

改性与合金特辑

有机蒙脱土对 PA66/PP合金的增容作用研究*

杨庆泉,王力,郭朝霞,于建

(清华大学化工系高分子研究所,北京 100084)

摘要: 研究考察了有机蒙脱土对 PA66/PP合金的增容作用。结果表明:在 PA66/PP体系中 OMMT可以起到减小 PP分散相粒径的作用,但需 3%以上的添加量才可达到明显的效果,而相容剂的进一步添加可使 PP粒径急剧变小,粒径分布变窄;加工方法可以对 OMMT复合体系中 PP分散相粒径产生一定的影响,但不改变 OMMT增容作用的规律;在复合体系中,较多的 OMMT倾向于分布在 PP分散相粒子周围,而有效地阻止分散相粒子凝集。

关键词: PA66/PP合金; OMMT; 增容作用; 粒径; 复合体系

中图分类号: TQ325.14, TQ342.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-9456(2008)06-0001-04

Effect of Organomontmorillonite on the Compatibility of Polyamide 66/Polypropylene Blend

YANG Qing-quan, WANG Li, GUO Zhao-xia, YU Jian

(Institute of Polymer Science and Engineering, Chemical Engineering Department Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The effect of organomontmorillonite (OMMT) platelets on the compatibility of polyamide (PA) 66/polyamide (PP) blend had been investigated. It had been shown that the addition of OMMT results in a sharp decrease in domain size of PP phase, but only when the content of OMMT was above 3%, and the addition of traditional compatibilizer could dramatically reduce the size and size distribution of PP phase. The way of melt processing affects the size of PP phase to some extent, but could not change the trend of compatibilization effect of OMMT; high density occupations of OMMT existed around the PP phase and prevent the coalescence of PP phase effectually.

Key words: PA66/PP blend; organomontmorillonite; compatibilization; size; comosite system

近年来有很多采用有机蒙脱土 (OMMT)作为不相容聚合物共混体系增容剂方面的研究报道,例如人们在 PA6/PP^[1-5]、PS/PP^[6,7]和 PS/PMMA^[8,9]等相关体系的 OMMT复合研究中,发现由于 OMMT的加入可使体系中分散相尺寸明显的变小,而且材料性能也有显著的改善和提高。关于 OMMT的增容机制目前有两种主要的观点:有人认为 OMMT的层片起到了物理阻隔作用,可在共混体系熔融混炼过程中阻止分散相凝集而产生增容效果^[10,11];也有人认为 OMMT可在共混体系熔融混炼过程中形成类似接枝物的形态,且可存在于共混物界面上起到类似于接枝共聚物型相容剂的增容作用,并有效地减少体系界面张力和相区尺寸^[9,12,13]。

PA66/PP是一种典型的热力学不相容聚合物体系,也是在工业上和学术研究上都具有重要意义的共混体系,但由于 OMMT在 PA66中达到较好的剥离分散要比在 PA6中难得多^[14],因此目前有关 OMMT复合 PA66/PP合金的研究方面的报道相对较少。笔者曾采用 MMA作为助插层剂,并通过制备

高 OMMT含量的 PA66母料的方法,得到了具有较好物理机械性能的 PA66/OMMT纳米复合材料^[15]。在此,进一步考察了在采用直接法或母料法等不同加工方法的条件下,OMMT对 PA66/PP合金的增容作用。

1 实验部分

1.2 原材料

PA66: Zytel 101L, 杜邦公司;

PA6: B3S, BASF公司;

聚丙烯 (PP): 1300, 北京燕山石化有限公司;

马来酸酐接枝聚丙烯 (MAPP): 自制;

有机蒙脱土 (OMMT): NB901, 单链季铵盐处理, 层间距 2 nm, 阳离子交换能力 95 meq/100g, 浙江华特化工有限公司。

1.2 样品的转矩流变仪制备

在保持 PA66/PP(或 PP和 MAPP)比例为 70/30,并以 MMA作为助插层剂的条件下,将 MAPP比例分别调整为 0%、5%、10%,添加相对于 PA66含量分别为 1%、3%和 5%的 OMMT。

