

文章编号: 1005- 8893 (2004) 02- 0014- 04

HIPS- g- MA 的制备及其对 HIPS/PA- 6 共混体系的增容作用^{*}

徐建平, 龚方红

(江苏工业学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 在双螺杆挤出机上, 采用熔融接枝法, 制备了高抗冲聚苯乙烯 (HIPS) 和马来酸酐 (MA) 接枝共聚物 (HIPS- g- MA), 考察了原料配比, 螺杆温度及转速对接枝物力学性能和红外峰高比的影响, 同时考察了接枝物对 HIPS/PA- 6 共混体系的增容作用。结果显示, 原料配比为 w (HIPS/MA/DCP) = 100/1/0.1, 螺杆转速为 180 r/min, 螺杆温度为 I 140 ℃, II 160 ℃, III 180 ℃, IV 180 ℃, V 200 ℃时, 接枝峰高比较大; 接枝共聚物对 HIPS/PA- 6 有明显的增容作用。

关键词: 高抗冲聚苯乙烯; 马来酸酐; 尼龙 6; 相容性; 接枝共聚物

中图分类号: O 631. 2

文献标识码: A

聚酰胺为性能优异的工程塑料, 作为金属的替代品广泛应用于精密机械零件、仪表航空等方面, 但价格较贵且吸水率较高。高抗冲聚苯乙烯是一种通用塑料, 具有良好的冲击性能, 容易加工成型, 在家用电器工业中有广泛应用, 但由于其耐溶剂性能较差, 一定程度上限制了它的应用范围。对两者进行共混改性, 则可望获得一个综合性能理想的产品, 但由于两者热力学不相容, 其共混物的性能较差, 熔融接枝共混是提高不相容聚合物相容性的有效途径^[1]。目前人们对 PS/PA^[2], ABS/PA^[3], PP/PA^[4], PE/PA^[5]等进行了广泛研究, 而 HIPS 与 PA6 共混及其增容作用在文献中报道较少。本文采用 HIPS 熔融接枝马来酸酐, 用红外光谱确定了接枝物 (HIPS- g- MA) 的形成, 同时研究了其对 HIPS/PA- 6 共混体系的增容作用。

1 实验部分

1.1 主要原料及设备

尼龙 6: 1313B 日本宇部兴产; 高抗冲聚苯乙

烯 (HIPS): 825 盘锦乙烯公司; 马来酸酐 (MA), 分析纯; 过氧化二异丙苯 (DCP), 化学纯; TE- 34 双螺杆挤出机: 南京科亚化工装备有限公司; 拉力试验机 XLL- 250: 广州材料试验机厂。

1.2 接枝峰高比的测定

将经挤出接枝的接枝物溶于四氢呋喃, 缓缓倒入甲醇中使之沉淀, 过滤, 除去游离的 MA, 所得提纯物于 70 ℃真空干燥 24 h, 将沉淀物置于平板硫化机上压制成 0.02 mm 厚薄膜, 作红外分析, 量出 $1\,780\text{ cm}^{-1}$ (C=O 键伸缩振动吸收峰) 及 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ (苯环振动吸收峰) 峰高, 计算峰高比 $h_{1\,780}/h_{1\,600}$ 。

1.3 共混物的制备

经 90 ℃真空干燥的 PA- 6 与 HIPS 按照一定质量在双螺杆挤出机上熔融共混, 变化各种条件, 观察其对共混物力学性能的影响。

* 收稿日期: 2004- 03- 17

基金项目: 江苏工业学院科技基金资助

作者简介: 徐建平 (1966-), 男, 江苏靖江人, 副教授。

1. 4 性能测试及形态观察

将挤出物烘干后，在注射机上制成标准样条，对样条进行调湿处理，依据 GB1042- 92 测定共混物性能。熔体流动速率 ($R_{m,f}$) 依据 GB3682- 83 进行，测试条件为 200 ℃，2. 16 kg。挤出共混物经液氮冷冻，脆断，断面经喷金处理后用 JXA - 840 型扫描仪观察并摄像。

