

马来酸酐接枝物对 PP/PA6 共混物相容性的影响^{*}

伍玉娇^{1,2} 王 珏^{1,2} 杨红军³ 骆丁胜^{1,2} 丁兴艳^{1,2}

(1. 贵州大学材料科学与冶金工程学院, 贵阳 550003; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014;

3. 金川集团, 金昌 737100)

摘要 采用熔融共混法制备了 PP/PA6/POE-g-MAH 和 PP/PA6/PP-g-MAH 共混物。通过扫描电子显微镜 (SEM)、差示扫描量热 (DSC) 仪分析和力学性能测试研究了增容剂 POE-g-MAH 和 PP-g-MAH 对 PP/PA6 共混物相容性、形态结构和宏观力学性能的影响。结果表明, 在 PP/PA6 共混体系中分别加入 POE-g-MAH 和 PP-g-MAH 不仅能显著改善两相界面的相容性, 减小分散相的粒径, 而且能使共混物的力学性能显著提高。当增容剂的用量为 5 份时, PP/PA6 共混物有较好的综合力学性能。POE-g-MAH 和 PP-g-MAH 增容 PP/PA6 共混体系非等温结晶行为的研究表明, POE-g-MAH 和 PP-g-MAH 均能促进 PA6 对 PP 基体的异相成核作用。

关键词 POE-g-MAH PP-g-MAH PP/PA6 共混物 增容剂

聚合物合金化是目前高分子材料领域的发展潮流之一, 已成为开发新型聚合物材料的重要手段。特别是近几年来聚丙烯 (PP) 与尼龙 6 (PA6) 的合金更是人们研究的热点^[1-4]。PP/PA6 共混物可以兼具 PA6 优异的热性能和力学性能以及 PP 良好的加工性能, 但由于两种聚合物具有不同的极性和结晶结构, 导致共混体系的相容性差, 从而影响了共混材料的性能。所以 PP 与 PA6 的共混必须使用增容剂来改善两组分的相容性。目前关于 PP/PA6 共混物相容性的研究十分活跃^[5-8]。

笔者分别以马来酸酐接枝 (乙烯/辛烯) 共聚物 (POE-g-MAH) 和马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH) 为增容剂制备了高性能 PP/PA6 共混物。与前人的研究相比, 使用了少量 (质量分数最多不超过 10%) 的 PA6 却制备出高性能的 PP/PA6 共混物, 达到了既提高材料性能又节约成本的目的。并通过扫描电子显微镜 (SEM)、差示扫描量热 (DSC) 仪分析和力学性能测试研究了分别采用增容剂 POE-g-MAH 和 PP-g-MAH 对 PP/PA6 共混物相容性的影响, 对于研制高性能、低成本的聚合物材料进行了探索性的研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: T30S, 独山子石化公司;

PA6: 1013B, 日本宇部化学有限公司;

PA6: 1013B, 上海日之升新技术发展有限公司;

POE-g-MAH: CMG9805, 接枝率为 0.8%, 上海日之升新技术发展有限公司;

PP-g-MAH: CMG9801, 接枝率为 1%, 上海日之

升新技术发展有限公司。

1.2 主要仪器与设备

同向双螺杆混炼挤出机: TSE-40A 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: CJ80MZ-NC II 型, 震德塑料机械厂有限公司;

液晶式摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

微机控制电子万能试验机: WDW-10C 型, 上海华龙测试仪器公司;

扫描电子显微镜 (SEM): KYKY-2800B 型, 北京中科科仪技术发展有限责任公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q10 型, 美国 TA Instruments 公司。

1.3 试样制备

按 92/8 的质量比将干燥好的 PP、PA6 分别与 5 份 POE-g-MAH 或 5 份 PP-g-MAH 在双螺杆挤出机上共混, 造粒。粒料干燥后用注塑机注射成型, 分别制得 PP/PA6/POE-g-MAH 共混物、PP/PA6/PP-g-MAH 共混物标准试样; 同法制得不加增容剂的 PP/PA6 (92/8) 共混物标准试样。

