

纳米 PA6、PP/SBS 复合材料界面结构与性能

敖宁建^{1,2}

(1. 四川大学高分子研究所, 四川 成都 610065; 2. 农业部天然橡胶加工重点开放实验室, 广东 湛江 524001)

摘要: 采用磨盘型力化学反应器制备纳米尺寸的 PA6 和 PP 微粒, 与 SBS 复合制备纳米 PA6、PP/SBS 复合材料, 用 TEM 研究复合材料的界面结构并进行力学性能测试。经磨盘反应器制备的 PA6 和 PP 混合粒子, 与 SBS 的相容性得到改善, 相界面结合良好, 填充量在 6%~10% 时, 综合力学性能大幅度提高。随加工温度变化, PA6、PP 相结构也发生变化, 产生粘连并形成链状结构, 力学性能进一步提高。

关键词: 纳米 PA6、PP 粒子; SBS; 复合材料; 结构; 性能

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1005-5053(2001)03-0001-04

改善和提高聚合物材料的性能一直是科技工作者追求的目标。作为改善性能的手段之一的聚合物合金技术已进入一个兴旺发达的时期^[1], 而一个新的热门学科—纳米材料也已逐步形成。采用纳米粒子增强增韧聚合物的研究正在广泛开展^[2], 已成功地采用了扞层法、溶胶-凝胶法、在位分散聚合法和共混法制备了聚合物与无机纳米粒子、金属氧化物粒子等的复合材料^[3], 由于纳米粒子带来的纳米效应及基体与粒子间强的界面相互作用, 使复合材料的性能大大优于同组分常规复合材料。但目前大部分工作都集中于研究聚合物/无机纳米粒子的增强^[4], 对于高分子材料间纳米填充及与合金化技术的结合, 尚未见介绍。

本文首次采用磨盘化学反应器制备纳米 PA6 和 PP 混合粒子, 再填充入 SBS 制得复合材料, 同时通过改变加工温度来改变塑料粒子相结构, 并研究其性能与界面结构的变化, 以期制备新型纳米复合材料提供新的途径。

1 实验部分

1.1 原料

PA6 为巴陵石化公司生产的聚酰胺 6 高粘切片, PP 为扬子石化公司生产的 HT-022 聚丙烯, SBS 为岳阳石化公司生产的 YH-791 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚热塑性橡胶。

1.2 纳米 PA 和 PP 混合粒子的制备

采用专利产品[⊗]磨盘型力化学反应器^[5], 选

择合适的转速及压力制备 PA6 和 PP 微粒, 以 NP 表示(Nano Particle), 微粒聚集平均粒径为 0.935 μm , 构成该聚集体的初级粒子的粒径为 30~50nm^[6], 其中, PP 含量为 60%(wt), PA6 为 40%(wt)。

1.3 PA6、PP/SBS 复合材料的制备

采用双辊塑炼机在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下, 将 PA6 和 PP 混合料(NP) 按 2%、4%、6%、8%、10%、15%、20% (质量比) 的比例与 SBS 混炼制得复合材料。

将制得的样品及空白 SBS 样在不同温度下压片。温度为 $T_1 = 140^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 180^{\circ}\text{C}$, $T_3 = 210^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 材料结构研究与性能测试

用冷冻超薄切片技术制样并经 OsO_4 染色, 在 JEOL-100CX 型高分辨透射电子显微镜下观察。根据相应的国家标准测定材料的力学性能。

2 结果与讨论

图 1 为不同填充量的复合材料在不同温度下的力学性能。可以看到, 随填充量增大, 材料的撕裂强度增加, 但不同温度下增加的幅度明显不同, 而拉伸强度则出现先升后降趋势。在 T_1 温度, 2% 和 20% 的 NP 含量下拉伸强度低于对照样, 其它的含量下都升高。而在 T_2 温度下, 则所有的填充都使拉伸强度提高, 其中 4%~10% 的 NP 含量下, 拉伸强度提高近一倍, 撕裂强度、300% 定伸强度及 500% 拉伸强度也大幅度提高。而在 T_3 温度下, 则撕裂强度进一步提高, 拉伸强度以 4% 和 6% 为最好。但高 NP 含量下, 拉伸性能下降, 定伸强度仍高于空白样品。进一步分析表明, 相同 NP

