

超细聚酰胺6粒子增韧聚丙烯体系的研究*

陈 哲 王 琪 徐 伟

(高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 成都 610065)

摘 要 采用磨盘形力化学反应器室温下制备了聚丙烯(PP)/聚酰胺6(PA6)超细粉体,研究了其粒度、粒度分布及PA6超细粒子填充对PP力学性能的影响.结果表明,磨盘形力化学反应器可有效实现PP/PA6的粉碎,所得粉体平均粒径达微米级,初级粒子尺寸甚至可达纳米级,粒度分布呈双峰分布状态.在PA6和PP熔点之间的温度下加工可制得PA6超细粒子填充的PP/PA6共混体系,其力学性能明显好于PP/PA6简单共混体系,30%PA6用量下,拉伸强度由23.2MPa提高至29.3MPa, Izod缺口冲击强度由4.62kJ/m²提高到6.34kJ/m².形貌分析结果表明,由于基本保持了PA6超细粉体的原始尺寸,填充体系中PA6相区尺寸小、分布均匀,与使用增容剂得到的相区结构类似.

关键词 超细粉体,磨盘形力化学反应器,聚酰胺6,聚丙烯

聚合物共混复合体系的性能与其相结构有关,聚合物加工过程是控制相结构形成和演化的重要环节.通过特殊的加工方式控制和实现预期的相结构是目前聚合物加工的前沿领域^[1,2].聚丙烯(PP)性能优异,是最有希望工程化的通用树脂,但PP冲击韧性有待提高.聚酰胺6(PA6)与PP的性能具有很好的互补性,但相容性差.一般通过加入增容剂减小分散相尺寸,降低分散相与基体间界面张力,可以得到具有良好混溶性和力学性能的PP/PA6共混物^[3,4].也可通过无机刚性粒子填充,在不损失PP强度的基础上提高其冲击韧性^[5].

本文利用磨盘形力化学反应器提供的强大挤压、剪切力场,不用任何助剂,室温下实现对PP/PA6的固相粉碎和均匀混合,然后将PP/PA6超细粉体在PA6和PP熔点之间进行模压成型,使PP熔融成为连续相,PA6仍保持超细粒子形态,良好分散于PP基体中,得到分散相尺寸细小均匀的超细粒子增韧体系,效果与使用增容剂相当.这是一种控制聚合物共混物形态结构,提高材料性能的新方法.

1 实验部分

1.1 原料

PA6:岳阳鹰山石化公司产品,相对粘度3.2;

PP(F401):扁平带级,扬子石化公司产品;PP-g-MAH;自制.

1.2 样品制备

初始粒径为2~5mm的PA6和PP粒料按一定比例初混后由加料口进入磨盘形力化学反应器,磨盘转速控制在35~40r/min,碾磨过程产生的热量由冷却水带出,经过一次碾磨后由出料口下料,进入下一次碾磨循环.通过控制碾磨时间或碾磨循环次数控制样品粒度和混合程度.

得到的PP/PA6超细粉体100℃真空干燥48h后用平板硫化机在200℃压制成型,再用万能制样机和冲片机将所得片材制成供拉伸和冲击实验的标准样条.

1.3 测试表征

采用Shimadzu 2001型激光粒度仪测定PP/PA6超细粉体粒度及粒度分布,用JEM100-CX型透射电子显微镜观察PP/PA6超细粉体初级粒子尺寸及形貌.按ASTM D-638标准在INSTRON 4302型万能材料实验机上测试共混体系拉伸性能,按ASTM D-256标准在XJ-40A型冲击实验机上测试其冲击性能.标准冲击样条在液氮中冷冻20min,淬断后用80%甲酸溶液在50℃刻蚀5min,断面镀金后用HITACHI X-650扫描电子显微镜观察形貌(加速电压为20kV).

