

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.12.023

离子液体增容PP/PA6共混物

田银彩, 刘桂宙

(河南工程学院材料工程学院, 郑州 451191)

摘要: 为了提高非极性聚丙烯(PP)与极性聚酰胺6(PA6)的相容性,以ILs(ILs)为增容剂,采用双螺杆挤出机和注塑机制备PP/PA6/ILs哑铃状试样。通过X射线衍射仪、差示扫描量热仪、扫描电子显微镜和万能试验机研究不同ILs含量对PP/PA6/ILs共混物的结晶结构、热性能、断面形貌和力学性能的影响。研究发现与纯PP样品相比,PP/PA6和PP/PA6/ILs共混物中出现新的 β 晶型,随着ILs含量的增加,PP和PA6的晶体结构均未发生变化;随着ILs含量的增加,PP/PA6/ILs共混物中PA6的熔融温度(T_m)和结晶温度(T_c)均显著降低,而PP的 T_m 和 T_c 并未发生明显变化。另外,随着ILs含量的增加,PP和PA6的结晶度均降低;从PP/PA6/ILs共混物的断面形貌可知ILs的加入提高了PP与PA6的相容性;当ILs质量分数为10%时,PP/PA6/ILs共混物的拉伸强度和断裂伸长率均最大,分别为33.21 MPa和191.25%,与PP/PA6共混物相比二者分别提高了12.6%和847.7%。

关键词: 聚丙烯;聚酰胺6;离子液体;相容性;力学性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)12-0145-05

Compatibilization of PP/PA6 Blends with Ionic Liquids

Tian Yincai, Liu Guizhou

(College of Materials Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China)

Abstract : The dumbbell shape specimens of polypropylene (PP) and polyamide 6 (PA6) with ionic liquids (ILs) as compatibilizer were prepared using a twin-screw extruder and an injection molding machine. The influence of ILs contents on the crystal structure, thermal properties, section morphologies and mechanical properties of PP/PA6/ILs blends was investigated by X-ray diffractometer, differential scanning calorimeter, scanning electron microscope and universal testing machine. Compared to pure PP samples, a new β crystal structure appears in PP/PA6 and PP/PA6/ILs blends. The crystal structure of PP and PA6 do not change with the increase of ILs content. The melting temperature (T_m) and crystallization temperature (T_c) of PA6 in PP/PA6/ILs blends significantly decrease with the increase of ILs content, while the T_m and T_c of PP do not show significantly change. In addition, the crystallinity of PP and PA6 decrease with the increase of ILs content. According to the cross-sectional morphology of PP/PA6/ILs blends, the addition of ILs improve the compatibility between PP and PA6. When the content of ILs is 10%, the tensile strength and elongation at break of PP/PA6/ILs blend reach the highest, which are 33.21 MPa and 191.25%, respectively. Compared with PP/PA6 blend, they increase by 12.6% and 847.7%, respectively.

Keywords : polypropylene ; polyamide 6 ; ionic liquids ; compatibility ; mechanical property

聚合物共混是一种低成本生产新型聚合物材料的有效途径。但从热力学的角度来看,大多数聚合物是不相容的。不混溶聚合物共混物的典型例子是聚丙烯(PP)和聚酰胺6(PA6)共混物。然而,不混溶混合物是具有较差力学性能的两相模型,这限制了其在许多情况下的使用。通常,PP/PA6二元聚

合物共混物的增容主要通过两种途径来实现良好的界面黏附^[1-3]:一种是加入与两种不混溶的均聚物具有化学亲和力的嵌段或接枝共聚物;另一种是加入前体,该前体可以诱导官能化聚合物的原位偶联反应以在聚合物-聚合物界面形成嵌段或接枝共聚物。后一种路线引起了人们的极大兴趣,例如用马

通信作者: 田银彩,博士,讲师,主要研究方向为高性能纤维及复合材料

收稿日期: 2023-11-07

引用格式: 田银彩,刘桂宙. 离子液体增容PP/PA6共混物[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(12): 145-149.

