

PA6/PP 合金结构与性能的研究

摘要

本工作以 PA6/PP/PP-g-MAH 体系为研究对象,考察了不同比率的材料力学性能、吸水率、热变形温度和流变性能,以期得到 PA6、PP 和 PP-g-MAH 三者的比率与体系性能的相关性关系。研究工作还采用了 DSC、偏光显微镜和 SEM 等手段探讨了各种体系的相结构形态、结晶形态、结晶热力学等各种结构特性及其影响因素。实验首次采用玻纤增强的 PP (GF-PP) 代替 PP 来提高体系的力学性能,并对改性纳米 CaCO_3 填充 PA6/PP/PP-g-MAH 体系进行了研究。

研究结果表明:将 PA6、PP 和 PP-g-MAH 共混解决了 PA6 干态下的冲击强度低,吸水率大的问题,但拉伸强度、弯曲强度等力学性能较 PA6 有所下降。在恒定 PA6 含量的情况下,PP/PP-g-MAH 的共混比对体系性能影响很大。但如果两相间有较好的相容性和界面作用力,PA6/PP/PP-g-MAH 共混体系的力学性能主要决定于 PA6 的含量。流变实验表明:共混物的假塑性和粘度受 PP 和 PP-g-MAH 的含量的影响很大。

实验证明用 $s_b = s_m(1-f_d) + s_d f_d$ (1); $P_b = P_1 X_1 + P_2 X_2 + K X_1 X_2$ (2) 两个公式对共混物拉伸应力进行推测,推测值与实际试验结果相近,这个结果并证明了在分散相和连续相间有很强的相互作用。其中公式(2)的推导值与实际试验结果更为相近。

与 PA6/PP/PP-MAH 体系相比较,PA6/GF-PP/PP-MAH 的力学性能明显得到改善,但断裂伸长率、冲击强度显著下降,热变形温度变化不大;PA6/PP/PP-MAH/改性纳米 CaCO_3 弯曲模量,拉伸强度升高,冲击强度、热变形温度略有下降,吸水率升高。添加改性纳米 CaCO_3 份数 5 份左右时力学性能最好。

DSC、偏光显微镜和 SEM 等分析表明:PA6/PP/PP-MAH 体系较 PA6/PP 两相间的相容性得到明显的改善。PP、改性纳米 CaCO_3 和 GF 对 PA6 都起了成核剂的作用。有趣的是,在进行 PA6/GF-PP/PP-MAH 体系 SEM 观测时发现,基质表面有莲蓬状的突起,突起的表面上有规则而大小均匀的孔洞。

关键词: PA6/PP 共混物, 改性纳米 CaCO_3 , 玻纤增强 PP, 增容剂

STUDY ON STRUCTURE AND PROPERTY

OF PA6/PP ALLOY

ABSTRACT

In this work, the mechanical and morphological properties of polypropylene/PA6 blends compatibilized with PP grafted with maleic anhydride (PP-g-MAH) was studied. At first, mechanical properties, absorbing water content and heat distortion temperature of the prepared blends was investigated. Moreover, the phase morphology of the etched surfaces of polypropylene/PA6 blends was studied by the means of Scanning Electron Microscopy (SEM) micrographs; then the crystallization characteristics such as crystallization morphology, crystallinity, etc, was investigated by means of optical microscope and Differential Scanning Calorimeter (DSC).

The results showed that although addition of PP and PP-g-MAH improve impact behavior and lowers absorption, but the mechanical properties decrease. There is a strong relationship between nylon/compatibilizer ratio and mechanical properties, when PA6 content remained. However, if the two phases have satisfactory interfacial adhesion and interfacial stress, the content of PA6 play a major role for mechanical properties.

Chemical reaction between the components of a blend will be reflected in the viscosity. It is evident that the blend exhibits a typical negative deviation behavior; the weak interfacial adhesion causes the interfacial slip between the phases. The addition of compatibilizer resulted in an increase in viscosity.

The testing result showed that both two formulas can accurately forecast tensile strength of polypropylene/PA6 blends. This indicates that there is a adequate chemical interaction between PP dispersion phase and PA6 matrix. Compared two formulas, we found the second is more closer to experiment data than the first.

To increasing the mechanical properties, we used glass fiber reinforced PP (GF-PP) instead of PP. Compared with PA6/PP/PP-MAH blends, PA6/GF-PP/PP-MAH blends have better mechanical properties, but elongation at break and impact strength evidence decline.

Recently nano-CaCO₃ particles have been proved to be an effective way for the improvement of the mechanical properties. The mechanical properties, the morphology and the crystalline behaviors of PA6/PP/PP-g-MAH/modified nano-CaCO₃ blends was studied in this article. As content of modified nano-CaCO₃ blends

is 5phr, PA6/PP/PP-g-MAH/modified nano- CaCO₃ blends has the best properties.

The fiber and modified nano- CaCO₃ behave as effective nucleant agents for the crystallization. The uncompatibilized blend of PA/PP had a coarse morphology. For the compatibilized blends, PP-g-MAH clearly resulted in smaller domain size. It was interesting that some strange tubers with uniformity size hole.

KEY WORDS: PA6/PP blend, modified nano- CaCO₃, GF-PP, compatibilizer

1 绪论

1.1 基本特性

聚酰胺的酰胺基是极性基团，可以形成氢键，分子间的作用力大，分子链排列规整，末端有反应性高的氨基和羧基官能团，所以机械性能优良，抗冲击性能好，坚硬而有韧性，其结晶度高，熔点高；摩擦系数小，耐磨耗，有自润滑性，吸震和消音性。低温性能很好，有一定的耐热性(可在 100℃下使用)，无毒、无臭、不霉烂。耐候性好，有一定的自熄性，分解温度大于 299℃，其染色性比 PET 和聚烯烃好。化学稳定性好，耐海水、耐一般有机溶剂、耐油，但不耐酸；电绝缘性好，但易受温度的影响。它吸水性大，因此，环境的湿度对其尺寸稳定性和电性能影响较大。根据具体要求，可以采用添加剂对聚酰胺进行改性以改善它的一些性能。聚酰胺树脂熔体流动性好、加工性能优良，可以采用一般热塑性塑料的成型方法制成各种制品。

1.1.1 结晶和结晶度

典型的聚酰胺树脂是具有较高结晶度的高分子，其结晶度、结晶度分布、结晶大小及分布对聚酰胺树脂制品的物性、相对密度和尺寸稳定性等都具有很大影响，因此为了获得质量稳定的聚酰胺制品，在加工成型过程中保持其稳定一致的结晶状态是极其重要的。聚酰胺制品的结晶度通常为 30%左右，但其结晶度随树脂的改性、成核剂的有无、成型模具温度等加工条件及其后处理或吸湿状态而变化。

由于结晶度和球晶的大小及分布状态的不同，聚酰胺的机械性能、化学性能、物理性能、电性能和热性能等一系列性质都将发生变化。聚酰胺结晶度增大将引起强度、刚度、硬度、热变形温度、尺寸稳定性（线膨胀系数变小、吸水性降低）、对气体阻隔性等性能的提高，改善耐蠕变性、耐药品性、耐磨损性及电性能，但其冲击强度和伸长率降低。

1.1.1.1 晶体结构

早在 1943 年 Brill 首次研究了尼龙 6 的球晶结构，随后各国科学家对此进行了大量的工作，发现尼龙 6 晶胞中相邻的大分子链间由氢键相接，由于不同

的氢键组合从而产生了不同的球晶结构，主要是具有反平行链结构 α 型，平行链结构的 γ 型以及少量的亚稳态 β 型。这些球晶结构有赖于聚合条件、结晶条件。通常不同的结晶类型同时存在球晶结构有赖于聚合条件、结晶条件^[1]。

尼龙 6 存在 α 晶体和 γ 晶体，而 α 晶体为单斜晶体， γ 晶体为大方晶体， γ 晶体无论在结晶速度、成型周期上都不如 α 晶体。在未处理样品表面， γ 峰特别显著，而 α 峰不显著，表明在未处理试样中 γ 晶体占优势，在处理过的样品表面 α 峰出现较多的明显，说明热处理可以改变尼龙 6 试样表面的晶型，使 γ 晶体向 α 晶体转化，这可以消除材料成型过程中所造成试样表面形成较多的 γ 晶体，从而提高尼龙 6 制品的力学性能。试样内部由于冷却较慢，试样内部温度相似于热处理条件，所以热处理对试样内部的晶型影响较小^[2]。从试验室的溶液中得到的样品和工业上挤出或注塑得到的样品，其结构存在明显的差别。尼龙 6 的晶态结构随处理条件变化而变化。熔融的尼龙 6 经骤冷后，在 130℃ 以下进行热处理时只形成 γ 型结晶，在高于此温度进行热处理时 γ 型和 α 型孪生；在 210℃ 以上结晶时只形成 α 型结晶，普通聚合所得尼龙 6 经熔融成型时在高温范围内结晶容易形成 α 型结晶。如果添加滑石粉等无机成核剂，则 α 型晶型占支配地位，得到所谓“ α 尼龙”。 α 晶型尼龙 6 用碘处理时可转变为 γ 型结晶。与特定的金属盐化合物反应，尼龙 6 容易形成 γ 晶型；而末端烷基化的尼龙 6 难以从 γ 晶型向 α 晶型变化。

1.1.1.2 结晶动力学

结晶温度根据熔融温度和时间、升温或降温速度等测定条件不同而有些变化，同时，结晶温度受聚合物的热历史及机械剪切历史影响较大。例如，尼龙 6 和尼龙 66 在挤出机中熔融混炼时，操作前后结晶放热峰温度发生明显变化：施加剪切后，聚酰胺的结晶放热峰温度增大，这说明其结晶倾向增强，这是由于剪切力可促进晶核生成的缘故。

聚酰胺一般在初次结晶后会进一步发生二次结晶，这是一个在固体状态下产生的重新组织的过程，可以改善已经形成的球晶。结晶度较低、吸水较高的聚酰胺，在给定温度下的二次结晶速度较高。水分可以增加聚酰胺链的流动性，对聚酰胺产生增塑作用，因而可以增大聚酰胺的二次结晶速度。但在实际操作中，一般不采用增大聚酰胺水分含量来提高其二次结晶速度的方法，因为水分含量高会产生降解和气泡。在沸水中进行热处理是提高聚酰胺二次结晶度的有效方法，比在干态进行热处理效果要好。在玻璃化温度以上对经过淬火的尼龙进行热处理，可以使尼龙在一个较宽的温度范围内结晶化。不管是偶数尼龙还

是奇数尼龙，DSC 升温结晶曲线中均存在一个较尖的放热峰和一个较宽的放热峰。较尖的放热峰对应主结晶，宽的放热峰对应二次结晶。

聚酰胺在高压下的结晶行为和常压下不一样。尼龙 6 在 650MPa 压力、290℃ 温度条件下热处理 120h 的结晶行为(在该压力下结晶开始熔融的温度为 310℃)，结果发现了尼龙 6 晶格内分子链的致密化、片晶厚度的增大及横向结晶的成长等现象，处理后的尼龙 6 其常压结晶熔融温度从 220℃ 升高为 256℃，熔融热从 59.45J/g 增大为 172.5J/g。这是因为尼龙 6 的加压结晶，使分子量及其分布发生了变化，相邻的片晶折叠部分发生了酰胺交换反应。

1.1.2 吸水(湿)性

吸水性是聚酰胺树脂的最主要的特征之一。由于吸水使聚酰胺树脂制品的强度和模量下降，尺寸稳定性发生变化，但另一方面又使其制品稳定化，且获得韧性。为了消除成型品的成型变形，必要时要对制品进行热水处理以稳定其结晶结构。在设计成型制品时，必须充分认识和掌握其吸水因素的影响。

聚酰胺树脂的吸水是由于其非晶部分的酰胺基的亲水作用而引起，因此结晶度越高其吸水率越低；同样地酰胺基浓度(密度)越低，则吸水率越低、所以随聚酰胺树脂聚合单体的碳原子数的增大(也即成分子链上酰胺基密度降低)，其吸水率下降。

