

尼龙6/多单体接枝聚丙烯共混物的形态结构 及力学性能的研究*

谢续明 陈年欢 李松

(清华大学化工系高分子研究所 教育部先进材料开放实验室 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)共同接枝于聚丙烯(PP)上,制得多单体接枝聚丙烯 PP-g-(GMA-co-St).该接枝物具有高的 GMA 接枝率.本研究利用 FTIR、SEM、TEM、DSC 和力学性能测试等分析方法,研究了多组分熔融接枝聚丙烯(PP-g-(GMA-co-St))对尼龙6/PP共混物的形态结构, T_g 和力学性能的影响.结果表明,PP-g-(GMA-co-St)中的环氧基团与尼龙6(PA6)末端的胺基发生化学反应,原位形成的 PP-PA6 共聚物能有效的改善 PA6 与 PP 的相容性,可以使 PP 均匀的分散在 PA6 基体中,相区尺寸明显减小,提高了拉伸强度.由于两相的相容性较好,从而共混物的 T_g 有明显的变化.此外,通过透射电镜观察,发现 PA6/PP-g-(GMA-co-St) (70/30)合金中存在着特殊的微相分离结构.

关键词 尼龙6,聚丙烯,多单体,反应共混,微相分离结构

尼龙(PA)是重要的工程塑料,它具有高强度、优异的耐磨性能、良好的化学稳定性能及自润滑性能等许多优点.但尼龙也存在吸湿性大、尺寸不稳定、成型收缩率高等缺点,这些缺点限制了它在一些领域中的应用.PA/PP合金则是近年来国内外重视研究和着力开发的工程塑料新品种之一.研究和开发的重点和技术关键是增容剂技术和增容作用机理. Ide^[1]和其他一些研究者^[2-4]发现和证实,用马来酸酐接枝改性的聚丙烯(MPP),在与 PA 或 PA/PP 熔融共混时,其酸酐基团能与 PA 端胺基发生化学反应形成新的共聚物 PA-co-PP,指出正是该共聚物对 PA、PP 起实质性增容作用. Duvall 等^[5-7]则连续报道了他们对 MPP 增容 PA66/PP 共混物的研究结果.总体来说,以前的研究主要集中在以马来酸酐接枝改性聚烯烃为相容剂.近年来,由于甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚烯烃的反应的多样性,它的研究日渐重要.甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)含有在反应共混中活性很强的环氧基团^[8-10],且单体容易制备,毒性也低,因此是一种合适的碱性接枝单体. Gallucci 等^[11]对 GMA 熔融接枝低密度聚乙烯的影响因素进行了较详细的研究,他们还研究了接枝产物中的环氧基团与小分子羧酸或胺的特征反应. Citovicky 等^[12]对乳液法制得的 GMA 接枝聚丙烯含有的环氧基团与低分子量的羧酸或胺的反应进行了较详细的研究. Tsai 等^[13]研究了乙烯-GMA 共聚物对 PBT/PP 合金的相容化的作用. Zhang 等^[14]研究了 PA1010/PP 和 PA1010/PP-g-GMA 合金的形态、热行为和力学性能. Yin 等^[15]则研究了 PP-g-GMA 对 PP/PC 合金形态、热性能及力学性能的影响. Chen 等^[16]研究了 GMA 和苯

* 1998-05-29 收稿,1999-04-02 修稿

乙烯多组分熔融接枝 PP 的影响因素以及得到的接枝改性物对 PP/NBR 合金相容性的影响.

在我们先前的研究中^[17], 采用添加少量苯乙烯作为共单体, 多组分熔融接枝的方法成功地制备了高接枝率的 PP-*g*-(GMA-*co*-St). 本文的主要目的是研究 PP-*g*-(GMA-*co*-St) 对 PA6/PP 合金的形态结构及力学性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料

尼龙 6 (PA6), 日本宇部兴产株式会社产品. PP1330, 北京燕山石化产品. PP-*g*-(GMA-*co*-St), 自制, 其制备及表征方法见前文^[17], 接枝率约为 3.3wt%.