2 结果与讨论

2. 1 接枝物的红外分析

比较红外谱图 (图 1)，经分离提纯后的 MA 接枝 HIPS 红外图谱②上出现 3 个新的吸收峰，1 857 cm^{-1} 与 1 870 cm^{-1} 处有 C= O 键伸缩振动吸收峰，1 218 cm^{-1} 处有 C- O 键的吸收峰，它们均为接枝的 MA 所含的酸酐的特征峰，因此可以确定 MA 已接枝到 HIPS 上。

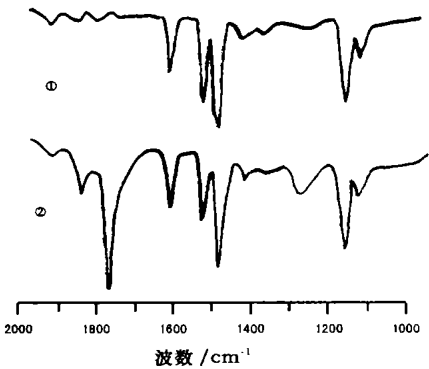


图 1 ①HIPS 和②HIPS- g- MA 的红外光谱图

2. 2 DCP 量对接枝物性能和峰高比的影响

对于 w (HIPS/MA) = 100/1 的混合体系，设定螺杆转速为 180 r/ min，螺杆温度为：I 140 ℃，II 160 ℃，III 180 ℃，IV 180 ℃，V 200 ℃，变化 DCP 含量，其接枝共聚物性能及接枝峰高比变化见表 1。

表 1 DCP 含量对接枝物性能和接枝峰高比的影响

m (DCP)	拉伸强度	断裂伸长率	$R_{m,f}$	峰高比
/ g	/ MPa	, %	/ (0. 1 g/ min)	, %
0	21. 4	100. 0	1. 5	0
0. 05	21. 3	67. 5	1. 7	36. 2
0. 10	21. 0	65. 0	2. 0	62. 2
0. 15	21. 9	47. 5	2. 1	41. 7
0. 25	22. 2	40. 0	2. 5	40. 0

说明：基本配方： m (HIPS) 为 100 g， m (MA) 为 1 g， m (DCP) 变量。

由表 1 可以看出，随着 DCP 量增大，接枝物的 $R_{m,f}$ 逐渐增大，断裂伸长率逐渐降低，抗张强度基本不变，这是由于随着体系自由基含量增大，PS 链发生降解，PB 链产生交联，但整个体系流动性依然增大，断裂伸长率却因 PB 链交联而降低。此外当 m (DCP) 为 0. 1 g 时，接枝峰高比有一最高值，这可能由于 MA 大多接枝在 PB 链上，而 DCP 含量过高时，PB 链易交联，不利于 MA 均匀扩散，从而接枝峰高比降低。

2. 3 MA 量对接枝物性能和峰高比的影响

固定挤出条件， m (DCP) 为 0. 1 g，改变 MA 用量，其对峰高比的影响见表 2。

表 2 MA 用量对接枝物性能和接枝峰高比的影响

m (DCP)	拉伸强度	断裂伸长率	$R_{m,f}$	峰高比
/ g	/ MPa	, %	/ (0. 1 g/ min)	, %
0. 5	20. 4	50. 0	1. 8	52. 1
1. 0	21. 0	65. 0	2. 0	62. 2
1. 5	21. 2	60. 0	2. 0	62. 7
2. 0	20. 8	62. 0	2. 2	63. 0

说明：基本配方： m (HIPS) 为 100 g， m (DCP) 为 1 g， m (MA) 变量。

由表 2 可见，在本实验范围内，随 MA 增大，挤出物力学性能基本不变，流动性略有提高。接枝峰高比随 MA 增大而增加，当 m (MA) 大于 1 g 时，接枝峰高比基本不变，这是由于 MA 不易均聚，MA 大多接枝在 PB 链段上，而 PB 上的活性点 (大多为双键) 相对比较固定，所以接枝的 MA 的量也应有一个“饱和值”。由表 2 可见， m (MA) 在 1 g 左右时，接枝峰高比已接近“饱和值”。

2. 4 温度对接枝物性能和峰高比的影响

对于 w (HIPS/MA/DCP) = 100/ 1/ 0. 1 体系，固定螺杆转速为 180 r/ min，改变温度，其影响如表 3。由表可见，在设定温度范围内，接枝物性能基本不变，接枝峰高比随温度上升有所提高， $R_{m,f}$ 也有所上升，但均不显著，而接枝物颜色随温度上升却变得较深，所以选择螺杆温度为 I 140 ℃，II 160 ℃，III 180 ℃，IV 180 ℃，V 200 ℃为最佳接枝温度。