1.1.3 流变性能

聚酰胺与大多数聚合物一样，其熔体和浓溶液是假塑性流体，其粘度随剪切速率的增加而减小，即所谓剪切变稀。这是因为高分子在流动时各液层间总存在一定的速度梯度，细而长的大分子若同时穿道几个流速不等的液层，同一个大分子的各个部分就要以不同速度前进，这种情况显然是不能持久的。因此，在流动时，每个长链分子总是力图使内己全部进入同一流速的流层。不同流速液层的平行分布就导致广大分子在流动方向上的取向。高聚物在流动过程中随剪切速率或剪切应力的增加，由于分子的取向使其粘度降低。

1.2 聚酰胺树脂改性研究进展

聚酰胺工程塑料正处于充满活力的发展阶段。聚酰胺工程塑料今后的发展趋势并不是放在开发新的聚酰胺种类上，而是基于现有聚酰胺基础品种的改性开发上。此外，聚酰胺废弃物的再生利用，纳米材料复合聚酰胺和特种聚酰胺的改性利用也日益为人们所重视。

PA6 树脂的改性主要从两个方面着手：一是采用化学改性方法，即通过接

枝或嵌段共聚、交联或降解等化学方法，使其具有更好的性能和新的功能；二是采用物理改性方法，即通过采用无机材料填充和增强、与其它树脂共混及加入各种助剂等方法来提高和改进 PA6 的综合性能。

1.2.1 高分子合金改性

与一种或多种高分子材料共混并通过控制共混体系中相界面的相容性，可以获得性能优异的聚酰胺材料。按照聚酰胺共混改性的目的和用途可以分为两类：一类是与低玻璃化转变温度的高分子材料共混，如聚烯烃、橡胶、ABS 等，其改性的目的是提高聚酰胺的冲击强度，特别是低温韧性，同时还可以降低材料的吸水率，提高制品的尺寸稳定性。另一类是与玻璃化转变温度较高的高分子材料共混，如 PPO。高玻璃化转变温度的高分子材料在 PA6 基体中起到增强作用，界面粘合紧密的体系即可提高聚酰胺的刚性，又不易象无机填料那样易于产生应力集中，从而获得较高的耐冲击性能和耐热性^[3]。

1.2.1.1 PA/弹性体共混体系

PA 与弹性体共混，是制备超韧尼龙主要方法，是为了解决尼龙冲击强度不高的缺点，但 PA 为极性树脂，和弹性体相容性不好，为改善其相容性，一般要利用含有与 PA 端基起反应的反应性相容剂，典型的增容方法是用马来酸酐 (MAH) 改性弹性体，如 MAH 接枝 EPR、EPDM 或者 SEBS^[4]。

王庭慰等^[5]研究结果表明：EPDM 和 PP 共混物作为弹性体增韧尼龙和 POE 作为尼龙增韧改性剂，只要有效地改善其与尼龙的相界面相容性，增韧效果是较为理想的。采用 MAH 对其进行接枝改性是改善其界面极性、增加与尼龙相容性的一种简单有效方法。赵永红等^[6]研究结果表明：PA6 与 (PE/POE)-g-MAH 有很好的相容性，共混体系的缺口冲击强度比纯尼龙 6 有明显提高，当 (PE/POE)-g-MAH 用量达到 30% 时，可获得超韧尼龙。但同时，随着 (PE/POE)-g-MAH 用量的增加，共混体系的拉伸和扭曲强度有一定程度的下降，其中扭曲强度下降较为明显。李学峰等^[7,8]得出：用马来酸酐接枝聚乙烯和三元乙丙橡胶改善了与基体尼龙 66 的相容性。添加弹性体 EPDM，使之生成 (PE/EPDM)-g-MAH 共聚物，可以大幅度的提高 PA66/(PE/EPDM)-g-MAH 冲击强度，同时熔体粘度随温度的变化趋势趋于平缓，吸水率有所下降。当共混物中 EPDM-g-MAH 为 9%、PE-g-MAH 为 30% 时，共混材料的冲击强度是尼龙 66 的 3.35 倍，成本降低约 15%。陈耀华^[9]指出：EVA 是乙烯与醋酸乙烯酯的共聚物，是一类具有橡胶的弹性，其表现具有与 LDPE 相似的热塑性塑料。EVA 具有不饱和双键，它可以通过引发剂使之产生的活性基，与接枝单体产生接枝，然后通过与尼龙的接枝

反应产生一定的相容性和界面结合力, 成为一个具有良好的冲击性能的增韧尼龙体系。段建华等^[10]研究表明: 接枝 SEBS 是 PA/PP 的理想的相容剂和增韧剂, 少量的 SEBS 可使 PA 三元共混合金的冲击韧性得到显著的改善, 制得超韧 PA 三元合金。制取超韧 PA 三元合金, 接枝是关键技术, 其次是合适的配比。从机构特征分析可见, SEBS 包藏 PP 的相结构特征是 PA 三元合金增韧的基本原因, 由于 SEBS 的增容和增韧, 使 PP 获得均匀的分布, 获得了理想的效果。

将 PA 与 ABS 共混所制得的 PA/ABS 合金既具有 PA 的耐热性和耐化学药品性等, 由具有 ABS 的韧性和刚性, 该合金广泛用于汽车和电子领域。Bayer 公司的 PA/ABS 合金系列, 由于耐磨性好被用来制成旱冰鞋上的车轮和轮轴等, 又由于其良好的耐化学药品性被用来制作剃须刀和淋浴头外壳, 还用于制作轿车仪表壳体; 还有报道用矿物油增强处理 PA/ABS 合金后, 可提高耐热性并用来制作办公和通讯设备外壳^[11]。邱志勇等^[12]研究表明: 添加 MAH 接枝改性 ABS 和弹性体 M 可以显著改善 PA/ABS 合金的相容性。

孙清等^[13]研究表明: TPO-g-MAH 可以有效地增韧 PA6。当 PA6:TPO-g-MAH=70:30 时, 合金的冲击强度比 PA6 提高了约 4 倍, 而刚性降低不大, 合金的综合力学性能优良, 已达到超高韧性尼龙的标准, 并且材料成本合理。SEM 分析表明, TPO-g-MAH 增韧 PA-6 的试样断面形态表现为韧性断裂, 分散相与基体的界面模糊, 所以宏观力学性能好。冯威、夏胜利等^[14, 15]研究表明: POE 与 PA6 是不相容体系, 经 MAH 接枝改性后的 POE 与 PA6 发生化学反应, 生成的 POE-g-PA6 共聚物起到了原位增容作用, 细化了分散相尺寸, 有效地改善了合金的力学性能, POE-g-PA6 共混合金的缺口冲击强度是 PA6 的 12 倍, 但此共混材料的拉伸和弯曲强度随接枝物用量的增加均有一定的下降。于中振等^[16]研究了马来酸酐接枝聚烯烃类热塑弹性体(TPEg)对尼龙 6 的增韧效果及基体粘度和界面改性剂(CE-96)的使用对尼龙 6/TPEg 共混体系缺口冲击强度的影响。在 TPEg 分散相粘度大于尼龙 6 基体粘度情况下, TPEg 对高粘度尼龙 6 的增韧效果明显好于低粘度尼龙体系。CE-96 的加入通过增大尼龙 6 基体粘度和增强界面偶联显著地改善了 TPEg 分散质量。在给定的分散相含量下, 分散相颗粒尺寸的减小更有利于引发基体剪切屈服, 进一步提高共混物的冲击强度。

1.2.1.2 PA/PE 共混体系

PA/PE 共混体系以研究 PA/HDPE 共混较多, 目的是希望充分利用 PA 阻隔性能, 从而开发阻隔材料, 美国 Dupout 公司早在 80 年代初就已研究成功 SalarRB

层状掺混技术, 该技术利用阻透聚合物(如改性 PA 或非结晶的 PA)与 HDPE、少量相容剂共混, 制取具有阻隔性能的材料, 使用的相容剂一般是 MAH 接枝 HDPE。

林志勇^[17]研究了 PE-g-MAA 在 PA1010/PE 合金中的增容作用。红外光谱和元素分析表明 PA1010/PE 合金在机械熔融共混过程中形成了少量 PR-PA1010 接枝, 嵌段共聚物。PA1010/GPE 合金形成了增容剂 PE-g-MAA-g-PA1010。增容剂 PE-g-MAA-g-PA1010 影响 PA1010 的熔化行为。

王益龙等^[18]通过 Molau 实验和超速离心实验研究了聚酰胺 66 与聚乙烯接枝马来酸酐在挤出过程中的反应情况, 证实其分子之间以化学键相连接, 成为反应性的合金材料。综合力学性能测试表明, 材料的拉伸断裂和屈服强度符合工程塑料的要求, 干态和湿态下的 Izod 冲击强度得到显著提高。郭少云等^[19]研究表明: 在反应共混过程中, EAA 中丙烯酸链段与尼龙 6 末端胺基发生了化学反应, 就地形成的 EAA-PA6 接枝共聚物对 HDPE/尼龙 6 体系有增容作用, 明显减小了相区尺寸, 提高了拉伸强度。由于在共混过程中有接枝共聚物形成, 明显降低了尼龙 6 的结晶。

于中振等^[20]研究表明: PE-g-MA 改善了 PA6 和 PE 二者的相容性, PE-g-MA 使 PA6/PE 共混物中 PA6 的玻璃化转变峰向低温侧偏移; 但随着 PE 分散相种 PE-g-MA 所占比重的增加, PE-g-MA 与 PA6 之间界面化学键合密度增大, 使得 PA6 的玻璃化转变温度反而提高。PE-g-MA 使共混物熔体粘度和动态储能模量增大, 这归因于 PA6/PE-g-MA 之间在熔融共混过程中的界面化学键合。俞强等^[21]使用 DSC 方法对 HDPE/尼龙共混体系中两相的结晶行为进行了研究。结果表明: 尼龙分散相对 HDPE 的结晶具有促进作用, 使得 HDPE 相的结晶速度加快, 结晶度增大; 马来酸酐接枝聚乙烯作为相容剂加入共混体系后尼龙的结晶度明显增加, HDPE 相的结晶速率呈下降趋势, 但仍高于纯 HDPE 的相应值, 共混体系中 HDPE 相结晶速率对温度的依赖性下于纯 HDPE。

杨书林等^[22]研究了 HDPE/PA 复合材料流过挤出机螺杆时的流场对熔融后的形变与变薄过程的影响机理。在线可视化技术 HDPE/PA 共混物分散相形变的研究既探讨了影响 HDPE/PA 共混物中少组分分散相 PA 层状形态的诸多因素, 又弥补了孤立液滴形变研究的不足, 更具有在线、动态、实时的优点。冯钠等^[23]研究表明: 改变加工温度可以调节 HDPE/PA6 共混组成粘度比。PA6 和 HDPE 的粘度比较大时, PA6 相呈层状分布结构, 剪切作用有利于共混体系两相的分散, 剪切速率过低易使 PA6 相区尺寸大, 分散不均匀。较高的剪切速率使 PA 6

相尺寸减小,分散更均匀;适合的加工温度和剪切速率可以获得具有耐油性的层状 HDPE/PA6 共混体系。

连永肖等^[24]将聚氯乙烯与三元共聚尼龙增容共混后,得到了一类新型的 PVC/尼龙合金,在尼龙占 PVC/尼龙二元体系的 25%~75% 范围内,合金具有高流动性、高断裂伸长率及较高的耐热性能,并具有一定的电绝缘性能。增容合金在制造化学容器衬里、耐化学腐蚀及耐油性能要求较高的绝缘护套、电线电缆等方面有一定的应用前景。

