

PP/PA66 原位复合材料的增强和增韧效应*

沈经纬** 黄文艺 陈晓梅

(四川大学高分子科学与工程学院 成都 610065)

摘 要 用挤出-拉伸-注塑法制得了增强又增韧的 PP/PA66 原位复合材料,以未经拉伸的普通共混材料作对照,研究了 PA66 质量含量(c_d)对材料相形态和力学性能的影响及其作用机制.结果表明,当 c_d 由 0% 增至 20% 时,原位形成的 PA66 纤维数量增多,纤维直径及其分散性以 $c_d = 15\%$ 为界先减小后增大,残留的 PA66 粒子数也增多;纤维数量的增多和纤维网络的发展导致材料冲击强度持续增高;纤维及粒子对基体的增刚作用使材料杨氏模量增高趋于极限值;受分散相对基体增强效应和两相弱粘结界面积缺陷效应的综合影响,材料的拉伸强度以 $c_d = 15\%$ 为界先增高后降低.

关键词 尼龙 66, 聚丙烯, 原位成纤, 组成比, 相形态, 力学性能

聚合物原位复合概念的提出和对热塑性聚合物(TP)/热致液晶聚合物(TLCP)原位复合材料(*in-situ* composites, ISC)的研究已有十多年的历史^[1].这种 ISC 利用 TLCP 刚性分子能在加工流场中取向成纤、不易松弛、纤维轴向强度和模量高的特点,获得了明显的增强效果^[2].近年的研究表明,一定条件下普通柔性链 TP 之间也能原位复合,只要分散相 TP 分子能在共混物加工中取向成纤并得以保留,所形成的纤维就可对基体 TP 产生增强或增韧作用.例如,用挤出-固态拉伸-退火法制得了 PA66 或/和 PET 在 PA6 中原位成纤的增强复合材料^[3,4];用挤出-熔体拉伸-模压法制得了 PET^[5]、PA6^[6,7] 在 PP 中原位成纤的增韧复合材料.作为一种新的技术经济性甚佳的材料改性方法,这种 TP/TP 型 ISC 的理论和应用研究受到关注.这种方法能否同时取得增强和增韧效果,也引起人们的兴趣.本文对此作了有益的探索,用挤出-拉伸-注塑法制得了增强又增韧的 PP/PA66 原位复合材料,研究了组成比对 PA66 成纤性、材料相形态和力学性能的影响,以 PA66 粒状分散的普通共混材料作对照,分析说明了有关作用机制和同时增强、增韧的条件.

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯(PP), F401, 拉丝级, $MFR = 2.35$ g/10 min, 兰港石化产品;尼龙 66(PA66), YFR27, 挤

塑级, 平顶山神马集团产品.经毛细管流变仪测定, PA66、PP 在 270°C 、 $50 \sim 500$ s^{-1} 剪切速率范围内的熔体粘数比(η_{PA66}/η_{PP})为 $0.13 \sim 0.47$.

1.2 试样制备

将经真空干燥的 PA66 与 PP 按实验配比(0 ~ 20% PA66)混合,在 Haake-40 塑化仪的单螺杆挤出机($D = 19.1$ mm, $L/D = 25/1$, $i = 3$)上熔融挤出,口模直径 1.59 mm,料筒/口模温度 $170 \sim 250 \sim 275/270^\circ\text{C}$,螺杆转速 25 r/min.制备原位复合(ISC)试样时,调节配套辅机的牵引速度,将挤出熔体连续、稳定地拉伸为直径 0.62 mm(5 次测量平均值)的单丝,按口模/单丝横截面积之比量度的拉伸比为 6.6,冷却方式为水冷.制备普通共混(NB)试样时,不进行拉伸,挤出的直径约 1.6 mm 圆条在空气中冷却.单丝或圆条经切粒、真空干燥后,用 PS40E 5ASE(日本精工)注塑机成型为标准样条,制备 ISC、NB 样条的料筒/喷嘴温度分别为 $170 \sim 190 \sim 210/205^\circ\text{C}$ 、 $190 \sim 250 \sim 275/275^\circ\text{C}$,其它注塑工艺参数基本相同.