Tian Yincai, Liu Guizhou. Compatibilization of PP/PA6 blends with ionic liquids[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(12): 145-149.

来酸酐(MA)接枝PP(PP-g-MA)或乙烯-辛烯共聚物接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(POE-g-GMA)^[4-5]。然而,为了获得所需的力学性能,这些接枝共聚物添加的质量分数较大(至少20%)。

离子液体(ILs)作为“绿色溶剂”,由于其具有蒸汽压低、不易挥发、热稳定性良好和对各种材料的良好溶解性方面的优异性能,在许多领域得到了广泛的应用,尤其是作为增塑剂在材料加工中被广泛应用,如PA6^[6]、聚氯乙烯(PVC)^[7]、玉米粉/聚酯共混物^[8]等。然而,很少有研究使用ILs作为增容剂提高聚合物的相容性。因此,笔者使用ILs作为PP/PA6共混物的增容剂。首先采用双螺杆挤出机和注塑机制备了不同ILs含量的PP/PA6/ILs试样。然后研究ILs含量对PP/PA6/ILs试样的晶体结构、热行为、形貌和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:2348TX,胶粒,德国巴斯夫股份有限公司;

PA6:B4040G6,胶粒,南京宏瑞塑料制品有限公司;

ILs (1-丁基-3-甲基咪唑氯盐):分析纯,上海成捷化学有限公司。

1.2 主要设备及仪器

粉碎机:广州市旭朗机械设备有限公司;

双螺杆挤出机:SJSZ-10A型,武汉瑞鸣塑料机械制造有限公司;

注塑机:SZS-15型,武汉瑞鸣塑料机械制造有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8ADVANCE型,德国Bruker公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20型,美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta 250型,捷克FEI公司;

电子万能试验机:5965型,美国Instron公司。

1.3 试样制备

采用功率为1 800 W、转速为25 000 r/min的粉碎机,对不同ILs质量分数比(0, 5%, 10%, 15%和20%)的PP/PA6(75/25)共混物进行了混合,混合时间为2 min。使用螺杆直径为10 mm,长径比为25的双螺杆挤出机,螺杆转速为30 r/min,在200, 215, 225 °C和235 °C下通过熔融挤出混合物。使用注塑机制备哑铃形试样(50 mm×5 mm×1.5 mm)。注塑

温度和成型温度分别为240 °C和50 °C,注射压力为0.6 MPa。

1.4 测试与表征

(1) XRD表征。采用XRD仪表征PP/PA6/ILs共混物的晶体结构,测试电压为40 kV,扫描速率为5 °/min,扫描范围为10°~35°。

(2) DSC测试。采用DSC仪表征PP/PA6/ILs共混物的热行为,在氮气环境下,以±10 °C/min的扫描速率,在100~240 °C的范围内记录“加热-冷却-加热”循环。

采用公式(1)计算PP和PA6的结晶度(X_c):

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_0 \times W} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_c 是PP或PA6的结晶焓; ΔH_0 是理论上PP或PA6完全结晶的热焓,为209 J/g^[9]或230 J/g^[10];W是PP或PA6的质量分数。

(3) SEM表征。采用SEM表征PP/PA6/ILs共混物的断面形貌。样品在液氮中脆断,然后用金溅射涂覆所得断裂表面,以确保用于成像的表面导电性。

(4)力学性能测试。采用电子万能试验机测试PP/PA6/ILs共混物的力学性能。按照GB/T 1040-1992进行测试,隔距40 mm,拉伸速率20 mm/min,每个样品测5次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 PP/PA6/ILs共混物晶体结构

PP是一种多晶型聚合物,具有三种已知的潜在晶体,即 α 、 β 和 γ ^[11]。近年来,全同立构聚丙烯 β 晶体因其优异的热性能和力学性能而受到更多关注。采用XRD研究ILs含量对PP和PA6晶体形态的影响。