* 2000-10-30 收稿,2000-11-15 修稿;国家重大基础研究项目专项基金资助(基金号 G1999064809)

2 结果与讨论

2.1 碾磨力场下 PP/PA6 的固相粉碎

得到具有合适粒度和粒度分布的聚合物超细粉体是制备超细粒子填充聚合物共混体系的前提条件. 聚合物材料具有特殊的粘弹性, 仅仅利用冲击作用的常规机械粉碎方法在室温下很难将其有效粉碎, 对于尼龙类强韧性工程塑料, 一般需要低温介质深冷至材料脆化温度以下操作^[6]. 我们借鉴中国传统石磨的独特结构, 设计制造了专用于聚合物粉碎的新型加工设备——磨盘型力化学反应器. 结构分析及前期实验工作结果表明, 与传统机械粉碎设备相比, 磨盘型力化学反应器在聚合物的粉碎、分散、混合及力化学反应方面具有独特的优势^[7,8].

图 1 为 PP/PA6(80/20)在碾磨作用下的粒度变化情况. 经过 20 次碾磨循环(约 60min), 可得到平均粒径达 $0.935\mu\text{m}$ 的 PP/PA6 超细粉体. 与传统粉碎设备不同, 磨盘型力化学反应器主要利用其强大的剪切和挤压作用粉碎材料, 有利于韧性材料的粉碎, 可以在较短时间内获得粒度很小的聚合物粉体.

图 2 为经过 20 次碾磨循环后得到的 PP/

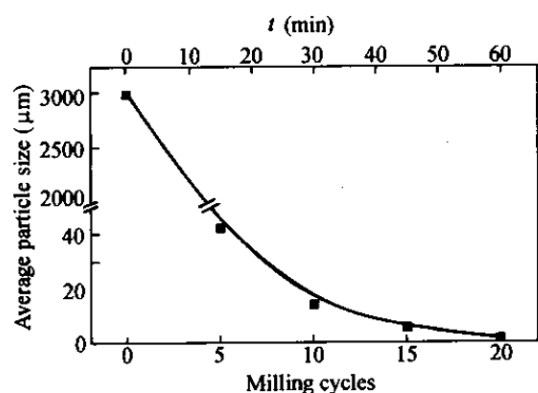
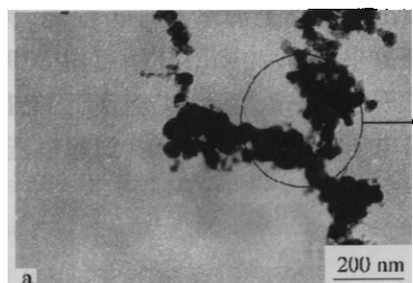


Fig. 1 Particle size reduction of PP/PA6(80/20, W/W) during pan-milling



PA6 超细粉体的粒度分布图. 经过 20 次碾磨循环后, 所有的粒子尺寸均小于 $10\mu\text{m}$, 而且粒度分布显示出双峰分布特征, 这是由于 PP 与 PA6 在碾磨力场作用下性质有一定差异, PP 脆性大, 强度小, 相对于 PA6 更容易被磨细, 粒子尺寸也较 PA6 小.

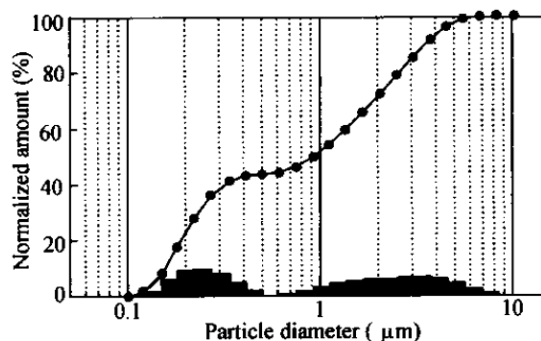


Fig. 2 Particle size distribution of PP/PA6(80/20, W/W) powder pan-milled 20 cycles

