

·研究简报·

聚丙烯/尼龙6/聚丙烯接枝物原位复合材料的形态与力学性能 ——共混过程对体系的影响*

黎学东 陈鸣才** 黄玉惠 丛广民

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

关键词 原位复合材料, 成纤, 相容性

原位成纤复合材料是指在加工过程中增强相在基体中就地形成微纤, 不同于碳纤、玻纤等宏观微纤增强的复合材料. 从八十年代初起, 这类复合材料得到了广泛的研究, 并且得到了比较满意的力学性能改进结果^[1~4]. 通常要求成纤组份与基体是不相容的, 加入增容剂会改变分散相的成纤状况^[5, 6]. 一般使用热致液晶聚合物(TLCP)作为成纤材料, 因其具有刚性分子链, 易在流动中取向、成纤, 对这种含液晶聚合物的原位成纤材料的力学性能研究结果表明 TLCP 的加入可以提高共混物的拉伸强度、弹性模量及弯曲强度等. 而对普通热塑性树脂成纤的研究还很少有报道. 对聚丙烯(PP)/尼龙6(PA6)共混物的研究以前仅限于用 PA6 增强 PP, 其中 PA6 以粒状形态存在^[7]; 或利用高速纺丝方法制得 PP/PA6 复合微纤^[8]; 本文用普通的挤出方法对这一共混体系进行研究, 制得原位成纤复合材料, 以聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)为增容剂, 研究 PP/PA6 两组份间的相互作用强度对 PA6 的成纤作用及对力学性能的影响.

1 原 料

聚丙烯(PP)澳大利亚工业化产品, 纺丝级, 熔点 160℃, 熔融指数 7.6g/10min; 尼龙6由广州天宇石化提供, $M_n = 46,000$, 熔点 220℃, 普通挤塑级, 在使用前于 80℃ 下烘 6h. 聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)为实验室用熔融接枝法自制, 接枝率为 0.6wt%.

2 共混物制备

PA6 烘干后, 将 PP、PA6、PP-g-MAH 按下述五种不同的步骤共混, 三种组份的重量百分比为 PP:PA6:PP-g-MAH = 85:15:10. 方法 1: PA6 与 PP-g-MAH 先由挤出机共混挤出, 造粒干燥后, 再与 PP 共混挤出; 方法 2: PP 与 PP-g-MAH 先共混挤出, 再加入 PA6 共混; 方法 3: 首先用 3 份 PP-g-MAH 与 PP、PA6 三种组份共混, 挤出造粒干燥后再加入余下的 7 份 PP-g-MAH 挤出造粒; 方法 4: PP、PP-g-MAH、PA6 三种组份混合后一次在挤出机中挤出; 方法 5: PP 与 PA6 先共混挤出、造粒, 干燥后再与 PP-g-MAH 共混挤出.

所有五种方法都在同样的加工条件下操作, 挤出机五段温度为 170℃/230℃/230℃/225℃/225℃, 螺杆转速为 120rpm, 挤出物受牵引速率为 30m/min, 最后得到的挤出物在

* 1997-03-24 收稿, 1997-06-15 修稿; 广东省自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

双辊开炼机上辊炼,双辊温度为 165~170℃,下片后用平板硫化机 180℃ 压模成型。

3 测试与表征

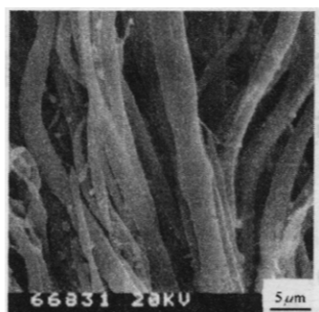
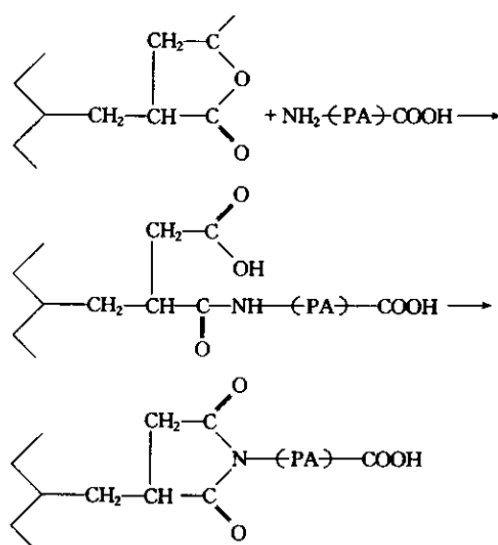


Fig. 1 Morphology of PA6 in PP matrix

拉伸强度和冲击强度分别按 GB1040-79 和 GB1043-79 在拉伸试验机(XLL-250, 广州材料试验机厂)和冲击试验机(WPM, 德国产)上进行测试;挤出物沿挤出方向用锋利的刀片剖开,用二甲苯抽提溶去部分聚丙烯后真空喷金,在 Hitachi S-430 扫描电子显微镜下观察形态;

PP 和 PA6 是不相容的. 当不加增容剂时, PA6 很易在 PP 中成纤, 图 1 为未加增容剂时 PA6 在 PP 中的形态, 尼龙 6 以微纤形态存在, 微纤直径约 2~5 μm.