* 收稿日期: 2008-05-04

作者简介: 于建 (1953-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 高分子复合材料、纳米复合材料。

将不同配方体系的材料混合均匀,而后采用哈普电气制造公司的 RM-200A型转矩流变仪,在温度 270、转速 60 r/min的条件下混炼时间 10 min取出,作为各种分析用样品。

1.3 样品的双螺杆挤出机制备

以 MMA 作为助插剂,采用双螺杆挤出机对 OMMT 复合 PA66/PP 样品进行制备。其中母料法即,将 PA66 (或 PA6) 和 OMMT 混合后,在螺杆转速为 120 r/min,温度为 250、260、260、265、265、240 (料斗到机头,对 PA66) 或 215、225、225、230、230、205 (对 PA6) 的条件下进行挤出造粒,并分别将其作为母料,其中 OMMT 含量均为 10%。而后将母料添加到 PA66、PP 中调整至所定的比例后,经再次挤出并经注射机制得样品。直接法是将 PA66、PP 和 OMMT 等按所定比例混合后,直接经挤出和注射制得样品。

在此,将以 PA66 为母料基体的样品记做 MP 系列,以 PA6 为基体的母料记做 NP 系列,以上两个系列样品中 MAPP 含量保持 10%,PP 含量保持 20% 不变,OMMT 含量分别为 0%、1%、3% 和 5%;而直接法样品记做 DM 或 DN,两样品中 MAPP 含量均为 10%,PP 含量为 20%,OMMT 含量均为 5%,而 DN 样品中添加了和 NP 等量的 PA6,DM 样品则不含 PA6。

研究中采用的挤出机为南京科亚 TE-34 型双螺杆挤出机,其螺杆直径 34 mm,长径比 28,直接法和母料法二次挤出时均采用螺杆转速为 120 r/min,温度为 250、260、260、265、265、240

的条件;注塑机为浙江震达公司 ZT-630 型注塑机,所有粒料通过注塑为标准样条,注射条件均设定为注射温度 260,注射压 150 MPa,锁模力 630 kN,保压时间 20 s。

1.4 SEM 观察和分散相尺寸测定

将上述样品经低温淬断后,对其断面直接观察采用 JSM 7401 超高分辨场发射扫描电镜 (FESEM),在操作电压 1 kV 进行观察。并采用 Matlab 软件,对电镜照片采用 EMPP^[16] 处理程序进行分析,得出各样品中 PP 分散相的粒径分布和平均粒径。

1.5 TEM 观察

采用剑桥 S250MK3 型透射电子显微镜,加速电压 200 kV。从注射试样中部取样,切割为 50 nm 厚的超薄切片,切割操作使用 Reichert Ultracut S 显微镜用切片在液氮环境下操作。为了区分 TEM 照片中的 PA 相和 PP 相,试样经过四氧化钨 (RuO₄) 蒸汽染色。

2 结果与讨论

2.1 OMMT 对 PP 分散相粒径分布的影响

采用流变仪对各种 PA66/PP/OMMT 共混体系进行了混炼,将混炼的样品经低温淬断后,对其断面进行了 SEM 观察并对共混体系中作为分散相的 PP 粒子的粒径分布进行了统计分析,结果由图 1 所示。

从图 1 的粒径分布图中可以直观地看出,在 MAPP 添加量为 0%、5% 和 10% 条件下,随着 OMMT 添加量从 0%、1%、3% 和 5% 增加各共混物中 PP 粒子尺寸和粒子尺寸分布的变