当粉体颗粒粒径减小到一定程度后, 由于比表面积增大, 表面能迅速提高, 颗粒间极易通过物理吸附作用发生聚集, 形成包含若干初级粒子的聚集体. 激光光散射法只能测定这种聚集体的尺寸, 为研究碾磨力场作用下 PP/PA6 粉体初级粒子的形貌, 我们用 TEM 对其进行了观察. 图 3 为 PP/PA6 经 35 次碾磨循环作用后得到的粉体的透射电镜照片. 可以看出, PP/PA6 超细粉体聚集体的尺寸在 $1.5\mu\text{m}$ 左右, 与激光光散射测定结果近似, 但构成该聚集体的初级粒子尺寸仅 $30\sim 50\text{nm}$, 显示了磨盘型力化学反应器在制备聚合物超细粉体方面的独特优势.

在粉碎的同时, 磨盘型力化学反应器还具有良好的分散、混合效果, 可以在固相将两种不相容的聚合物材料以粉体形式进行有效混合, 这为在不使用增容剂条件下制备 PA6 超细粒子填充 PP 聚合物材料提供了良好基础.

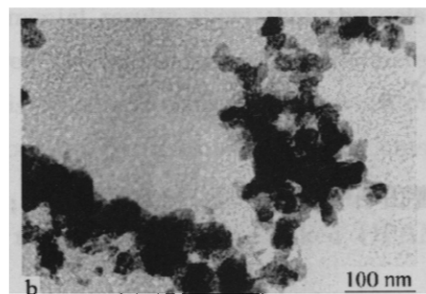


Fig. 3 TEM photographs of PP/PA6 powder pan-milled 35 cycles

2.2 PA6 超细粒子填充 PP 体系的形貌分析

聚合物共混复合材料的性能很大程度上取决于其相态结构.合适的加工条件是控制聚合物共混复合材料相态结构形成和演化的关键.为了将在固相均匀混合的 PP/PA6 超细粉体成型为 PA6 超细粒子填充 PP 材料,必须在加工过程中保证 PA6 超细粒子的形态不被破坏,因为 PA6 熔点在 220℃ 附近,而 PP 熔点在 165℃ 附近,如果利用其中约 55℃ 的温度“窗口”进行加工,不仅可以保证

PP 顺利熔融形成基体相,而且可以保持 PA6 超细粉体状态,使其作为超细粒子均匀分散于 PP 基体中起增强作用.值得指出的是,与无机刚性粒子增强聚合物体系相比,有机超细粒子具有更大的可变性,不但粒度和粒度分布可调,而且在一定温度场、应力场作用下具有变形能力,通过适当的调节,可望获得具有一定形态,如微纤、薄片等的特殊相结构,使材料具有常规共混复合方法不易得到的性能.