1.4 性能测试

(1) 微观形貌分析 (SEM) 先将试样在液氮中冷却 1 h, 然后脆断, 用甲酸刻蚀 24 h 后将其断面喷金, 用 SEM 观察并拍照。

* 国家 863 计划项目 (2003 AA32X230)、贵州省自然科学基金项目 [黔科合计 2004 (3045) 号]、贵州省工业攻关资助项目 [黔科合 GY 字 (2006) 3013]

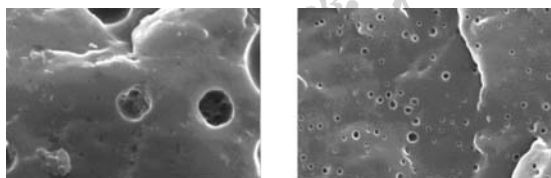
(2) DSC 分析 将样品在氮气保护下加热至 250℃恒温 5 min,消除热历史影响,以 10℃/min 的降温速率降至室温,再以 10℃/min 的升温速率升温至 250℃并记录 DSC 曲线。

(3) 力学性能测试 拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率 50 mm/min;缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试。

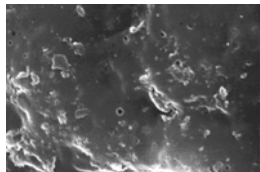
2 结果与讨论

2.1 POE-g-MAH 和 PP-g-MAH 对 PP/PA6 共混体系相态结构的影响

图 1 为加入 MAH 接枝物前后的 PP/PA6 共混物试样冲击断面的 SEM 照片。从图 1a 可知,PP/PA6 共混物在热力学上是不相容的,呈明显的两相结构,即“海岛”型结构。此时 PA6 为分散相,并以球形粒子分散于 PP 连续相中,粒径尺寸较大,约为 3 μm ,难以均匀分散,且 PA6 与 PP 之间的界面非常明显,两者之间几乎没有任何化学连接作用,这表明 PP/PA6 共混体系的相容性差。从图 1b、图 1c 可以明显地看出,分散相粒子尺寸比不加增容剂时明显减小。虽然 PP/PA6 共混体系仍呈两相结构,但此时界面模糊,并逐渐向均相网状结构转变,两相互容性明显提高。这是由于在熔融共混过程中 MAH 与 PA6 的端氨基发生了反应,实现了反应性增容^[9]。



(a) (b)

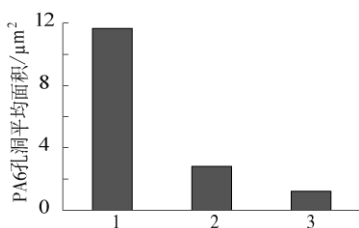


(c)

a—PP/PA6(92/8); b—PP/PA6/POE-g-MAH(92/8/5);
c—PP/PA6/PP-g-MAH(92/8/5)

图 1 几种 PP/PA6 共混物试样冲击断面的 SEM 照片

PA6 被甲酞刻蚀后孔洞的平均面积大小可以反映 PA6 在 PP 基体中的分散程度。面积越小说明 PA6 的分散性越好,在 PP 基体中聚积的越少。图 2 为 SEM 照片中 PA6 孔洞的平均面积。从图 2 可知,在 PP/PA6 体系中分别加入 POE-g-MAH 和 PP-g-MAH 后,PA6 孔洞的面积比没加增容剂时小很多。



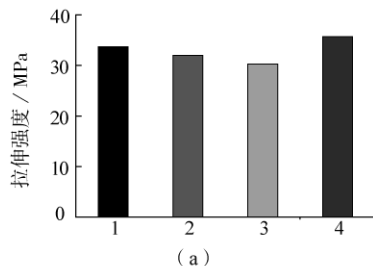
1—PP/PA6; 2—PP/PA6/POE-g-MAH(92/8/5);
3—PP/PA6/PP-g-MAH(92/8/5)