PP-g-MAH 作为以 PP 为基体的共混体系的增容剂已得到了广泛的研究^[7,10], 它一方面与 PP 有良好的相容性, 同时因带有功能基团而易与其他功能基团发生化学反应, 如 PP-g-MAH 可与 PA6 在熔融状态发生如下反应:



形成的 PP 与 PA6 的接枝共聚物(PP-g-PA6)与 PP 和 PA6 两者都有良好的相容性, 因此 PP-g-PAH 可作为 PP 与 PA6 共混物的增容剂. 当 PP、PA6、PP-g-PAH 熔融共混时, 不同的共混顺序会使 PA6 与 PP-g-MAH 之间的反应程度不同, 会造成 PP 与 PA6 之间的相容程度以及界面状态等的差异. 用上述的五种方法共混时, 所产生的反应程度应按以下顺序排列: 方法 1 > 方法 2 > 方法 3 > 方法 4 > 方法 5. 方法 1 首先使 PA6 与 PP-g-MAH 熔融共混, 非常有利于两者之间的反应, 当共混物再添加到 PP 中时, 由于界面已有 PP-g-PA6 存在, PP 与 PA6 之间已有了比较好的相容

性, 界面上分子缠结较多, 阻碍了 PA6 液滴的形变, 因而不能变形成纤(见图 2. a), 形成的粒子粒径约 0.5~0.7 μm. 当用方法 2 共混时, PP 与 PP-g-MAH 混合, 再与 PA6 共混时, 意味着基体与分散相已经有了较好的相容性, PA6 难以形成微纤(图 2. b), 分散粒子平均粒径约 0.5~1 μm. 从照片可见方法 1 所得的共混物中的分散相粒子尺寸要小于方法 2 中的. 当用方法 4 共混时, 仅有一部分 PP-g-MAH 能与 PA6 发生反应, 另外一些与大量 PP 混合而埋在 PP 基体中不能与 PA6 接触, 无法起到增容作用, 不能达到方法 1 和方法 2 所产生的效果, 尤其当 PP-g-MAH 的酸酐含量较低时, 增容效果不太明显, PA6 仍能形成微纤(图 2. d), 微纤的平均直径为 2 μm. 由方法 5 所得到的共混物中 PP-g-MAH 的增容效果最差, 因为 PP 与 PA6 共混后, PA6 已形成尺寸细小的微纤分散在 PP 基体中, 再加入 PP-g-MAH 时难以进入到 PP 与 PA6 的界面与 PA6 发生反应, PA6 保持为微纤形态(图 2.

e). 用方法 3 共混时, 第一次加入的接枝物少, PA6 形成了微纤, 但由于在接枝物的存在下有两次熔融共混过程, 有利于酸酐与胺基的反应, 因此增容效果略好于方法 4, 但显然不及方法 1 和方法 2. 而先加入的接枝物有助于稳定微纤形态, 因此 PA6 能保持住微纤形态, 并有较好的界面粘结(图 2. c), 但明显也有不少球形粒子存在, 微纤的平均直径和粒子的平均粒径都大约在 $1\sim 1.5\mu\text{m}$ 左右. 在能成纤的方法 3、4、5 中, 从照片可见微纤尺寸随反应程度降低而增大.