2. 5 转速对接枝物性能和峰高比的影响

固定其它挤出条件，改变螺杆转速，其对接枝物性能和接枝峰高比的影响如表 4。由表可见，挤

出接枝物力学性能基本不变; 接枝峰高比随螺杆转速增加, 先增加后减少。这是由于转速较低时, 剪切混合作用弱, MA 单体不能与 HIPS 充分接触, 接枝比较低; 而转速过高时, 物料在挤出机内停留时间短, DCP 分解量少, MA 单体不能充分反应就被挤出 (注: 挤出物中 MA 气味较大), 故接枝峰高比偏低。转速在 180 r/min 左右时, 可得到较高的接枝比。

表 3 熔融接枝温度对接枝物性能和接枝峰高比的影响

温度/℃					拉伸强度	断裂伸	$R_{m,f}$	峰高比
1 区	2 区	3 区	4 区	5 区	/MPa	长率, %	/(0.1 g/min)	, %
130	150	160	160	180	21.1	64.0	2.0	59.3
140	160	180	180	200	21.0	65.0	2.0	62.2
150	170	200	200	220	21.4	60.0	2.0	63.3
160	180	220	220	240	21.4	61.0	2.2	63.5

表 4 螺杆转速对接枝物性能和接枝峰高比的影响

转速	拉伸强度	断裂伸长率	$R_{m,f}$	峰高比
/ (r/min)	/MPa	, %	/(0.1 g/min)	, %
150	21.9	61.0	2.4	53.2
180	21.0	65.0	2.0	62.2
210	21.8	65.0	2.02	50.0
240	20.3	67.0	2.2	49.6

2.6 接枝物对 (HIPS) / (PA6) 增容作用

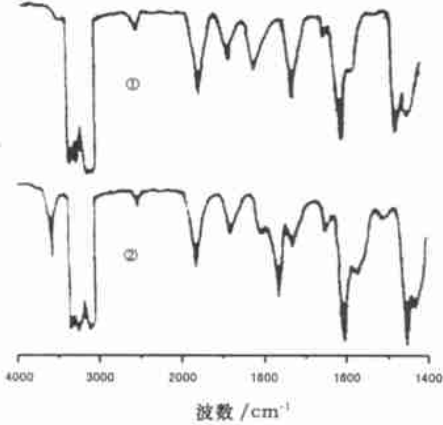
对于 w (HIPS/PA6) = 70/30 的共混物, 采用 HIPS- g- MA 就地增容, 并与简单共混物进行性能对比, 结果如表 5。

表 5 HIPS- g- MA 对 HIPS/PA6 共混物性能的影响

组成	拉伸强度	断裂伸长	$R_{m,f}$	缺口冲击强度
	/MPa	率, %	/(0.1 g/min)	/(kJ·m ⁻²)
①	21.6	33.0	4.8	4.0
②	25.2	47.0	2.6	5.5

说明: 挤出温度: I 140℃, II 200℃, III 240℃, IV 240℃, V 260℃。螺杆转速: 180 r/min。①为 w (HIPS/PA6) = 70/30; ②为 w (HIPS- g- MA/HIPS/PA6) = 20/50/30。

由表 5 可见, 对于相同配比 HIPS/PA 共混物, 增容体系性能明显高于简单共混物体系, 这是由于 HIPS- g- MA 中 MA 能够与 PA6 中的胺基 (- NH₂) 发生反应, 形成 HIPS- g- PA 从而起到就地 (in- situ) 增容作用。为了证实反应的存在, 将两共混物压成薄片, 在甲酸中抽提至恒重, 作红外分析, 结果如图 2, 由图可见, 相容体系分离出的 HIPS 图上有明显的尼龙 (- N- H) 特征吸收峰 (3 330 cm⁻¹) 及羰基 (C= O) 伸缩振动吸收峰 (1 734 cm⁻¹) 而由机械共混物分离出的 HIPS 图上却没有该峰。正是由于接枝物的形成, 提高了两相界面粘结力, 从而使体系粘度上升, $R_{m,f}$ 下降。图 3 为两体系的 SEM 照片, 由图可见, 未加 HIPS- g- MA 的简单共混体系 (a) 分散相颗粒粗大, 呈球型分散, 两相界面有清晰缝隙, 界面粘结很差, 为典型的不相容体系, 而增容体系 (b) 分散相颗粒细小, 均匀, 有良好的界面粘结和较厚的界面层。



