

多组分单体接枝聚丙烯/尼龙6反应共混物结晶行为研究*

张景春 谢续明** 郭宝华

(清华大学化工系 材料研究中心教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 用多组分熔融接枝的方法将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和苯乙烯(St)共同接枝到聚丙烯(PP)上,制得具有较高 GMA 接枝率的多单体接枝聚丙烯,PP-*g*-(GMA-co-St).将 PP-*g*-(GMA-co-St)与尼龙6(PA6)进行共混,利用扫描电镜(SEM),差示扫描量热计(DSC)和广角 X 射线衍射(WAXD)对共混物的形态和结晶进行了研究.在共混过程中,PP-*g*-(GMA-co-St)与 PA6 反应原位生成了 PP-*g*-PA6,有效改善了共混物的相容性,分散相尺寸明显减小.在 PP-*g*-(GMA-co-St)/PA6 为 3/7 的体系中,PP-*g*-(GMA-co-St)出现分级结晶现象,其在较低温度下的结晶属于均相成核结晶.在 PP-*g*-(GMA-co-St)/PA6 为 7/3 的体系中,由于 PA6 相分散细微,在通常结晶温度下不结晶,而是在低温下均相成核与 PP-*g*-(GMA-co-St)同时结晶.WAXD 证实体系中接枝 PP,PA6 为分别结晶,无共晶或新的晶型产生.

关键词 结晶,尼龙6,聚丙烯,分级结晶,反应共混

尼龙(PA)/聚丙烯(PP)共混物由于兼具 PA 优异的力学性能和 PP 的耐湿性和易加工性近年来受到了广泛的研究.由于 PA/PP 是不相容体系,因此研究的重点是增容技术和机理^[1~3].PA/PP 的结晶行为与共混物形态密切相关,相容剂的使用可以改善相形态,使共混物的结晶行为发生变化^[4~9].当共混物中分散相颗粒足够小时,分散相在通常结晶温度下的结晶将受到抑制,其结晶将在较低的温度下出现,这种现象称为分级结晶^[10,11].Ikkala^[4]研究了不同相容剂对 PP/PA 分级结晶的影响,Tang 等^[5~8]研究了分别用马来酞酐(MAH)接枝聚丙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝聚丙烯增容的 PP/PA 体系的分级结晶,发现在 PA 为分散相的体系中,PA 在通常结晶温度下的结晶受到抑制,其结晶在 PP 的结晶温度下与 PP 结晶同时产生,但仍为分别结晶,不形成共晶;在 PP 为分散相的体系中,未发现明显的分级结晶现象.Hu 及陈年欢等^[12~16]的研究发现,在 GMA 熔融接枝 PP 体系中添加少量的 St 作为第二单体共同接枝,能够制备出高 GMA 接枝率的 PP-*g*-(GMA-co-St).将其作为相容剂添加到 PP/PA6 体系中,可以显著改善共混物相形态^[17].我们以前的研究还发现 PP-*g*-(GMA-co-St)的结晶行为与 PP 有巨大差异^[18],GMA-co-St 支链的存在可以极大地促进 PP 的异相成核,使结晶温度显著提高.

本文将研究 PP-*g*-(GMA-co-St)/PA6 体系的结晶行为,对其分级结晶现象进行讨论.

1 实验

1.1 实验原料

聚丙烯(PP),微孔,韩国 DAELIM 工业公司制造.接枝聚丙烯(*g*PP),采用 GMA/St 多组分单体熔融接枝的方法,由微孔 PP 自制^[16],GMA 接枝率约为 5.7 wt%.尼龙6(PA6),日本宇部兴产株式会社制造.

1.2 共混物制备

PP/PA6, *g*PP/PA6 按一定的质量比(3/7, 7/3)在布拉本达(Brabendar)塑化仪中进行共混,温度 240℃,转速 45 r/min,共混过程约 10 min,共混物取出后在空气中冷却.共混前,PA6 在 80℃烘干 12 h.