化。如在不添加 MAPP 的条件下,当 OMMT 含量分别为 0% 和 1% 时,PP 粒子在 2.5~25 μm 之间有较宽的分布,而 OMMT 含量添加至 3% 和 5% 时,则 PP 粒径分别分布于 0.8~19 μm、0.4~15 μm 之间。与之相比,当 MAPP 添加量分别为 5% 和 10% 的条件下,无论添加 OMMT 与否 PP 粒子的粒径分布都将显著变窄。如当 MAPP 添加量为 5% 和 10% 且 OMMT 含量为 0% 时,PP 粒子分布分别在 0.25~17 μm 和 0.25~4.5 μm,当 OMMT 含量添加增加至 1%、3% 和 5% 后,PP 粒径粒子尺寸均将显著变小,而且其分布均显示出随 OMMT 含量的增加而持续变窄的倾向。

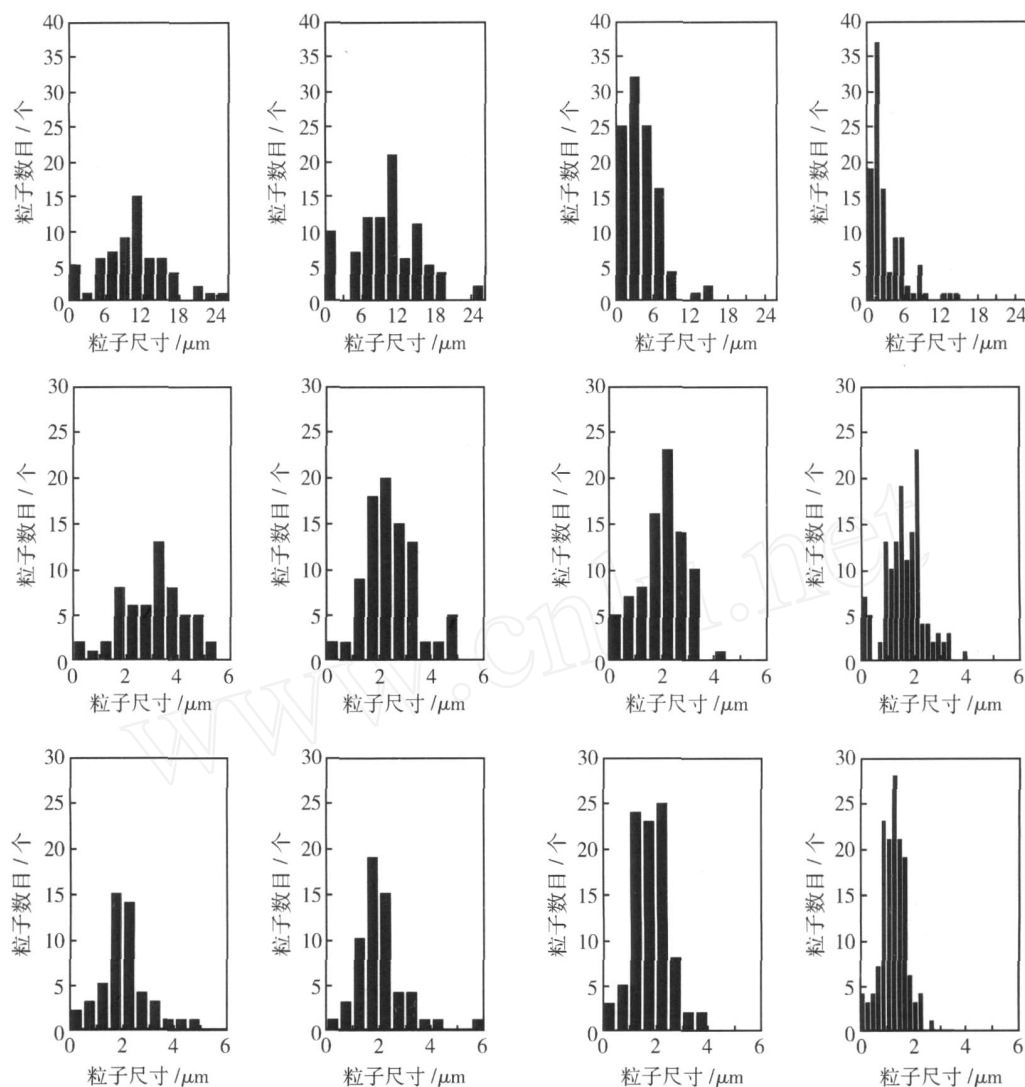
2.2 OMMT 对 PP 分散相平均粒径的影响

图 2 显示各体系中分散相 PP 粒子的平均粒径变化和 OMMT 含量或 MAPP 含量之间的关系。图 2 的结果表明:在不加 MAPP 和 OMMT 的情况下,PA66/PP 中 PP 分散相的尺寸非常大,平均粒径达到 10.4 μm。加入 1% 的 OMMT 时,PP 的粒径为 10.3 μm,其变化得极其有限,而直到 OMMT 的含量达到 3% 以上时,PP 相的粒径才开始出现明显下降,并达到 4 μm 以下。而加入 5% 或 10% 的 MAPP 后,因其有较好的作为相容剂的作用效果,则即使不加入 OMMT,体系中 PP 平均粒径也将急剧地减小,如 MAPP 含量为 5% 时,体系中 PP 的平均粒径为 3.1 μm,而加入 1%、3% 或 5% OMMT 后,体系中 PP 的平均粒径分别为 2.4、2.0、1.6 μm,且 MAPP 为 10% 时相应的 PP 平均粒径分别为 2.0、1.8、1.2 μm。