1.3 测试与表征

用 AG-10TA(日本岛津)万能材料试验机、UJ-40 冲击试验机分别按 GB/T 1040-92、GB/T 1843-89 测定 NB 和 ISC 注塑试样的拉伸强度及模量、缺口冲击强度.用 JSE-5900LV 扫描电镜(SEM)观察以下试样的形态并拍照:经二甲苯回流抽提的 NB 圆条、ISC 单丝和相应注塑样条的纵向切片, NB、

* 2002-06-22 收稿, 2002-09-04 修稿;教育部博士点资金基金项目(基金号 2001060031); ** 通讯联系人

ISC 注塑样条的冷冻脆断面和经二甲苯刻蚀的冲击断面。

2 结果与讨论

2.1 相形态

图 1 显示普通共混挤出和注塑试样中 PA66 分散相的形态, PA66 质量含量 (c_d) 为 15% 或 20%。可见 PA66 始终呈粒子状, 粒子可产生一定程度的形变, 其尺寸从 $<1\ \mu\text{m}$ 至 $>10\ \mu\text{m}$ 不等, $c_d = 20\%$ 注塑试样中粒子平均尺寸明显比 $c_d = 15\%$ 试样中为大。

共混熔体中分散相液滴的尺寸和数量取决于液滴的破裂和聚结两种作用的综合结果, 并因而导致液滴尺寸有分散性。液滴的破裂是由基体传递到液滴上的粘性拖曳力超过两相界面张力而产生形变的结果, 它受分散相/基体粘数比 ($R_v = \eta_d/\eta_m$) 和所谓的 Weber 数 ($N_w = r\eta_m\dot{\gamma}/\sigma = r\tau/\sigma$, 其中 r 为液滴半径, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, τ 为剪切应力, σ 为界面张力) 两个参数的控制^[8]。液滴的聚结源于

粘弹液滴固有的法向力, 是液滴碰撞所致, 它随分散相浓度 (c_d) 而增大, 当 $c_d \leq 1\%$ 时液滴的聚结效应可忽略不计^[9]。近年对包括 PP-PA6 在内互为分散相、 R_v 和 σ 不同的 3 对不相容聚合物共混熔体中分散相液滴直径 (d) 及其分散性的研究^[10,11] 表明, 影响 d 及其分散性的决定性因素是分散相浓度 (c_d), 以致于 R_v 、 σ 和 τ 的影响基本上被掩盖; d 及其分散性始终随 c_d 而增大。图 1 的结果也部分印证了这一点。这将作为以下分析讨论的一个重要依据。

图 2 显示原位复合注塑试样中 PA66 分散相的形态。可见 PA66 大量形成了纤维, 其直径或宽度也有分散性, 从 $<1\ \mu\text{m}$ 至数 μm 不等, 它们可相互缠结、形成纤维网络, 另外也还有一些 PA66 粒子。联系图 1 说明, 在引入熔体拉伸 (拉伸比 6.6) 的情况下, 挤出熔体中尺寸有分散性的 PA66 液滴能转变为横向尺寸有分散性的纤维, 但这种滴-纤转变程度又不完全。

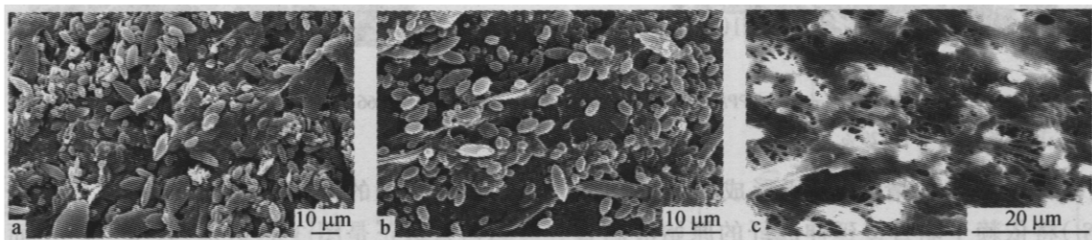


Fig. 1 SEM micrographs of PP/PA66 normal blending samples (extracted or etched by xylene)

a) Extrudate ($c_d = 15\%$); b) Longitudinal section of injection bar ($c_d = 15\%$); c) Impact-fractured surface of injection bar ($c_d = 20\%$)