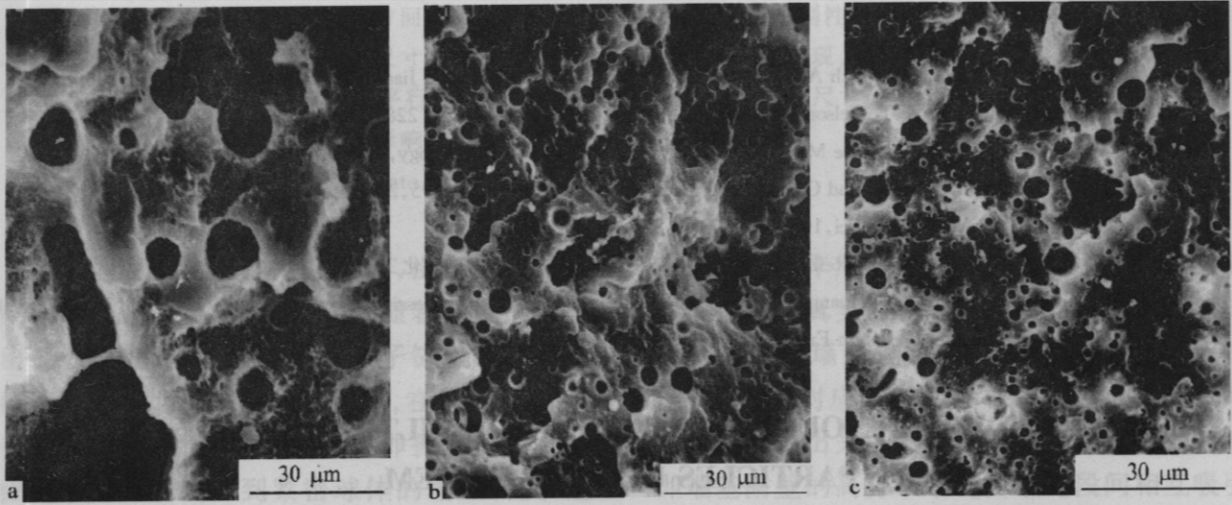


Fig. 4 Morphology of (a) PP/PA6 blend, (b) PP/PA6 with 5% compatibilizer PP-g-MAH and (c) ultra-fine PA6 filled PP system

将磨盘碾磨制备的 PP/PA6 超细粉体在 200℃ 进行模压成型,得到了 PA6 超细粒子填充 PP 体系.图 4 为 PP/PA6 简单共混物、PP-g-MAH 增容 PP/PA6 共混物及 PA6 超细粒子填充 PP 体系的液氮淬断面形貌.由于 PP 与 PA6 极性差异很大,两相间界面张力大,简单共混物中 PA6 相畴尺寸很大,且不均匀(图 4a),导致力学性能不佳.加入 PP-g-MAH 增容剂后,相结构有明显改善,PA6 分散相尺寸明显减小,分布趋于均匀(图 4b).用 PA6 超细粒子填充的 PP 体系,

尽管未使用降低两相界面张力的物质,由于 PP/PA6 超细粉体固相混合良好,在加工过程中基本保持了 PA6 超细粒子的原始尺寸,PA6 分散相尺寸很小(图 4c),与加入了 PP-g-MAH 增容剂的 PP/PA6 共混体系的相结构相似.

2.3 PA6 超细粒子增韧 PP 材料的力学性能

图 5、图 6 分别反映了 PA6 超细粒子填充对 PP 拉伸和冲击性能的影响以及与采用 PP-g-MAH 增容方法制得的产品性能对比.两种不同方法制备的增容 PP/PA6 共混物力学性能均较

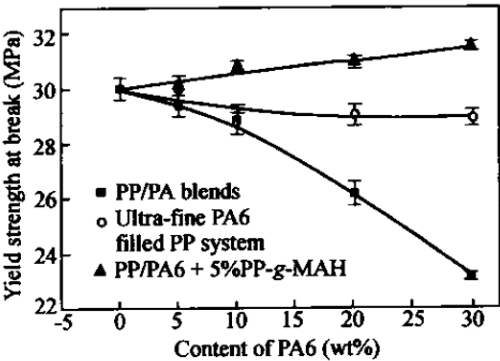


Fig. 5 Tensile strength of PA6 filled PP systems

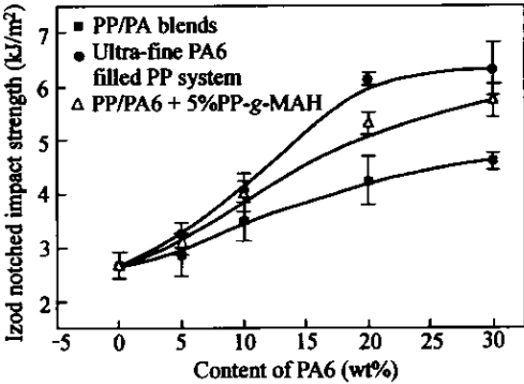


Fig. 6 Impact strength of PA6 filled PP systems

PP/PA6 简单共混物有明显提高. PP/PA6 简单共混物拉伸强度随 PA6 含量增加迅速下降, 在 PA6 含量为 30wt% 时, 体系拉伸强度从 30MPa 降至 23.2MPa, 相同 PA6 含量下, 加入了增容剂的 PP/PA6 共混物拉伸强度则提高至 31.7MPa, PA6 超细粒子填充 PP 体系拉伸强度基本维持不变, 为 29.3MPa, 与加入增容剂效果近似. PA6 超细粒子填充对冲击强度的影响好于加入增容剂体系, PA6 含量为 30wt% 时, 加入增容剂可使体系

