

PP/PP-*g*-MAH/PA6 共混物结构与可纺性研究*

张秀芹¹ 朱 磊² 王笃金^{1*} 徐端夫¹

(¹ 中国科学院化学研究所高分子科学与材料联合实验室 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

(² Department of Chemistry, Hunter College, CUNY, NY 10021, USA)

摘 要 运用 DSC、SEM、纺丝成形等手段研究了增容剂聚丙烯接枝马来酸酐(PP-*g*-MAH)对聚丙烯/聚酰胺 6 (PP/PA6)共混物结构和性能的影响.结果表明,共混物呈典型海岛型两相结构;增容剂 PP-*g*-MAH 与 PA6 之间的在位反应改善了 PP/PA6 共混体系的相容性,使共混物中 PA6 的热结晶峰消失,PP 的结晶生长速率和成核速率降低,可纺性提高.

关键词 PP/PP-*g*-MAH/PA6 共混物,相容性,结晶性能,可纺性

聚丙烯(PP)以其优异的性能、低廉的价格和广泛的用途,已经成为目前世界上产量最大和发展最快的合成树脂之一.但由于其分子链不含极性基团,大大限制了它在纤维、塑料等方面的应用.为了扩大其使用范围,最简单的方法就是与其它聚合物共混.PP/PA6 共混体系是研究最为活跃的常见体系之一,主要是利用 PA6 优异的综合性能和分子链上的极性基团改善聚丙烯力学性能、韧性、吸湿性和染色性等.目前 PP/PA6 共混物在工程塑料上的研究很多,且已取得很好的成果;有关 PP/PA6 共混纤维的结构与性能也一直有研究^[1-3],主要集中在探讨共混比例和加工条件如纺丝温度、螺杆转速、纺丝速度等对 PP/PA6 共混纤维原位成纤形态以及产品最终性能的影响,但较少研究 PA6 的加入对聚丙烯可纺性的影响,而这正是共混物能在纤维上应用的首要条件.所以,本文采用高接枝率的 PP-*g*-MAH 作为 PP/PA6 共混体系的增容剂,探讨共混物相态结构、结晶性能和可纺性的变化.

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯树脂(PP),MI = 18,牌号 PC932,美国进口(Himont);尼龙 6(PA6),高粘切片,巴陵石化公司鹰山石油化工厂生产;PP-*g*-MAH,天津合成材料研究所制备,接枝率为 0.5% ~ 1.0%.

1.2 试样制备

试样共混组成如表 1 所示.共混时,先用人工混合,然后用 $\phi 30$ mm 螺杆挤压机进行熔融共混.螺杆各区温度分别为 230℃、250℃、240℃、230℃.一次共混的切片经干燥后,再进行二次熔融共混,得到试样切片.

Table 1 The compositions of PP/PP-*g*-MAH/PA6 blends

Sample	Composition (wt%)
PP/PP- <i>g</i> -MAH/PA6	85:0:15
PP/PP- <i>g</i> -MAH/PA6	84:1:15
PP/PP- <i>g</i> -MAH/PA6	82:3:15
PP/PP- <i>g</i> -MAH/PA6	80:5:15

1.3 共混物结构/性能和可纺性表征

用 Amray KYKY1000B-1 型扫描电子显微镜观察共混物的相态结构.

用 Perkin-Elmer DSC-II 型差示扫描量热仪测定共混物热性能.将 8 mg 剪碎试样升温至 300℃,恒温 5 min,接着用液氮进行骤冷处理;然后以 20 K/min 将试样升温至熔点以上 20 ~ 30℃,恒温 5 min,得到熔融曲线,再以 20 K/min 降温,得到热结晶曲线.