图1为PP, PA6和不同ILs含量PP/PA6共混物的XRD图。纯PP属于 α 晶型,特征峰位置主要在14.0°, 16.8°, 18.5°和21.6°处,分别对应(110), (040), (130)和($\bar{1}$ 31)平面。PP/PA6和PP/PA6/ILs共混物在16.0°处出现新的特征峰,属于PP的 β 晶型对应的(300)平面。 β -PP的获得常通过引入 β 成核剂、温度梯度和熔体的剪切或拉伸等途径^[12]。根据之前的研究发现^[13-14], β -PP的形成是由PP和PA6的不同结晶温度以及注塑过程中的剪切流场共同作用引起的。

另外,由图1可知,与纯PA6相比,PP/PA6和PP/PA6/ILs共混物中结晶PA6的反射峰较难识别,这可以从两个方面来解释:一方面,PA6具有相对较低的

质量分数和较低的结晶度,这将降低晶体反射的强度;另一方面,PA6是一种半结晶聚合物,在 $2\theta=20.5^\circ$, 24° 和 21.5° 处具有两种常见的晶体形式(α 和 γ),分别对应于(200), (002)和(001)平面的衍射^[15]。PA6的晶体反射可以被 α -PP的($\bar{1}31$)平面掩盖。与PP/PA6共混物相比,PP/PA6/ILs共混物并未出现新的晶型,说明ILs的添加以及ILs的添加量并未改变PP和PA6的晶体结构。

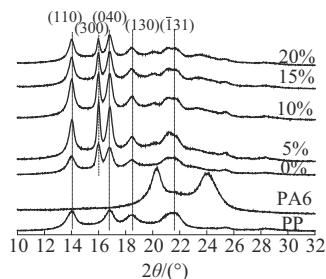


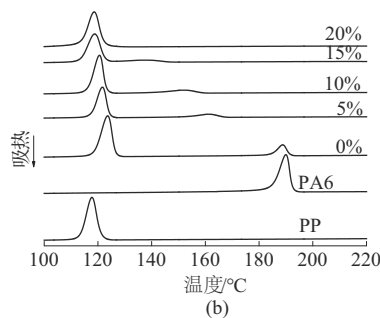
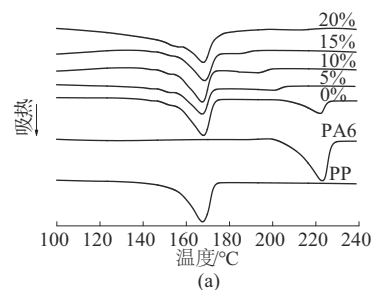
图1 不同质量分数ILs的PP/PA6/ILs共混物XRD图

2.2 PP/PA6/ILs共混物热行为

图2为不同ILs含量的PP, PA6和PP/PA6/ILs共混物的熔融和非等温结晶行为。表1汇总了PP和PA6的熔融温度(T_m)、结晶温度(T_c)和结晶度(X_c)。对于纯PP和PA6样品的熔融行为(图2a),各自在 167.6°C 和 222.9°C 出现吸热峰,分别对应于 α -PP和 α -PA6的 T_m 。在PP/PA6/ILs共混物中, 153.5°C 出现一个新的肩部吸热峰,对应于 β -PP的 T_m ,这与图1所示的结果一致。PP在PP/PA6/ILs共混物中的 T_m 与PP/PA6共混物相比没有显著的变化。PA6的 T_m 随着ILs含量的增加而降低。之前的研究^[6]发现这是因为ILs作为增塑剂破坏了PA6分子中的氢键,降低了晶相的完整性。由图2b可知,PP/PA6共混物中PP的 T_c 高于纯PP,这是由于PA6的异核作用。然而,在PP/PA6共混物和纯PA6之间,PA6的 T_c 没有显著变化。此外,随着PP/PA6/ILs共混物中ILs含量的增加,PP和PA6的 T_c 都向较低的温度移动。PA6的位移比PP的位移更明显,表明由于ILs与PA6之间的相互作用,ILs的加入对PA6结晶的影响比对PP的影响更显著。Xue等^[16]在以PP-g-MA作