①HIPS/PA ②HIPS- g- MA/HIPS/PA6
图 2 两共混物经甲酸抽提至恒重后“HIPS”红外光谱图

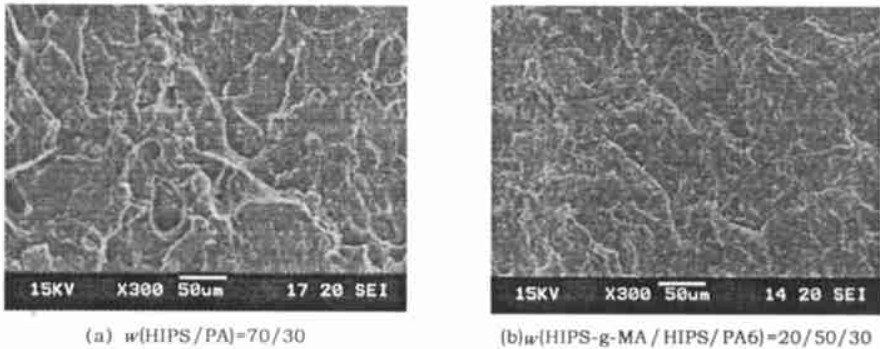


图 3 两共混体系的 SEM 照片

3 结 论

①通过反应挤出可制备 HIPS- g- MA, 获得较高接枝比的条件为: 原料配比为 w (HIPS/MA/DCP) = 100/1/0.1, 螺杆转速为 180 r/min, 螺杆温度为 I 140 °C, II 160 °C, III 180 °C, IV 180 °C, V 200 °C。②接枝物对 HIPS/PA 合金有明显的增容作用, 提高了合金的机械性能。

参考文献:

[1] 徐建平, 龚方红. Friedel- Crafts 烷基化反应就地增容 PE/PS

合金 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2000, 12 (4): 8- 10.

[2] Wo H J, Chan D P. Preparation of Functionalized Polystyrene by Reactive Extrusion and its Blend with Polyamide 6 [J]. Polymer, 1996, 37 (9): 1 709- 1 714.

[3] Majumdar B, Keskkula H, Paul D R. Morphology of Nylon 6/ABS Blends Compatibilized by a Styrene/ Maleic Anhydride Copolymer [J]. Polymer, 1994, 35 (15): 3 146- 3 172.

[4] Johchim R Polym. Modeling the Mechanical Properties in Polypropylene/ Polyamide- 6 Blends with Core Shell Morphology [J]. Polym Eng Sci, 1995, 35 (24): 1 917- 1 922.

[5] Valenza A, Geuskens G, Spadearo G. Blends of Polyamide- 6 and Linear Low Density Polyethylene Functionalized with Methacrylic Acid Derivatives [J]. Eur Polym J, 1997, 33 (6): 957- 962.

Preparation of the HIPS/MA Graft Copolymer and its Role as a Compatibilizer in HIPS/PA6 Blends

XU Jian- ping, GONG Fang- hong

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

Abstract: The graft copolymer of malice anhydride (MA) and high impact polystyrene (HIPS) was prepared. The content of MA in the graft copolymer was measured by means of IR. The results showed that the condition for acquiring optimum grafting- ratio was that w (HIPS/MA/DCP) = 100/1/0.1. Screw rotation speed was 180 r/min, processing temperatures I 140 °C, II 160 °C, III 180 °C, IV 180 °C, V 200 °C. Then, the role of the graft copolymer as a compatibilizer was also investigated. SEM photomicrographs showed that the size of dispersed phase decreased with the adding of the graft copolymer in HIPS/PA6 blends. Improvement of the mechanical properties indicates that the HIPS- g- MA is a effective compatibilizer to the HIPS/PA6 blends.

Key words: HIPS; MA; PA6; compatibility; graft copolymer