1.2.1.3 PA/聚酯共混体系

由于 PET 和 PA 的相容性差, PET/PA 共混的早期研究绝大部分主要面向于纤维制品,在工业产品中应用较少。而 PA 的高阻透性已得到人们的重视,为提高 PET 的阻透性,欧洲已经广泛使用 PET/PA/PET 多层复合包装材料,但由于 PET 与 PA 是互不相容的,这种复合材料的再利用成为需要迫切解决的问题^[25]。

改性的 PA6 的加入可以改善 PC 的耐药性、耐应力开裂性及加工性能,降低 PC 的成本,同时,保持 PC 较高的耐热性及耐冲击性等。日本三菱瓦斯公司用非反应型马来酸酐与芳香族酯的无规共聚物增容 PC/PA6 合金体系,提高 PC/PA6 合金的性能。美国 GE 公司已成功地开发了 PC/无定形 PA6 合金。

吴石山^[26]探讨了不同增容剂对 PC/PA 共混体系的影响。研究结果表明:苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)对 PC/PA 共混体系有一定增容作用,加入少量 SMA 后,共混物的力学性能有所提高;自制增容剂与 SMA 协同使用对 PC/PA 共混体系有较好增容作用,协同增容后共混物的冲击强度大幅度提高,同时共混物仍保持较高的拉伸强度和弯曲强度。傅强等^[27]通过加入相容剂和改性剂增加 PC 与尼龙 6 的相容性,在双螺杆挤出机上成功地制备了高性能 PC/尼龙 6 共混合金,其主要力学性能与纯 PC 相当,并达到和超过日本专利产品 MB5000 的性能指标。WAXD 显示共混合金中尼龙 6 的晶体结构发生了改变,生成了某种新晶型。而结晶 DSC 结果表明,增容后的 PC 对尼龙 6 的结晶有成核剂的作用,使结晶温度升高,但却大大减缓尼龙 6 的结晶动力学过程和降低结晶度。DSC 曲线则显示共混合金中尼龙 6 熔融时出现双峰,其中高温峰可能对应于尼龙 6 的 a 晶型,而低温峰可能是新的晶体结构的贡献。

1.2.1.4 PA/聚醚共混体系

聚苯硫醚(PPS)是一种新型的耐高温热塑性工程塑料,它不仅具有较高的强度和良好的尺寸稳定性,而且还有优良的耐热性,突出的粘结能力,优良的耐化学腐蚀和良好的加工性能,是一种能在恶劣环境条件下长期使用的特种工

程塑料。但是, 由于 PPS 的高结晶特征, 使它既硬又脆, 因而在应用范围上受到了限制, 为了克服 PPS 的弱点, 扩大其应用范围, 有必要进行 PPS 与其他尼龙或与玻璃纤维进行复合共混改性一致的具与更好综合性能的合金材料。共混物不仅提高了 PPS 力学性能, 改善了脆性, 提高了韧性, 而且 PPS 共混物比 PPS 的流动性好, 易加工。同时也提高了尼龙 66 的刚性, 耐热性和尺寸稳定性^[28]。

候灿淑等^[29, 30] 研究表明: PPS/PA66 共混物中的 PPS 的熔点与纯 PPS 树脂比较, 基本无变化, 而结晶熔融热随着尼龙 66 的含量增加却大大减小。这说明尼龙 66 分子链贯穿于 PPS 结晶相中, 使 PPS 分子链在共混物中的排列不如在本体高聚物中排列规整, 减弱了分子链之间的作用力, 使熔融热 ΔH 下降。同样与纯尼龙 66 比较, PPS/PA66 共混物中尼龙 66 的熔点基本上也无变化, 而 ΔH 也明显下降, 这一结果说明了由于 PPS 分子链贯穿于尼龙 66 结晶相中, 破坏了尼龙 66 分子链间氢键作用, 使尼龙 66 分子链在共混物中排列的规整程度比在本体高聚物中大大减小。PPS/PA66 共混体系属于多相体系, 随着共混物中含微量支化或交联键的 PPS 占 50% 时, 为分散相, 尼龙 66 占 75% 时, PPS 成为连续相。熔融流动性、流变性和冲击性能试验证明, 共混物有良好的熔融流动性和韧性。

麦堪成^[31]等用 DSC 研究了熔融温度与熔融时间对聚苯硫醚/尼龙 6 共混物中两组分的结晶行为的影响。虽然熔融条件不同, 共混物中 PPS 组分的熔体结晶温度比纯 PPS 的高出 20~40°C, 随熔融温度提高和熔融时间延长而降低; 但其熔点、结晶与熔融热比纯 PPS 的低。表明 PA6 熔体对 PPS 结晶有成核作用, PPS 与 PA6 组分间存在的相互作用受熔融条件的影响。

PPO 与 PA 共混, 即可改善 PPO 的加工性能和耐溶剂性能, 又可提高 PA 的耐热性和尺寸稳定性。但非结晶性的 PPO 与结晶性的 PA 相容性很差, 共混合金的相分离严重, 由于 2 项之间不存在相互作用, 因而合金是脆性的。为提高 PPO 与 PA 的相容性, 通常采取使 PPO 官能化或直接添加增容剂等方法。PPO 与 PA 共混之后, 性能得到了互补, 通过弹性体增韧, 共混合金的韧性得到显著提高; 通过增强剂如: 玻璃纤维、碳纤维、碳酸钾须晶、硅灰石、煅烧高岭土、片状无机填料等对体系性能增强, 使 PPO/PA 合金的应用范围大大扩大^[32]。

孙皓等^[33]通过熔融挤出法制备 PPO-g-MA, 有效地增加了 PPO 与 PA 的相容性, 提高了共混体系的力学性能。PPO-g-MA 中的酸酐与 PA 的端氨基在熔融挤出过程中, 发生了化学反应, 生成了接枝共聚物, 当用量为 2phr 时, PP/Sm₂O₃ 的塑化性能和流动性最佳。PP/Sm₂O₃ 和 PP 同属非牛顿型假塑性流体行为, 前

者的非牛顿指数大于后者,更趋于牛顿性流体;两者的粘流活化能相差较小,与 Sm_2O_3 的用量基本无关。加入 Sm_2O_3 后, PP 的流动性和加工稳定性得到了明显改善。涂开熙等^[34]指出:用玻纤增强 PPO/PA 合金,可以提高其强度和热变形温度。若 PA 在体系重视连续相,则其增强效果更为显著。高分子型早卤化和无氮 Sb_2O_3 协同阻燃剂可作为 PPO/PA 合金的有效阻燃体系,阻燃等级可达到 FV-0 级。

1.2.1.5 PA/PP 共混体系

PA/PP 共混不仅克服了 PP 及 PA 各自固有的缺点,性能上取长补短,而且由于 PP 价廉,大大降低了合金的价格。因此,国内外对此体系的研究十分活跃。对于 PA/PP 共混体系,将在下一节单独详细介绍。

1.2.1.6 PA 与其他聚合物的共混体系

为了满足某些尖端领域及国防工业某些领域的需要,研制一种成本相对低廉、(热)撕裂强度高、耐磨、生热少,并在苛刻的使用条件下(如长时间的热氧老化作用)物理力学性能保持率高的弹性体,显得十分迫切与必要。因而提出了“高性能弹性体”这一研究课题。采用增容剂 CPE,用 PA 补强 EPDM,可大幅度提高硫化胶的撕裂强度、拉伸强度,降低其磨损及动态生热,以此为基础,研制出物理力学性能优良且耐热氧老化的高性能弹性体配方。马军等^[35]研究了 EPDM/PA 共混物的流变性能、耐油性、耐化学溶剂性、吸水性及动态生热。结果表明,随 PA 用量增多,共混物的假塑性变得不明显,呈现出宾汉流体的行为;共混物的表观粘度随剪切速率的增加而降低,表现出假塑性;PA 分散于基体 EPDM 中,大幅度提高了基体的耐油性;虽然 PA 难溶于二甲苯,但共混物中的 PA 易于被二甲苯刻蚀;尽管共混物含 30 份的 PA,但仍具有优良的耐吸水性;与近似硬度的 EPDM 过氧化物硫化胶相比,共混物的生热有大幅度降低。

陆冲等^[36]通过力学性能、流变性能的测试,以及 IR、SEM 研究了 PES/PA 合金在相容剂存在下的微观结构与宏观性能。结果表明,合成的环氧型相容剂与 PES/PA 合金体系中的 PA 发生了反应,并且相容剂的加入有利于改善 PES/PA 合金的相容性、流变性能和力学性能,尤其是抗冲性能。

李海鹏等^[37]采用扫描电镜和动态力学等方法研究了在磺化聚苯乙烯(HSPS)作用下,尼龙 1010(PA1010)/聚苯乙烯(PS)共混物的形态及相容性。结果表明,HSPS 的加入显著改善了 PS 与 PA1010 的相容性,加强了界面粘结,使共混物缺口冲击强度明显提高,实现了 PS 增韧 PA1010 的目标。偏光显微镜结果表明,HSPS 的加入对共混物中 PA1010 的结晶形态有明显影响,使 PA1010 球晶细化

且不完善。

汪晓东等^[38]采用以 PMMA 为壳, 聚丙烯酸丁酯为核的“壳-核”型聚合物作为冲击改性剂, 并以双酚 A 型环氧树脂(DGEBA)为增容剂, 通过反应挤出法制备了尼龙 6/“壳-核”型聚合物共混合金。对合金力学性能与亚微形态的研究表明, 在合金中添加 DGEBA 可以显著改善尼龙 6 与“壳-核”型聚合物的界面粘接性和相容性, 从而大幅度地提高了合金的缺口冲击强度, 同时合金的断裂伸长率也显著提高。Brabender 动态扭矩显示, DGEBA 与尼龙 6 中的官能团发生了反应, 形成化学键;并通过氢键作用, 加强了基体与“壳-核”型聚合物间的相互作用。SEM 研究显示, “壳-核”型聚合物与尼龙 6 相容性差, 粒子在基体中不能达到良好的分散性。而在合金中添加 DGEBA 后, “壳-核”型聚合物粒子在基体中的分散性和规律性则明显提高。

1.2.2 聚酰胺的增强和填充改性

聚酰胺的增强和填充改性技术研究历史较长, 其技术已基本成熟。通常采用玻璃纤维、碳纤维和 Kevlar 等高性能纤维增强; 可用于聚酰胺填充改性的无机矿物有滑石粉、高岭土、云母、硅石灰等。填充增强改性不仅保持了 PA6 树脂的耐化学性、加工性等固有优点, 而且力学性能、耐热性有了大幅度提高, 尺寸稳定性等也有明显改善。

无机粒子对尼龙 6 的增韧效果可能不如弹性体增韧效果好, 但是在改善尼龙 6 的韧性同时可以改善尼龙 6 的其它力学性能。无机粒子增韧尼龙 6 必须具备以下条件:(1)无机粒子应与尼龙 6 界面粘合性良好;(2)超细无机粒子应分散良好;(3)粒子分散浓度和粒径应恰当, 不能过大也不能过小^[39]。

王军祥等^[40]采用空气氧化法对碳纤维进行表面处理, 以注塑成型法制备碳纤维增强尼龙 1010 复合材料。研究发现表面处理碳纤维可明显提高增强尼龙复合材料的拉伸强度和摩擦学性能, 显著改善碳纤维和尼龙基体间的界面结合性能。KH550 作为增强 MC 尼龙用的玻璃纤维表面处理剂是非常有效的, 使用处理玻璃纤维可以提高 MC 尼龙的强度和模量^[41]。玻璃纤维增强尼龙 1010 复合材料的摩擦系数随玻璃纤维含量的增加而降低, 达到最小值后, 随纤维含量的增加而增大;复合材料的耐磨性则随玻璃纤维含量的增加而提高;当玻璃纤维的质量分数介于 25%~30%之间时, 对尼龙 1010 的摩擦学改性效果较好。随着载荷的增加, 玻璃纤维增强尼龙 1010 复合材料的主要磨损形式从粘着磨损转变为玻璃纤维的磨平和破碎。^[42]玻纤分布均匀, 取向明显, 内应力消除较好, 使用温度较低等因素都有利于疲劳寿命的提高^[43, 44]。短纤维增强尼龙 1010 复合材料