1.2 试样制备

将干燥好的 PA6、PP1330 和 PP-*g*-(GMA-*co*-St) 按一定配比混合后, 用 SHL-35 双螺杆挤出机熔融挤出, 螺杆温度 170~220℃, 造粒, 干燥后用 ZG-630 注射机注射制得力学性能测试标准试样.

1.3 力学性能测试

用 LJ-1000 型拉力试验机按 GB-1040 测定试样的拉伸性能, 拉伸速率 50mm/min; 按 GB-1043 测定无缺口冲击强度; 按 GB1843-84 用 UJ-40 冲击试验机测定缺口冲击强度.

1.4 微观结构观察

SEM 观察 将试样在液氮中冷却后脆断, 以二甲苯为溶剂, 加热回流 1h, 刻蚀掉 PP 相. 断面进行真空镀金后通过 HITACHI S-450 型 SEM 观察.

TEM 观察 样品用四氧化钨染色后, 用 LKB8800 超薄切片机切片, 在 HITACHI-800 型 TEM 上观察.

1.5 DSC 分析

在 Du Pont 2100 DSC 仪上进行测定, 以 20℃/min 的升温速率从 -100℃ 升至 +100℃, 记录共混物的 DSC 曲线, 从中得到共混物的 T_g .

2 结果与讨论

2.1 玻璃化温度

用 DSC 研究了具有不同 PP-*g*-(GMA-*co*-St) 添加量的 PA6/PP 合金的相容性的变化, DSC 线的转变点即为合金组分的玻璃化转变温度 T_g . 随着 PP-*g*-(GMA-*co*-St) 添加量的不同, 使得合金的相容性发生变化, 合金的 T_g 也随之发生变化. 表 1 列出了 PA6/PP 合金及其各纯组分的 T_g . 从表中可以看出, PP-*g*-(GMA-*co*-St) 的 T_g 比 PP 要高 15℃. 这可能是由于 PP-*g*-(GMA-*co*-St) 接枝链较长, 接枝链发生缠结的结果. 轻度交联也会导致 T_g 升高, 但以二甲苯为溶剂索式提取后未发现任何凝胶. 对于 PA6/PP(70/30) 合金体系, 它具有两个 T_g , 且与纯 PA6 和 PP 的 T_g 基本上相同, 这是典型的不相容合金体系 T_g 的特征. 当在 PA6/PP 合金体系中添加 PP-*g*-(GMA-*co*-St) 后, 体系的中 PA6 相的 T_g 逐渐降低, 而 PP 相的玻璃化转变则越来越不明显, 至 PA6/PP-*g*-(GMA-*co*-St)(70/30) 合金则仅有一个 T_g (19℃). 这是因为在共混过程中 PP-*g*-(GMA-*co*-St) 中的环氧基团与 PA6

的端胺基或羧基发生了化学反应(如图 1), 生成了大量的 PP-PA6 共聚物, 使得 PP 与 PA6 之间的相容性显著增强.

Table 1 Glass transition temperatures(T_g) of PA6/PP/PP-*g*-(GMA-*co*-St) blends and their components by DSC

Sample	Glass transition temperature(℃)	
	PP or PP- <i>g</i> -(GMA- <i>co</i> -St) Phase	PA6 Phase
PP1330	- 35	—
PP- <i>g</i> -(GMA- <i>co</i> -St)	- 20	—
PA6	—	40
PA6/PP Blends		
PA6/PP = 70/30	- 34.5	40
PA6/PP/PP- <i>g</i> -(GMA- <i>co</i> -St) = 70/25/5	- 34	35
PA6/PP/PP- <i>g</i> -(GMA- <i>co</i> -St) = 70/20/10	not observed	33
PA6/PP- <i>g</i> -(GMA- <i>co</i> -St) = 70/30	not observed	19