在经过改造的熔融指数仪上模拟纺丝机进行纺丝试验.共混物的可纺性用最大喷丝头拉伸倍数表示.树脂切片在一定温度下经充分熔融,在一定的压力下纺丝.测量纺丝供量 G_0 (mg/pore · min),通过加大纺丝速度,测量出纤维断裂时的临

* 2003-01-27 收稿,2003-05-19 修稿;国家自然科学基金(基金号 50290090)和中国科学院高分子科学与材料团队基金和中国科学院方向性创新项目经费资助项目; ** 通讯联系人

界纺丝速度 V_L (m/min), 即纤维的最大纺丝速度, 根据下式可求出最大喷丝头拉伸倍数:

$$\Phi = \frac{V_L}{V_0}$$

式中, $V_0 = \frac{G_0}{\rho \times S}$, V_L 临界卷绕速度, V_0 熔体流出速度, ρ 熔体密度, S 喷丝孔截面积, G_0 单位时间流出的熔体质量.

用 FMS-400 型纺丝机纺丝, 纺丝速度为 360 m/min, 喷丝板规格为 $\Phi 0.25 \times 32$ I, 纺丝螺杆各区温度为 245℃、260℃、265℃ 和 280℃.

2 结果与讨论

2.1 PP/PP-*g*-MAH/PA6 共混体系的相容性

聚合物相容性, 有热力学相容性、结构相容性和工艺相容性等. 能满足热力学相容性条件的聚合物很少. 根据聚合物-聚合物相容理论^[4], 只有当两种聚合物的溶解度参数 δ_1 、 δ_2 相差绝对值小于 0.5 时, 这两种聚合物才能以任意比例相容, 即

所谓热力学相容. 本体系各组分溶解度参数见表 2^[5]. 由表 2 可见, 本共混体系中 PP 与 PA6 和 PP-*g*-MAH 中-MAH 与 PA6 的溶解度参数均不能满足热力学相容条件, 因此不论 PP/PA6 二元体系或 PP/ PP-*g*-MAH/PA6 三元体系, 均为热力学非相容体系. 但由于 PP-*g*-MAH 中 PP 主链与共混组份 PP 是相容的, PP-*g*-MAH 中-MAH 可以与 PA6 中的端胺基发生在位反应^[6-8] (图 1), 从而使共混体系产生在位反应增容作用, 达到一定程度相容. 由此可见, 通过控制 PA6 中胺基含量和 PP-*g*-MAH 添加量及-MAH 的接枝率, 可以改善 PP/ PP-*g*-MAH/PA6 体系的相容性, 因此 PP-*g*-MAH 作为 PP/PA6 共混体系的增容剂是有效果的.

Table 2 δ values of different components for the PP/PP-*g*-MAH/PA6 blend

	PP	-MAH of PP- <i>g</i> -MAH	PA6
δ (J/cm ³) ^{1/2} (theoretical)	15.6	19.2	25.2
δ (J/cm ³) ^{1/2} (experiment)	16.8 ~ 18.8	—	22.5

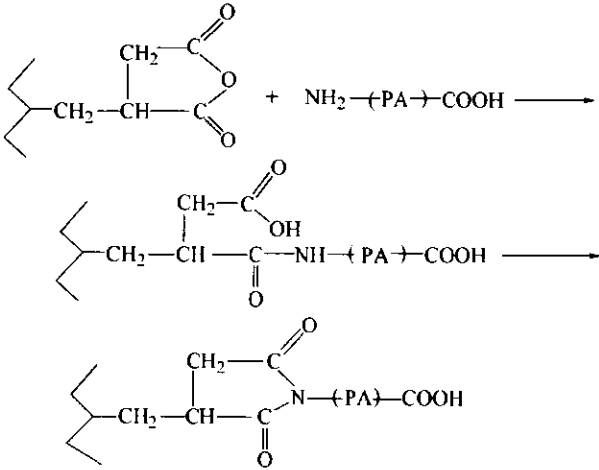


Fig. 1 Schematic illustration of the reaction between-MAH and PA6

2.2 PP/PP-*g*-MAH/PA6 共混物的相态结构

图 2 为 PP/PP-*g*-MAH/PA6 不同配比共混物的 SEM 照片. 由图 2(a) 可见, 在 PP/PA6 二元体系中, PA6 为分散相, PP 为连续相, 分散相 PA6 在连续相中的分散性较差, 呈很粗的棒条状, 粒径分布较宽, 且表面光滑, 两相之间的界面也很清晰, 呈现典型的不相容共混体系的海岛型两相结构特征. 图 2(b)、2(c)、2(d) 的结果显示, 由于增容剂 PP-*g*-MAH 的加入, 反应性增容作用的产生, 共混体系分散相区域变小, 分散相呈棒球共存状态, 棒