表1 不同质量分数ILs的PP/PA6/ILs共混物中PP和PA6的 T_m , T_c 和 X_c

ILs质量分数/%	$T_m/^\circ\text{C}$		$T_c/^\circ\text{C}$		$X_c/\%$	
	PP	PA6	PP	PA6	PP	PA6
0	167.9	222.1	123.6	188.8	37.8	21.4
5	167.3	200.9	121.7	160.9	34.8	9.5
10	167.4	193.2	120.6	151.3	32.7	6.8
15	168.4	186.6	118.8	136.7	31.8	4.3
20	167.9		118.3		31.5	



a—熔融曲线;b—结晶曲线

图2 不同质量分数ILs的PP/PA6/ILs共混物熔融和结晶曲线

为增容剂的聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)/PP共混物中也强调了同样的行为。PP和PTT的 T_c 明显向较低的温度移动。与PP相比,PTT的 T_c 变化更显著。甄向时等^[17]研究了离聚物对高密度聚乙烯(PE-HD)-PA6共混物的增容作用,由于离聚物具有与PE-HD和PA6形成相互作用的能力,因此加入离聚物后,PE-HD和PA6的 T_c 和 T_m 降低。

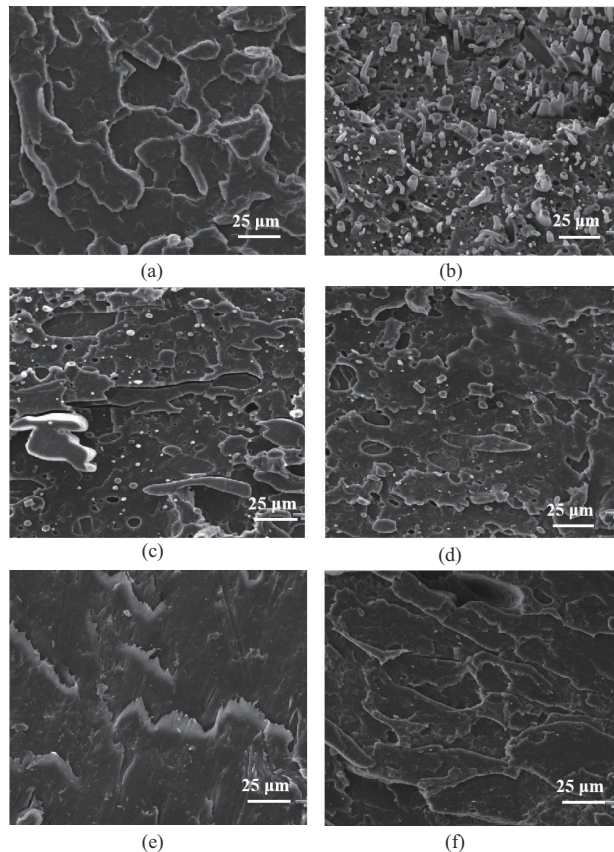
对于ILs增容的PP/PA6共混物, T_m 和 T_c 的变化也表明ILs的加入改善了PP/PA6共混物的相容性。事实上,熔融和结晶温度的变化表明,ILs通过与PP和PA6建立两种类型的相互作用,作为位于PP/PA6共混物界面的增容剂,这两种相互作用分别是PA6的N—H和ILs的阴离子之间的极性-极性相互作用以及PP和ILs的阳离子之间的非极性-非极性相互作用。这两种相互作用可以改善PP和PA6两相之间的相容性。

由表1可知,PP和PA6的结晶度都随着ILs含量的增加均降低。这可能是由于界面处的ILs阻碍了二者晶体的形成。

2.3 PP/PA6/ILs共混物断面形貌

图3为PP和不同质量分数ILs的PP/PA6/ILs共混物的断面形貌。PP的断面(图3a)是光滑的,这是由于在液氮低温下属于脆性断裂。然而,PP/PA6共混物的断面(图3b)是粗糙的。PP形成连续相,而PA6作为分散相形成了具有不规则形状、不同尺寸的原纤维结构,在脆断过程中,部分原纤维被拔出,留