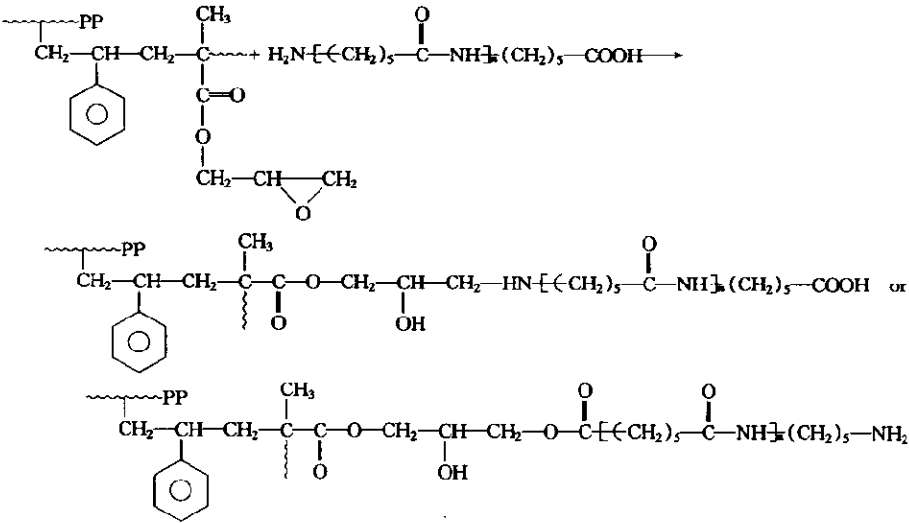


Fig. 1 Scheme of reactions in the PA6/PP-*g*-(GMA-*co*-St) blend system

PP-*g*-(GMA-*co*-St)和 PA6/PP-*g*-(GMA-*co*-St) (70/30)红外光谱如图 2 所示. 图中 900cm^{-1} 处的峰为 PP 的特征峰, 909cm^{-1} 处的峰为 PP-*g*-(GMA-*co*-St)中环氧基团的特征峰. 测试发现在共混反应后环氧基团特征峰消失了, 这表明环氧基团在共混后开环发生了反应.

2.2 相形态

图 3 为 PA6/PP-*g*-(GMA-*g*-St)共混物的脆断面 SEM 照片. 对于 PA6/PP(70/30)简单共混物(图 3a), 可以看出 PP 分散相的尺寸很大, 且大小很不均匀, 从几微米到上百微米的颗粒均有. 同时, PP 分散相颗粒与 PA6 基体间的界面很清晰, 这些都表明 PA6/PP (70/30)共混体系是明显分相的两相体系. 当在共混体系中加入 PP-*g*-(GMA-*co*-St)后