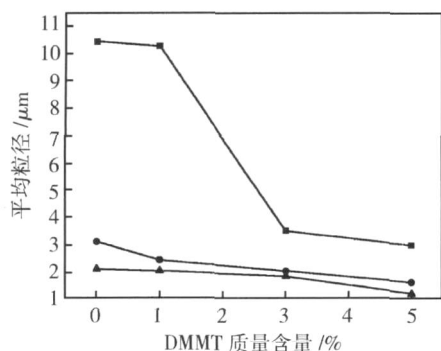
以上结果说明:在 PA66/PP 体系中不存在相容剂存在的条件下,OMMT 也可以起到减小 PP 粒径的作用,但需 3% 以上的添加量才可达到明显的效果。研究认为产生这种倾向的原因在于,在体系混炼过程中施加的强剪切力作用下,PP 被强制分散于不相容的 PA66 连续相中,当体系中不含 OMMT 时,一旦剪切力停止,PP 则倾向于在较短的时间内凝集成较大的粒径以减少表面积,达到界面自由能最低的稳定状态。而当体系中含有 OMMT 时,因 OMMT 被剥离成层片状并相对均匀地分散于 PA66 连续相中,当剪切作用停止时,这些 OMMT 层片则起着阻止 PP 凝聚的阻隔作用,而且 OMMT 添加量越大,即 OMMT 层片越多时,这种阻隔作用越显著。其结果是 OMMT 含量越多,PP 分散相粒径将越小,OMMT 的这种减小 PP 粒径的作用显然是一种单纯的物理阻隔作用。而在 MAPP 存在的条件下,OMMT 可以协同增强 MAPP 的相容效果,虽然此时 OMMT 的作用效果显然远远不如 MAPP,但其层片表面上的羟基应和 MAPP 之间存在一定的化学作用,甚至有和 MAPP 链上的酸酐基团发生反应的可能性,因此 OMMT 降低 PP 相尺寸的机理很可能和其化学接枝和物理阻隔的共同作用有关。

2.3 制备条件对 PP 分散相平均粒径的影响

因 OMMT 在 PA66 和 PA6 体系中分散与剥离效果上有一定的差异,同时由于转矩流变仪的混合状态与实际材料改性时多使用的双螺杆挤出机有所不同。因此本研究对双螺杆挤出机制



上至下: MAPP含量分别为 0%、5%、10%; 左至右: OMMT为 0%、1%、3%、5%。
图 1 PA66/PP/OMMT复合体系中 PP分散相的粒径分布



