

多单体接枝聚丙烯对 PP/PA6 共混物形态及力学性能的影响

敖玉辉¹ 刘秀森¹ 姚永南¹ 胡江涛¹ 朱艳秋¹ 张会轩^{1,2}

(1. 长春工业大学生物工程学院, 长春 130012; 2. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 用同向双螺杆挤出机制备了马来酸酐(MAH)、苯乙烯(St)多单体熔融接枝聚丙烯[PP-g-(St-MAH)], 将其作为增容剂在 Haake 转矩流变仪上与 PP/PA6 共混得到 PP/PA6/PP-g-(St-MAH) 共混物, 并对共混物的性能及结构进行了表征。结果表明, 该增容剂明显改善了共混物的力学性能, 当增容剂含量为 15~20 份时, 共混物的冲击强度和拉伸屈服强度达最大值。采用扫描电子显微镜观察共混物试样断面的形态, 发现分散相的粒径明显减小, 且分散均匀。

关键词 聚丙烯 尼龙 6 多单体接枝聚丙烯 增容剂 共混物 相形态 力学性能

聚丙烯(PP)和尼龙(PA)共混可以得到具有优良化学稳定性、尺寸稳定性和耐湿性良好的材料^[1]。但是, 由于 PP 和 PA 属于热力学不相容体系, 必须引入合适的增容剂来增加两相体系的相容性。为了解决这一问题, 学者们在寻找合适的增容剂方面进行了许多有益的尝试和研究^[2-8], 其中一个成功的例子就是将马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)作为第三组分加入到共混体系中^[9]。但由于 MAH 的接枝率较低, 增容效果不是很理想。李颖等^[10]研究了苯乙烯(St)作为共单体使 PP 接枝 MAH 的反应, 得到了接枝率较高的 MAH、St 多单体接枝 PP[PP-g-(St-MAH)]。

笔者采用多单体熔融接枝方法制得 PP-g-(St-MAH), 并以此作为增容剂来增容 PP/PA6 共混物。共混物粘度变化和红外光谱证明酸酐基团与 PA6 末端的氨基发生了反应, 并用扫描电子显微镜(SEM)观察了共混物试样断面形貌, 同时对共混物的力学性能进行了考察。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: K8303, 粒料, 熔体流动速率(MFR)为 2.0 g/10 min, 中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司;

PA6: 使用前在 80℃真空烘箱中干燥 24 h, 黑龙江省尼龙厂;

过氧化二异丙苯(DCP): 化学纯, 北京市西中化工厂;

MAH: 分析纯, 上海化学试剂三厂;

甲苯、丙酮: 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司;

St: 工业品, 市售。

1.2 主要仪器和设备

双螺杆挤出机: L/D = 44, 南京橡塑机械厂;

Haake 转矩流变仪: Rheocord 90 型, 美国 Perkin-Elmer 公司;

红外光谱(IR)仪: IR-400 型, 日本岛津制作所;

SEM: JSM5600 型, 日本电子公司;

平板硫化机: XLB 型, 青岛第三橡胶机械厂。

1.3 试样制备

(1) PP-g-(St-MAH) 的制备

将 MAH 研磨后过 25 μm 筛, 按不同配比精确称量 PP、MAH、St、DCP 和其它助剂, 将各组分加入高速搅拌机中, 在少量分散助剂的作用下使物料均匀混合, 然后将物料加入挤出机料斗中进行熔融挤出, 挤出机各段温度分别为 140、150、160、190、190、190、190、190、200℃, 制成不同相对接枝率、不同交联度的 PP-g-(St-MAH), 切粒备用。

(2) 共混物试样制备

将在真空烘箱中 80℃干燥 24 h 的 PP、PA6、PP-g-(St-MAH) 按配方称量。首先加入 PP, 2 min 后加入 PA6, 混合 3 min 后加入 PP-g-(St-MAH), 混合 2 min, 预混后将物料加入 Haake 转矩流变仪, 在共混温度 230℃、转速 60 r/min 下共混 6 min, 然后挤出造粒。将得到的共混物粒料用平板硫化机压片, 然后用哑铃形切刀裁成标准试样。