图 2 SEM 照片中 PA6 孔洞的平均面积

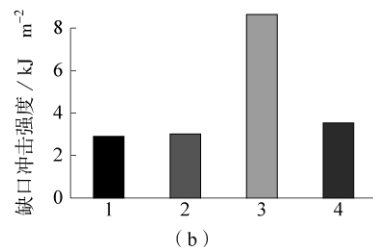
上述结果表明,POE-g-MAH 和 PP-g-MAH 是 PP/PA6 共混体系有效的界面改性剂。它们的加入极大地改善了 PP 与 PA6 的相容性,增强了 PP 与 PA6 两相的界面结合力。

2.2 PP/PA6 共混物的力学性能

图 3 示出纯 PP 与 PP/PA6 共混物的力学性能比较。从图 3 可知,没有加入增容剂的 PP/PA6 共混物,其各项性能较之纯 PP 没有明显的改变,这是因为 PA6 和 PP 共混属于不相容体系,所以 PP 与 PA6 两相界面之间的粘结性较差,容易脱粘,共混物的力学性能不高。但加入了增容剂之后,PP/PA6 共混物的力学性能会得到很大的改善。就 PP/PA6/



(a)



(b)

1—纯 PP; 2—PP/PA6(92/8); 3—PP/PA6/POE-g-MAH(92/8/5);
4—PP/PA6/PP-g-MAH(92/8/5)

a—拉伸强度; b—缺口冲击强度

图 3 纯 PP 与 PP/PA6 共混物的力学性能比较

POE-g-MAH 共混物而言,其缺口冲击强度比纯 PP 和 PP/PA6 共混物分别提高了 2 倍;而 PP/PA6/PP-g-MAH 共混物的拉伸强度比纯 PP 和 PP/PA6 共混物分别提高了 5.9% 和 11.6%。

POE-g-MAH 和 PP-g-MAH 的含量决定着 PP/PA6 共混体系的相态结构,影响到该共混物的力学

性能。图 4 为 PP/PA6 质量比为 92/8 时两种不同增容剂用量对 PP/PA6 共混物力学性能的影响。从图 4a 可以看出, PP/PA6/POE-g-MAH 共混物的拉伸强度先略有下降后又迅速降低, 但其缺口冲击强度却有显著的上升趋势。这说明 POE-g-MAH 起到了反应增容和橡胶增韧的协同效应。图 4b 说明随着 PP-g-MAH 用量的增加, PP/PA6 共混物的拉伸强度先迅速上升后略有下降, 其缺口冲击强度比未加增容剂时有小幅度提高。由此可见在 POE-g-MAH 和 PP-g-MAH 用量各为 5 份时 PP/PA6/POE-g-MAH 共混物和 PP/PA6/PP-g-MAH 共混物具有良好的综合力学性能。

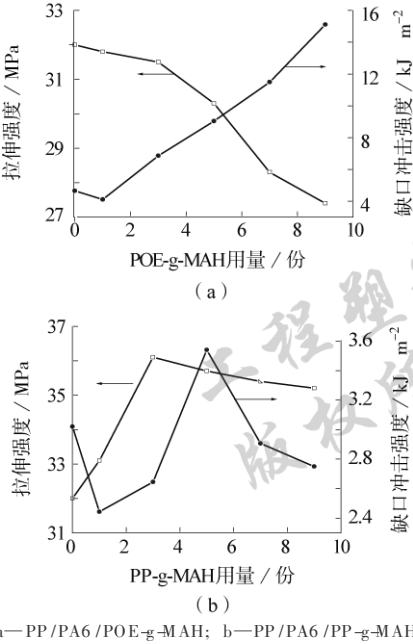
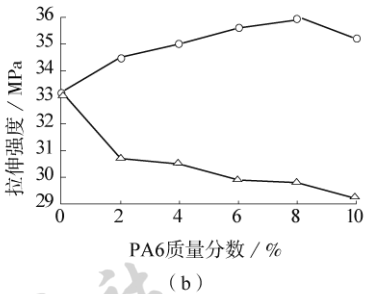
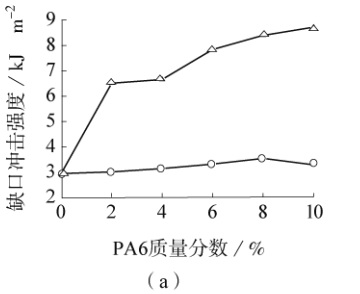