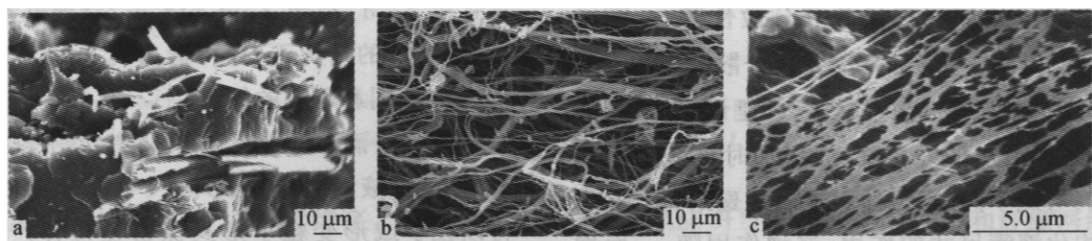


Fig. 2 SEM micrographs of injection samples of PP/PA66 in-situ composites

a) Cryogenically fractured surface ($c_d = 15\%$); b) Longitudinal section ($c_d = 15\%$, extracted by xylene); c) Impact-fractured surface ($c_d = 20\%$, etched by xylene)

图 3 显示原位复合挤出-拉伸试样中 PA66 相形态随其含量 ($c_d = 5\% \sim 20\%$) 的变化。结果表明, (1) 即使在 $c_d = 5\%$ 低浓度下 PA66 也能成纤, 纤维数量随 c_d 增加而增多。(2) 纤维的直径或宽度存在分散性, 此横向尺寸 (S_t) 分散性随 c_d 的变化是在 $c_d \leq 15\%$ 时变小, 而在 $c_d = 20\%$ 时又变

大。这可从大端尺寸 (粗) 纤维的 S_t 随 c_d 的变化清楚看出, 当 c_d 由 5% 增至 15% 时, 它从 $>10\ \mu\text{m}$ 减至 $4 \sim 5\ \mu\text{m}$, 而当 $c_d = 20\%$ 时它又增至约 $8\ \mu\text{m}$ 。 $c_d = 15\%$ 时纤维粗细较均匀与 $c_d = 20\%$ 时纤维粗细不均匀所形成的反差很明显。这与文献[5,6]类似研究报道的 S_t 随 c_d 而增大、 S_t 与 c_d 基本无关

且无分散性的结果完全不同。(3)所有 c_d 下都仍存在 PA66 粒子,其数量随 c_d 呈增多趋势.这是文献[5, 6]未指出现象.

共混物挤出熔体被单轴拉伸时,熔体中尺寸较大液滴直接延伸成纤,小尺寸液滴在熔体横截面缩小、液滴间相互作用增强时碰撞、聚结为尺寸较大液滴,进而延伸成纤.这两种成纤机制对滴-

纤转变的相对贡献可定量作出评估^[9].当 c_d 增加时,随熔体中液滴尺寸及其分散性的增大,由液滴直接延伸的成纤量和液滴经聚结而延伸的成纤量都将增大,并且后者在成纤总量中所占的比例也增大^[12,13].这是低 c_d (如 5%)下分散相也能成纤、纤维数量随 c_d 而增多(图 3)的基本原因.