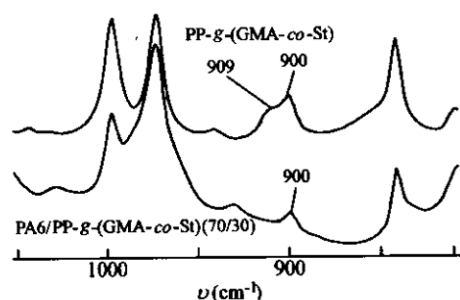


Fig. 2 FTIR Spectra of PP-g-(GMA-co-St) and PA6/PP-g-(GMA-co-St) (70/30) blend

St)中的环氧基体与 PA6 的端胺基或羧基发生了化学反应(如图 2),形成的 PP-g-PA6 共聚物是 PA6/PP 合金的有效增容剂。

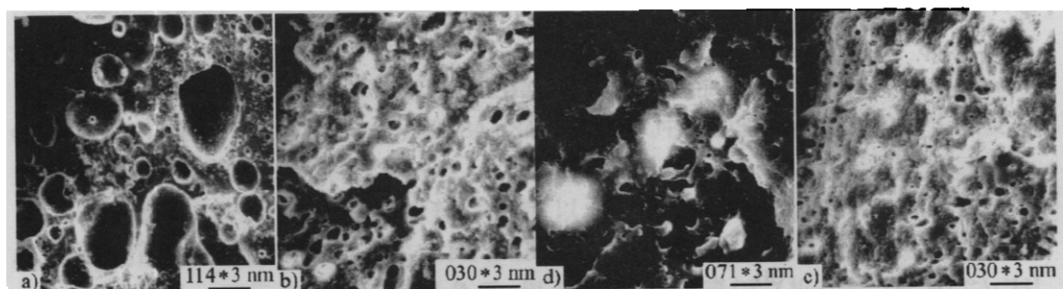


Fig. 3 SEM micrographs of the impact fracture surfaces of the blends

a) PA6/PP = 70/30; b) PA6/PP/PP-g-(GMA-co-St) = 70/25/5

c) PA/PP/PP-g-(GMA-co-St) = 70/20/10; d) PA/PP-g-(GMA-co-St) = 70/30

图 4 显示了 PA6/PP-g-(GMA-co-St)(70/30)合金的 TEM 照片,其中被染成深色的为 PA6 相,未被染上色的为 PP 相.可以看出分散相分散得很均匀,颗粒尺寸小于 $0.5\mu\text{m}$,这和用 SEM 观察的结果一致.在图 4b 可以看到分散相颗粒除了传统的球形颗粒外,还有一部分颗粒具有类似嵌段共聚物的微相分离的结构.图 4b 中微相的尺寸约在 $0.01 \sim 0.1\mu\text{m}$.为了方便观察,我们进一步对 PA6/PP-g-(GMA-co-St)(30/70)合金进行了 TEM 观察,发现同样可以观察到微相分离结构的存在.从图 5b 中可以更明显地观察到上述微相分离结构.造成这种结构的原因,可以认为是由于我们所采用多组分熔融接枝获得的 PP-g-(GMA-co-St),比一般的单组分熔融接枝获得的 PP-g-GMA 具有更高的接枝率且接枝链较长^[17],在同一 PP 主链上可接有多个较长的接枝链,同一接枝链上具有更多的环氧基团.当它与 PA6 反应时,一条 PP 链可能与多个 PA6 分子反应,生成较多的 PP-PA6 共聚物,因而形成了具有微相分离的特殊结构.我们将在今后的文章中对在反应共混合金中出现的这种特殊的微相分离结构作更详细的讨论.

2.3 力学性能

表 2 列出了 PA6/PP 合金的力学性能。

(图 3b, 3c), PP 分散相颗粒的尺寸则明显减小,颗粒大小较均一,分散相颗粒与 PA6 基体的界面变的较模糊,表明界面相互作用增强.增加 PP-g-(GMA-co-St)的加入量,则共混物中 PP 分散相的颗粒尺寸进一步减小,分散均匀.当 PP-g-(GMA-co-St)的加入量为 30% 时,则发现只有很少量的 PP 分散相颗粒被刻蚀掉,而大部分 PP 分散相粒子仍留在 PA6 基体中,且与基体的界面非常的模糊;分散相的颗粒也变得十分的均匀细小,约 $0.5\mu\text{m}$ (图 3d).这是因为在共混过程中 PP-g-(GMA-co-

Table 2 Mechanical properties of the PA6/PP/PP-*g*-(GMA-*co*-St) blends

PA6 (wt %)	PP (wt %)	PP- <i>g</i> -(GMA- <i>co</i> -St) (wt %)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Izod impact (J/m)	Unnotched impact (J/m)
100	0	0	61	—	—	—
0	100	0	23	200	100	—
0	0	100	23	—	—	—
70	30	0	37	10	—	110
70	25	5	45	32	38	431
70	20	10	47	47	45	669
70	10	20	52	47	45	N.B.
70	0	30	52	76	60	N.B.
60	0	40	47	110	90	N.B.
30	0	70	28	46	49	N.B.