图 4 增容剂用量对 PP/PA6/POE-g-MAH 和 PP/PA6/PP-g-MAH 共混物力学性能的影响

PA6 的含量对 PP/PA6/POE-g-MAH 和 PP/PA6/PP-g-MAH 共混物的力学性能也有很大的影响。图 5 为 POE-g-MAH 和 PP-g-MAH 用量均为 5 份时 PP/PA6 共混物的力学性能。从图 5 可以看出, 随着 PA6 含量的增加, PP/PA6/POE-g-MAH 共混物的缺口冲击强度显著提高, 而其拉伸强度急剧下降。由图 5 还可看出, PP/PA6/PP-g-MAH 共混物的拉伸强度先增加, 在 PA6 质量分数为 8% 时达到最大值; 其缺口冲击强度基本保持不变, 但在 PA6 含量为 8% 时稍有提高。

由图 3 ~图 5 可以得出两种增容剂的增容效果有所不同的结论: POE-g-MAH 主要提高了 PP/PA6 共混物的韧性, 而 PP-g-MAH 则改善了 PP/PA6 共



△—PP/PA6/POE-g-MAH; ○—PP/PA6/PP-g-MAH
a—缺口冲击强度; b—拉伸强度

图 5 PA6 含量对 PP/PA6/POE-g-MAH 和 PP/PA6/PP-g-MAH 共混体系力学性能的影响

混物的强度。

2.3 PP/PA6 共混物的 DSC 分析

为了解增容剂 POE-g-MAH 和 PP-g-MAH 对 PP/PA6 共混物结晶行为的影响, 测定了 PP/PA6 共混物加入增容剂前后的结晶和熔融行为, 结果如表 1 所示。

表 1 PP/PA6 共混物加入增容剂前后的 DSC 分析结果

名称	$T_f / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_f / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta H_c / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$X_c / \%$
纯 PP	161.21	114.25	65.25	86.99	33.94
PP/PA6 (92/8)	162.49	121.47	71.41	83.75	37.14
PP/PA6 / POE-g-MAH (92/8/5)	163.50	121.27	75.35	76.02	39.19
PP/PA6 / PP-g-MAH (92/8/5)	164.05	120.45	77.07	83.41	40.08

注: T_f —熔融温度; T_c —结晶温度; H_f —熔融焓; ΔH_c —结晶焓; X_c —结晶度。

对于结晶聚合物, 其熔融焓和结晶度成正比:

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_{f0} \quad (1)$$

式中: H_{f0} ——聚合物结晶度为 100% 时的熔融焓, J/g。

从表 1 可知, 在纯 PP 中加入 PA6 之后, 由于 PA6 对 PP 基体有异相成核的作用, 共混物的结晶温度向高温偏移, 而 POE-g-MAH 和 PP-g-MAH 的加入进一步促进了 PA6 对 PP 基体的异相成核作用。从表 1 还可看出, 加入增容剂后可使 PP 的结晶度增大, 这也说明 PA6 对 PP 基体有异相成核作用。

图6为纯PP和PP/PA6共混物的DSC结晶曲线。从图6可以看出,PP/PA6共混物表现出PP、PA6各自的结晶峰,说明PP和PA6两组分在共混体系中分别有结晶形成区,两者是热力学不相容体系。但在体系中分别加入POE-g-MAH和PP-g-MAH后,PP/PA6共混物的双结晶峰变为一个结晶峰,说明加入这两种增容剂后共混物的相容性得到了很大的改善。

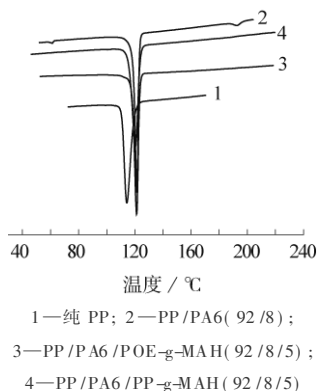


图6 纯PP和PP/PA6共混物的DSC结晶曲线

3 结论

(1) 采用POE-g-MAH和PP-g-MAH作为PP/PA6共混体系的增容剂,能改善PP/PA6共混物的相容性。POE-g-MAH使共混物的韧性显著提高,而PP-g-MAH则主要提高共混物的强度和刚性。