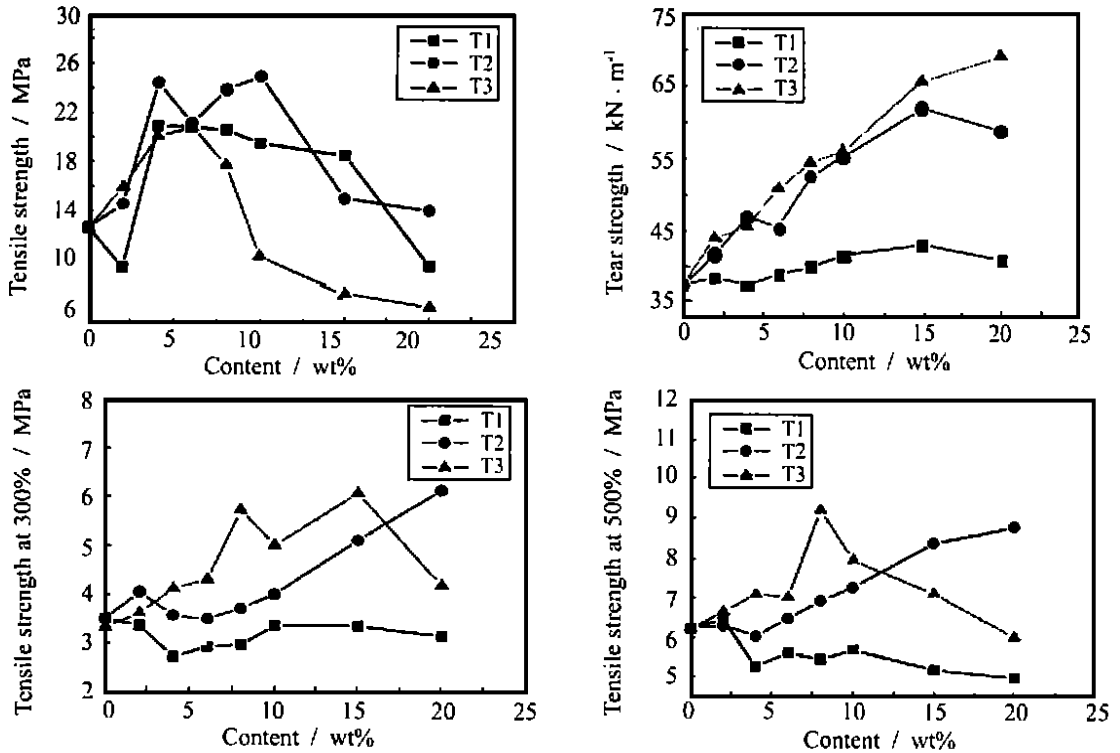


图1 PA6, PP/SBS 复合材料的力学性能

Fig. 1 Mechanical properties of the composites prepared in different temperature

组分含量的材料,在不同加工温度下的力学性能变化显著。2%的NP含量在 T_2 和 T_3 温度的性能明显优于 T_1 ;4%~6%的则随温度升高,性能略有下降,变化不太明显;而8%~10%的含量下,其拉伸强度则在 T_2 温度最好,再升温则又导致下降。15%的NP含量下则拉伸强度随温度升高呈下降趋势,但20%的NP含量下,拉伸强度则以 T_2 为好。

TEM 研究结果表明,在 T_1 温度下,随含量增加,单个粒子发生聚集,但并没有产生熔胶粘连,这些粒子与SBS之间并没有出现明显的界面层(图2)。随温度升高(到 T_2 温度场),则粒子互相融合形成链状分布结构,这种结构并不是呈一个方向,而是互相交错分布于SBS中,且与SBS相界面结合良好(图3,4)。在更高的温度下(T_3 温度),粒子发生进一步熔融合并形成更大的塑料颗粒以无规岛状分散相分布于SBS连续相中,但塑料与SBS之间相界面仍保持良好的过渡状态(图5)。

许多进行PP/PA、PVC/PA共混体系研究中,通常采用SBS作为抗冲性能改性剂,但由于

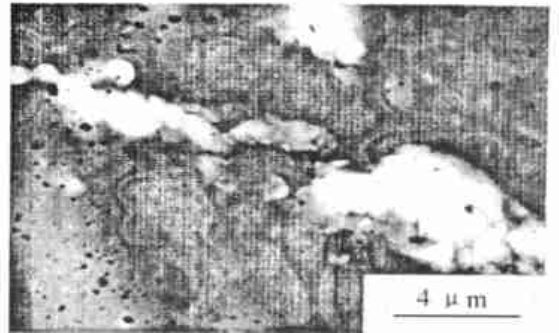


图2 纳米PA、PP粒子在SBS中聚集态

Fig. 2 The aggregation of nano PA, PP particle in SBS

SBS与PA的相容性差,因此,常用MAH对SBS进行接枝改性^[7,8]。前期研究结果表明,磨盘型力化学反应器下,在实现PA6和PP微细化的同时,也使PA6与PP产生嵌段或交联,形成共聚物^[6],因此也改善了PA6与SBS的相容性,使PA6能够与SBS产生较好的界面作用,材料的力学性能得到提高。同时,当温度达到或超过PP的软化点及熔点时,则PP粒子间融合形成有限长度链状