1.3 结晶行为研究

共混物的结晶过程用差示扫描量热计(DSC, Mettler Toledo DSC821e)进行研究.先将共混物由室温以 50 K/min 加热到 250℃,并恒温 5 min,随后以 10 K/min 的降温速度降温至 25℃,再以 10 K/min 的速度升温至 250℃.使用日本理学 D/max-Rb 型 X 光衍射仪对共混物样品进行广角 X 射线衍射(WAXD),Cu 靶,40 kV,扫描角度 5°~35°.共混物的各组分 PP, *g*PP 和 PA6 也用同样的

* 2001-06-22 收稿,2001-09-07 修稿;华南理工大学聚合物成型装备国家工程研究中心科学与技术基金资助项目(编号 99-001);

** 通讯联系人

方法进行研究作为参照。

1.4 共混物形态观测

共混物样品在液氮中脆断后用 JSM-6301F 型场发射扫描电镜(SEM)观察共混物形态。

2 结果与讨论

2.1 共混过程

图 1 是共混过程中扭矩随共混时间的变化图。在共混比为 3/7 时, *g*PP/PA6 的扭矩明显大于 PP/PA6, 且在 5 min 时出现扭矩峰。这是由于在共混过程中, *g*PP 上 GMA 的环氧基团可以与 PA6 的端氨基发生反应生成 PP-*g*-PA6 接枝共聚物, 这一点已在我们以前的研究中, 通过红外分析得以证实^[17]。由于我们使用的 *g*PP 具有较高的 GMA 接枝率, 因此在每根接枝 PP 链上有多个反应点, 在 PA6 过量的条件下, 可以生成带有多根 PA6 支链的 PP-*g*-PA6。这些接枝链的存在导致分子量增大、使分子相互缠绕, 以至扭矩增高。随着混合时间的增加, 接枝链在剪切力的作用下会有逐渐取向的倾向, 扭矩随之有所下降, 但仍高于 PP/PA6 共混物。当共混比为 7/3 时, *g*PP/PA6 的扭矩同样高于 PP/PA6, 但并未出现扭矩峰。这可能是由于在 *g*PP 过量的情况下, 相对于大量可以供反应的 GMA 基团, 与之反应的 PA6 数量不足, 因而所生成的 PP-*g*-PA6 接枝物上 PA6 支链相对少些, 分子支化程度小, 故没有产生扭矩峰, 扭矩也相对下降。

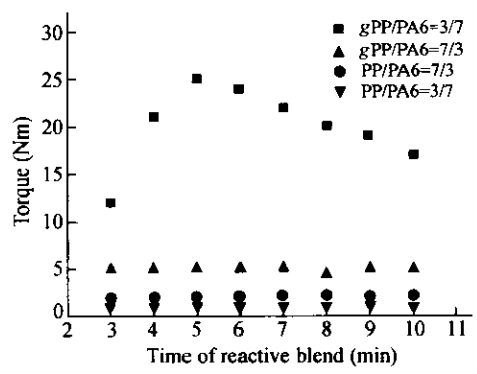


Fig.1 Trace of torque during reactive blend

2.2 结晶过程

图 2 是由 DSC 记录的 PP/PA6 和 *g*PP/PA6 共混物降温结晶过程放热曲线。由图 2 可见, 对于 PP/PA6 共混物, 放热曲线上 PP 和 PA6 的结晶峰分别出现, 这是典型的不相容体系结晶特征, 而 *g*PP/PA6 共混物则表现出不同的结晶行为。当

*g*PP/PA6 = 3/7 时, 放热曲线上 PP 相的结晶峰变成微弱的双峰(119.0℃, 99.0℃), PA6 相的结晶温度较之简单共混物下降; *g*PP/PA6 = 7/3 时, PA6 的结晶峰完全消失, PP 相的结晶温度与简单共混物相比升高。表 1 是 *g*PP/PA6 和 PP/PA6 共混物的结晶焓的变化。相对于 PP/PA6 体系, *g*PP/PA6 总的结晶焓减小, 总结晶量下降。