下孔洞。这是由于PP和PA6之间较差的相互作用和相对较高的界面张力,自发地产生了相分离形态和较差的界面黏附性。ILs的加入改善了PP/PA6共混物形态的均匀性。此外,随着ILs含量的增加,几乎很难分辨出分散相。这意味着ILs可以有效地提高PP与PA6的相容性。



a—PP;b—0% ILs;c—5% ILs;d—10% ILs;e—15% ILs;f—20% ILs

图3 不同质量分数ILs的PP/PA6/ILs共混物的断面形貌

2.4 PP/PA6/ILs共混物的拉伸性能

表2为不同质量分数ILs的PP/PA6/ILs共混物的力学性能。由表2可知,PP/PA6共混物的拉伸强度和断裂伸长率为29.50 MPa和20.18%,与PP/PA6/ILs共混物相比,PP/PA6共混物的断裂伸长率较低。在PP/PA6/ILs共混物中,拉伸强度和断裂伸长率均随着ILs含量增加呈现先增加后降低趋势。当ILs质量分数为10%时,拉伸强度和断裂伸长率分别为33.21 MPa和191.25%,与PP/PA6共混物相比,二者分别提高了12.6%和847.7%。Chow等^[12]研究了类似的PP/PA6(70/30)混合物发现,使用质量分数为5%和10%的PP-g-MA会使断裂伸长率略有增加,需要使用质量分数为20%的PP-g-MA才能显著改善力学性能。

当ILs质量分数为15%时,PP/PA6/ILs共混物的拉伸强度和断裂伸长率降低。这应该是由ILs在PP/PA6/ILs共混物中起到增容和增塑两种作用。随着ILs含量的增加,增塑作用起主导作用,相容性变弱。界面附着力越差,界面脱黏就越容易,力学性能就越差。此外,根据所讨论的DSC结果(表1)发现,ILs的添加降低了PP和PA6的结晶度,从而提高了延展性。但是过量ILs的使用抑制了微晶区域的形成,导致形成结晶网络的效果较差^[18]。

表2 不同质量分数ILs的PP/PA6/ILs共混物的力学性能

ILs质量分数/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
0	29.50±0.44	20.18±1.38
5	31.06±0.64	75.55±4.74
10	33.21±0.40	191.25±3.54
15	32.43±0.68	166.10±1.65
20	28.78±0.52	125.31±2.45

3 结论

(1)纯PP属于 α 晶型,而对于PP/PA6共混物,由于PP和PA6的不同结晶温度以及注塑过程中的剪切流场共同作用,形成 β 新晶型。由于PA6含量和结晶度均较低,PA6的晶体反射被 α -PP的($\bar{1}$ 31)平面所掩盖。

(2)随ILs含量的增加,PP/PA6/ILs共混物中PA6的 T_m 和 T_c 显著降低,而PP的 T_m 和 T_c 没有明显变化,而二者的结晶度均降低。

(3)从PP/PA6/ILs共混物断面形貌反映出ILs的加入提高了PP和PA6之间的相容性。由于ILs的增容和增塑作用,拉伸强度和断裂伸长率随ILs含量的增加呈现先增加后降低趋势。当ILs质量分数为10%时,拉伸强度和断裂伸长率最高分别为33.21 MPa和191.25%,与PP/PA6共混物相比,分别提高了12.6%和847.7%。

参考文献

- [1] Cartier H, Hu G H. A novel reactive extrusion process for compatibilizing immiscible polymer blends[J]. Polymer, 2001, 42: 8 807–8 816.
- [2] Eastwood E, Viswanathan S, Kumar D, et al. Methods to improve the properties of polymer mixtures: Optimizing intermolecular interactions and compatibilization[J]. Polymer, 2005, 46: 3 957–3 970.
- [3] Wang D, Xie X M. Novel strategy for ternary polymer blend compatibilization[J]. Polymer, 2006, 47: 7 859–7 863.
- [4] 王玉, 孙文杰, 马玉录, 等. 增容作用对PP/PA6原位微纤复合材料形貌及性能的影响[J]. 中国塑料, 2021, 35(5): 1–5.
Wang Yu, Sun Wenjie, Ma Yulu, et al. Effect of compatibilizer on morphology and performance of PP/PA6 microfibrillar composites