--- 0% MAPP; — 5% MAPP; — 10% MAPP。
图 2 PA66/PP/OMMT复合体系中 PP分散相粒子的平均粒径

备的样品也进行了考察,并将其结果和转矩流变仪的结果进行了对比,以期了解转矩流变仪的规律是否和实际双螺杆挤出加工时的规律之间存在差异。在此,为了考察不同条件的影响,样品制备时分别采用母料法或直接法、添加 PA6或不添加 PA6的

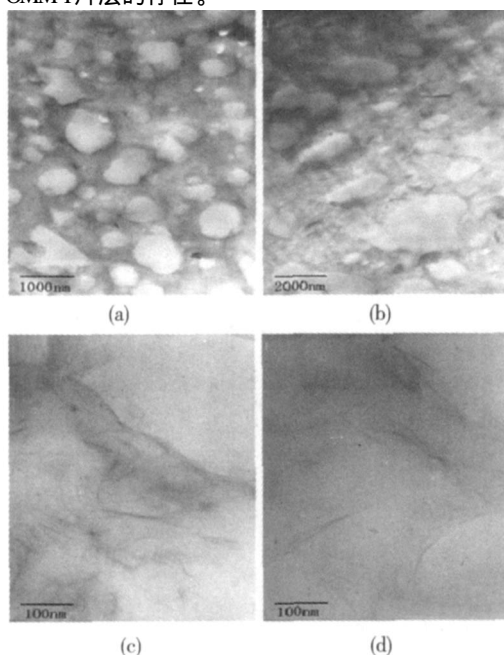
方式进行。将在不同的加工条件制备的标准测试样条经冲击破坏后,对其断面采用和图 2同样的方法考察了样品中 PP分散粒子的平均粒径。

因篇幅的关系在此省略各体系的 SEM照片,仅将数据结果进行比较。如以 NP母料法体系的样品为例,在只加入 10%的增容剂 MAPP时,其 PP相的平均粒径为 2.0 mm,当 OMMT的加入量为 1%时,共混体系分散相的平均粒径为 1.9 mm,有一定程度的减小但变化不大,而当 OMMT的含量达到 3%和 5%时,则分散相的尺寸则明显减小为 1.5 mm和 1.0 mm。此外,同样在 MAPP添加量为 10%的条件下,随 OMMT添加量从 1%增加到 3%和 5%时,母料法 MP体系和直接法 DM体系的样品也都表现出了和 NP体系相似的变化规律,只是直接法的粒径比母料法稍大,如 OMMT的加入量为 5%时 MP样品中 PP分散粒子的平均粒径为 1.0 mm和 NP体系完全相同,而直接法同添加量 OMMT的 DM体系为 1.6 mm。以上结果表明:转矩流变

仪制备的 PA66/PP/OMMT混合物中 PP粒径变化的倾向,和实际双螺杆挤出机改性加工中 PP粒径变化的倾向是完全一致的。

2.4 PP分散相的微观相形态

图3为通过母料法和直接法制备的含5% OMMT的 PA66/PP合金 NP样品和 DN的不同放大倍率的 TEM照片。图中白色的颗粒是 PP相,灰色背景是 PA相,从图中可以清楚地看出 PA66和 PP呈相分离状态。其中母料法样品 NP中 PP粒子的粒径约为 0.2~1.0 μm,小于直接法制备的样品 DN中 PP粒子的粒径 0.5~2.0 μm,由于 TEM观测倍率大,可观察到的微小的 PP相多,因此该结果和采用 SEM照片统计得到的结果有一定的差异,但倾向是吻合的。此外,在高倍率下,可以看到代表 OMMT单个片层和包含少量片层的堆栈结构的黑色的线条存在于灰色的 PA相中和两相的界面附近,但在白色的 PP相中没有发现有 OMMT片层的存在。