的力学性能与尼龙 1010 相比,有一定程度的提高,随着纤维含量的增加,其拉伸、弯曲强度增加,短玻璃纤维增强尼龙 1010 的冲击韧性提高,而 GF/CF 混杂纤维增强尼龙 1010 的冲击韧性下降。短纤维增强尼龙 1010 中添加减磨剂可改善流动性,提高其减摩耐磨性,但对力学性能不利^[45]。

玻璃微珠填充 PA6,可使 PA6 的吸水性下降,成型收缩率降低,提高压缩强度和弯曲模量,提高热变形温度和硬度,克服表面粗糙的弊端,而且添加玻璃微珠可以降低成本,降低体系的黏度,提高其流动性,改善纤维的分散性^[46]。

唐良忠、方海林等^[47, 48] 研究表明:玻璃微珠与玻纤复合对 PA6 有明显的增强改性效果,它不仅大大地提高 PA6 的拉伸强度,同时还可以提高 PA6 的缺口冲击强度。玻璃微珠与玻纤配比为 1:1~1:3 时,对 PA-6 的增强效果较好。TAF 大大改善了增强 PA6 的外观,同时提高加工流动性,降低螺杆扭矩。复合材料熔体粘度随着微珠的加入而下降。空心微珠硅氧键上的氧原子与尼龙 6 氨基上的氢原子间可能存在氢键作用^[49]。

硅灰石与玻纤对尼龙 6 具有明显的增强改性效果,它不仅大大地提高尼龙 6 的拉伸强度、弯曲强度、压缩强度、热变形温度,同时还可以提高尼龙 6 的缺口冲击强度。硅灰石与玻纤配比为 1:1~1:3 时,具有较好的韧性-刚性平衡性能和较好的外观。硅灰石经偶联剂进行表面处理,可提高硅灰石与尼龙的界面粘结性能,从而提高硅灰石/玻纤增强尼龙 6 的力学性能。适中粘度的尼龙有利于硅灰石和玻纤分散,因而有利于材料力学性能的提高^[50]。在用量较少的情况下,纳米 SiO₂ 就能有效地提高尼龙的热变形温度,改善了材料的热变形稳定性;而且随着纳米 SiO₂ 用量的增加,材料的热变形稳定性将进一步提高^[51]。纳米 SiO₂ 填充尼龙 1010 获得的尼龙复合材料能够明显改善尼龙 1010 的摩擦磨损性能。在较低载荷和速度下,尼龙复合材料磨损表面出现切削和粘着磨损。在较高载荷和滑动速度时,尼龙复合材料的磨损机理转变为疲劳剥层和熔融流变^[52]。

绢云母作为一种性能良好价格低廉的新型增强材料,可满足在工程塑料中的改性要求。用绢云母增强或者绢云母与玻纤复合增强的尼龙 6 具有高刚性、高耐热性、低成型收缩性等特征。绢云母在尼龙 6 中的改性应用可较大幅度的降低增强尼龙 6 的生产成本,有利于增强市场竞争力,有利于市场应用领域的拓展。绢云母用于尼龙 6 增强改性易形成系列化产品,适宜于工业化生产,可满足不同工业领域不同行业的差别化特性的需求^[53]。

用蒙脱石改性的尼龙 66 纳米复合材料具有比重低、强度高、耐热、阻燃的

特性,是制备高档工程塑料配件的重要材料,具有广阔的发展空间^[54]。

杨宁等^[55]采用有机化蒙脱土(MMT)插层尼龙 66 制得了 PA66/PP 纳米复合材料。有机化蒙脱土(MMT 含量为 7%时, PA66/ MMT 的各项性能达到最优,但是材料的韧性仍较差,进而采用与聚丙烯共混改性的方法增韧制得 PA66/PP/MMT 纳米复合材料,当 MMT 含量为 5%, PA66 : PP 为 80 : 20 时,材料的冲击强度提高 45%,而其他各项性能基本保持不变。采用熔融插层法在尼龙 6 中加入蒙脱土,可明显改善尼龙 6 的各项物理化学性能指标,其中热变形温度的提高最为明显,其次是冲击强度和拉伸强度^[56]。未经处理及经 11-氨基酸处理的蒙脱土由于己内酰胺的引入而发生膨胀。己内酰胺可以在蒙脱土的硅酸盐片层间聚合,形成尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料。经 11-氨基酸处理的蒙脱土和尼龙 6 分子间有很强的化学相互作用。与未经处理的蒙脱土相比,其所构成的纳米复合材料具有很好的力学性能^[57]。

陈妍等^[58]将自制的纳米改性氢氧化铝,用不同表面改性剂进行改性,以不同比例添加到 PA66 中,制得复合材料。该种复合材料的阻燃性能、拉伸性能和冲击性能都有所改善,纯尼龙 66 与添加 40 份 CGATH/PA66 复合材料相比较,极限氧指数从 25 提高到 29,拉伸性能提高了 31%,冲击强度提高了 8.6%。但是,随着 CGATH 添加量的增加,复合材料的阻燃性能和力学性能均逐渐变差。

1.2.3 PA 共混体系增容技术研究进展

共混技术由于技术和经济上的优势,在分子的研究和开发方面占有重要的地位。在共混研究中,必须解决界面张力和两相间粘结力,即相容性问题。如果共混组分两相缺乏足够的粘接强度即相容性差,使应力和应变不能有效地在两相间传递和分配,则共混物将表现出比共混组分更差的性能;共混组分完全互容,达到分子水平的分散程度,则共混物性能将符合“线性组合原理”,即处于共混组分性能之间;只有当共混组分分散尺寸小、相界面存在过滤层、具有一定程度的相容时,共混物才能比共混组分的性能更佳,这是我们期望得到的。

通常认为,采用增容剂可有效的降低两相之间的界面能,阻止分散相凝聚,促进相分散,强化两相之间的粘接,使体系中分散相粒径变小,分散均匀,改善相容性,以便获得良好的界面,从而提高共混物的力学性能。增容剂分为非反应型和反应型两种。非反应性增容剂主要是一些嵌段共聚物和接枝共聚物,依靠在界面的“乳化作用”或“偶联作用”改善相容性。反应性增容包括两个方面:一是共混组分间直接反应而增容,主要指利用带官能团的共混组分在共混过程中就地形成接枝或嵌段共聚物,在共混物相界面起增容作用;二是反应性相容

剂增容，它至少能够与共混组分中的一个发生反应，通过共价键或离子键起增容作用。相对于非反应性增容剂，反应性增容剂用量少，效果好，成本低，但增容共混过程中对混炼及成型工艺控制要求严格^[59]。

1.2.3.1 共混组分直接反应增容

1.2.3.1.1 接枝改性增容

许多聚合物如 PP、PE、SEBS、PC 等与 PA 形成相容性极差的共混物，但通过接上易与 PA 反应的官能团后，相容性大大改善。文献报道：PP 接上马来酸酐(MAH)^[60]与 PA6 共混，冲击强度得到提高，吸湿性大大降低，提高了尺寸稳定性。SEBS 接枝 MAH^[61]与 PA6 共混，使冲击韧性大大提高，且与反应性官能团 MAH 含量有直接关系。PC 接枝 MAH^[62]与 PA6 共混得到了断裂伸长率 101%、高冲击强度和耐溶剂(如 CH_2Cl_2)的共混复合物。这都是由于接枝 MAH 与 PA 端氨基反应，增加了相容性的结果。

1.2.3.1.2 共聚改性增容

有些聚合物预期与 PA 共混后可得到性能优良的共混物，但相容性差。如将该聚合物之单体与易与 PA 反应的单体共聚，可以改善其相容性。将苯乙烯与 MAH 共聚^[63]，形成的共聚物与 PA 共聚时，分散相尺寸减小，达到增容的目的。文献探讨了苯乙烯-丙烯酸共聚物与 PA 的共混^[64]，随着丙烯酸(AA)含量的增加，分散相尺寸明显减小，冲击强度进一步提高。乙烯共聚甲基丙烯酸盐^[65]也可与 PA 共混，但该法需通过共聚反应实现增容，工艺复杂。

1.2.3.1.3 力学合金技术

采用机械合金技术^[66]无需相容剂以及其他化学改性等直接将 PA66/ABS 共混得到了相分散好的新的聚合物合金，力学性能大大提高。将 PET 与 PA6 共混，相容性差，共混物可纺性差，但在催化剂作用下，共混力诱导界面发生了酯-酰胺交换反应形成嵌段共聚物起增容作用，可显著改善相容性^[67]。

1.2.3.1.4 辐射增容

辐射增容是共混组分或体系通过紫外光或 γ -辐射或等离子体等辐射后达到增容目的。研究表明^[68, 69]：随着紫外光辐照时间的增加，HDPE 分子链上引入—C—O—等极性基团明显增加，有利于 PA 共混。用 γ 辐照 HDPE/PA 共混体系时得到类似结果^[70]，认为 HDPE 分子链上极性基团的引入使共混物中两组分存在氢键和化学反应等，因而大大改善了组分间的相容性。等离子体辐射技术也用作增容手段^[71]。

1.2.3.1.5 离聚体增容

文献^[72]报道了轻度磺化的 PS 与 PA 共混的体系。金属磺酸盐基团与酰胺基之间形成了特殊的复合物，构成了分子间的物理网络。文献从分子水平上解释了这里不仅存在金属离子与酰胺中羧基形成了复合物，还存在—NH 与磺酸盐间氢键相互作用，达到了增容目的^[73]。

1.2.3.1.6 其他增容

高压氧气氧化后的废轮胎橡胶颗粒与 PA 共混，相间粘接明显增强，共混物粘度高于未经处理的共混物或单组分^[71]。聚溴化苯乙烯与 PA 共混，不仅相容性好，而且产物具有阻燃性，显然是引入溴的缘故。

1.2.3.2 相容剂增容

实际上在提高 PA 共混相容性的手段中，采用相容剂的报道比使用反应性共混组分的报道要多。由于 PA 的特殊性，这些相容剂大多一方面与 PA 能发生反应，另一方面又与共混的其他组分具有较好的相容性，从而达到增容目的。

1.2.3.2.1 接枝物相容剂

通常的接枝物相容剂是共混的某一组分接上易与 PA 发生强相互作用如化学反应的支链，从而达到增容目的。张祥福等^[74]用 EPDM-g-MAH 增容 PA/EPDM，研究了 EPDM 的接枝条件、相容剂用量对共混物拉伸强度、耐溶剂性的影响。非共混组分的接枝物亦用作相容剂，如 EPR-g-MAH,SEBS-g-MAH^[75]作为 PP/PA 相容剂，其中 EPR、SEBS 既与 PP 有较好的相容性，同时本身又是良好的弹性体，它的引入同时能改善 PA/PP 的低温冲击性能等，MAH 又易与 PA 发生反应，从而达到增容目的。王洪澎等^[76]合成了一种 MAH 改性的低分子量聚烯烃作为 PPO/PA 共混相容剂，它与 PA 反应生成 PA 的接枝物，形成界面过渡层而达到增容目的。丁二烯-甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯(BMS)接枝 MAH，易与 PA 反应，更趋向于 PA 相中，为 PC/PA 有效的相容剂。

1.2.3.2.2 嵌段物相容剂

嵌段共聚物由于其结构变化的灵活性以及可嵌段的广泛性，理论上通过共聚反应总可以得到所需任何结构的相容剂，满足各种增容需要，具有广泛的研究空间。在 PP/PA 共混中，利用苯乙烯与甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物(S-Co-GMA 或 SG)为相容剂^[77]，由于环氧基易与 PA 的端氨基反应，形成 SG-g-PA，同时 SG 中的 PS 片段与 PPO 相容性较好，故 SG 位于界面而起增容作用。该研究表明 SG 是 PPO/PA 良好的相容剂。在聚醚砜(PES)与 PA6 共混中，用 PA6-PES-PS6 三嵌段共聚物为相容剂^[78]，发现该相容剂的使用，减少了分散相尺寸，拉伸模量及热变形温度提高。S-AN-GMA^[79]增容 PA/ABS 也是如此。