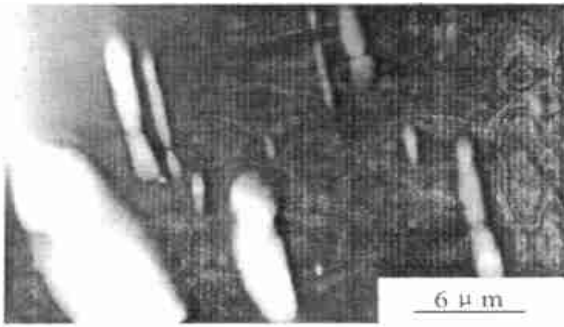


图3 纳米 PA、PP 粒子在 SBS 中熔合

Fig. 3 The melting of nano PA, PP particle in SBS

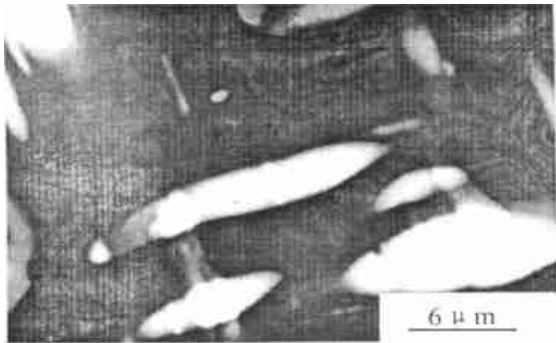
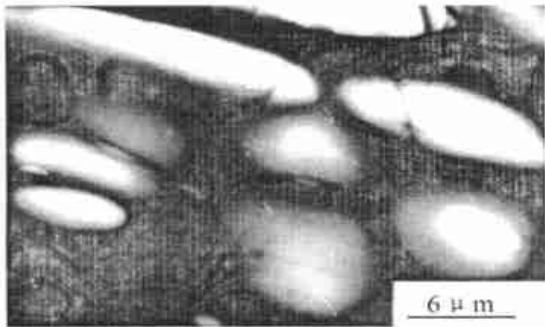


图4 PA、PP 粒子在 SBS 中链状结构

Fig. 4 PA, PP chain structure in SBS

图5 高 PA、PP 含量 SBS 在 T_3 温度Fig. 5 High PA, PP content SBS in T_3 temperature

结构,这种链状结构,与无机粒子在聚合物中产生的链式结构相似^[9],对力学性能起到积极作用。进一步提高温度,可使 PA6 粒子软化粘连形成与 SBS 的相分离,但在低 NP 含量下,塑料相的这种微观相分离结构在低含量下未对性能产生不利影响。可是,在高 NP 含量及高温下,过多的 PA6 粒子粘连却导致分散性下降并与 SBS 产生显著的相分离,使材料的性能大幅度下降,同时高温也造成 SBS 的氧化断链,因此材料的综合力学性能变差。

3 结论

从以上研究结果可以得出如下结论:

(1) 通过应力场下粉碎制备 PA6 和 PP 混合微粒,可以改善 PA6 与 SBS 的相容性,促进 PA6 与 SBS 相界面的结合。

(2) 纳米 PA6、PP 粒子混入 SBS 制得复合材料,在含量 4-8% 即使材料的力学性能大幅度提高。

(3) 加工温度变化使塑料相结构发生变化,复合材料的性能也发生显著变化。最佳加工温度为 180 。

参考文献

- [1] 梅庆祥. 国外塑料合金与合金技术[J]. 现代塑料加工应用, 1991, (2): 55—60.
- [2] 张文柱, 徐洪霞, 杨超, 等. 纳米粒子增强增韧聚合物的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2000, 28(6): 45—47.
- [3] 舒中俊, 刘晓辉, 漆宗能. 聚合物/粘土纳米复合材料研究[J]. 中国塑料, 2000, 14(3): 12—18.
- [4] 张立群, 吴友平, 王益庆. 橡胶的纳米增强及纳米复合技术[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(2): 71—77.
- [5] 刘长生, 王琪. 磨盘碾磨聚丙烯粒度分布与接枝率的研究[J]. 高分子学报, 2000, (2): 19—22.
- [6] 欧玉春. 刚性粒子填充聚合物的增强增韧与界面相结构[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, (2): 12—15.
- [7] 陈哲, 王琪, 徐僖. 超细聚酰胺 6 粒子增韧聚丙烯体系的研究[J]. 高分子学报, 2001, (1): 13—16.
- [8] WONG Shing-Chung, M AI Yiu-Wing. Effect of rubber functionality on microstructures and fracture toughness of impact-modified PA66/PP blends[J]. Polymer, 2000, 41: 5471—5483.
- [9] 方少明, 陈志军. PVC/PA1010/SBS-g-MAH 共混体系研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(6): 132—134.
- [10] 欧玉春. 刚性粒子填充聚合物的增强增韧与界面相结构[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, (2): 12—15.

Structure and properties of Nano PA6、PP particles/ SBS composite

AO Ning-jian^{1,2}

(1. Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Key Laboratory of Natural Rubber Processing of Agriculture Ministry, ZhanJiang 524001, China)

Abstract: Nano polyamide6(PA6) and polypropylene(PP) particles were prepared by using the pan type milling equipment and were mixed with styrene-butadiene-styrene triblock copolymer(SBS) to produce PA6/PP/SBS composite. The interface structures of the composites were studied by TEM and the mechanical properties of the composites were determined. The nano PA6 and PP particles prepared by pan-milling show a good Compatibility and interphase with SBS. When the composites contain 4% -10% (wt) PA6 and PP particles, the mechanical properties of the composites enhance greatly. With the change of processing temperature, the nano PA6 and PP particles melt to form chain structure and the phase structures change obviously. The performances of the composites were promoted further.

Key words: nano PA6 and PP particle; SBS; composite; property; structure