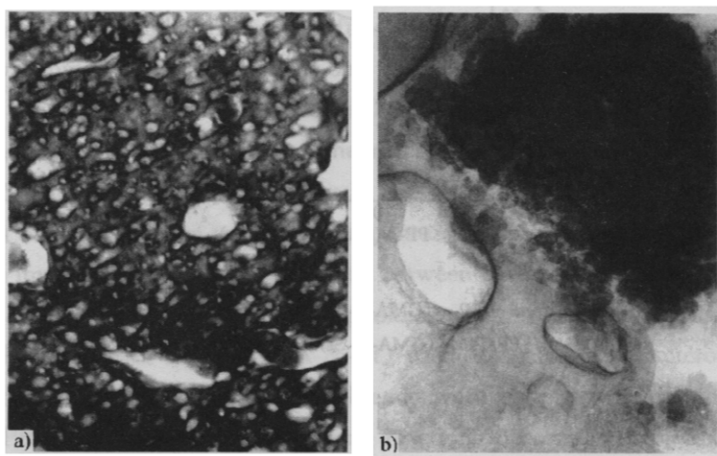


Fig. 4 TEM micrographs of the PA6/PP-*g*-(GMA-*co*-St) (70/30) blend
a) $\times 4000$, b) $\times 50000$

如图 6 所示,随着 PP-*g*-(GMA-*co*-St)的加入,PA6/PP 合金的拉伸强度有显著的提高.这是由于在共混过程中 PP-*g*-(GMA-*co*-St)中的环氧基团与 PA6 反应,形成了 PP-PA6 共聚物,使得 PP 粒径减小、界面厚度增加、界面粘接增强、体系分散性和均质性改善.一般来讲,PP 接枝改性物对合金有增容作用和软化作用.一般的单组分熔融接枝获得的 PP 接枝改性物,由于接枝过程中 PP 发生较严重的降解,力学性能发生了劣化,因此在添加量大的时候,其软化作用更明显,反而会使合金的力学性能下降.但在我们的研究中添加的是多组分单体熔融接枝获得的 PP-*g*-(GMA-*co*-St),它在赋予 PP 以较高的接枝率的同时仍保持了 PP 原有的优良的力学性能,因此在添加量为 30% 时,仍能使 PA6/PP 合金

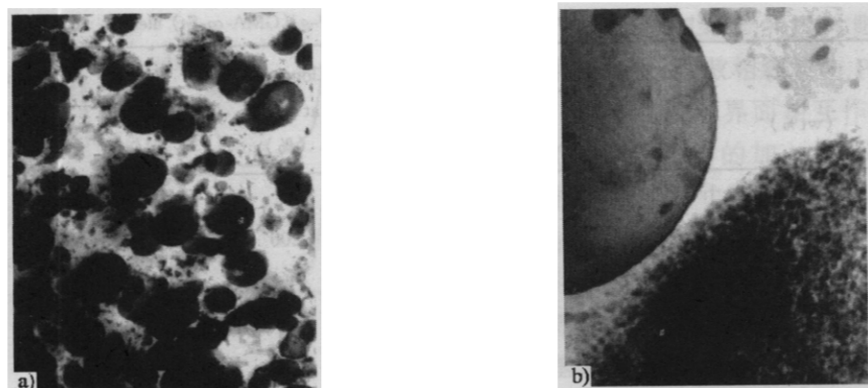


Fig. 5 TEM micrographs of the PA6/PP-*g*-(GMA-*co*-St) (30/70) blend
a) $\times 4000$, b) $\times 5000$

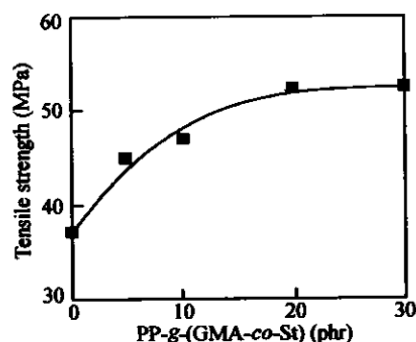


Fig. 6 Effects of PP-*g*-(GMA-*co*-St) content on tensile strength of
70/30 PA6/[PP/PP-*g*-(GMA-*co*-St)] blends

