

聚丙烯的官能化及其与尼龙66相容性研究

李海东 程凤梅 王宇明 任秀艳

(长春工业大学化工学院, 长春 130012)

摘要 对聚丙烯(PP)进行官能化,并研究了接枝单体含量、引发剂含量、螺杆转速对接枝率和熔体流动速率的影响,再将不同接枝率的PP与尼龙66共混,研究了接枝率对共混物力学性能及相容性的影响;用扫描电子显微镜观察了共混物的形态,与未增容共混体系相比,增容后共混体系分散相尺寸明显减小,增容共混物的形态依赖于增容剂在共混物中的含量、增容剂的分子量及官能化基团的含量。

关键词 聚丙烯 官能化 尼龙66 接枝率 引发剂

聚丙烯(PP)以其优异的性能、低廉的价格和广泛的用途而成为目前产量最大、发展最快的树脂之一。但由于其分子的非极性,难以与一些极性聚合物形成合金,并且其制品染色和涂装较难,因而限制了它的应用。尼龙66(PA66)虽具有强度高、弹性好、耐磨损、耐化学腐蚀等特点,但其缺点是吸水率高、尺寸稳定性差、价格高。笔者的研究目的是在保留或基本保留PA66优良性能的前提下,通过与官能化PP共混制备PA66/PP合金,以改善PA66的缺点,并赋予其新的附加性能^[1-3]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: P340, 熔体流动速率(MFR)为1.3 g/10 min, 辽宁盘锦化工厂;

PA66: 牌号5004, PPH-7-045, 中国石油辽阳化纤公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 上海试剂一厂;

甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA): 苏Q/S HG717-84, 苏州安利化工厂;

二甲苯、丙酮、三氯乙酸: 均为分析纯, 沈阳试剂一厂。

1.2 主要仪器、设备

塑料挤出机: SJ-45B, 上海挤出机厂;

傅里叶红外光谱仪: FIS-135, 美国BIO-RAD公司;

塑料注塑机: SZ-100/80, 上海塑料机械厂;

拉力试验机: Inston 1121型, 美国Inston公司;

悬臂梁冲击试验机: XJ-40A型, 中国吴忠材料试验机厂;

毛细管流变仪: XLY-II型, 吉林大学科教仪器厂;

MFR仪: μ PXRZ-400C型, 吉林大学科教仪器

厂;

扫描电子显微镜(SEM): JEOL-HX800, 日本JEOL公司。

1.3 接枝物的制备及纯化

(1) 接枝物的制备 按照一定配比先把PP与GMA及引发剂DCP装入挤出机中混合, 控制机筒各区温度为175℃左右, 分别改变引发剂含量、GMA含量和螺杆转速进行挤出, 样条经水浴冷却, 然后用切粒机切粒。

(2) 接枝物的纯化 先把10 g接枝PP溶于200 mL热的二甲苯中, 加热至110℃, 然后把溶液倒入200 mL丙酮中沉淀, 未反应的GMA单体和GMA均聚物溶解在丙酮中。滤出纯化的PP-g-GMA, 然后在真空烘箱中干燥24 h。

1.4 性能测试

(1) 将纯化后的PP-g-GMA和PP分别在200℃下模压成厚度0.1 mm的膜, 用傅里叶红外光谱仪进行表征, 扫描18次, 分辨率为 4 cm^{-1} , 灵敏度为 1 cm^{-1} 。

(2) 流变性能的测试 毛细管直径为1 mm, $L/D=40$, $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 观察试样熔体的流变特性。

(3) 力学性能测试 试样的拉伸和弯曲性能分别按ISO R 527-1966E和ISO R178-1975E测试; 缺口冲击强度按ISO R 180-1961E测试。

(4) 形貌结构表征 将冲击试样端面镀金后, 用SEM观察断面形态并拍照。

2 结果与讨论

2.1 接枝产物的表征

图1示出PP-g-GMA和PP的红外光谱图。由

图 1 可见, PP-g-GMA 在 1734 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 归属于 GMA 的酯基吸收峰, 可以断定 GMA 的确已接到 PP 分子链上^[4,5]。

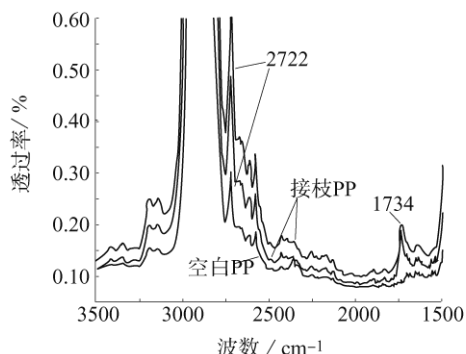


图 1 PP-g-GMA 和 PP 的红外光谱图

2.2 接枝单体含量、引发剂含量、螺杆转速对接枝率和 MFR 的影响

2.2.1 接枝单体含量的影响

笔者以 GMA 为接枝单体, DCP 为引发剂, 对 PP 进行接枝改性。接枝单体含量对接枝率和 MFR 的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出, 随着 GMA 含量的增加, 接枝率基本上是呈线性增加, 由于 GMA 含量增加, DCP 含量相对减少, 使接枝到 PP 上的 GMA 链段变长, 因而有一定的柔软性。同时, GMA 的适当增加较容易起到偶联作用, 连接不同的 PP 链段, 使 PP 的分子量升高, 导致 MFR 下降。综合考虑接枝率与 MFR 等因素, 确定接枝单体的用量为 5%。