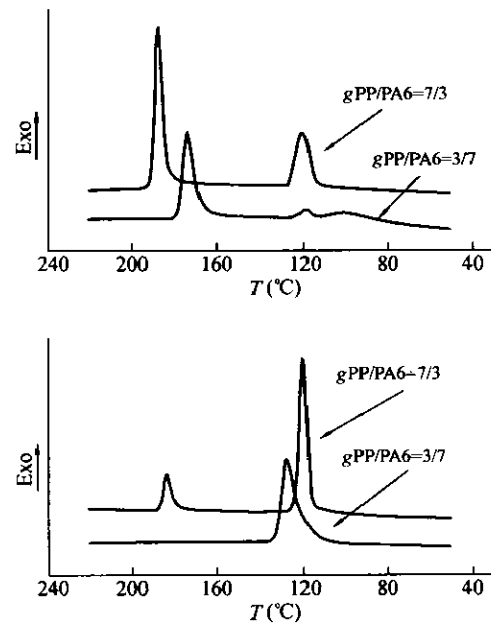


Fig.2 DSC crystallization curves of PP/PA6 and *g*PP/PA6 blends

在随后的升温熔融过程中, *g*PP/PA6 中的 *g*PP 和 PA6 分别呈现熔融峰, 表明体系中 *g*PP, PA6 仍然是分别结晶, 后述的 WAXD 结果也证实体系中分别存在 *g*PP 和 PA6 的结晶, 并未形成共晶或新的晶型。

在众多对于 PP/相容剂/PA 体系结晶行为的研究中, PA 为分散相时出现其结晶峰消失或减弱的现象普遍存在^[4~8], 通常用分级结晶加以解释^[10,11]; 而当 PP 为分散相时, 其结晶峰的明显减弱并出现低温结晶峰的情况尚不多见。

所谓分级结晶^[10,11] (Fractionated crystallization) 是指在分散相是结晶聚合物的不相容共混体系中, 当分散相尺寸足够小时, 在通常的结晶温度条件下生成的异相晶核数目将小于分散相颗粒的数目, 使得部分分散相颗粒中不含有可以引发结晶的晶核。包含晶核的分散相颗粒得以成核结晶, 而没有晶核的分散相颗粒只能待温度进一步降低到有足够数量的其它类型的晶核形成或达到均相成核的条件时才结晶, 形成低温结晶峰。根据不同的

情况,正常结晶峰可以减弱甚至消失,而低温峰可以出现一个或多个.一般认为分散相尺寸越小,分

级结晶现象越明显.

Table 1 The ΔH_c of *g*PP/PA6 and PP/PA6 blends

	<i>g</i> PP/PA6 = 3/7	PP/PA6 = 3/7	<i>g</i> PP/PA6 = 7/3	PP/PA6 = 7/3
ΔH_c of PP (J/g)	70.6	88.1	98.3*	95.9
ΔH_c of PA6 (J/g)	52.1	68.9	-	57.4
Total ΔH_c (J/g)	57.7	74.7	68.8	84.4

* Including the crystallization of both *g*PP and PA6

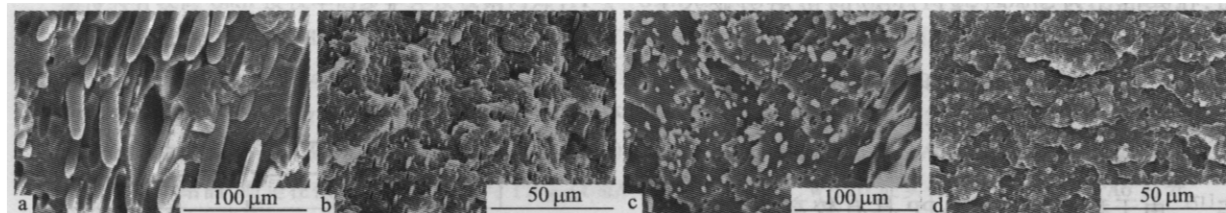


Fig. 3 SEM pictures of PP/PA6 = 3/7 (a), *g*PP/PA6 = 3/7 (b), PP/PA6 = 7/3 (c) and *g*PP/PA6 = 7/3 (d) blends