1.4 性能测试

(1) IR 测试: 对接枝共聚物按文献[10]进行提纯, 将少量提纯的 PP-g-(St-MAH) 分别在平板硫化机上于 200℃和 230℃压制成厚度为 100 μm 左右的

透明薄膜, 进行 IR 测试。

(2) 力学性能测试: 缺口冲击强度按 ASTM D 256-02 测试, 测试温度为 23 ℃, 每组试样为 5 个, 取其冲击强度平均值; 拉伸强度按 ASTM D 638-91 测试, 每种含增容剂的共混物试样测试数量为 5 个, 取其平均值, 测试温度为 23 ℃。

(3) SEM 测试: 分别将不同增容剂含量的共混物冲击试样低温脆断后, 用甲酸刻蚀掉 PA6 相, 经真空镀金处理后, 用 SEM 观察并拍照。

(4) MFR 按 GB/T 3682-1983 测试, 测试条件为: 230 ℃, 2.16 kg;

(5) 相对接枝率测定: 用 IR 法测定, R 值按 (1) 式计算:

$$R = A_{1781} / A_{1167} \quad (1)$$

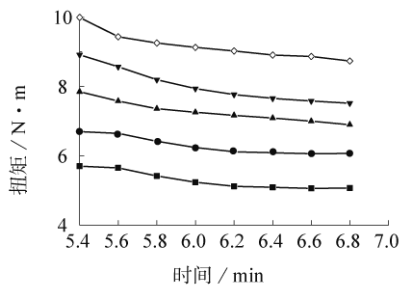
式中: R ——相对接枝率;

A_{1781} 、 A_{1167} ——分别为 MAH、PP 特征吸收峰的面积。

2 结果与讨论

2.1 PP-g-(St-MAH) 含量对共混物流变性能的影响

图 1 给出了增容剂 PP-g-(St-MAH) 含量不同的 PP/PA6(80/20) 共混物最后 2 min 内的扭矩与时间的变化曲线。由图 1 可以看出, 加入增容剂后共混物的平衡扭矩明显提高, 且随着增容剂含量的增加, 其平衡扭矩也逐渐上升, 这意味着共混物的粘度增大。这是因为体系中有接枝共聚物生成, 分析认为 PP-g-(St-MAH) 中的酸酐基团与 PA6 末端的氨基发生反应而生成 PP-PA6 接枝共聚物。其他研究者^[9,11]也证实了这一反应的发生。



增容剂含量: ■—0份; ●—5份; ▲—10份; ▼—15份; ◇—20份

图 1 PP-g-(St-MAH) 含量不同的 PP/PA6(80/20) 共混物的扭矩-时间曲线

2.2 共混物的 IR 图谱

为了进一步证明共混物中是否有反应发生, 对 PP-g-(St-MAH) 含量为 20 份的 PP/PA6/PP-g-(St-MAH) 共混物和 PP-g-(St-MAH) 进行了 IR 表征。

图 2 给出了两者的 IR 谱图。由图 2 可见, PP-g-(St-MAH) 在 1781 cm^{-1} 处有明显的酸酐羰基特征吸收峰, 而在 PP/PA6/PP-g-(St-MAH) 共混物的 IR 图中, 此处的羰基特征吸收峰却消失了, 可以认为这是 PP-g-(St-MAH) 中的酸酐基团与 PA6 末端的氨基发生反应所致。