1.2.4 聚酰胺的共混物和共聚物的结晶行为

1.2.4.1 聚酰胺/无机物共混体系的结晶行为

聚酰胺的共混改性包括无机物填充改性和高聚物共混改性。无机物填充改性聚酰胺实际上是添加了异构成核剂的聚酰胺,无机填充物起了异相成核剂的作用。从成核剂的作用机理和尼龙加工条件出发,将尼龙成核剂分为无机、有机和高分子三类。尼龙用成核剂用量一般要低于5%。成核剂的添加可加快尼龙的结晶速率,促进聚酰胺的成核和结晶,提高聚酰胺在高温下的结晶速度,减小其晶粒尺寸,缩短注塑周期;使球晶颗粒更细微化;改变制品收缩;拉伸强度和弯曲弹性模量增加,耐热性提高,断裂伸长率和冲击强度降低^[80]。

于中振等^[81]研究了高岭土填充尼龙6的结晶行为,利用DSC研究了未处理高岭土和经 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)处理的高岭土对尼龙6等温和非等温结晶行为的影响,得出高岭土的加入对于尼龙6的结晶确实起到了异相成核作用。与未处理的高岭土相比,KH560处理的高岭土更有效地提高了尼龙6的结晶速率。

李强等^[82]研究了尼龙6/蒙脱土纳米复合材料的结晶行为:蒙脱土的引入使尼龙6的Avrami指数明显增大,表明尼龙6蒙脱土纳米复合体系的结晶成核机理和生长方式发生了变化。尼龙6/未处理蒙脱土体系的结晶活化能降低而易于结晶,而尼龙6/处理蒙脱土体系的活化能升高而不易结晶。加入少量的蒙脱土可明显提高尼龙6的结晶速率,降低球晶径向生长的单位面积表面自由能^[83]。蒙脱土的加入有利于生成低温峰^[84]。

艾舒琪等^[85]研究了成核剂对尼龙66等温结晶行为的影响。尼龙66/成核剂体系在高温结晶时存在晶型转变,有部分 α 晶型逐渐转变成 γ 晶型。一般情况下,尼龙66的 α 晶型更稳定,但温度升高会使 γ 相稳定,而且成核剂诱导结晶生成 γ 晶型。成核剂含量适量、成核剂效果好的时候,会促进 γ 晶型的异相成核。何素芹等^[86]通过差示扫描量热分析法研究了14种成核剂对尼龙66熔融与结晶的影响。大部分成核剂的加入对尼龙66熔点影响不大,而熔程 ΔT_m 、结晶度和熔融焓降低;结晶峰值温度升高,过冷度和半高宽降低;低温峰所占的面积比例增加,表明另一种晶体的含量升高了,即加入成核剂有利于生成另一种晶型。其中滑石粉、石墨、氧化镁、聚醚砜和蒙脱土成核效果较好。

1.2.4.2 聚酰胺/高聚物共混体系的结晶行为

弹性体增韧聚酰胺是聚酰胺/高聚物共混体系中最常见的一个品种,其结晶

行为和无机物填充聚酰胺体系相类似，弹性体在聚酰胺中起到了异相成核剂的作用、增大了晶核生成速率，减小了晶粒尺寸。但随着弹性体含量的增加，聚酰胺浓度降低，同时，体系的熔体粘度增加，因而其晶体生长速度减慢。于中振等^[87]研究了尼龙 6/(乙烯-辛烯)共聚物弹性体的结晶行为，加入未改性 POE 后，尼龙 6 的结晶速率稍有增大。这是因为 POE 在体系中起异相成核剂的作用。马来酸酐接枝以后，由 POE-g-MA 的酸酐基团与尼龙的端胺基在熔融挤出过程中发生的化学反应束缚了尼龙 6 分子链运动，结果导致晶体生长速率减小，结晶速率减慢。

麦堪成等^[88]对聚苯硫醚/尼龙 6 共混体系的结晶行为进行了研究：PA6 的加入可使共混体系中 PPS 的结晶温度显著提高，提高幅度达 20℃ 以上；而结晶热基本不变。只有当 PA6 组分含量达 50% 以上，PPS 成为分散相时，其结晶热才随着 PA6 含量的增加而逐渐降低。而共混体系中，PA6 的结晶温度受 PPS 的影响相对较小，当 PPS 含量为 20% 时，结晶温度的提高幅度约 5℃，结晶热几乎不变。

与简单机械共混物相比，由于增容剂的加入，PP 的结晶行为发生变化——不同晶面的生长速率不同，且在所研究的范围内有随增容剂含量的增加，PP 的结晶性有增强的趋势。PA6 的微晶尺寸减少，PA6 由 α -晶型向 γ -晶型转变^[89]。纳米粘土的加入明显改变了复合材料的结晶形态，结晶温度范围较之纯尼龙 6 变宽，结晶倾向变大。研究纳米复合材料的非等温结晶动力学发现，复合材料的半结晶时间明显减小，纳米粘土对尼龙 6 有显著的异相成核作用，改变了材料晶体的成核和生长机理^[90]。

1.2.5 聚酰胺的共混物和共聚物的流变行为

在聚酰胺中广泛应用玻璃纤维增强来获得强的、硬的、热稳定的模型制品，其玻璃纤维长度在小于 1mm(用于捏炼工艺)到 6mm(混炼造粒)。对熔体粘度的影响，在低剪切速率下，玻璃纤维引起了粘度的明显增加，在非常低的剪切速率和高填充玻璃纤维下，可观察到屈服应力；在高剪切速率下，玻璃纤维的影响变得很小，在高剪切速率下纤维填充量对熔体粘度的影响可以忽略。

一种特别类型的表面处理剂是偶联剂，它有双功能化学键，分子的一端能够粘接无机填料，而另一端能够亲近有机聚合物，在一定程度上与洗涤剂一样，有助于增加成团填料粒子的分散性、再填料和聚合物之间提高粘结性或相互的化学作用，虽然这种粘附性在骤冷固体聚合物是最重要的，也影响熔体的流变性质，由于降低填料粒子的成团性而减少粘度的贡献，增加填料和聚合物之间

的相互作用。添加表面处理剂之后,粘度可能增加或减少, Han 报道了填充聚酰胺在这方面受影响的程度,研究表明,在 PA6 中添加 50%质量的 CaCO_3 或 CaSiO_3 将增加熔体的粘度。如果填料用钛酸酯偶联剂处理,则 PA6/ CaCO_3 的熔融粘度比没处理的增加,而 PA6/ CaSiO_3 的熔融粘度比纯的粘度还低。在这种情况下,熔融粘度降低,表面处理可以有效的破坏成团,但不能明显增加聚合物与填料之间的相互作用,偶联剂可以改善粒子之间的相互活动,因此测定的粘度更低,在聚合物粘度增加的情况下,粒子成团度降低,但填料粒子和聚合物之间的相互作用在很大程度上增加,聚合物与填料之间的相互作用增加,从而增加了相邻粒子间的扰动。

于中振等研究了 POE-g-MA 和 CE96 的使用对尼龙 6/POE 共混物粘度的影响。未接枝改性 POE 降低了尼龙 6 基体的粘度;对 POE 进行马来酸酐接枝改性以后,尼龙 6 基体粘度回升,这主要应归因于尼龙 6 分子链的端胺基与 POE-g-MA 上的酸酐基团在熔融挤出过程中发生的化学反应。另外,CE96 对尼龙 6 具有很好的扩链作用,显著地增加尼龙 6 粘度。在尼龙 6/POE-g-MA 共混体系中加入 0.3 份 CE 96 也导致共混物粘度明显增大^[91]。

在相同温度、相同剪切应力的条件下,共混物粘度随着尼龙 1010 含量的增加而降低。同一组成随着温度升高,表观粘度下降。在尼龙 1010 含量相同的条件下,加入 10%相容剂的各组成的共混物比不加相容剂的相应共混物熔体表观粘度要高。这是因为对于 PP/尼龙 1010 共混体系而言,PP-g-GMA 为反应型相容剂,GMA 上所带的环氧基团会和尼龙 1010 中酰胺基上的氮反应生成 PP-g-PA1010,从而使分子链增长,导致熔体表观粘度增大^[92]。

PP-g-HMA 对 PA6/PP 共混物流变性能的影响 随着 PA6 体积分数的增加,共混物的平衡转矩先下降然后又增加,其最低值在 PA6/PP 体积比为 50/50 附近。而且未增容 PA6/PP 共混体系的平衡转矩较小,PP-g-HMA 增容的 PA6/PP 体系的平衡转矩较大^[93]。

HDPE/PA 共混物熔体呈假塑性流体。HDPE 和 PA、以及其共混物的非牛顿指数 n 接近,都比较小。说明剪切速率在一定范围内对粘度的影响较大,特别是在剪切速率小于 $400\text{h}\cdot\text{s}^{-1}$ 时更为显著。HDPE/PA 共混物的弹性效应随着加工温度的降低,以及共混物分子量分布的加宽而增大。在共混比为 65/35 时 B 值出现最大值^[94]。

高填充聚合物与低填充聚合物熔体的流变性质有显著的不同,高填充聚合物在低剪切速率下表现出屈服应力,而低填充聚合物的填充粒了因相互作用很

小而不表现出屈服应力，当然，没与填充的聚合物从不表现出屈服应力。

1.2.6 聚酰胺与聚合物共混体系对加工性能的影响

关于两相聚合物共混体的一些流变行为，人们作了不少研究，甚至试图建立共混体性能与共混比之间的关系方程，但总的说来，实验研究的居多，且理论较复杂，现介绍一些共混体的研究结果。

(1) 粘度与切应力的关系

在一定温度下，共混体的粘度随切应力增大而下降，并符合幂律方程，这与单个聚合物熔体的情况一样。

(2) 粘度与温度的关系

在一定的切应力下，共混体粘度随着温度升高而降低；恒切应力下的粘流活化能与共混比无关。

(3) 粘度与共混比的关系

在一定的切变速率下，共混体粘度并非是共混各组分的加和性函数，而非加和性的程度与切变速率有关。

(4) 共混体系的弹性与共混比的关系

出口压力、法向应力差相挤出膨胀比均表征熔体的弹性，它们与其混比都有十分密切的关系，如共混粘度为极小值时，出口压力为极大值；共混粘度为极大值时，出口压力为极小值。随着切应力增大，法向应力与共混比的关系曲线先经过一个极大值，然后出现一个极小值。

1.3 PA6/PP 共混体系研究进展

聚酰胺 6 工程塑料具有良好的综合性能，但是因其易吸水而导致力学性能下降，限制了它更广泛使用。聚丙烯力学性能好，耐油及耐化学品优良易加工几乎不吸水耐热性较好产量大价格低廉与聚酰胺 6 工程塑料有很好的互补性。聚酰胺 6 于聚丙烯共混可以降低其酰胺基团的含量从而降低其吸水率，对力学性能和耐热性能影响较小，还可以降低聚酰胺 6 的成本。

1.3.1 PA6/PP 共混体系增容技术

PA6 因大分子链节中含有酰胺基因，是一个极性很强的高聚物，其溶解度参数达 12.7。PP 则是一个非极性的高聚物，在大分子链上无可反应的基团，其溶解度参数为 8.2-9.2。所以 PA6 和 PP 共混属典型的不相容体系。制备性能优良的 PA6/PP 共混物，需要解决 PP 在 PA6 树脂中的分散及界面相容性等关键问题。目前，解决相容性的主要方法还是加人带反应性官能团的增容剂与 PA6 和