- [J]. China Plastics, 2021, 35(5):1-5.
- [5] 康永. POE-g-GMA对PP/PA6共混物力学性能的影响[J]. 橡塑技术与装备, 2018, 44(10):40-45.
- Kang Yong. Influence of POE-g-GMA on the mechanical properties of PP/PA6 blends[J]. China Rubber Plastics Technology and Equipment, 2018, 44(10):40-45.
- [6] Tian Y C, Qin H L, Yang X Q, et al. Influence of ionic liquids on the structure of polyamide 6[J]. Materials Letters, 2016, 180: 200-202.
- [7] Rahman M, Brazel C S. Ionic liquids: New generation stable plasticizers for poly(vinyl chloride)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91:3 371-3 382.
- [8] Polaskova M, Cermak R, Polasek Z, et al. Influence of ionic liquids on the morphology of corn flour/polyester mixtures[J]. Starch-Stärke, 2018, 70:1-6.
- [9] 周仕龙, 向萌, 杨菁菁, 等. PP/PA6/SiO₂纳米复合材料的非等温结晶动力学[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(3):115-120.
- Zhou Shilong, Xiang Meng, Yang Jingjing, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of PP/PA6/SiO₂ nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3):115-120.
- [10] Zhang C F, Liu Y H, Liu S X. Crystalline behaviors and phase transition during the manufacture of fine denier PA6 fibers[J]. Science China, 2009, B52:1 835-1 842.
- [11] Feng M H, Zhang G Y, Gu Y M, et al. Study on crystallization property of block copolymerized polypropylene[J]. Journal of Zhongkai University of Agriculture and Engineering, 2016, 29(4): 1-5.
- [12] Chow W S, Mohd Ishak Z A, Karger-Kocsis J, et al. Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/polypropylene/organoclay nanocomposites[J]. Polymer, 2003, 44:7 427-7 440.
- [13] 查小月, 曾明, 胡章润, 等. 新型 α 和 β 成核剂对PP结晶和力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(1):107-112.
- Zha Xiaoyue, Zeng Ming, Hu Zhangrun, et al. Effects of new novel α/β nucleators on mechanical and crystallization properties of PP[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(1):107-112.
- [14] Yang Z G, Zhang Z S, Tao Y J, et al. Preparation, crystallization behavior and melting characteristics of β -nucleated isotactic polypropylene blends with polyamide 6[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112:1-8.
- [15] Garbarczyk J, Paukszt D, Borysiak S, et al. Polymorphism of isotactic polypropylene in presence of additives, in blends and in composites[J]. Journal of Macromolecular Science Part B-Physics, 2002, B41:1 267-1 278.
- [16] Xue M L, Yu Y L, Chuah H H. Reactive compatibilization of poly(trimethylene terephthalate)/polypropylene blends by polypropylene-graft-maleic anhydride. Part 2. Crystallization behavior[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B-Physics, 2007, 46(3):603-615.
- [17] 甄向时, 张莉彦, 石美浓, 等. 离聚物与PE-g-MAH对HDPE/PA6体系的增容改性研究[J]. 塑料科技, 2019, 47(12):18-23.
- Zheng Xiangshi, Zhang Liyan, Shi Meinong, et al. Study on compatibilization modification of HDPE/PA6 system by ionomer and PE-g-MAH[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(12):18-23.
- [18] Livi S, Duchet J, Gerard J F. Nanostructuration of ionic liquids in fluorinated matrix: influence on the mechanical properties[J]. Polymer, 2011, 52:1 523-1 531.