对于 *g*PP/PA6 = 3/7 的情况,从 SEM 照片(图 3b)看,*g*PP/PA6 两相的相容性较之 PP/PA6(图 3a)明显改善,形成了尺寸非常小的分散相颗粒($< 5 \mu\text{m}$),但尺度并不均匀. Paul^[3]曾研究了不同 MAH 接枝率的 PP-*g*-MAH 对 PP/PA 体系相容性的影响,发现当接枝 PP 的接枝率较高时,会导致分散相尺寸的双峰分布. Ikkala 等^[4]采用 PP-*g*-MAH 作为 PP/PA6 (20/80)体系的相容剂,得到的 PP 分散相为 2 ~ 4 μm ,与本研究中的分散相尺寸相近,但却未出现 PP 结晶峰减弱或消失的现象. 我们以前的研究还发现^[18], PP-*g*-(GMA-*co*-St)上的 GMA-*co*-St 支链对于 PP 的异相成核具有巨大的促进作用,可以在 PP 结晶过程中形成大量晶核,相对而言 PP-*g*-MAH 上的 MAH 对 PP 结晶的影响则小得多^[19]. 与 PP-*g*-MAH 增容 PP/PA6 体系相比,本研究中 *g*PP/PA6 = 3/7 体系出现分级结晶现象的原因在于我们采用的接枝聚丙烯具有很高的 GMA 接枝率,一个 *g*PP 分子上可以带有较多可供反应的 GMA 基团,同时过量的 PA6 的存在,保证了 *g*PP 与 PA6 的充分反应,因而形成了大量带有较多 PA6 支链的 PP-*g*-PA6. 这是一种接枝结构很复杂的接枝共聚物,在以前的研究中我们曾发现,这种 PP-*g*-PA6 由于带有大量的 PA6 支链,导致 PA6 支链可以聚集在一起与 PP 主链发生微相分离^[17]. 这种接枝物由于带有大量的 PA6 支链,因此不能参与到 *g*PP 的结晶中去,这就使得可以结晶的 *g*PP 量减少. 此外,由于通过熔融接枝获得的 *g*PP 的 GMA 接枝率并不是完全均匀的, GMA 接枝率高的 *g*PP 与 PA6 反应的机率更

大,所以未与 PA6 反应的,即可结晶的那部分 *g*PP 的 GMA 接枝率相对降低,使其结晶行为向纯 PP 靠近. 此外,考虑到分散相尺寸的不均一性,我们认为在 119.0℃ 出现的极弱的结晶峰是由处于尺寸较大的分散相颗粒中的 *g*PP 结晶所致,它们的 GMA 接枝率较低,接枝链段 GMA-*co*-St 对 PP 结晶的促进作用减弱,使其结晶在 *g*PP (128.2℃) 与纯 PP (107.9℃) 的结晶温度之间形成. 而 99.0℃ 处的低温结晶峰则可能对应处于更小的分散相颗粒中的 *g*PP 由于晶核不足而导致的低温结晶. 结晶聚合物的均相成核温度与平衡熔点有如下关系^[10]:

$$T_c(\text{hom}) \approx 0.8 T_m^0 \quad (1)$$

PP 的平衡熔点 $T_m^0 = 460.7 \text{ K}$ ^[20], 根据式(1), 其均相成核结晶温度约为 369 K (96℃). 因此 99.0℃ 处的结晶峰为 *g*PP 相的均相成核结晶峰. 至于 PA6 相结晶温度的降低, 则可能是由于 PP-*g*-PA6 的形成, 增加了分子的缠绕, 使 PA6 结晶过程中的分子迁移受阻, 导致结晶温度下降.

对于 *g*PP/PA6 = 7/3 的体系, PA6 在正常结晶温度的结晶峰的完全消失是 PA6 分散相尺寸减小所致的典型的分级结晶现象. 图 3(d) 显示, 其分散相尺寸小于 1 μm . 由于在随后的熔融过程中, 仍存在 PA6 结晶的熔融峰, 所以 *g*PP/PA6 = 7/3 的共混物在 128.3℃ 处的结晶峰应是 PA6 低温结晶和 *g*PP 结晶同时产生而形成的. 根据式(1), 由 PA6 的 $T_m^0 = 504 \text{ K}$ ^[20], 得到 PA6 均相成核温度约为 403 K (130℃), 所以 PA6 在 128.3℃ 处的结晶

峰应是均相成核结晶所致。

2.3 晶型

根据 WAXD 理论, $2\theta = 14^\circ$ 、 16.7° 、 18.3° 、 21° 和 21.6° 的衍射峰对应 PP 的 α 单斜晶型; $2\theta = 20^\circ$ 和 23.5° 对应 PA6 的 α 晶型, $2\theta = 21^\circ$ 对应 PA6 的 γ 晶型. 对于 PP/PA6 共混物, PP 和 PA6 的结晶均以 α 晶型为主, 但随着 PA6 含量的降低, PA6 结晶中的 α 晶型比例减少而 γ 晶型增多^[9]. 通常情况下, PP 的衍射峰强度要高于 PA6, 而 PA6 的 γ 晶型含量又很少, 所以其在 $2\theta = 21^\circ$ 处的衍射峰通常被 PP 的衍射峰遮蔽。