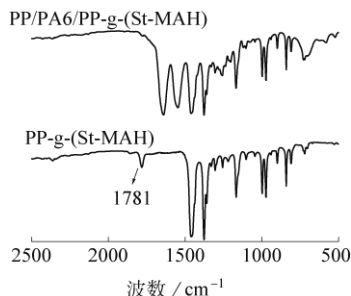


图 2 PP-g-(St-MAH) 及其与 PP/PA6 共混物的 IR 图谱

2.3 PP-g-(St-MAH) 含量对共混物力学性能的影响

图 3 给出了不同 PP-g-(St-MAH) 含量的 PP/PA6/PP-g-(St-MAH) 共混物的缺口冲击强度。从图 3 可以看出, 在 PP/PA6(80/20) 共混物中, 加入增容剂 PP-g-(St-MAH) 可大幅提高共混物的缺口冲击强度, 并且共混物的缺口冲击强度随着增容剂含量的增加呈上升趋势, 在研究范围内当 PP-g-(St-MAH) 含量为 20 份时其缺口冲击强度达到最大值。这是因为随增容剂含量的增加, 体系中生成的 PP-PA6 接枝共聚物增多, 大量的接枝共聚物分散在 PP 与 PA6 的相界面, 增加了两相的界面粘合力, 降低了两相界面的张力, 使体系的相容性提高所致。同时它还能抑制分散相的凝聚, 促进 PA6 相的分散。从图 5 的 SEM 照片可以清楚地观察到。

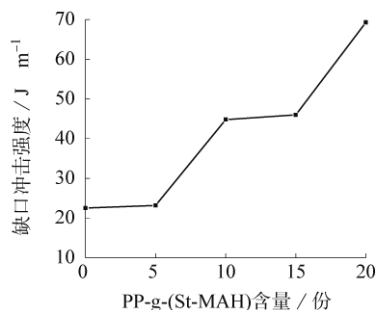


图 3 PP-g-(St-MAH) 含量对 PP/PA6/PP-g-(St-MAH) 共混物的缺口冲击强度的影响

图 4 给出不同 PP-g-(St-MAH) 含量的 PP/PA6/PP-g-(St-MAH) 共混物的拉伸屈服强度变化曲线。由图 4 可以看出, PP/PA6/PP-g-(St-MAH) 共混物的拉伸屈服强度随增容剂含量的增加而逐渐上升, 当

增容剂含量为 15 份时达到最大值,再增加增容剂的含量,其拉伸屈服强度迅速下降。因为 PP 和 PA6 形成的接枝共聚物分散在两相界面,适量的增容剂增加了两相界面粘合力,而过量的增容剂有可能造成少量聚集现象,从而影响了共混物的拉伸性能。

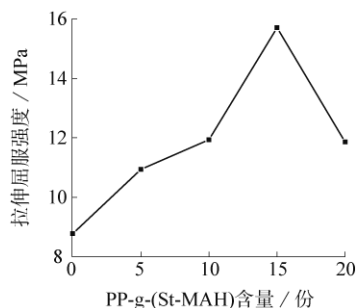
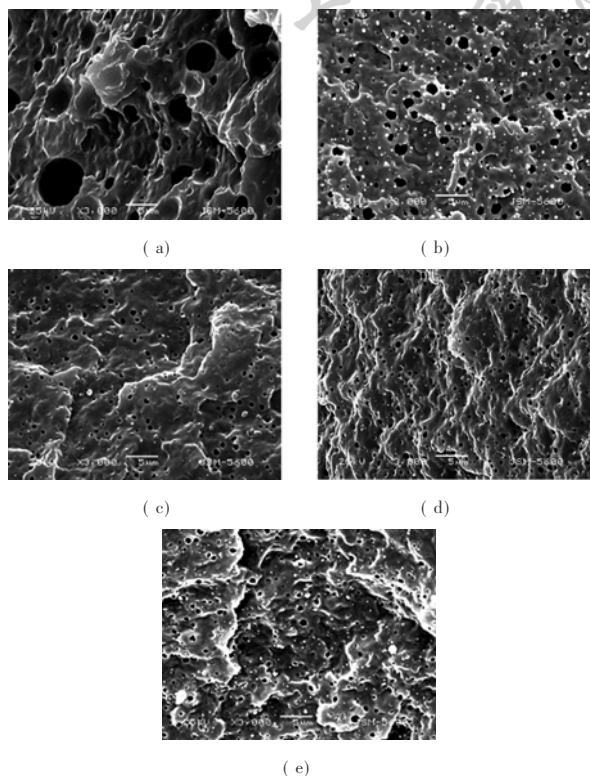