条变细; 进一步增加增容剂的含量, 棒状消失, 分散相呈粒状, 粒径变小, 粒径分布变窄, 两相界面发生模糊, 这说明 PP-*g*-MAH 的在位反应改善了 PP/PA6 共混体系的相容性. 从相态大区域结构角度看, 体系仍为海岛型两相结构. 但分散相 PA6 粒子反相迁移聚集可能性减少, 这可以提高相态的稳定性.

2.3 PP/PP-*g*-MAH/PA6 共混物的结晶性能

表 3 是固定 PA6 含量时, PP-*g*-MAH 添加量对 PP/PA6 共混物结晶与熔融行为的影响. 表 3 的

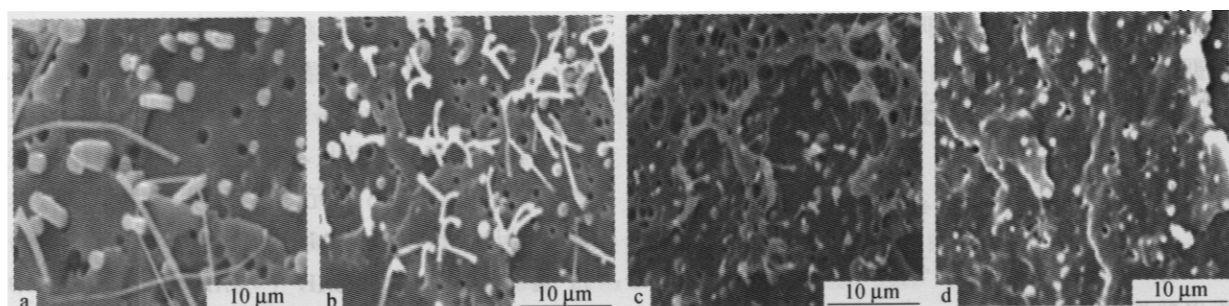


Fig. 2 SEM photographs of PP/PP-*g*-MAH/PA6 blends

a) PP/PP-*g*-MAH/PA6 = 85/0/15; b) PP/PP-*g*-MAH/PA6 = 84/1/15; c) PP/PP-*g*-MAH/PA6 = 82/3/15; d) PP/PP-*g*-MAH/PA6 = 80/5/15

Table 3 The crystallization and melting temperatures of PP/PP-*g*-MAH/PA6 blends

Composition (wt%)	T_m (°C)		T_c (°C)	
	PP	PA6	PP	PA6
85/0/15	163.0	220.0	118.7	182.7
84/1/15	165.4	221.5	117.2	—
82/3/15	164.6	221.1	117.7	—
80/5/15	163.7	220.3	117.6	—

数据表明, PP-*g*-MAH 的加入使 PA6 的热结晶峰消失, 这表明 PP-*g*-MAH 的加入, 使 PA6 分散相粒径减小, PA6 在通常结晶温度下的结晶受到抑制, 而是在低温下均相成核, 与 PP 同时结晶. DSC 曲线中两个熔融峰的存在, 表明共混体系中 PP 和 PA6 分别结晶, 没有形成共晶或新的晶型. 这一结果在类似研究体系中已得到证实^[9-13].