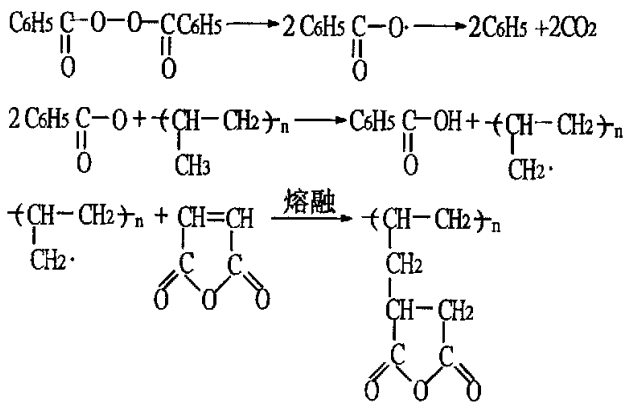
PP 共混，使增容剂与 PA6 在共混过程中就地生成具有增容作用的共聚物，实现 PA6 与 PP 相容性共混。

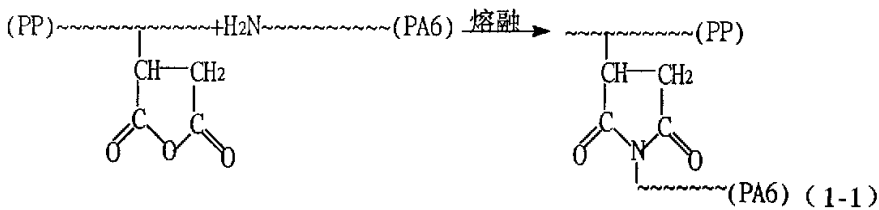
1.3.1.1 增容剂的种类

目前已被研究的增容剂主要是一些含有酸酐、羧基、酯基和 N-羟甲基酰胺基等的共聚物。如：(1)PP 与马来酸酐(MAH)、衣糠酸或叠氮磺酰苯酸的接枝共聚物。(2)弹性体乙丙橡胶(EPR)、乙丙三元橡胶(EPDM)或苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯三元共聚物(SEBS)与马来酸酐的接枝共聚物。(3)乙烯-醋酸乙烯酯共聚物与马来酸酐的接枝共聚物。(4)苯乙烯-马来酸酐无规共聚物。(5)PP 与丙烯酸丁酯或马来酸二丁酯的接枝共聚物。(6)PP 与 N-羟甲基丙烯酰胺的接枝共聚物。其中以 PP 接枝马来酸酐(PP-g-MAH)研究得最多。

1.3.1.2 增容剂在共混物中的化学反应

早期的研究认为增容剂如 PP-g-MAH 对 PA6/PP 的增容作用是由于 PP-g-MAH 分布到了 PA6、PP 两相界面上，减小了界面张力的结果，即认为是产生了一种强的物理相互作用，类似于液-液不相容体系的乳化机制 PP-g-MAH 可视为一种高分子界面活性剂。然而近期的研究表明：在增容 PA6/PP 共混体系的两相界面上存在着增容剂中酸酐、羧基或酯基与 PA6 中的端胺基反应所形成的酰胺键。基于这些事实，现在普遍认为上述两种机制都在起作用，但化学偶联比乳化作用更大。例如：PA6 熔融共混时通过酸酐基和 PA6 的末端氨基反应而实现反应性增容。其反应方程式为^[95]：





1.3.1.3 增容剂与PA6之间化学反应的证明

目前已有多种方法直接或间接证明增容剂与PA6之间发生了化学反应。例如：R.K.DATT等^[96]给出了PA6 / PP-g-MAH/PP共混体系用甲酸萃取除去PA6后所得产物的红外光谱图。图中无PP-g-MAH的特征吸收峰(1780cm^{-1})，而在 1743.9cm^{-1} 处出现一个新的吸收峰，PA6在此处也无吸收峰。故该峰可能是酸酐与 $-\text{NH}_2$ 反应而生成的酰亚胺基的特征吸收峰。沈经纬等^[97]通过电子能谱给出PA6、PA6 / PP-g-MAH共混体系、PA6 / PP接枝衣糠酸(PP-g-IPP)共混体系试样的氮原子1s电子结合能解析谱图。指出在PA6 / PP-g-IPP共混体系中羧基与胺基发生了化学反应。

1.3.1.4 影响增容剂与PA6之间化学反应的因素

对于PP-g-MAH增容的PA6/PP共混体系来说，影响增容剂与PA6之间化学反应的因素主要是胺基/酸酐基比、增容剂分子中酸酐基含量(接枝率)以及加工温度和螺杆的转速。固定增容剂的接枝率，则共混体系中与胺发生化学反应的酸酐数量随增容剂加入量的增加而增加；固定增容剂加入的总量，则接枝率高的增容剂更易与胺基发生化学反应，因为其中的酸酐数量较多；当加入的增容剂中酸酐总数量相同时，接枝率低的增容剂更易与胺发生化学反应。在一定的范围内，升高温度和提高螺杆的转速使体系的粘度降低，有利于分子扩散，因而使发生反应的酸酐数量增加。

1.3.2 PA/PP 共混体系聚集态结构研究

1.3.2.1 PA6 / PP 共混物的结晶结构

PA6 和 PP 都是半结晶性聚合物，DSC 分析表明，PA6 / PP 共混体系具有两个特征熔融峰，增容剂的加入对于共混物的熔融行为无明显影响，但对于其结晶行为有影响。当加入增容剂之后，PP 的结晶度和结晶温度均高于纯 PP 而低于无增容剂体系；但是 PA6 的结晶度和结晶温度低于纯 PA6，并随增容剂量增加而增加。这说明增容剂降低了 PA6 的结晶能力以及它对 PP 的成核能力。WAXD 分析表明，在 PA6/PP/接枝 PP 共混体系中，除了有 PA6、PP 和(gPP)的

衍射峰外, 还出现了一个新的衍射峰。说明共混物中 PA6、PP 和 gPP 本身的晶型结构没有改变, 共混物中有新的晶型结构产生, 它对应于 PP-g-PA6 的生成^[97]。

O.T.Ikkala 等研究了 PP-g-MAH、EBA-g-FA(乙烯-丙烯酸丁酯接枝富马酸)、SEBS-g-MAH、E-EA-GMA(乙烯-丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯)等增容剂对 PA6/PP 体系结晶作用的影响。每一种增容剂都会产生特殊的形态及结晶行为, 增容了的共混物表现出复杂的结晶作用, 增容 PA6/PP 是否出现分级结晶取决于增容剂, PP-g-MAH 增容不会出现分级结晶作用。SEBS-g-MAH、EBA-g-FA、E-EA-GMA 增容出现分级结晶作用^[98]。

张金柱等用 DSC 分析表明, 随 POE-MAH 含量增大, PA66/PP 共混物中 PA66 和 PP 的熔点, 以及 PA66 / PP 共混物的结晶度随之降低。WAXD 分析表明, POE-MAH 的加入, PA66/PP 共混物中 PA66 及 PP 的晶型结构未发生变化, 但使 PP 的结晶行为具有择优性, 且其微晶尺寸增大, 而 PA66 的微晶尺寸减小^[99]。

冯钠等通过 TEM 和 DSC 研究了 PA6/nano-CaCO₃/POE-g-MAH 三元复合材料的形态结构与结晶行为。随着 POE-g-MAH 的加入, 体系结晶度明显降低, 说明 POE-g-MAH 的长分子链与 PA6 分子链相互作用, 且已经进入到 VOH 的晶格中, 破坏了 PA6 分子链原有的规整结构。正是这种形态结构和结晶行为使该三元复合材料具有较高的冲击韧性^[100]。

1.3.2.2 PA/PP 共混物的相结构

PA6 与 PP 是不相容体系, 其共混物一般呈现相分离的双相结构。共混比决定着共混物的形态结构。当 PA6 含量较大时, 在体系中 PP 以微米数量级的不规则微粒分散在 PA6 构成的连续相中, 即所谓的海(PA6 相)岛(PP 相)结构, 当 PP 含量较大时, 则相反。当两者的含量接近时, 任何一相都不能形成均一的连续相, 此时难以区分两相形态。共混料的粘度比 η_{PA6}/η_{PP} 对共混物的相结构有较大的影响。当 $e = (\eta_{PA6} f_{PA6}) / (\eta_{PP} f_{PP}) < 1$, PA6 以分散相存在, 若 $e = 1$, 则呈现一种共连续结构, 当 $e > 1$ 时, PA6 以连续相存在。由于聚合物的粘度与温度和剪切速率有关, 因此, 改变加工温度和剪切速率在一定范围内可以改变共混物相结构。

1.3.3 PA/PP 共混体系的微观形态结构

许多高分子科学工作者投入大量的精力研究 PA/PP 的形态结构及其与性能的关系。共混体系不加增容剂时, PP 粒子呈球状简单地分散在 PA6 基体中, 并且分布不均匀, 粒子粒度大, 粒度分布宽, 界面粘接不良; 当体系中加入增容剂后, PP 粒子均匀地分散在 PA6 基体中, 粒度变小(3-5 μm), 粒度分布窄, PA6

与 PP 两相界面无明显分相情况。说明增容剂降低了 PP 在 PA6 中的界面张力,增加了两相的相容性。此外,随着共混物中增容剂量的增加,相容性增加,当只加入接枝 PP 类增容剂时,共混物几乎不分相^[101-104]。

对于 PA6/PP/PP-g-MAH 共混体系,其微观形态结构与 PP-g-MAH 的接枝率有密切关系。低接枝率(0.3%) PP-g-MAH 增容的共混体系,其分散相分布宽,粒度小($<2\mu\text{m}$),且为单峰分布,而高接枝率(1.5%、3.1%) PP-g-MAH 增容的共混体系,分散相呈双峰分布。随着接枝率的增加,分散相大粒子的平均粒度保持不变(1-3 μm),而小粒子粒度逐渐下降,最小达到 0.05 μm 。分散相的粒度呈双峰可能与 PP 和 PP-g-MAH 的相容性有关,若两者相容性不好,则富 PP-g-MAH 相与 PA6 发生反应而以很小的粒子分散在 PA6 中,而富 PP 相则在 PA6 中形成较大的粒子。如果两者相容性好,他们将形成均匀的混合物,从而在 PA6 中形成具有某一尺寸的单一分布。

SEM 分析表明, POE-MAH 的加入使 PA6/PP 共混物由不相容的两相结构向相容的均质网状结构转变,同时使分散相粒子粒径减小,分散度得以提高^[99]。

段建华等^[105]指出 PA6/PP/SEBS 共混体系中形态结构较为复杂,SEBS 包藏 PP 的相结构是共混物增韧的原因。由于 SEBS 的增韧和增容,使得 PP 获得均匀的分布,获得了理想的效果。J.Rosch 等^[106]通过反应性共混制备含有 MAH 接枝弹性体的 PP/PA6 共混物,获得了三种不同类型的核壳形态,PP 是连续相,但分散相是不同的,第一种类型,如图 1-1 所示,是 PA 球粒中包埋 EPM-g-MAH,第二种类型,如图 1-2 所示,是 EPM-g-MAH 包封 PA 核,第三种类型类似于第二种类型,不过壳由 SEBS-g-MAH 组成。对于 PA6/PP/SEBS 体系,透射电子显微镜(TEM)测试结果表明,增容剂 SEBS-g-MAH 在 PA 相中形成细胞状结构,且作为两相聚合物间的界面剂。在这种细胞状形态中,增容剂形成连续相,而 PP 和 PA6 各自形成分散相,显微镜检查法表明,PA 是细分散相,PP 是粗分散相。这种共混物可以用半互贯网络聚合物结构解释^[107]。D.Benderly 等^[108]研究了 PP/PA6/GF 共混物的结构,对于富含 PA6 的体系,GF 和较少的 PP 各自分散在 PA 基体中。

T.Tang 等^[109]研究了 PP/PA-12 的形态对其结晶作用的影响。对于 PP/PP-g-MAH/PA-12,在某些条件下出现 PP/PA-12 的共结晶作用,当分散相 PA-12 的粒径小于 0.5 μm 时,PP 首先结晶,然后诱导 PA-12 结晶,形成的 PA-12 结晶又诱导 PP 结晶。PP-g-AA 增容 PP/PA1010 时,随着增容剂用量增加,分散相尺寸逐渐减小,最小达到一平衡值,增容剂和 PA1010 的化学作用使 PA1010