图4 PP-g-(St-MAH) 含量对 PP/PA6/PP-g-(St-MAH) 共混物拉伸屈服强度的影响

2.4 增容剂对共混物相形态的影响

(1) 增容剂含量的影响

一般说来,两相不相容的聚合物共混物的相形态与其力学性能有着密切的联系,相形态(包括分散相粒子的尺寸、粒子分散的均匀性等)较好的共混物往往具有良好的力学性能。这一现象已经被许多研究者所证实^[12-13]。图5是不同增容剂含量的



增容剂含量: a—0; b—5 份; c—10 份; d—15 份; e—20 份
图5 PP-g-(St-MAH) 含量对 PP/PA6/PP-g-(St-MAH) 共混物相形态的影响

PP/PA6/PP-g-(St-MAH) 共混物的 SEM 照片。从图 5 可以看出,当没有加入增容剂时,共混物中分散相的粒子尺寸较大,且分散不均匀。这是由于 PP 和 PA6 的共混物属于热力学不相容体系,两相由于极性相差较大,分散相很容易聚集,造成分散性不好,从而影响共混物的力学性能;当加入 5 份增容剂后,分散相粒子尺寸明显变小,为原来的 1/7 ~1/5,且粒子分散均匀;当增容剂含量为 10 份时,粒径继续减小,再增加增容剂含量,粒径没有明显变化。这是由于 PA6 在 PP 中的分散主要受两种作用的影响:一种是外界作用于共混体系的剪切力;另一种是分散相本身的凝聚作用。在相同的剪切作用下,分散相自身的凝聚作用对其在 PP 中的分散至关重要。当加入增容剂后,PP-PA6 接枝共聚物分布在两相界面处,增加了分散相 PA6 与连续相 PP 之间的结合力,使分散相很难再有机会聚集到一起。因此可以达到分散相粒径小且分散良好的相形态。

(2) 增容剂接枝率的影响

图6是含有不同相对接枝率增容剂的 PP/PA6 共混物的 SEM 照片。从图6可以看到,在增容剂交联度相同的情况下,含有较高接枝率 PP-g-(St-MAH) 的共混物表现出更好的相容性。这是由于随着接枝率的提高,单位质量增容剂中的 MAH 含量增加,可以与 PA6 中的氨基发生反应的羰基官能团的数量增加,在两相界面形成更多的 PP-PA6 接枝共聚物,从而起到界面增容剂的作用。所以共混体系分散相的平均粒径更小,粒子分布更均匀些。

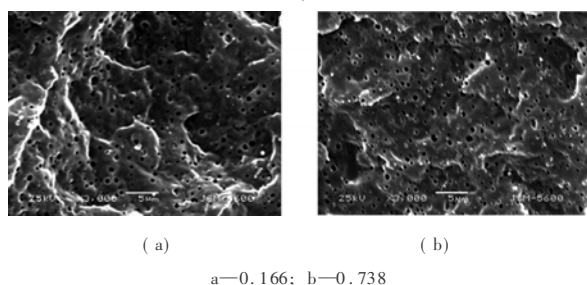
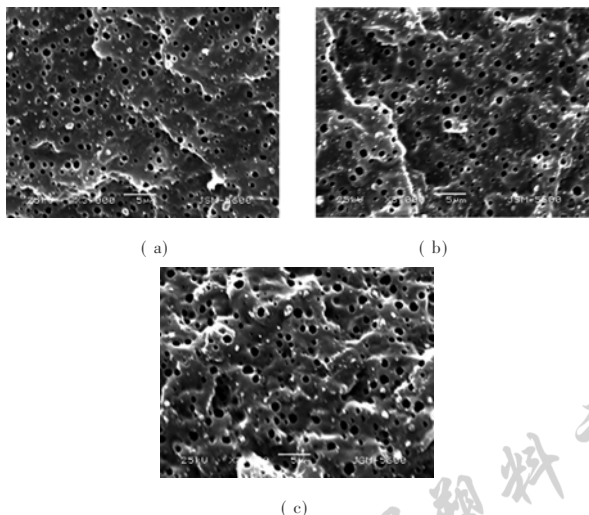


