。这一方面表明聚乙烯的加入改善了 PA 的吸水性, 另一方面则说明由于 PA 与聚乙烯简单共混物属于不相容共混体系, 共混物的力学性能不可能得到改善。

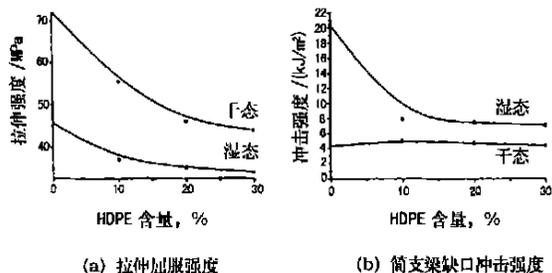


图 2 PA66/HDPE 简单共混体系干、湿态下的力学性能

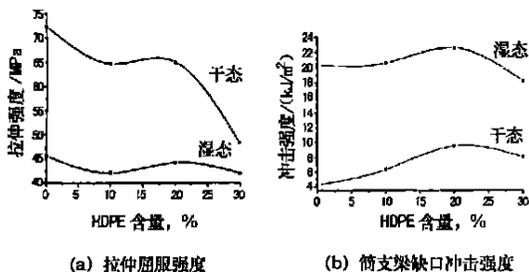


图 3 二步法共混体系干、湿态下的力学性能
(接枝物的引发剂为 DMDPB)

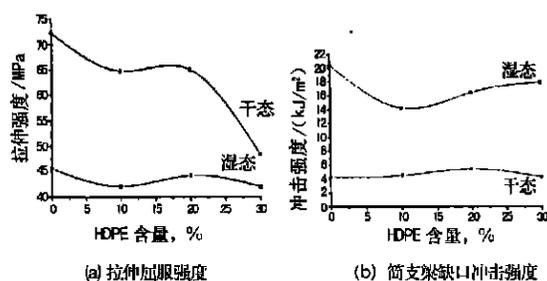


图 4 DMDPB 引发的一步法共混体系干、湿态下的力学性能

由图 3 可以看出, HDPE-g-MAH 的加入可以改善共混物的力学性能。尽管随 HDPE 用量增加拉伸屈服强度仍表现为下降趋势, 但下降幅度明显低于简单共混体系; 另一方面 PA66 的韧性得到了改善, 尤其是干态条件下的冲击强度得到明显提高。PA66 冲击韧性的改善可以认为是由分散在 PA 基体中的 HDPE 组分受到冲击作用后在基体中产生塑性屈服和银纹来吸收、消耗冲击能量实现的^[1]。这种对冲击韧性的改善程度与分散相的粒径有密切关系, 分散相粒径越小, 冲击强度越高。由扫描电镜所观察到的共混物形态可以清楚地解释简单共混体系和二步法反应性共混体系在冲击韧性上的差异。

图 4 为一步法反应性共混体系力学性能的测试结果。该共混体系力学性能的变化基本上与二步法反应性共混体系相同, 即随 HDPE 用量增加拉伸屈服强度有低幅下降, 而冲击韧性表现出增大趋势, 但干态冲击强度的增加幅度要稍低于二步法体系 (这可能是由于 DMDPB 的分解速度慢, 采用一步法, 产生的接枝物的量要小一些)。说明通过适当控制挤出工艺条件, 在双螺杆挤出机的前段先使 MAH 与 HDPE 组分发生熔融接枝反应, 然后在挤出机的后段再与 PA66 进行反应性共混, 可以制备相容性得到改善的 PA66/HDPE 共混合金。

在 HDPE 组分含量为 20% 左右时共混物表现出较好的综合力学性能。此时 3 种共混方法所得到的共混物的力学性能见表 1。

表 1 不同共混方法所得共混物的力学性能¹⁾

共混样品	湿态下的力学性能			干态下的力学性能		
	断裂伸长率, %	屈服强度/MPa	缺口冲击强度/(kJ/m ²)	断裂伸长率, %	屈服强度/MPa	缺口冲击强度/(kJ/m ²)
PA66	250	45.6	20.4	35	72.2	4.30
简单共混物	70	35.0	7.5	30	46.8	4.70
二步法共混物	246	40.2	22.6	96	65.0	9.52
一步法共混物	309	43.7	15.5	68	60.2	5.50