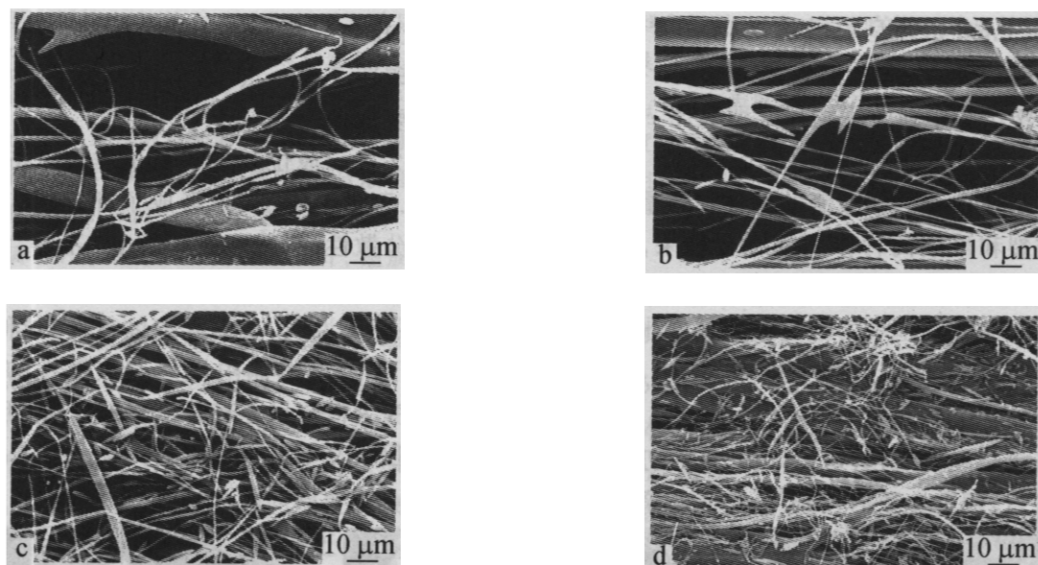


Fig. 3 SEM micrographs of filament samples of PP/PA66 *in-situ* composites with different PA66 contents (c_d) (extracted by xylene)

c_d : a) 50%; b) 10%; c) 15%; d) 20%

在拉伸比一定的情况下,所形成纤维的横向尺寸(S_t)将依赖于能直接延伸成纤的原始液滴直径(d_0)和能聚结-延伸成纤的聚结液滴直径(d_c), S_t 随 c_d 的变化将取决于 d_0 、 d_c 相应变化的综合结果.由于原始液滴直径及其分散性随 c_d 而增大,故作为其中一部分的 d_0 及其分散性将相应增大,这会使 S_t 及其分散性增大,即是说,由原始液滴直接延伸形成的纤维在 c_d 增加时将变粗和粗细不均.与此不同,因拉伸中液滴的聚结有合并小液滴、均化液滴尺寸的作用,这种作用随 c_d 而增大,故聚结液滴直径和其中 d_c 的分散性将随 c_d 而减小;假定 c_d 增加时 d_c 有减小、不变和增大三种可能,则相应会使 S_t 减小、不变或增大,即是说,由聚结液滴延伸形成的纤维在 c_d 增加时可能变细、不变或变粗,而纤维粗细都趋于均匀.因此,在 d_0 、 d_c 及其分散性随 c_d 呈反向变化的情况下,就可能导致 S_t 及其分散性在 c_d 较低(如 $\leq 15\%$)时因 d_c 及其分散性减小起主导作用而减小(纤维变细和均匀),而在较高 c_d (如 20%)下因 d_0 及其

分散性增大的作用凸现而又变大(纤维变粗和不均匀),这正是图 3 的结果.若 d_c 随 c_d 而增大或不变,则两种成纤机制所形成纤维的 S_t 将随 c_d 而增大(纤维变粗),这就是文献[5]报道的结果.只有在 d_0 、 d_c 都与 c_d 基本无关、分散性都很小、且 $d_0 \approx d_c$ 的情况下,才可能出现文献[6]报道的 S_t 基本相同和不变的结果.

原始液滴、聚结液滴中只有尺寸较大(d_0 、 d_c)那部分液滴能延伸成纤,尺寸较小那部分液滴将以粒子或形变粒子形式保留在拉伸产物单丝中,这些粒子存在的几率随 c_d 增加、液滴数量增多而增大;另外,已形成的纤维(液线)在因料流密度、粘度波动或设备振动引起的流体动力学扰动作用下,会发生所谓毛细波浪(Varicosity)现象^[8],当波动振幅等于纤维半径时,液线破裂为液滴,这种几率也随 c_d 增加、纤维数量增多而增大.以上两点可能是单丝中始终存在 PA66 粒子、其数量随 c_d 趋于增多(图 3)的主要原因.