图6 PP-g-(St-MAH) 的不同相对接枝率对 PP/PA6/PP-g-(St-MAH) 共混物相形态的影响

(3) 增容剂交联度的影响

图7为含有不同交联度〔用熔体流动速率(MFR)定性的表征〕增容剂的 PP/PA6/PP-g-(St-MAH) 共混物的 SEM 照片。由图7可看出,3个共混物试样中增容剂的相对接枝率是逐渐增大的,按照图6的分析,共混物中分散相粒径应逐渐变小,并且分布应逐渐趋于均匀。但图7所示结果却与图6

恰恰相反。笔者认为这种结果是由于制备增容剂的熔融接枝过程中 PP 的交联造成的。由于 PP 明显发生交联,增容剂在共混过程中很难得到较好的分散,即使增容剂的相对接枝率增大,但是由于分散性不好,MAH 与 PA6 中的氨基反应的机会减少,很难形成足量的 PP-PA6 接枝共聚物,因此这时起到决定性作用的是增容剂的分散作用。



a—MFR 为 4.34 g/10 min, 相对接枝率为 0.166;
b—MFR 为 1.25 g/10 min, 相对接枝率为 0.738;
c—MFR 为 0.62 g/10 min, 相对接枝率为 0.738

图 7 不同交联度和相对接枝率的增容剂对共混物相形态的影响

3 结论

(1) 以 DCP 为引发剂对 PP 进行多单体熔融接枝,将制得的 PP-g-(St-MAH) 用于 PP/PA6 共混体系的增容,熔体流变性能的变化证明了 PP-PA6 接枝共聚物的生成。

(2) PP/PA6/PP-g-(St-MAH) 共混物良好的分散相形态往往对应着力学性能的提高。实验证明,当 PP-g-(St-MAH) 含量为 20 份时,共混物的缺口冲击强度达到最大值;PP-g-(St-MAH) 含量为 15 份时,共混物的拉伸屈服强度最大。