的结晶度减小。氯磺化 PP 的加入使尼龙 1010/PP 的结构形态从球晶逐步变为碎晶，碎晶的产生有利于力学性能的提高^[110]。

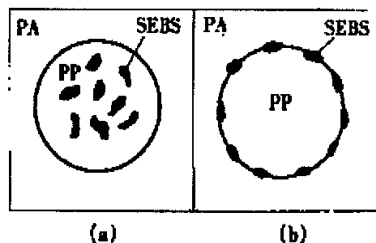


Fig.1-1: The structural model of PA/PP/SEBS

图 1-1 PA/PP/SEBS 的结构模型

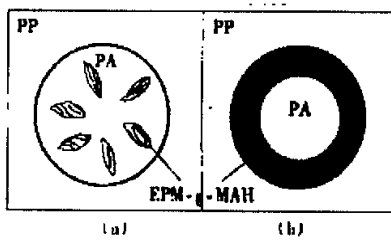


Fig.1-2: The morphology of PP/PA/EPM-MAH

图 1-2 PP/PA/EPM-MAH 的形态

J.Duvall 等^[111,112]研究了 PP 和增容剂 PP-g-MAH 的结晶作用对共混物相界面的影响。在 PP/PA66(75/25)体系中使用高接枝马来酸酐的 PP-g-MAH (HAC) 增容剂和低接枝马来酸酐的 PP-g-MAH (LAC)，研究表明，LAC 能够和 PP 共结晶，结晶，而 HAC 不能与 PP 共结晶。为此提出了共结晶模型解释 PP/LAC/PA 的高断裂应变，相分离结晶模型解释 PP/HAC/PA 体系，剥离实验支持了所提出的模型。由测得和计算的粒子的平均半径和共混体系的稳定区域的数据模拟出相容剂分子在树脂中的形态，见图。首先假定在最少 LAC 含量的体系中所有的 LAC 分子均参加反应而且位于界面层中，如图 1-3(a)所示；图 1-3(b)表示不参加反应的 LAC 均匀地分布在 PP 树脂中；由于 HAC 比 LAC 更有效地分布在 PA 中，这使每个分子的稳定区域更大，特别是相容剂含量很少时，如图 1-3(c)所示；图 1-3(d)表明加大 HAC 用量时，仅有一部分马来酸酐基团发生了反应。

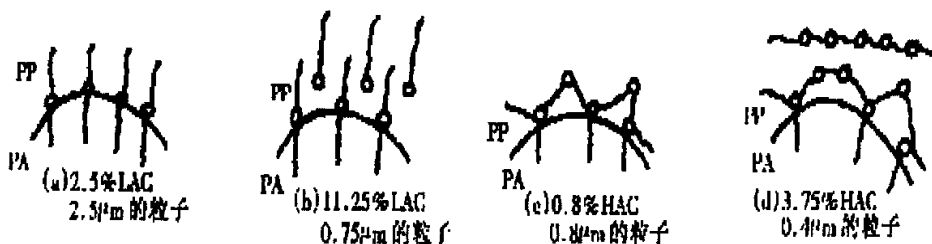


Fig.1-3. Schematic representation of interface stabilization

图 1-3 界面稳定区示意图

谢续明等人^[113]认为：在以前的单组分单体接枝聚丙烯(如 PP-g-MAH、PP-g-GMA 等)与 PA6 熔融共混研究中未发现微相分离的结构。由于接枝链短，这样当一个 PA6 长链与 PP 的一个接枝链上的反应基团发生反应之后，PA6 长链的

屏蔽效应会导致 PP 链上难于接有多个 PA6 侧链.这样的接枝共聚物倾向于分布于 PP 和 PA6 两相界面处,因而不形成微相分离(microphaseseparation),只形成通常的“海岛”分散结构。由于研究中采用的是多组分单体熔融接枝获得的 PP-g-(GMA-co-St),它具有较高的接枝率,且接枝链较长.意味着其各个接枝链上的可反应的环氧基团的间隔大,与 PA6 反应后对邻近接枝链造成的屏蔽作用小.当一个 PA6 长链与 PP 链上的一个接枝链上的反应基团发生反应后,PA6 长链的屏蔽效应不足以防碍另一根 PA6 链再接到这根 PP 链,这就意味着反应共混后所形成 PP-PA6 接枝共聚物是每根 PP 链上同时接有多个 PA6 侧链.这些 PA6 侧链自己聚集成一个微区,因而导致形成了具有微相分离的特殊结构。

(3)共混方式对尼龙 6/PP 共混物微观形态结构的影响^[14]。近期的研究结果表明,PA6、PP 和 PP-g-MAH 共混的质量强烈地依赖于 PP-g-MAH 中的 MAH 基与尼龙 6 中的胺基之间的化学反应。而这种反应与 PA6、PP 和 PP-g-MAH 的共混方式有密切关系。例如,一步共混(PA6、PP 与 PP-g-MAH 同时加入共混设备中共混)与两步非反应性共混(PP 与 PP-g-MAH 先混,再与 PA6 共混)所得共混物微观形态结构类似,分散相粒度小($<1\mu\text{m}$)。而两步反应性共混(PA6 与 PP-g-MAH 先混,再与 PP 共混)制备的共混物,其分散相粒度较大($1-2\mu\text{m}$),界面较清晰。这是 PA6 与 PP 熔点不同造成的。PA6 熔点较高(225°C),而 PP 和 PP-g-MAH 的熔点较低(165°C),对于一步共混和非反应性两步共混来说,PP-g-MAH 会在 PA6 熔融之前即与 PP 预混,然后在 250°C (加工温度)时与 PA6 共混并与其胺基反应形成酰亚胺,这种就地生成的共聚物在 PA6 / PP 相界面上起增容作用。而对于两步反应性共混来说,PP-g-MAH 先与 PA6 共混并发生反应而分散在 PA6 中,就地生成的 PP-g-PA6 的分子量大,扩散困难,难于迁移到 PA6 / PP 界面上起增容作用。

1.3.4 PA/PP 共混体系性能研究

1.3.4.1 PA/PP 共混物的吸水性

尼龙分子中含有亲水性的酰胺基团,所以吸水率很高。尼龙吸水后,强度下降,尺寸稳定性变差。加入改性 PP 或未改性 PP 后,疏水性的 PP 链段会对水分子的扩散起到阻隔作用,其吸水率明显的降低,但因改性 PP 中的极性基团与 PA 的极性基团间存在相互作用,降低了 PA 的极性基团与 H_2O 的作用,使得改性 PP 对吸水率的改善效果更好,从而有效地降低吸水性^[115, 106]。

1.3.4.2 PA/PP 共混物的力学性能

PP-g-MAH 可以明显改善 PA6/PP 的相容性,使共混物的韧性提高;

EPDM-g-MAH 可明显提高 PA6 / PP 的韧性^[117]。体系内相间具有一定的界面层,且随 PP-g-MAH 含量的增大而增厚^[118]。顾书英等讨论了平衡条件对共混物力学性能的影响。试样在空气中放置 48 小时后,冲击强度并无明显的变化,但拉伸强度却有明显的下降,并且下降幅度随着改性 PP 含量的增加而减小,这可能是因为拉伸强度的下降与试样的吸水性有关,改性 PP 的加入改善了共混物的吸水性,因而使强度下降的幅度减小^[115]。

聚丙烯与马来酸酐、甲基丙烯酸甲酯及第三单体的固相接枝共聚物 [PP-g-(MAH-MMA-TM)]^[119], PP 接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯 (PP-g-GMA)^[120], 聚丙烯(PP)与马来酸二丁酯(DBM)的接枝共聚物 PP-g-DBM 可以作为 PP/PA 的反应性增容剂^[121],有效的改善 PP/PA 相容性和相界面的相互作用行为,显著提高共混物的力学性能。

当增强合金中的 PP-g-MAH 或 PP/PP-g-MAH 含量为 10%-20%(质量含量)时,材料的拉伸强度和弯曲强度、热变形温度(HDT)基本保持增强 PA6 的水平,其冲击强度、吸水性和流动性得到改善,增强合金的界面化学键数量在 $3 \times 10^9 \text{ mol/m}^2$ 以上;当 PP-g-MAH 或 PP/PP-g-MAH 含量增至 30%时,增强合金的干湿态机械性能趋于一致^[122-124]。

1.4 改性尼龙的应用

改性后的 PA 作为一种综合性能优异的工程塑料,在交通运输、机械工业、电子电器、家电、仪器仪表和办公机器等领域得到了广泛的应用。在交通运输领域里,可用于制作汽车油泵齿轮、定时齿轮、空气滤清器外壳、滤油器、节油器盖及隔板、油壶、燃油箱、发动机圈、冷却风扇、暖风机壳、车轮罩盖、导流板、刹车片、线夹、操纵杆、加速踏板限位器、冷凝保护栅支架、保持架、排档手柄等。在铁路交通中已用于制作绝缘垫板、垫圈、轨撑尼龙座、辙叉扣板及挡板座等。在电子电器、家电、机电和通讯等领域里已用作低压电器插头插座、接线盒、保险盒、组合开关、接线端子、压缩机端子、联锁触头、交流接触器底座、防爆开关、变压器骨架、发动机护环、电视机无线端子插座、动触和定触骨架、聚焦旋钮、导线夹、固定夹等。在机械工业、办公机器等领域里,已用于制作纺织梭子,前后淋洗棒、夹纱器、齿轮、轴套、轴承、轴承保持架、齿轮盒、壳体真空泵弹性圈、阀门、管道、弯管、电动工具外壳以及大型传动零部件等。此外改性 PA6 还广泛用于制作玩具、娱乐用品、医疗器具、体育用品等。

尼龙纳米复合材料发展看好，材料具有很高强度、韧性及阻透性能，有优良的热稳定性和尺寸稳定性，加工性优良，对设备磨损小，生产效率高，可广泛地应用于航空、汽车、家电、电子及包装器材等行业。纳米复合材料可通过改性纳米蒙脱土作为填料在己内酰胺单体中反应获得，也可以通过改性蒙脱土与尼龙 6 机械共混制得。

PA6/PP 共混体系是一类极有发展前途的高分子材料，虽然已有一些学者进行研究，并取得了一些成果，但与我国经济发展需求相比，差距是不言而喻的，因此必须深入开展这一体系的研究。具体来说，我们认为应深入开展下面几个方面的工作。(1) 目前 PP/PA6 共混体系主要是采用 PP 与马来酸酐的接枝共聚物 PP-g-MAH 来实现增容，但 MAH 在 PP 主链上的接枝率低，且由于 MAH 的自聚能力差，仅以单个分子或者短支链与 PP 主链结合，此外，对于熔融接枝来说，MAH 易升华造成操作困难，因而 PP-g-MAH 作为 PP/PA6 共混物的增容剂受到一定的限制。开发具有一个或两个新型官能基的增容剂，更好地实现反应性就地增容，从而进一步改善 PA6/PP 共混物的性能。(2) 进一步开展 PA6、PP 和增容剂品种及分子量等对共混物性能影响的研究，选择具有不同性能的 PP 及增容剂与尼龙 6 共混以制备出高性能、多元化、系列化尼龙 6/PP 共混物，以满足不同领域的需要拓宽其在汽车、机械、电子电气、仪器仪表以及建筑材料等方面的应用。(3) 开展 PA6/PP 加工及流变性能的研究，探索新的加工工艺、加工方法和加工设备。在聚合物加工过程中实现预期的聚合物结构，赋予材料更好的综合性能，以达到通用塑料工程化、工程塑料高性能化^[125-126]。