(2) 将POE-g-MAH和PP-g-MAH分别加入到PP/PA6共混体系之后,PP/PA6共混物的结晶度均有所提高。共混物的熔融温度与未加增容剂时相比均有一定程度的提高。由此说明增容剂的加入促进了PA6对PP基体的异相成核作用。

(3) 当增容剂的用量为5份时,PP/PA6共混物

有较好的综合力学性能。PP/PA6/POE-g-MAH(92/8/5)共混物的缺口冲击强度比纯PP和PP/PA6共混物分别提高了220.8%和99.7%;PP/PA6/PP-g-MAH共混物的拉伸强度比纯PP和PP/PA6共混物分别提高了5.9%和11.6%。

参考文献

- [1] 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 - 716.
- [2] Wilkinson A N, Laugel L, Clemens M L. Phase structure in polypropylene/PA6/SEBS blends[J] . Polymer, 1999, 40: 4 971 - 4 973.
- [3] Wong S C, Mai Y W. Phase structure in polypropylene/PA6/SEBS blends[J] . Polymer, 1999, 40: 1 553 - 1 556.
- [4] Wong S C, Mai Y W. Effect of rubber functionality on microstructures and fracture toughness of impact-modified nylon 66/polypropylene blends Part II. Toughening mechanisms[J] . Polymer, 2000, 41: 5 471 - 5 473.
- [5] Sachin N S, Surekhe D, Srinivasa Rao G S, et al. Relationship between morphology and mechanical properties of binary and compatibilized ternary blends of polypropylene and nylon 6[J] . Appl Polym Sci, 1996, 61: 97 - 99.
- [6] Priyabrata S, Santosh K G. Dynamic simulation of propylene polymerization in continuous flow stirred tank reactors[J] . Polym Eng Sci, 1993, 33: 368 - 370.
- [7] Beltrame P L, Castelli A, Pasquantonio M D. Influence of interfacial agents on the physicochemical characteristics of binary polyethylene/polyamide 6 and ternary polythelene/polypropylene/polyamide 6 blends[J] . Appl Polym Sci, 1996, 60: 579 - 581.
- [8] Mourthel A G, Keskkula H, Paul D R, et al. Impact-modified nylon 6/polypropylene blends: 1. Morphology-property relationship [J] . Polymer, 1995, 36: 4 587 - 4 589.
- [9] 李笃信,贾德民,郭宝春. 新型聚丙烯熔融接枝物增容PP/PA6共混物[J] . 塑料工业, 2001, 29(1): 18 - 20.

EFFECT OF MALEIC ANHYDRIDE-GRAFTED ON COMPATIBILITY OF PP/PA6 BLENDS

Wu Yujiao^{1,2}, Wang Jue^{1,2}, Yang Hongjun³, Luo Dingsheng^{1,2}, Ding Xingyan^{1,2}

(1. School of Materials and Metallurgical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Materials, Guiyang 550014, China;

3. Jinchuan Group Limited, Jinchang 737100, China)

ABSTRACT The PP/PA6/POE-g-MAH and PP/PA6/PP-g-MAH blends were prepared by melt blending process. The influence of POE-g-MAH and PP-g-MAH on the compatibility of PP/PA6, the morphology and mechanical properties of the blends were studied by scanning electron microscope(SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and mechanical properties test . The results indicated that the POE-g-MAH and PP-g-MAH not only greatly improved the compatibility of the blends and decreased the size of minor component domain in evidence but also improved the impact performance of the blends. When the content of the compatibilizer was 5 phr, the PP/PA6 blends had good integrative mechanical properties. The non-isothermal crystallization behaviors of PP in the blends showed that POE-g-MAH and PP-g-MAH had an obvious stimulation on the heterophase nucleating of PP in PP/PA6.

KEYWORDS POE-g-MAH, PP-g-MAH, PP/PA6 blends, compatibilizer