冲击强度由 $2.69\text{kJ}/\text{m}^2$ 提高到 $5.76\text{kJ}/\text{m}^2$, 而 PA6 超细粒子填充则可使体系冲击强度提高至 $6.34\text{kJ}/\text{m}^2$. 表明通过 PA6 超细粒子填充, 可以在保持 PP 强度基本不变的情况下, 大幅度提高其冲击韧性. 通过磨盘碾磨实现 PP/PA6 体系的固相粉碎和良好混合, 具有与加入增容剂相当的增容效应, 这是一种经济、有效地在加工中控制共混复合材料的形态结构, 制备高性能材料的新方法.

REFERENCES

- 1 Hu G H, Cartier H. Proceedings of Sixteenth Annual Meeting of PPS. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2000. 105~106
- 2 Furgiele N, Lebovitz A H, Khait K, Torkelson J M. *Macromolecules*, 2000, 33(2): 225~228
- 3 Wu J Y, Lee W C, Kuo W F, Kao H C, Lee M S, Lin J L. *Advances in Polymer Technology*, 1995, 14(1): 47~58
- 4 Hornsby P R, Tung J F. *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications*, 1995, 24(2): 69~77
- 5 Fu Q, Wang G H, Shen J. *J Appl Polym Sci*, 1993, 49: 673~685
- 6 Meng X Z(孟祥增), Yang J Z(杨锦宗). *Refined Petro-Chemical Engineering(精细石油化工)*, 1993, 16(2): 48~52
- 7 Xu X, Wang Q, Kong X A, Zhang X D, Huang J G. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, 1996, 25(3): 152~158
- 8 Xu X, Wang Q, Cao J Z, Huang J G. *Polym Eng Sci*, 1997, 37: 1091

STUDIES ON TOUGHENING EFFECT OF ULTRA-FINE PA6 PARTICLES UPON PP SYSTEM

CHEN Zhe, WANG Qi, XU Xi

(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,
Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract A novel technique to optimize the morphology and thus to enhance the mechanical properties of polypropylene(PP)/polyamide 6 (PA6) system was reported in this paper. Through pan-milling at ambient temperature, PP/PA6 pellets of particle size 2~5mm can be effectively pulverized down to well mixed micro-meter or even to nano-meter scale powders. By press molding the obtained ultra-fine PP/PA6 powder at a temperature between the melt points of PA6 and PP(say, 200°C), a ultra-fine PA6 particle filled PP blend can be obtained, in which PP is the matrix, and PA6 powders maintain at solid state and are dispersed in PP matrix at micrometer scale. Morphological analysis shows that the domain size of PA6 in the system is much smaller than that of PP/PA6 blend and is similar to that of PP/PA6 blend compatibilized by PP-g-MAH. The mechanical properties of the system is much better than those of the PP/PA6 blend. The tensile strength of the ultra-fine PA6 particle filled PP/PA6 (70/30) blend is 29.3MPa, which is 6.1MPa higher than that of the PP/PA6 blend. Izod notched impact strength of the ultra-fine PA6 particle filled PP/PA6 (70/30) blend is $6.34\text{kJ}/\text{m}^2$, which is $1.72\text{kJ}/\text{m}^2$ higher than that of the PP/PA6 blend. These properties are comparable with those of the PP-g-MAH compatibilized PP/PA6 blend, i. e., pan-milling has the similar compatibilizing effect on PP/PA6 systems as that of incorporating a compatibilizer.

Key words Ultra-fine particles, Pan-milling, Polyamide 6, Polypropylene