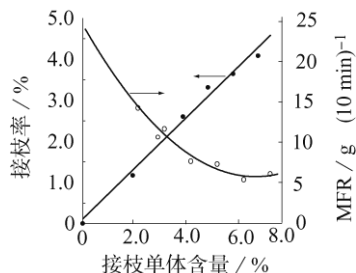


图 2 接枝单体含量对接枝率和 MFR 的影响

2.2.2 引发剂含量的影响

将 GMA 用量固定在 5% 时, 引发剂含量与接枝率及 MFR 的关系如图 3 所示。

由图 3 可知, 接枝率随 DCP 用量的增加而增大, 但增加幅度有一定限制, 即当 DCP 的含量大于 0.4% 时, 接枝率反而下降, 这是过量的引发剂起了降解作用所致。而 MFR 则随 DCP 用量的增加而增大, 两者呈非常好的线性关系。

2.2.3 螺杆转速的影响

当 GMA 和 DCP 用量一定时, 螺杆转速对接枝率的影响如图 4 所示。由图 4 可知, 开始阶段接枝

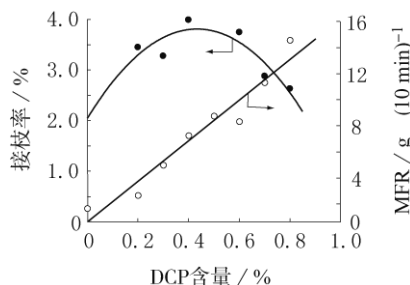


图 3 引发剂含量与接枝率及 MFR 的关系

率随螺杆转速的增加而增大, 达到一定值后即开始下降, 这是因为螺杆转速直接影响停留时间, 停留时间过短, 反应不完全, 接枝率偏低; 而停留时间过长, 则发生降解反应, 接枝率也低, 因此必须有适中的螺杆转速。

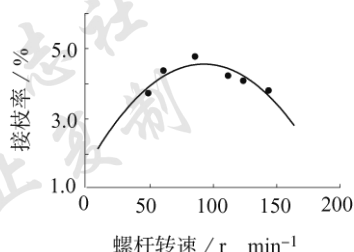


图 4 螺杆转速与接枝率的关系

2.3 不同接枝率对 PA66/PP-g-GMA 共混物力学性能的影响

不同接枝率对 PA66/PP-g-GMA 共混物力学性能的影响见表 1。

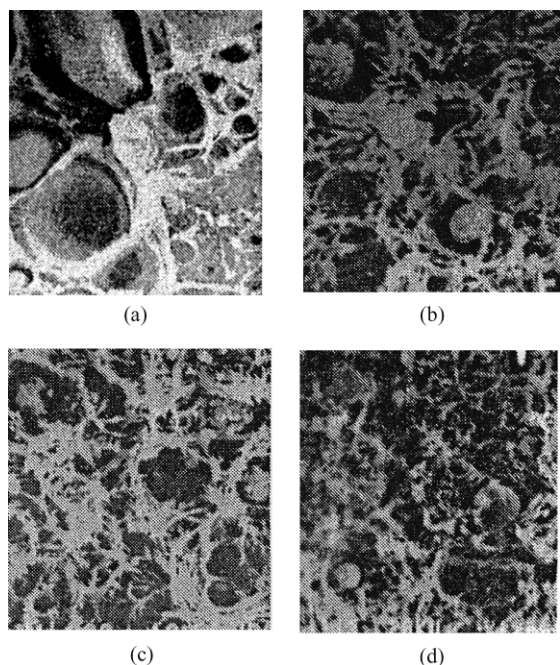
表 1 PA66/PP、PA66/PP-g-GMA 共混物的力学性能

项 目	接枝率/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	拉伸弹性模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲弹性模量/GPa
PA66/PP	0	69.20	11.0	1.394	96.2	1.848
PA66/PP-g-GMA ₁	0.5	84.6	18.0	1.599	117.8	2.241
PA66/PP-g-GMA ₂	1.0	84.8	17.2	1.548	115.7	2.211
PA66/PP-g-GMA ₃	2.5	85.4	17.9	1.529	117.4	2.268

从表 1 可以看出, PA66/PP-g-GMA 共混物的力学性能比 PA66/PP 共混物有显著提高。但三种不同接枝率(0.5%、1.0%、2.5%)的共混物的力学性能并无明显变化。