(3) 实验证明影响分散相形态的关键是 PP-PA6 接枝共聚物,它抑制了分散相的凝聚。

(4) PP-g-(St-MAH) 的接枝率和交联度对 PP/PA6/PP-g-(St-MAH) 共混物相形态产生影响,研究

表明随其接枝率的增加,共混物表现出更好的相形态;但增容剂交联度增大却使共混物的相形态变差。

参考文献

- [1] Gonzalez-Montiel A, Keskkula H, Paul D R. Morphology of nylon 6/polypropylene blend compatibilized with maleated polypropylene [J]. J Poly Sci, Part B: Polymer Physics, 1995, 33: 1751 - 1767.
- [2] Gonzalez-Montiel A, Keskkula H, Paul D R. Impact-modified nylon 6/polypropylene blends: 1. Morphology-property relationships [J]. Polymer, 1995, 36: 4587 - 4603.
- [3] Gonzalez-Montiel A, Keskkula H, Paul D R. Impact-modified nylon 6/polypropylene blends: 2. Effect of reactive functionality on morphology and mechanical properties[J]. Polymer, 1995, 36: 4605 - 4620.
- [4] Gonzalez-Montiel A, Keskkula H, Paul D R. Impact-modified nylon 6/polypropylene blends: 3. Deformation mechanisms [J]. Polymer, 1995, 36(24): 4621 - 4637.
- [5] 徐娜,唐凯,敖玉辉,等. PA6/PP/SEBS-g-MAH 共混物的相容性研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(9): 49 - 52.
- [6] 解孝林,李伯耿,陈媛,等. PSMA 增容 PA6/PP 共混物的形态结构与增容机理[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(5): 85 - 91.
- [7] Mehdi Afshari, Richard Koteck, Bhupender S Gupta, et al. Mechanical and structural properties of melt spun polypropylene/nylon 6 alloy filaments [J]. J Appl Polym Sci, 2005, 97: 532 - 544.
- [8] Sathyanarayana S N, Srinivasa Rao G S, Rao K V, et al. Relationship between morphology and mechanical properties of binary and compatibilized ternary blends of polypropylene and nylon 6 [J]. Polym Eng Sci, 1996, 61: 97 - 107.
- [9] Jia Dexin, Jia Demin, Zhou Ping. Compatibilization of polypropylene/nylon 6 blends with a polypropylene solid-phase graft [J]. J Appl Polym Sci, 2004, 93: 420 - 427.
- [10] 李颖,谢续明. 马来酞酐-苯乙烯多组分单体熔融接枝聚丙烯的机理研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(4): 537 - 642.
- [11] Moad G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion [J]. Prog Polym Sci, 1999, 24: 81 - 142.
- [12] Tseng F P, Lin J J, Tseng C R, et al. Poly(oxypropylene)-amide grafted polypropylene as novel compatibilizer for PP and PA6 blends [J]. Polymer, 2001, 42: 713 - 725.
- [13] Omonov T S, Harrats C, Groeninckx G. Co-continuous and encapsulated three phase morphologies in uncompatibilized and reactively compatibilized polyamide 6/polypropylene/polystyrene ternary blends using two reactive precursors [J]. Polymer, 2005, 46: 12322 - 12336.

INFLUENCE OF MULTI-MONOMER GRAFTING POLYPROPYLENE ON MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF PP/PA6 BLENDS

Ao Yuhui¹, Liu Xiufen¹, Yao Yongnan¹, Hu Jiangtao¹, Zhu Yanqiu¹, Zhang Huixuan^{1,2}

(1. Institute of Biological Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

ABSTRACT Grafting of maleic anhydride (MAH) and styrene (St) with a kind of additive onto polypropylene (PP) was performed by reactive extrusion with two-screw extruder. The grafting PP was induced into PP/PA6 blends as compatibilizer. PP/PA6/PP-g-(St-MAH) blends were prepared in a Haake apparatus. The properties and morphology of the blends were investigated. The results showed that the addition of compatibilizer obviously improved the mechanical properties, and the impact strength and flexural strength reached the maximum when the content of compatibilizer was 15–20 phr. Morphology of the blends was studied with scanning electron microscope (SEM) and the results showed that the particle size of dispersion phase decreased markedly and the dispersion was even.

KEYWORDS multi-monomer grafting polypropylene, compatibilizer, blend, phase morphology, mechanical property

超级无敌的防锈薄膜问世

双日公司利用防腐蚀机理,开展了含铜微粒树脂薄膜的防锈性能的研究工作,该薄膜在实际应用中比防锈油效果好,可以防止一切金属的腐蚀,还具有除静电、灭菌功效。

该公司生产有薄膜、板材和包装袋等塑料产品,多在宇航、军用等仪器设备中作防护材料使用。试制的超级防锈膜为聚乙烯;将该聚合物经特别处理,在其链段上结合表面积256倍的铜颗粒,使其具备长期吸附腐蚀性气体和中和能力的防锈蚀特性,同时又因为采用铜微粒,有除静电和灭菌功效。

目前,金属部件防锈多采用防锈油或挥发性物质,这些物质不适用于复杂形状的金属部件,而且挥发性气体对人体和环境有害。该含铜薄膜不仅对金属具有防锈功效,还可以防止贵重文物等锈蚀,保养时间长达30年以上,当前已在欧美、澳洲等地应用。

(余望网)