1) 共混物组成均为: PA66/HDPE: 80/20 (质量分数)。

性能的目的。而无论是使用二步法共混还是使用一步法共混工艺, 由于采用了反应性共混技术, 通过 HDPE-g-MAH 与 PA66 大分子就地反应生成 PA66-聚乙炔接枝或嵌段共聚物来改善 PA 与聚乙烯之间的相容性, 得到了 HDPE 在 PA66 基体中高度均匀分散、且具有牢固相界面结合力的共混形态, 所以在不过多牺牲 PA66 拉伸性能的前提下, PA66 在干、湿态下条件下的冲击强度可以得到明显改善。

3 结 论

将高温引发剂 DMDPB、HDPE 与 MAH 和 PA66 一起加入双螺杆挤出机中在适当的挤出工艺条件下进行一步法反应性共混可以制备 PA66/HDPE 共混合金。该工艺利用挤出时形成的 HDPE-g-MAH 与 PA66 大分子反应就地生成 PA66-聚乙炔接枝或嵌段共聚物改善了共混物的相容性, 使得共混物具有与二步法反应性共混相似的形态和性能。PA66 在干、湿态下条件下的冲击强度得到了明显改善。

参考文献:

- [1] 俞强, 刘春林, 林明德, 等. PA6/马来酸酐接枝聚丙烯合金力学性能和流变行为的研究 [J]. 中国塑料, 1993, 7 (2): 14.
- [2] 俞强, 张海洋, 林明德, 等. PA6/马来酸酐接枝乙炔共混物力

- 学性能的研究 [J]. 塑料工业, 1993, 7 (5): 42.
- [3] 郑学晶. 极不相容共混体系形态的研究 [J]. 中国塑料, 1999, 13 (2): 27.
- [4] STEVEN C MANNING, ROBERT B MOORE. Reactive Compatibilization of Polypropylene and Polyamide-6, 6 with Carboxylated and Maleated Polypropylene [J]. Polymer Engineering and Science, 1999, 39 (10): 1921.
- [5] Tseng F-P, Lin J-J, Tseng C-R, et al. Poly (oxypropylene) - amide Grafted Polypropylene as Novel Compatibilizer for PP and PA6 blends [J]. Polymer, 2001, 42: 713-725.
- [6] SACHIN N SATHE, SUREKHA DEVI, SRINIVASA RAO G S, et al. Relationship Between Morphology and Mechanical Properties of Binary and Compatibilized Ternary Blends of Polypropylene and Nylon 6 [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61: 97-107.
- [7] LEE JAE-DONG, YANG SEUNG-MAN. Effects of Mixing Procedures on Properties of Compatibilized Polypropylene/Nylon 6 Blends [J]. Polymer Engineering and Science, 1995, 35 (23): 1821-1833.
- [8] 冯纳, 刘俊龙, 曲敏杰, 等. PE-g-MAH 对 HDPE/PA6 共混合金的增容作用 [J]. 中国塑料, 2000, 14 (9): 25.
- [9] Lambra M, Seadan M. Interfacial Grafting and Crosslinking by Free Radical Reactions in Polymer Blends [J]. Polymer Engineering and Science, 1992, 32 (22): 1687.
- [10] Tzur A, Narkis M. Reactive Blending of Nylon 6 with Polyethylene [J]. Journal Polymer Engineering, 1997, 17: 39.
- [11] Yu Q, Zhu S. Peroxide Induced Crosslinking and Degradation of Nylon [J]. International Polymer Processing, 1998, 18 (2): 142-148.
- [12] 俞强, 林明德, 丁永红. DMDPB 分解动力学研究 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2002, 14 (4): 54.

Application of High Temperature Initiator DMDPB in the Preparation of PA66/HDPE Alloy Prepared in One-step

DING Yong-hong, YU Qiang, CHENG Min-lian

(Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: PA66/HDPE alloys were prepared by a so called one-step reactive compatibilization process in which HDPE, 2, 3-dimethyl-2, 3 diphenylbutane (DMDPB) and PA66 were added in twin screw extruder. The morphology of the alloys was studied using SEM and Molau experiment, the mechanical properties of the PA66/HDPE alloys under dry or/and wet conditions were also compared with those of PA66/HDPE blends prepared through a simple blending of PA66 and HDPE with or without HDPE grafted maleic anhydride compatibilizer. The results showed that the alloys possessed similar morphology and mechanical properties to those of the blends of PA66 and HDPE with compatibilizer.

Key words: PA66; HDPE; DMDPB; reactive blending; compatibilization; twin-screw extruder