

原位聚合法制备马来酸酐化 SEBS/尼龙 12 复合材料

杜立波^{1,2}, 杨桂生^{1,3}

1. 中科院化学所工程塑料重点实验室, 北京, 100080

2. 中科院研究生院, 北京, 100039

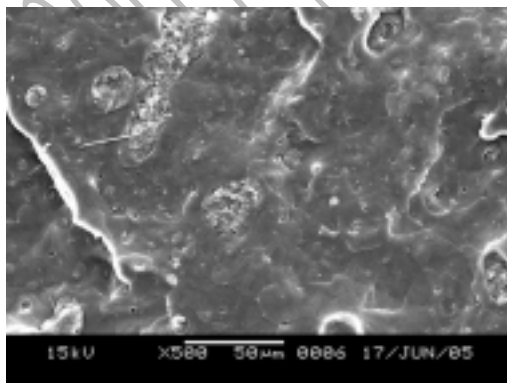
3. 上海杰事杰新材料科技股份有限公司, 上海, 201109

单体浇铸尼龙用阴离子开环聚合法制备, 具有比普通尼龙更高的分子量和更高的结晶度, 这使其具有更高的强度、韧性、抗疲劳等性能。此外, 由于它独特的加工成型工艺, 特别适合结构复杂和大型部件的生产。

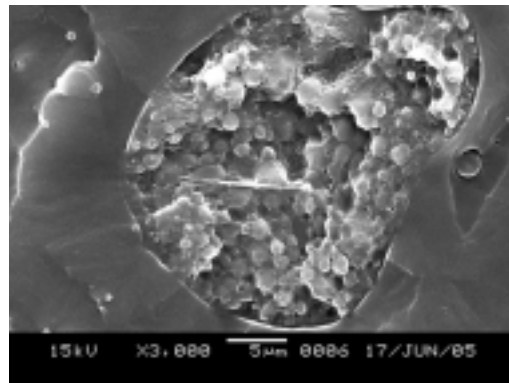
由于尼龙的冲击性能受吸水率影响很大, 以及对缺陷的敏感, 许多研究都试图通过改变分子结构、共聚、接枝和添加其他助剂等方法来弥补尼龙这些缺点。其中, 用聚烯烃弹性体和尼龙的复合是提高尼龙冲击性能的有效方式, 由于两者是不相容的, 常用的一种方法是通过聚烯烃弹性体上接枝的官能团(马来酸酐等)与尼龙的端氨基反应形成共聚物^[1], 提高了聚烯烃弹性体和尼龙基体的界面结合力。但是, 这种工艺只适合能用双螺杆挤出的物料, 而浇铸尼龙分子量太大, 不易制成粒料进行改性。当前比较热门的反应挤出原位复合工艺主要还采用不带官能团的弹性体进行复合^[2], 本文采用一种新的工艺——原位聚合法来制备马来酸酐化 SEBS/浇铸尼龙 12 复合材料。

实验方法: 把马来酸酐接枝的 SEBS 颗粒溶解在十二内酰胺中, 加一定量的己内酰胺钠, 让接枝的马来酸酐与其反应生成活化剂, 多余的作为引发剂, 真空反应 5mi n 后再加 1ml TDI, 倒入 180 恒温箱中的模具里继续反应 30mi n 即可得到马来酸酐化 SEBS/尼龙 12 复合材料。

结果和讨论: 从 Figure 1 中可以看到马来酸酐接枝的 SEBS 颗粒分散尺寸在 6 ~ 30 μm , 小球与尼龙 12 树脂有良好的界面粘结, 可以推断马来酸酐与己内酰胺钠反应接枝了一定长度的 PA12 链段。PA12 和 4% SEBS-g-MA/PA12 的各项力学性能见