表 4 为从共混物 DSC 结晶曲线得到的 PP 结晶参数. 从表 4 中可以看出, 加入少量增容剂和 PA6 后, 共混物中 PP 的结晶温度比纯 PP 的结晶温度 (106.4°C) 得到明显提高, 表明少量的 PA6 对 PP 有异相成核作用; 但共混物中 PP 的晶体生长速率 ($T_c - T_s$) 明显降低, 这是由于 PP-*g*-MAH 与 PA6 产生在位反应, 增加了分子的缠绕, 牵制了 PP 链段向晶核的扩散和堆砌所致. 值得注意的

Table 4 Crystallization parameters of PP in PP/PP-*g*-MAH/PA6 blends measured from DSC curves

PP/PP- <i>g</i> -MAH/PA6	T_c (°C)	T_s (°C)	$T_c - T_s$ (°C)	S
100/0/0	106.4	115.0	8.6	10.4
85/0/15	118.7	122.8	4.1	19.1
84/1/15	117.2	121.0	3.8	9.50
82/3/15	117.7	122.0	4.3	11.4
80/5/15	117.6	120.0	2.4	10.4

Note^[14]: T_c , crystallization temperature; T_s , temperature at the crossing point from the side oblique line to the baseline; $T_c - T_s$, difference between T_s and T_c , proportional to the crystal growth rate of PP; S , the tangent value of angle between side oblique line of high temperature and baseline, corresponding to the nucleation rate of PP

是, PP/PA6 体系中 PP 的成核速率 (S) 比纯 PP 和加有增容剂的共混物明显升高, 表明增容剂的加入不但降低了 PP 的晶体生长速率, 还抑制 PP、PA6 的成核.

2.4 PP/PP-*g*-MAH/PA6 共混物的可纺性

可纺性是指聚合物熔体/流体挤出喷嘴孔后, 在轴向拉伸应力作用下, 发生不可逆的连续变细, 成为细长丝条的形变能力. 3 个参数可用来考察聚合物的可纺性 (1) 细流最大拉伸长度, (2) 细流断裂伸长, (3) 最大喷嘴头拉伸倍数 (φ). 本文中采用第 3 个参数, 即用最大喷嘴头拉伸倍数来表征 PP/PP-*g*-MAH/PA6 共混物的可纺性.

图 3 是 PP-*g*-MAH 含量对共混物可纺性的影响. 从图 3 可知, 在本实验范围内, 随着 PP-*g*-MAH 含量增加, 最大喷嘴头拉伸倍数线性增大, 说明共混物的纺丝性能提高. 尤其是 PP-*g*-MAH 的含量大于 3% 时, 共混物的纺丝性能较好, 即纺速高、纤度均匀性好. 这主要是因为 PP-*g*-MAH 含量太少时, 对共混体系的增容作用不明显; 随着 PP-*g*-MAH 含量增加, 与 PA6 的反应性增容得到加强, 增大了体系的相容性, 使分散相的分散更加均匀, 粒径变小, 可纺性提高.

在实验室纺丝机上的纺丝试验表明, 不加增

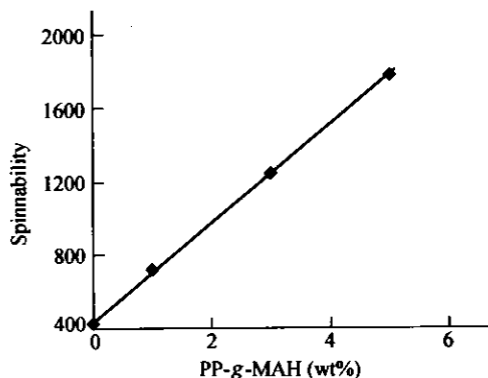


Fig. 3 Spinnability of PP/PP-*g*-MAH/PA6 blends

溶剂的 PP/PA6 共混物和加有少量增容剂(1%)的共混物纺丝、牵伸性能差,在纺丝过程中经常有断头,丝条均匀性差,得到的卷绕丝易断,无法牵伸.增容剂 PP-*g*-MAH 含量提高后($\geq 3\%$),PP/PP-*g*-MAH/PA6 共混物可纺性提高,能够顺利纺丝和牵伸,得到纤度和强度可调控的共混纤维.