2015 年全球聚酯市场将达到 2 703 亿 t

世界聚酯市场不集中,世界 10 大聚酯企业占全球聚酯市场的比例刚刚超过三分之一。最近,亚太地区聚酯产能发展很快。主要原因是聚酯生产过程包括高密度劳动,与北美地区和欧洲相比,亚太地区劳动力便宜,原料丰富。全球工业分析机构称,亚太地区是世界最大也是发展最快的市场。到 2015 年全球市场预期超过 2 703 亿 t。

聚酯成本的主要成分受原料价格波动的影响,例如对二甲苯,精对苯二甲酸,以及乙二醇。在成本方面,精对苯二甲酸(PTA)是聚酯企业最大的原料。今后几年全世界聚酯纺织生产企业的日子将会好转。工业库存一向不集中,现在正在减少。生产设备技术含量日渐提高,并更加先进,效率也在提高。欧洲聚酯长丝市场到 2012 年预期达到 364.4 万 t,而从 2011 年到 2015 年的世界聚酯短纤的年均复合增长率(CAGR)为 6.58%。

(中化)

高附加值注塑机需求逐渐增强

由于中国注塑机产业发展过快,目前除大型机之外,一般规格的注塑机已经供大于求,销售量难以维持顶峰期的 1/3。但是,对于一些科技含量高的注塑机来说,其市场需求量却逐渐走强。

全电动、全液压精密型注塑机的需要量上升。此类产品的主打市场是电子通讯、音像、家电、汽车等朝阳产业,这些产业对加工条件要求较高,因而对注塑机精密度的要求也高。

中空注塑机的发展也较快。由于塑料零件在震动状态下的应力破坏问题一直是汽车全塑化及其它一些应用上的大难题,而多种橡塑材料的结合应用,再利用中空注塑技术,可以有效地改善这一缺陷和难题,促进了中空注塑机的较快发展。

而带有空气辅助、水辅助装置的新型注塑机,在近期也有很大的市场,特别是在家电、汽车、建筑等产业。因为这些产品对外观要求较高,并且注重产品的使用寿命。

注塑机专用伺服系统问世

近日星辰公司隆重推出 NAS 系列注塑机专用型交流伺服系统。该伺服系统具有以下优良特性:

①高节能。星辰伺服调速比达上万倍,使注塑机节能效果高达 80%;

②高产能。星辰伺服系统高转速、高响应速度可使注塑机效率提高 25%;

③高精度。星辰伺服系统的高调速比和高响应速度使注塑机精度提高到一个新的等级;同时能降低液压油温度,降低噪音,并适配多种油泵。

(芳)

乐必得推出全新塑料粉碎机

塑料粉碎和回收技术领先供应商乐必得粉碎机制造公司上周推出全新的 100 和 150 系列产品。

在中国生产的乐必得 100 系列机型,采用拥有专利的独有的集成金属探测技术(IMD),可使粉碎机、注塑机螺杆等塑料设备的金属损伤减到最小,从而延长了机械寿命,提高产品性能及产出率,产品性价比高。100 系列是一种转速只有 25 r/min 的低速微尘无筛网粉碎机,特别适用于粉碎脆性材料,而且噪音小。

该系列产品有 3 档:迷你档(2 种型号)用于粉碎小型水口料及次废品,如医药行业;中号档(4 种型号)主要作为塑料机的机边粉碎机,即时粉碎水口料及次废品;大号档(2 种型号)适用于粉碎大型水口料及塑料部件,如汽车缓冲器及仪表盘等。所有大中档型号都应用了乐必得独有的集成金属探测技术。此外,该系列的透明有机玻璃进料斗便于操作员随时察看设备运行情况。

乐必得 150 系列粉碎机比目前正在使用的 2 万多台 15 系列设备性能更佳,有 2 种规格,用于苛刻的粉碎回收过程。150 系列提高了产出率和回收质量,刀具材质与切削技术的革新使粉碎料更均匀、粉尘更少、塑料溶解更均匀,降低了生产成本。

(芳)