图 4 是 PP/PA6 与 *g*PP/PA6 的 WAXD 图. 从 PP 和 PA6 各自衍射峰来看, 在 PP/PA6 和 *g*PP/PA6 中, PP 相和 PA6 相均分别结晶, 未出现新的晶型, 也没有形成共晶. 对于 PP/PA6 体系, PP 相和 PA6 相均为典型的 α 晶型. 在 *g*PP/PA6 体系中, PP 相仍均为 α 晶型, 而 PA6 的情况比较复杂. 在 *g*PP/PA6 = 3/7 体系中, PA6 为 α 晶型, 且与 PP/PA6 相比, 其对应的衍射峰 ($2\theta = 20.2^\circ$ 、 23.3°) 凸现出来. 这是由于 PP 相结晶的衍射峰相对减弱造成的. 由于 WAXD 衍射强度取决于晶体的微晶数目, 所以衍射强度的相对变化表明 *g*PP/PA6 = 3/7 体系中 *g*PP 的结晶受到抑制. 这是由于大量的 *g*PP 与 PA6 反应生成 PP-*g*-PA6 接枝物, 不再参与 *g*PP 的结晶. 这与前面的 DSC 实验结果相一致. 而在 7/3 体系中, 原 PP/PA6 中 PA6 的 α 晶型对应的衍射峰 ($2\theta = 23.7^\circ$), 在 *g*PP/PA6 中却消失了. 造成这种结果的原因, 一方面可能是由于在 *g*PP/PA6 = 7/3 体系中, PA6 在正常结晶温度下的结晶受到抑制 (见表 1), 虽然 PA6 在较低温度下仍形成结晶, 但结晶量减小, 使其衍射峰被 PP 所遮盖; 另一方面可能表明其结晶中 α 晶型比例下降, γ 晶型增多. 对于 PA6 而言, 低温条件下产生的结晶中 γ 晶型含量较多^[21]. 而前面的 DSC 分析表明

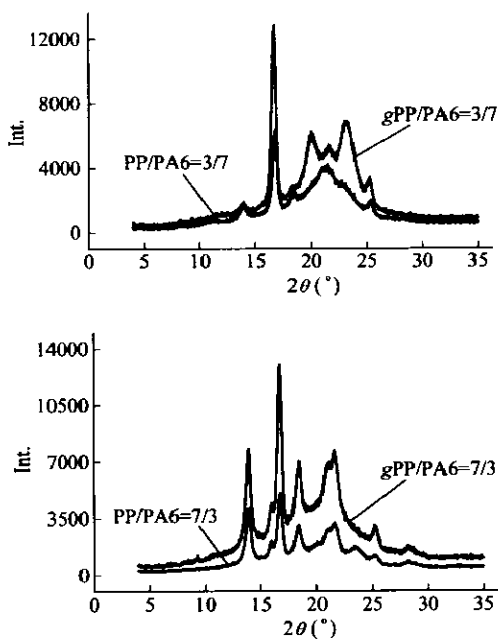


Fig. 4 WAXD patterns for PP/PA6 and *g*PP/PA6 blends

在 *g*PP/PA6 = 7/3 体系中, PA6 结晶是均相成核结晶, 这样形成的结晶由于结晶温度低, 可能使得其中 γ 晶型含量增多^[9].

综上所述, 在 PP-*g*-(GMA-co-St)/PA6 反应共混过程中可以形成 PP-*g*-PA6, 使体系的相容性改善, 分散相尺寸减小. 在 PP-*g*-(GMA-co-St)/PA6 为 3/7 的体系中, 由于我们采用的 PP-*g*-(GMA-co-St) 具有很高的 GMA 接枝率, 使带有较多 PA6 支链的 PP-*g*-PA6 大量生成, 导致可以结晶的 PP-*g*-(GMA-co-St) 减少, 其结晶行为更接近于纯 PP. 在分散相尺寸不均一的情况下, 处于较小分散相中的 PP-*g*-(GMA-co-St) 在低温下均相成核结晶, 出现分级结晶现象. 在 7/3 体系中, PA6 分散相尺寸减小到 $1\ \mu\text{m}$ 以下, 呈现典型的分级结晶特征. WAXD 证实, 体系中接枝 PP, PA6 分别结晶, 无共晶或新的晶型产生。