综上所述,PP/PA6 共混物呈典型海岛型两相结构;PP-*g*-MAH 的加入使 PA6 和 PP-*g*-MAH 发生在位反应,改善了 PP/PP-*g*-MAH/PA6 共混体

系的相容性,提高了相态的均匀性,使分散相尺寸减小.共混物中 PP 和 PA6 分别结晶,没有形成共晶或新的晶型,增容剂 PP-*g*-MAH 的加入使 PP/PP-*g*-MAH/PA6 共混物中 PA6 的热结晶峰消失,使 PP 的晶体生长速率和成核速率均有所下降. PP/PA6 共混物可纺性较差,但增容剂 PP-*g*-MAH 的加入可以有效提高共混物的纺丝性能,说明共混体系的相容性、相态结构的均匀性对共混物的可纺性和牵伸性能有很大影响.

REFERENCES

- 1 Sun Youde(孙有德), Shi Xiaohua(石小华), Qin Meizhu(岑美柱). China Synthetic Fiber Industry (合成纤维工业), 1982, (2): 29 ~ 36
- 2 Gróf I, Durcová O, Jambrich M. Colloids and Polymer Science, 1992, 270: 22 ~ 28
- 3 Afshari M, Koteck R, Kish M H, Dast H N, Gupta B S. Polymer, 2002, 43: 1331 ~ 1341
- 4 Wu Peixi(吴培熙), Zhang Liucheng(张留城). Polymer Blends Modification(聚合物共混改性). Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 1996. 13 ~ 22
- 5 van Krevelen D W. In: Xu Yuanze(许元泽), Zhao Delu(赵得禄), Wu Dacheng(吴大诚) trans. Properties of Polymers: Their Estimation and Correction with Chemical Structure. Beijing(北京): China Science Press(科学出版社), 1981. 95 ~ 105
- 6 Liu Changsheng(刘长生), Wang Qi(王琪). Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology (武汉化工学院学报), 2001, 123(2): 36 ~ 39
- 7 Liu Changshen(刘长生), Wang Qi(王琪), Xia Hesheng(夏和生). China Plastics Industry(塑料工业), 2001, 29(6): 9 ~ 11
- 8 Champagne M F. Polymeric Materials Science and Engineering, 2000, 53: 465 ~ 467
- 9 Campoy I, Arribas J M, Zaporta M A M, Marco C, Gómez M A, Fatou J G. Eur Polym J, 1995, 31(5): 475 ~ 480
- 10 Zhang Jingchun(张景春), Xie Xuming(谢续明), Guo Baohua(郭宝华). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (3): 282 ~ 286
- 11 Tang Tao, Lei Zhongli, Huang Baotong. Polymer, 1996, 37: 3219 ~ 3226
- 12 Tang Tao, Huang Baotong. J Appl Polym Sci, 1994, 53: 355 ~ 360
- 13 Ikkala O T, Holsti-Miettinen R M, Seppala J. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 1165 ~ 1174
- 14 Shen Huiling(沈惠玲). China Plastics Science and Technology(塑料科技), 2000, (3): 19 ~ 21

STUDY ON THE PHASE STRUCTURE, THERMAL PROPERTIES AND SPINNABILITY OF PP/PP-*g*-MAH/PA6 BLENDS

ZHANG Xiuqin¹, ZHU Lei², WANG Dujin¹, XU Duanfu¹

(¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)(² Department of Chemistry, Hunter College, CUNY, NY 10021, USA)

Abstract The effects of polypropylene-*g*-maleic anhydride(PP-*g*-MAH) on the structure and performance of PP/polyamide(PA6) blends were studied by using DSC, SEM, and melt-spinning, etc. The results indicated that PP/PA6 blends have typical incompatible sea-island bi-phase structure; the compatibility of PP/PA6 blends was improved with the addition of the grafted copolymer PP-*g*-MAH. PP and PA6 crystallized separately in the bulk blends, instead of forming co-crystallization or new crystalline forms. Both the crystal growth rate and nucleation rate of the blends were decreased, due to the in-situ reaction-compatibilization of PP-*g*-MAH with PA6. The spinnability of the PP/PA6 blends was obviously improved due to the addition of compatibilizer.

Key words PP/PP-*g*-MAH/PA6 blends, Compatibility, Crystallization, Melt-spinning