2.2 力学性能

图 4 表示普通共混(NB)、原位复合(ISC)注塑

试样的拉伸强度(T_s)、杨氏模量(E)、冲击强度(I_s)与 PA66 质量含量(c_d)的关系,可见在所考察的 $c_d = 0 \sim 20\%$ 范围内,不论 NB 或 ISC 试样,其 T_s 、 E 和 I_s 随 c_d 的变化规律互不相同,而两类试样的 T_s - c_d 、 E - c_d 关系又相似,这意味着 c_d 影响这三种力学性能的作用机制不同,而决定两类材料 T_s 、 E 与 c_d 关系的结构原因相似。

NB、ISC 试样的 T_s 分别在 $c_d = 5\%$ 、 15% 下出现极大值(图 4a)。可以认为,这是分散相增强效应与两相界面缺陷效应相互抵偿的结果。前一效应是指本体强度比基体高的分散相对基体有增强作用,轴向强度高于本体强度的纤维又比粒子的增强作用更大,这种作用将随 c_d 增加、分散相粒子或纤维数量增多而增大。后一效应是指两相弱粘结界面上存在空隙,在慢速加载的拉伸测试中,这些空隙会妨碍应力从基体向分散相传递,使分散相不能有效地承担和分散载荷,而空隙本身成为应力集中点和破坏源,导致材料破坏应力降低,这种作用也将随 c_d 增加、界面空隙尺寸或数量增大而增大。因此,

在前一效应大于后一效应的 c_d 范围内,材料的 T_s 将升高,反之则反是。对于 NB 样,因其分散相增强效应较弱(PA66 为粒子)而界面缺陷效应较强(界面空隙尺寸较大),故当 $c_d > 5\%$ 时,后一效应就超过前一效应而使 T_s 下降。对于 ISC 样,当 c_d 在 $\leq 15\%$ 范围内增加时,PA66 纤维数量增多,同时纤维横向尺寸(S_t)及其分散性减小(纤维变细和均匀能使界面空隙尺寸减小),因而分散相增强效应能超过界面缺陷效应而使 T_s 升高;但当 $c_d = 20\%$ 时,虽然纤维数量很多,但其 S_t 和分散性增大,出现较多粗纤维,同时残留粒子数增多,故界面缺陷效应凸现出来,使 T_s 跌落。

NB、ISC 试样的 E - c_d 关系(图 4b)表明,本体模量比基体高的 PA66 粒子对 PP 基体有增刚作用,轴向模量高于本体模量的 PA66 纤维又比粒子的增刚作用更大,这种作用随 c_d 增加、PA66 粒子或纤维数量增多而增大,但当粒子或纤维在 PP 基体中分布密度足够高时,增刚作用趋于饱和,材料的 E 趋于极限值。

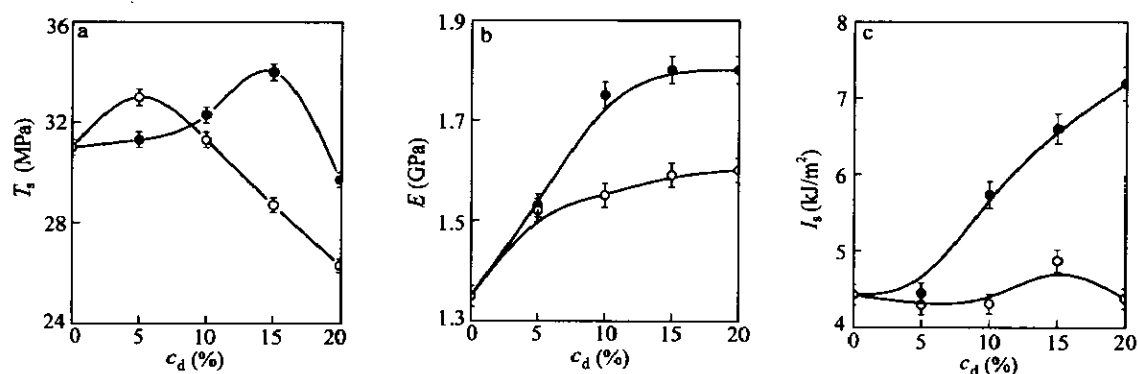


Fig. 4 Mechanical properties versus PA66 contents (c_d) for PP/PA66 normally blended materials (○) and *in-situ* composites (●)
a) Tensile strength (T_s); b) Young's modulus (E); c) Izod notched impact strength (I_s)

ISC 试样的 I_s 随 c_d 而持续增高, NB 试样的 I_s 基本上不随 c_d 而变化(图 4c)。 $c_d = 20\%$ ISC 试样的 I_s 比纯 PP 提高 65%, 明显高于 T_s 、 E 的最大增益(10%、36%)。这是因为在快速加载的冲击测试中,当应力从低模量基体传递到高模量纤维上时,能立即分布到整个纤维上,因纤维的表面/体积比大、分散范围宽、容易相互缠绕形成网络(图 2 和图 3),故应力能分散到很宽的区域,从而大大削弱两相界面空隙处的应力集中效应,抑制这些缺陷处的裂纹引发,并在一旦裂纹引发后阻止其传播,使材料的冲击破坏能明显提高。 c_d 增