a



b

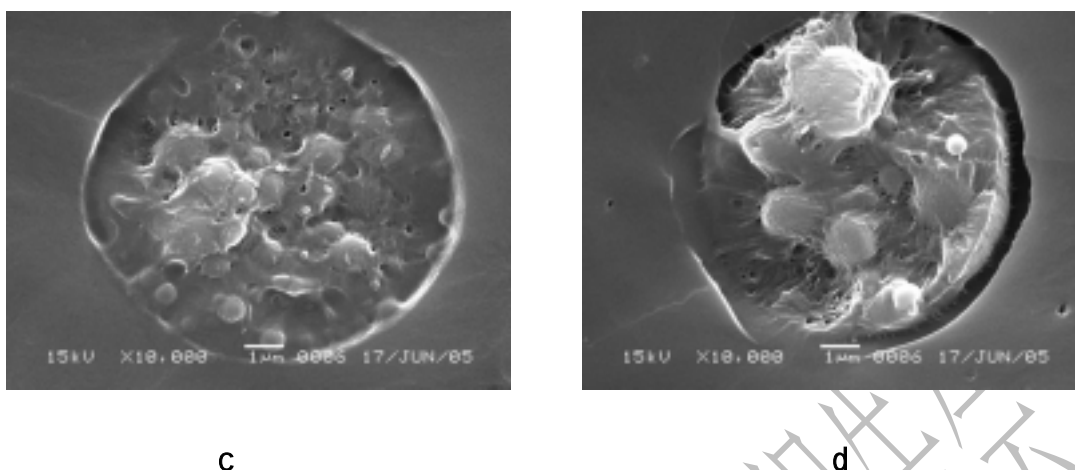


Figure1. The morphology of 4%SEBS-g-MA/PA12 brittle rupture in liquid nitrogen

Table 1 .The mechanical properties of PA 12 and 4%SEBS-g-MA/PA12

SEBS-g-MA 含量 wt%	拉伸强度 MPa	屈服强度 MPa	断裂伸长 率 %	弯曲强度 MPa	弯曲模量 MPa	悬臂梁缺口 冲击强度(-40 J/m
0	51.2	29.4	621	23.1	555	272
4	31.9	24.5	273	21.1	498	75

Table 1。由于 SEBS 颗粒的分散尺寸较大，而且尺寸分布不均匀，导致材料的拉伸性能下降。SEBS 的加入在一定程度上破坏了 PA12 的链规整性，另外，SEBS 本身含有的软段（-EB-），导致弯曲强度和模量的下降。根据 Wu S. 的临界粒间距理论，只有当增韧粒子间距小于一个临界值时，才能产生增韧作用，如增韧 PA66 的粒子间距要小于 300nm^[3]。但从图中明显可以看到粒间距>1 μm，导致加入 SEBS-g-MA 后材料的低温冲击强度也明显下降。

结论：用原位聚合法制备的马来酸酐化 SEBS/尼龙 12 复合材料，以马来酸酐和己内酰胺钠的反应产物作为活化剂，使十二内酰胺在 SEBS-g-MA 上进行阴离子聚合而接枝，改善了两相的界面相容性，形成了一种新的复合工艺。但由于在合成过程中没有进行很好地分散，导致 SEBS-g-MA 颗粒在 PA12 中的分散不均匀和分散尺寸的偏大，以及 PA12 本身就具有很好的冲击性能，增韧的目的没有达到。另外，弹性体的加入使强度和模量下降。

参考文献：

- [1]S.Jose,S.Thomas,E.Lievana,J.Karger-Kocsis, J Appl Polym Sci,2005,95,1376.
- [2]A.Wollny,H.Faulhammer,N.Hoogen,R.Mulhaupt, J Appl Polym Sci,2003,90,344.
- [3]Wu S., Polymer,1985,26,1855.

Preparation of Maleated SEBS/PA-12 composites by in-situ polymerization

Du Libo^{1,2}, Yang Guisheng^{1,3}

1. CAS Key laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080

2. Graduate school of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039

3. Shanghai Genius Advanced Materials Co., Ltd, Shanghai, 201109

E-mail addresses: ygs@geniuscn.com (G. yang), dulibo007@163.com (L. Du)

Abstract: A new method was found to prepare in situ compounds of polyamide 12 (PA12) with maleated Styrene/Ethylene-Butylene/Styrene (SEBS-g-MA). The product of reaction between grafted maleic anhydride and caprolactam sodium was used as an activator. The SEM observation showed that the interfacial adhesion was highly enhanced due to a number of PA12 chains grafted to SEBS particles. The mechanical properties of composite were decreased.

Keywords: in situ ; anion ring-open polymerization; polyamide 12 ; maleated SEBS