(a), (c): 含 5% OMMT 的 NP 样品; (b), (d): 含 5% OMMT 的 DN 样品。

图3 OMMT复合 PA66/PP合金的 TEM照片

3 结论

研究了有机蒙脱土对 PA66/PP合金的增容作用,得到以下结论:

1)在 PA66/PP体系中没有相容剂存在的条件下,OMMT也可以起到减小 PP分散相粒径的作用,但需 3%以上的添加量才可达明显的效果,但相容剂的进一步添加可使 PP粒径急剧变小,分布变窄。

2)加工方法可以对 OMMT复合体系中 PP分散相粒径产生一定的影响,但不改变 OMMT增容作用的规律。

3)在复合体系中,较多的 OMMT将倾向于分布在 PP分散相粒子周围,可通过物理阻隔作用,或通过和 MAPP之间产生的化学接枝及物理阻隔共同作用,有效地阻止分散相粒子凝集。

参考文献:

- [1] 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: 7427 - 7440.
- [2] Chow W S, Mohd Ishak Z A, Karger-Kocsis J, et al The effect of organoclay on the mechanical properties and morphology of injection-molded polyamide 6/polypropylene nanocomposites[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91: 175 - 189.
- [3] Tang Y, Hu Y, Zhang R, et al Investigation on polypropylene and polyamide-6 alkyds/ montmorillonite nanocomposites[J]. *Polymer*, 2004, 45: 5317 - 5326.
- [4] Feng M, Gong F L, Zhao C G, et al Effect of clay on the morphology of blends of poly(propylene) and polyamide 6/clay nanocomposites[J]. *Polym Int*, 2004, 53: 1529 - 1537.
- [5] Dharaia D P, Jana S C. Nanoclay-induced morphology development in chaotic mixing of immiscible polymers[J]. *Polym Sci (Part B): Polym Phys*, 2005, 43: 3638 - 3651.
- [6] Wang Y, Zhang Q, Fu Q. Compatibilization of immiscible poly(propylene)/polystyrene blends using clay Macromol[J]. *Rapid Commun*, 2003, 24: 231 - 235.
- [7] Ray S S, Pouliot S, Bousmina M, et al Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends[J]. *Polymer*, 2004, 45: 8403 - 8413.
- [8] Petridis D, Voulgaris D. Emulsifying effect of dimethyldioctadecylammonium-hectorite in polystyrene/poly(ethyl methacrylate) blends[J]. *Polymer*, 2002, 43: 2213 - 2218.
- [9] Si M, Arai T, Aida H, et al Compatibilizing bulk polymer blends by using organoclays[J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 4793 - 4801.
- [10] Khatua B B, Lee D J, Kim H Y, et al Effect of organoclay platelets on morphology of nylon-6 and poly(ethylene-ran-propylene) rubber blends[J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 2454 - 2459.
- [11] Yoo Y, Park C, Lee S, et al Influence of addition of organoclays on morphologies in nylon 6/LLDPE blends[J]. *Macromol Chem Phys*, 2005, 206: 878 - 884.
- [12] Ray S S, Bousmina M. Compatibilization efficiency of organoclay in an immiscible polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blend[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 450 - 455.
- [13] 于建, 喻阳海, 郭朝霞. 有机蒙脱土对 PA6/PP合金体系的作用机制及其对材料性能的影响[J]. *塑料*, 2005, 34(4): 48 - 52.
- [14] Vriia F, Paul D R. Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66[J]. *Polymer*, 2004, 45: 8501 - 8515.
- [15] Yang Q Q, Guo Z X, Yu J. Comparison of polyamide 66/montmorillonite nanocomposites prepared from polyamide 6 and polyamide 66 based master-batches[J]. *Journal of Polymer Science*, 2008, 26(6): 689 - 696.
- [16] Yan L T, Sheng J. Analysis of phase morphology and dynamics of immiscible PP/PA1010 blends and its partial immiscible blends during melt mixing from SEM patterns[J]. *Polymer*, 2006, 47: 2894 - 2903.

(本文编辑 W YD)