的拉伸性能提高。

致谢 本研究工作中的红外测试得到了清华大学高分子研究所汪昆华教授的帮助, TEM 观测得到了北京化工大学张权教授的帮助, 在此表示感谢。

REFERENCES

- 1 Ide F, Hasegawa A. *J Appl Polym Sci*, 1974, 18: 963~970
- 2 Miettinen R H, Seppala J, Ikkala O T. *Polym Eng Sci*, 1992, 32: 868~877
- 3 Jakeda Y, Paul D R. *J Polym Sci, Part B*, 1992, 30: 1273~1284
- 4 Park S J. *J Eur Polym*, 1990, 26(2): 131~140
- 5 Duvall J, Sellitti C, Topolkarav V, Hiltner A, Baer E, Mayers C. *Polymer*, 1994, 35(18): 3948~3957
- 6 Duvall J. *Polym Sci*, 1994, 42: 195~203
- 7 Duvall J. *Polym Sci*, 1994, 42: 207~215
- 8 Chen S H, Chang F C. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51: 955~965
- 9 Yokoyama K, Fujita Y, Higashida N. *PPS-92, (Keynote Lecture)*, 1992. 187~199

- 10 Liu N C, Xie H Q, Baker W E. *Polymer*, 1993, 34: 4680~4687
- 11 Galluci R R, Going R C. *J Appl Polym Sci*, 1982, 27: 425~432
- 12 Citovicky P, Chrastova V. *Angew Makromol Chem*, 1989, 171: 141~152
- 13 Tsai C H, Chang F C. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61: 321~332
- 14 Zhang X M. *J Appl Polym Sci*, 1997, 64: 1489~1498
- 15 Yin Z H. *J Appl Polym Sci*, 1997, 63: 1857~1863
- 16 Chen L F, Wong B, Baker W E. *Polym Eng Sci*, 1996, 36: 1594~1607
- 17 Chen N H(陈年欢), Xie X M(谢续明), Li S(李松). *J Funct Polym(功能高分子学报)*, 1998(11): 111~116

MORPHOLOGY, THERMAL BEHAVIOR, AND MECHANICAL PROPERTIES OF NYLON6/MULTI-MONOMER GRAFTED POLYPROPYLENE BLENDS

XIE Xuming, CHEN Nianhuan, LI Song

(Institute of Polymer Sci. & Eng., Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract In a previous study, the melt grafting of glycidyl methacrylate(GMA) and styrene (St) onto polypropylene(PP) was carried out. The multi-monomers melt grafted PP, PP-*g*-(GMA-*co*-St) was used as a compatibilizer of PA6/PP blends in this study. The addition of PP-*g*-(GMA-*co*-St) markedly improved the mechanical properties of the incompatibilized PA6/PP (PA6 content 70%), particularly in the tensile strength of the blends. There are also significant changes in glass transition temperature (T_g) for the blends characterized by DSC analysis, implying excellent compatibility between PA6 and PP with the addition of the PP-*g*-(GMA-*co*-St). Different blend morphologies were observed by SEM and TEM according to the content of PP-*g*-(GMA-*co*-St) used. A special novel microphase separated structure in the PA6/PP-*g*-(GMA-*co*-St) blends were observed. It should be due to the formation of PP-PA6 copolymer by chemical reactions occurred between GMA in PP-*g*-(GMA-*co*-St) and the terminal amino or carboxylic groups of PA6 during the melt mixing. The formation of PP-PA6 copolymer is also characterized by FTIR.

Key words Polyamide-6, Polypropylene, Multi-monomer, Reactive blending, Microphase separated structure