加时,PA66 纤维数量的不断增多和纤维网络的形成和完善,是 ISC 材料 I_s 持续增高的结构原因。NB 试样不存在这种作用机制,故不显示增韧作用。正是因为 ISC 材料的 I_s 主要受纤维形态而不是界面结构的控制,所以在高 c_d 下能获得高 I_s 增益,而对于始终受界面缺陷效应制约的 T_s ,它在高 c_d 下会跌落,其最大增益也有限。通过以适当方式使用增容剂,可在不影响分散相成纤性的情况下,明显改善两相界面粘结和提高增强效果(另文报道)。

REFERENCES

- 1 Kiss G. Polym Eng Sci, 1987, 27: 410 ~ 423
- 2 Crevecoeur G, Groeninckx G. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 839 ~ 849
- 3 Evastatiev M, Schultz J M, Petrovich S. J Appl Polym Sci, 1998, 67: 723 ~ 737
- 4 Evastatiev M, Schultz J M, Fakirov S. Polym Eng Sci, 2001, 41: 192 ~ 204
- 5 Chen Mingcai (陈鸣才), Huang Yuhui (黄玉惠), Zhao Shulu (赵树禄), Cong Guangmin (丛广民). Chinese J Appl Chem (应用化学), 1995, 12 (6): 77 ~ 79
- 6 Li Xuedong (黎学东), Chen Mingcai (陈鸣才), Huang Yuhui (黄玉惠), Cong Guangmin (丛广民). Acta Mater Compos Sinica (复合材料学报), 1998, 15(2): 57 ~ 67
- 7 Li Xuedong (黎学东), Chen Mingcai (陈鸣才), Huang Yuhui (黄玉惠), Cong Guangmin (丛广民). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1998, (1): 109 ~ 112
- 8 Tsebrenko M V, Danilova G P, Malkin A Y. J Non-Newton Fluid Mech, 1989, 31: 1 ~ 26
- 9 Gonzalez-Nunez R, De Kee D, Favis B D. Polymer, 1996, 37(21): 4689 ~ 4693
- 10 Favis B D, Willis J M. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1990, 28: 2259 ~ 2269
- 11 Willis J M, Caldas V, Favis B D. J Mater Sci, 1991, 26: 4742 ~ 4750
- 12 Gonzalez-Nunez R, Favis B D, Carreau P J. Polym Eng Sci, 1993, 33(13): 851 ~ 859
- 13 Chapleau N, Favis B D. J Mater Sci, 1995, 30: 142 ~ 150

THE REINFORCING AND TOUGHENING EFFECTS OF PP/PA66 *in-situ* COMPOSITES

SHEN Jingwei, HUANG Wenyi, CHEN Xiaomei

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The reinforced and toughened PP/PA66 *in-situ* composites were prepared via an extrusion-drawing-injection molding method. The influence of PA66 weight content (c_d) on the phase morphology and mechanical properties of composites together with their functional mechanisms were investigated by contrast to the normal blended materials without drawing. The results show that as c_d increases from 0 to 20%, the number of PA66 fibers *in-situ* formed rises whereas their diameter and its dispersity decrease till $c_d = 15\%$ and then enhance. Simultaneously, the number of unfibrilized PA66 particles also enlarges. The continuous increment of impact strength of composites, which is superior by 65% to that of pure PP at $c_d = 20\%$, can be attributed to the increased number of fibrils and the formation of fibrillar network. The rigidized effects of fibrils and particles on the matrix contribute to the increased Young's modulus of composites up to a plateau level, which is higher by 36% than that of pure PP at $c_d = 15\%$. The tensile strength of composites increases till $c_d = 15\%$, where its value is greater by 10% than that of pure PP, and then drops off. This is the counterbalanced effect of the reinforced effect of the dispersed phase on the matrix and the flaw effect at the weak interfaces between two phases.

Key words Nylon 66, Polypropylene, *in-situ* fibrilization, Composition, Phase morphology, Mechanical properties