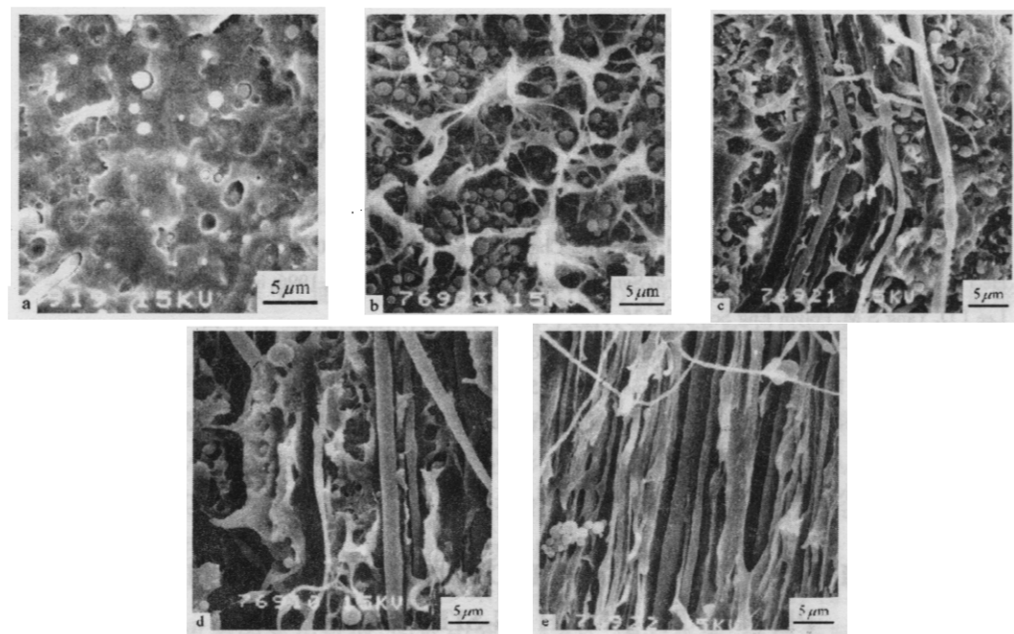


Fig. 2 Microstructures of PP/PA6/PP-g-MAH blends obtained with five different methods
a 1st method; b 2nd method; c 3rd method; d 4th method; e 5th method

以前的研究表明, 当 PA6 以微纤形态存在时能提高材料的缺口冲击强度^[13]. 对上述五种方法所制得的共混物进行力学性能测试, 结果见表 1.

Table 1 Mechanical properties of PP, PP/PA6 and PP/PA6/PP-g-MAH

	Tensile strength(MPa)	Impact strength(KJ/m ²)
Pure PP	33.0	2.47
PP/PA6(no compatibilizer)	24.0	3.58
PP/PA6/PP-g-MAH 1st method	29.0	2.73
PP/PA6/PP-g-MAH 2nd method	30.3	2.67
PP/PA6/PP-g-MAH 3rd method	24.7	5.16
PP/PA6/PP-g-MAH 4th method	23.0	4.66
PP/PA6/PP-g-MAH 5th method	21.8	2.12

当 PP 与 PA6 间相容性较好, PA6 以粒子形状存在时(方法 1、方法 2), 共混物拉伸强度较高, 但未达到纯 PP 基体的强度, 而冲击强度比未加的要差, 仅略高于纯的 PP. 而方法 4 中 PA6 以微纤形态存在, 其冲击强度较好, 但拉伸强度比不加增容剂的要差. 方法 3 中一方面 PA6 形成微纤, 增容剂的存在既稳定了微纤形态, 又加强了两组份间的相互作用, 因而冲击性能较好, 拉伸性能下降. 奇怪的是方法 5 所

得共混物中 PA6 呈现微纤形态,但拉伸强度和冲击强度都很低,目前未找到合理的解释。

因此不同的共混程序所产生的不同的接枝物与分散相的反应程度会对分散相的形态产生显著的影响,当反应程度较高时,PA6 在 PP 基体中以球状粒子形态分布,拉伸强度比不加增容剂的要高,而冲击强度则较低;反应程度很低时,PA6 能在 PP 基体中变形成纤,冲击强度较高,但拉伸性能较差;分多次加入增容剂时,PA6 既能形成微纤,又有较好的界面粘结,冲击强度较高,拉伸强度下降不大。

REFERENCES

- 1 Kiss G. Polym Eng Sci, 1987, 27:410~423
- 2 He Jiasong(何嘉松), Zhang Hongzhi(张洪志), Yuan Qiang(袁 强), et al. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1992, 5:598~605
- 3 Seppala J V, Heino M T, Kapanen C. J Appl Polym Sci, 1992, 44:1051~1060
- 4 Valenza A, La Mantia F P, Paci M, et al. Makromol Chem, Macromol Symp, 1990, 38, 183~193
- 5 He J S, Liu J. in 36th IUPAC Interational Symposium on Macromolecules, Seoul, 1996, in pp384
- 6 Lee J D, Yang S M. Polym Eng Sci, 1995, 35:1821~1833
- 7 Moon H S, Ryoo B K, Park J K. J Polym Sci, Part B: Polym Phy, 1994, 32:1427~1435
- 8 Grof I, Durcova O, Marcincin A. Acta Polymeric, 1989, 5:344~349
- 9 Li Xuedong(黎学东), Chen Mingcai(陈鸣才), Huang Yuhui(黄玉惠), et al. Chi J Acta Comp(复合材料学报), 1998, (2), in press
- 10 La Mantia F P. Adv Polym Tech, 1993, 12(1):47~59

THE MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF PP/PA6/PP-g-MAH IN-SITU COMPOSITE ——THE INFLUENCE OF BLENDING PROCEDURE

LI Xuedong, CHEN Mingcai, HUANG Yuhui, CONG Guangmin
(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Abstract Polypropylene (PP) and polyamide 6 (PA6) in-situ fibrillation blend was compatibilized with PP-g-MAH. PP, PA6 and PP-g-MAH were blended in a single screw melt extruder with different blending procedure. When there was no compatibilizer PA6 could not fibrillate in PP easily. However, in the existence of compatibilizer the interaction between PA6 and PP would change with the different procedure for adding the compatibilizer; PA6 would be the spherical particles when the compatibility was good between PP and PA6, or PA6 could form fibrils in PP. If PA6 was fibrils the blend's impact strength was improved while the tensile strength decreased.

Key words In-situ composite, Fibrillation, Compatibility