REFERENCES

- 1 Ide F, Hasegawa A. *J Appl Polym Sci*, 1974, 18: 963 ~ 970
- 2 Holsti-Miettinen R M, Seppala J, Ikkala O T, Reima I T. *Polym Eng Sci*, 1994, 34: 395 ~ 404
- 3 Gonzalez-Montiel A, Keskkula H, Paul D R. *J Polym Sci, Part B*, 1995, 33: 1751 ~ 1767
- 4 Ikkala O T, Holsti-Miettinen R M, Seppala J. *J Appl Polym Sci*, 1993, 49: 1165 ~ 1174
- 5 Tang Tao, Huang Baotong. *J Appl Polym Sci*, 1994, 53: 355 ~ 360
- 6 Tang Tao, Lei Zhongli, Huang Baotong. *Polymer*, 1996, 37: 3219 ~ 3226
- 7 Campoy I, Arribas J M, Zaporta M A M, Macro C, Gomez M A, Falou J G. *Eur Polym J*, 1995, 31: 475 ~ 780
- 8 Zhang Xiaoming, Li Gang, Li Jingshu, Yin Jinghua. *Angew Makro Chem*, 1997, 248: 189 ~ 200
- 9 Psarski M, Pracella M, Galeski A. *Polymer*, 2000, 41: 4923 ~ 4932
- 10 Frensch H, Jungnickel B J. *Col Polym Sci*, 1989, 267: 16 ~ 27
- 11 Chen Guangxin(陈广新), Liu Jingjiang(刘景江). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (5): 557 ~ 563
- 12 Sun Y J, Hu G H, Lamba M. *Angew Makromol Chem*, 1995, 229: 1 ~ 13
- 13 Cartier H, Hu G H. *J Polym Sci, Part A*, 1998, 36: 1053 ~ 1063
- 14 Chen Nianhuan(陈年欢), Xie Xuming(谢续明). *Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*, 1997, 11(suppl.): 141 ~ 144
- 15 Xie Xuming, Chen Nianhuan, Guo Baohua, Li Song. *Polym Int*, 2000, 49: 1677 ~ 1683
- 16 Ke Hua(柯华), Xie Xuming(谢续明). *Materials Science and Technology(材料科学与工艺)*, 2001
- 17 Xie Xuming(谢续明), Chen Nianhuan(陈年欢), Li Song(李松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (5): 527 ~ 533
- 18 Zhang Jingchun(张景春), Xie Xuming(谢续明), Ke Hua(柯华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*
- 19 Yu Jian(余坚), He Jiasong(何嘉松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (5): 513 ~ 519
- 20 Brandup J, Immergut E H, Grulke E A. *Polymer Handbook*. New York: Wiley, 1999. 23: 127
- 21 Gurato G, Fichera A, Grandi F Z, Zannetti R, Canal P. *Makromol Chem*, 1974, 175: 953 ~ 975

CRYSTALLIZATION BEHAVIORS OF GLYCIDYL METHACRYLATE/STYRENE MULTI-MONOMER GRAFTED POLYPROPYLENE AND POLYAMIDE 6 BLENDS

ZHANG Jingchun, XIE Xuming, GUO Baohua

(Department of Chemical Engineering, Advanced Materials Laboratory, Material Research Center, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The Glycidyl Methacrylate(GMA)/Styrene(St) multi-monomer melt-grafted polypropylene, PP-*g*-(GMA-*co*-St), which has a high grafting degree of GMA, was blended with Polyamide 6 (PA6). The morphologies and crystallization of the blends were investigated by means of SEM, DSC and WAXD. PP-*g*-PA6, which formed during the reactive blending process, improved greatly the compatibility of the blends and reduced the size of the dispersed phase dramatically. In the PP-*g*-(GMA-*co*-St)/PA6 = 3/7 blend, the fractionated crystallization of PP-*g*-(GMA-*co*-St) was observed. The crystallization of PP-*g*-(GMA-*co*-St) at the lower temperature should be assigned to homogeneous nucleation. In the 7/3 blend, due to the fine dispersion of PA6 phase, PA6 did not crystallize at its normal crystallization temperature (T_c), but crystallized in the mode of homogeneous nucleation at a lower T_c simultaneously with the crystallization of PP-*g*-(GMA-*co*-St). The WAXD showed PP-*g*-(GMA-*co*-St) and PA6 crystallized separately and no new crystalline forms formed in the blends.

Key words Crystallization, Polyamide 6, Polypropylene, Fractionated crystallization, Reactive blending