2.4 PA66/PP-g-GMA 共混体系的形态结构

图 5 是 PA66 与不同接枝率(0、0.5%、1.0%、2.5%)的 PP-g-GMA 共混物试样冲击端面的 SEM 照片。从图 5 可看出, 未经官能化的 PP 与 PA66 共混时相容性很差, PP 以大颗粒的形式镶嵌在 PA66 中(见图 5 a); 而 PP 官能化后(PP-g-GMA)与 PA66 的相容性明显提高, 且接枝率越大, 相容性越好(图 5 b ~图 5 d)。



a—接枝率 0; b—接枝率 0.5%; c—接枝率 1.0%;
d—接枝率 2.5%

图 5 PA66/PP-g-GMA 共混物冲击断面的 SEM 照片

3 结论

(1) 接枝单体含量对接枝率有显著影响, GMA 增加, 接枝率增大, MFR 下降; 引发剂含量在小于 0.4% 左右时, 随引发剂含量增加, 接枝率随之增加, 要达到一定的接枝率还必须要有适中的螺杆转速。

(2) PP-g-GMA 与 PA66 共混体系的力学性能比普通 PA6/PP 共混物均有明显的改善, 接枝率越大, PP-g-GMA 与 PA66 的相容性越好。

参考文献

- 1 金日光. 高聚物流变学及其在加工中的应用. 北京: 化学工业出版社, 1986.
- 2 马德柱. 高聚物的结构与性能. 北京: 科学出版社, 1999.
- 3 Fumio Ide, Akira Hasegawa. Studies on polymer blend of Nylon 6 and polypropylene or Nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer. Journal of Appl Polymsci, 1974, 18: 963
- 4 沈德言. 红外光谱法在高分子研究中的应用. 北京: 科学出版社, 1994.
- 5 Subramanian N. Mechanical properties of blends of Nylon with chemically modified polypropylene polym plast. Technol Eng, 1993, 32 (6): 635

FUNCTIONALLIZATION OF PP AND STUDY ON NYLON 66/PP COMPATIBILITY

Li Haidong, Cheng Fengmei, Wang Yuming, Ren Xiuyan

(College of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

ABSTRACT Polypropylene (PP) was functionized with glycidyl methacrylate (GMA). The influence of the graft monomer content, initiator content and rotating speed of screw on the grafted ratio and melt flow rate was studied. The GMA grafted and pure PP were blended with Nylon 66 respectively. It is found that the mechanical properties of the alloy PA66/PP-g-GMA are much better than that of the alloy PA66/PP, which shows the compatibility between Nylon 66 and PP is improved. Morphologies of compatibilized and uncompatibilized blends were observed by scanning microscopy. The dispersion size of compatibilized blends is reduced compared with that of uncompatibilized blends. It is found that morphologies significantly depend upon the compatibilizer content, molecular weight and the function allized group content.

KEYWORDS polypropylene, functionallization, Nylon 66, grafted ratio, initiator

PA 系纳米复合材料发展迅速

最近世界 PA (聚酰胺) 系纳米复合材料开发和工业化取得了一些进展, 有以一般 PA6 为基础树脂的复合材料, 也有以 PA12 和特殊尼龙 MXD6 为基础树脂的纳米复合材料。日本北川工业公司、昭和电工公司和信州大学于 2002 年采用纳米粒子直接混合法制备了 PA/碳纳米纤维纳米复合材料, 碳纳米纤维含量 20%, 用于精密注射成型制品。

美国伊士曼化工公司与纳米粘土生产厂 Nanocor 公司合作采用熔融混炼工艺和插层法开发了 PAMXD6/粘土纳米复合材料, 商品名为 Imperm, 其应用为与 PET 一起制作阻隔性多层复合瓶。美国 Foster 公司是世界上第一个以 PA12 为基础树脂工业化制备纳米复合材料的厂家, 这种层状剥离型复合材料中粘土含量小于 10%, 据说也是采用熔融混炼工艺, 于 2001 年推出产品, 应用包括注射、挤出制品和薄膜。

美国 Horeywell 国际公司 2001 年采用聚合工艺和插层法制备出 PA6/粘土纳米复合材料, 粘土含量 1% ~6%, 目前正在进行应用开发。

(伟家)

新型医药级 PVC 硬片面世

一种广泛应用于医药行业的新型 PVC 硬片产品日前在河北冀州市庆华塑料厂研制成功, 并投放市场。

目前, 我国普遍使用的医药级 PVC 硬片产品需大量进口。该厂在国家有关科研部门的协助下, 瞄准了国外同类产品进行技术攻关, 并获得了成功。新型医药级 PVC 硬片产品具有物理性能好、透明度高等特点, 各项技术指标均达到或部分超过国外同类产品, 而且价格比目前市场低 20%。

新型医药级 PVC 硬片产品的研制成功, 可大大提高我国医药化工产品的质量, 改变我国该产品依赖进口的局面。

(双林)