2. 前言

尼龙 6 于 1938 年由德国 I.G.Farben 公司 P.Schlach 发明, 1943 年由该公司首先实现工业化生产, 由于其优异的综合性能, 如: 拉伸强度高、耐磨性优良、自润滑性良好以及成型加工简便, 在各种行业得到了广泛的应用。随着 PA6 应用范围的逐渐扩大, 其本身固有的一些缺点也逐渐引起了人们的重视, 如: 耐强酸强碱性差、干态和低温冲击强度低、吸水率大、制品尺寸稳定性较差等。为了得到高性能化和高功能化的品种, 国内外的科研工作者采用多种方法对 PA6 进行改性研究, 其中许多工作采用共混和填充技术。

聚烯烃与 PA6 共混主要是改进 PA6 的吸水性和干燥状态下或低温状态下的冲击性能。但 PA6 和 PP 共混属典型的不相容体系, 若采用简单的机械共混, 分散相不稳定, 成型时容易产生相分离。常用来提高两相界面相容性的方法是对 PP 进行接枝改性作为增容剂。

许多高分子科学工作者投入大量的精力研究 PA/PP 的形态结构及其与性能的关系, 并研制出了许多新型增容剂如(1)PP 与马来酸酐(MAH)、衣糠酸或叠氮磺酰苯酸的接枝共聚物。(2)弹性体乙丙橡胶(EPR)、三元乙丙橡胶(EPDM)或苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯三元共聚物(SEBS)与马来酸酐的接枝共聚物。(3)乙烯-醋酸乙烯酯共聚物与马来酸酐的接枝共聚物。(4)苯乙烯-马来酸酐无规共聚物。(5)PP 与丙烯酸丁酯或马来酸二丁酯的接枝共聚物。(6)PP 与 N-羟甲基丙烯酰胺的接枝共聚物。其中以 PP 接枝马来酸酐(PP-g-MAH)研究得最多。但对 PA6、PP 和 PP-g-MAH 三者的比率与 PA6/PP 体系性能的关系没有人进行过系统的讨论。并且将 PA6、PP 和 PP-g-MAH 共混虽解决了 PA6 干态下的冲击强度低, 吸水率大的问题, 但拉伸强度、弯曲强度等力学性能较 PA6 有所下降。

本工作以 PA6/PP/PP-g-MAH 体系为研究对象, 考察了不同比率下, 材料的干湿态下的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度等力学性能, 以及吸水率和热变形温度, 以期找到 PA6、PP 和 PP-g-MAH 三者的比率与体系性能的关系。为了改善体系的力学性能, 本实验采用玻纤增强的 PP (GF-PP) 来代替 PP 来提高体系的力学性能, 并对改性纳米 CaCO_3 填充 PA6/PP/PP-g-MAH 体系进行了研究。通过本研究工作, 期望能对 PA6/PP 合金的改性和应用进行有益的探索, 并提供详实的实验依据。

3 实验部分

3.1 主要原材料

聚丙烯 (T30S): 大连西太平洋石油化工有限公司
增强聚丙烯 (GP-30+): 余姚市中发工程塑料有限公司
聚酰胺-6 (1013B, 粘度 2.8): 日本宇部
聚丙烯接枝马来酸酐 (M8100): Bruggemann Chemical
硼酸酯改性纳米碳酸钙: 校办工厂制
硬脂酸改性纳米碳酸钙: 自制
纳米碳酸钙、碳酸钙: 市售

3.2 主要实验仪器:

维卡耐热仪 (RW-3): 河北省承德市实验仪器厂
熔体流动速率仪 (XRL-400A/B/C/D): 承德精密仪器有限公司
BRABENDER 挤出机 (PLE331): BRABENDER 公司
拉力实验机 (GT-TCS-2000): 高铁科技股份有限公司
弯曲试验机 (GT-TCS-2000): 高铁科技股份有限公司
塑料注射机 (JM128MKIII-C 型): 振雄机器有限公司
双螺杆挤出机: 南京吉恩特公司
摆锤冲击试验机 (JC): 承德精密试验机有限公司
扫描电子显微镜 (JSM6700F): 日本电子 JEOL
DSC204: 德国 Netzsch 公司
流变仪 (RH2200): Bohlin Instrument
偏光电子显微镜 (BX51): Olympus

3.3 试样制备与性能测试:

3.3.1 硬脂酸改性纳米碳酸钙制备

将硬脂酸和纳米碳酸钙按 2:100 (质量比) 称量, 在超高速混合机中混合 5min。

3.3.2 聚酰胺 6 合金的制备

PA6/PP/PP-g-MAH 合金的制备:

PA6→100℃真空干燥 4 h →PA6、PP 和 PP-g-MAH 按一定比例混合→双螺杆挤出机一定温度共混挤出→切粒→干燥→注塑成型机上注塑成标准试样→性能测试。

PA6/PP、PA6/GF-PP/PP-g-MAH、PA6/GF-PP/PP-g-MAH/改性纳米碳酸钙合金按相同方法制备。

3.3.3 性能测试

拉伸强度：按 GB/T1040-92 标准测试

拉伸模量：按 GB/T1040-92 标准测试

扯断伸长率：按 GB/T1040-92 标准测试

弯曲强度：按 GB/T9341-2000 标准测试

弯曲模量：按 GB/T9341-2000 标准测试

缺口冲击强度：按 GB/T1843-1996 标准测试

热变形温度：按 GB1634—79 标准测试

熔融指数：按 GB3682—83 标准测试

吸水率：按 GB1034—70 标准测试

3.3.4 SEM 观察

将合金冲击断片在沸腾的二甲苯溶液中腐蚀 2 小时，表面喷铂后，用扫描电镜观察其断面的形貌。从断面形貌分析合金的相容和结合情况。

3.3.5 DSC 测试

氮气气氛，升温速率为 10℃/min，样品经升温至 250℃，恒温 5min，消除热历史后，以 10℃/min 冷却至 80℃所得。

3.3.6 偏光显微镜观察

用超薄切片机从注射试样上切下厚度为 10μm 左右的试片，将其置于载玻片和盖玻片上直接观察。

将上述试片置于控温热台中加热至 230℃，保温 10min 后降温至 PA6 的结晶温度 199℃，恒温 5min，降温至 PP 的结晶温度 130℃后恒温。通过在偏振光下直接观察加热台中试样的结晶熔融过程和球晶生长的全过程，通过在相等的间隔时间摄像来记录结晶生长过程，测量球晶尺寸，计算球晶的生长速率。

3.3.7 流变性能测试

用流变仪（RH2200）测在 230℃下，样品剪切粘度与剪切速度的关系。

4 结果与讨论

4.1 PA6/PP 合金性能的研究

4.1.1 PA6/PP/PP-g-MAH 共混增容体系的性能

PA6 因大分子链节中含有酰胺基因, 是一个极性很强的高聚物, 其溶解度参数达 12.7, 而 PP 则是一个非极性的高聚物, 其溶解度参数为 8.2-9.2, 所以 PA6 和 PP 共混属典型的不相容体系。制备性能优良的 PA6/PP 共混物, 需要解决 PP 在 PA6 树脂中的分散及界面相容性等关键问题。为了提高体系的相容性, 本实验共混时加入相容剂 PP-g-MAH。

4.1.1.1 PP-g-MAH 对 PA6/PP 相容性的考察——Molan 实验

Molan 实验是一种简便有效的考察共混物界面相容性的实验方法。实验中, 纯 PA6 溶于甲酸而形成清澈透明的溶液, 而 PP 不溶于甲酸。将 PA6、PA6/PP、PA6/PP/PP-g-MAH 颗粒分别加入甲酸中, PA6 颗粒溶于甲酸而形成的透明溶液; 未增容的 PA6/PP 共混物颗粒在甲酸中呈现颗粒胀大的现象, 只有部分 PA6 溶于甲酸; 增容的 PA6/PP/PP-g-MAH 共混物在甲酸中可得到浑浊的液体。这说明在熔融共混时由于 PP-g-MAH 的加入, 通过 PP-g-MAH 的酸酐基和 PA6 的末端氨基反应而实现反应性增容, 从而降低了两相之间的界面张力。

4.1.1.2 PP 用量对共混体系性能的影响

在实验中, 保持 PP-g-MAH 的含量为 5phr, 考察 PP 的加入量对共混体系性能的影响。(PP 份数是指 PP+PP-g-MAH 所占份数)

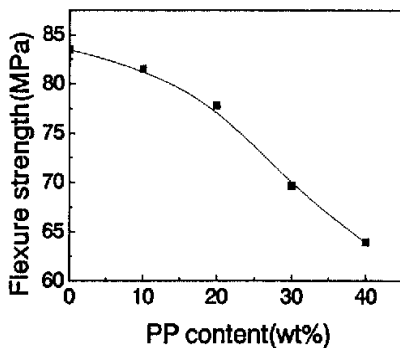


Fig.4-1. The effect of PP content on flexure strength

图 4-1 PP 份数对弯曲强度的影响

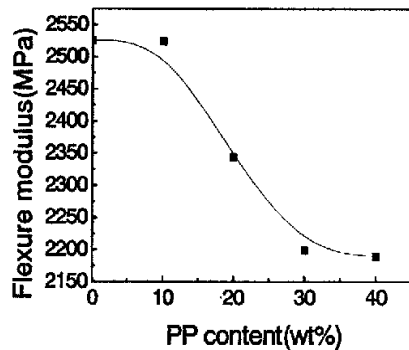


Fig.4-2. The effect of PP content on flexure modulus

图 4-2 PP 份数对弯曲模量的影响

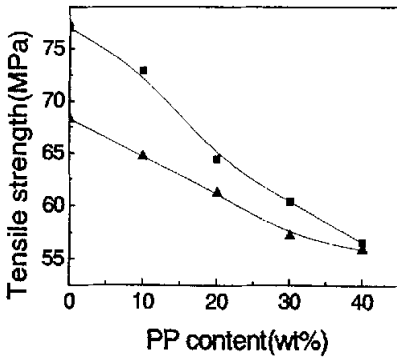


Fig.4-3. The effect of PP content on tensile strength

图 4-3 PP 份数对拉伸强度的影响

□-干态试样 ▲-湿态试样

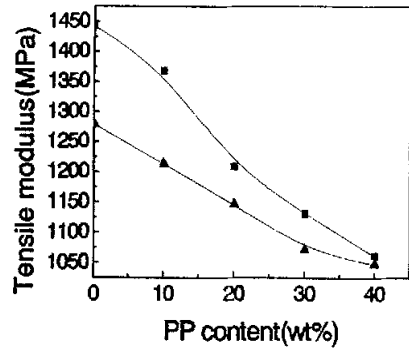


Fig.4-4. The effect of PP content on tensile modulus

图 4-4 PP 份数对拉伸模量的影响

□-干态试样 ▲-湿态试样

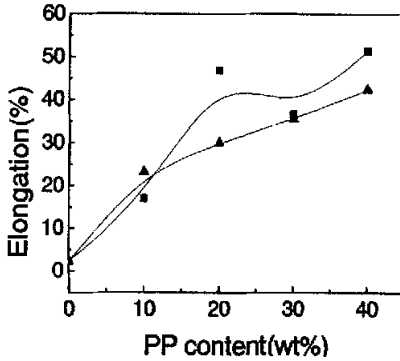


Fig.4-5. The effect of PP content on elongation

图 4-5 PP 份数对伸长率的影响

□-干态试样 ▲-湿态试样

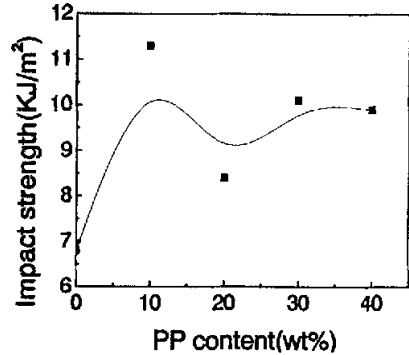


Fig.4-6. The effect of PP content on impact strength

图 4-6 PP 份数对冲击强度的影响

□-干态试样 ▲-湿态试样

从图 4-1 到图 4-5 中可以看出, 随着共混物中 PP 含量的增加, 共混物的弯曲强度、弯曲模量、拉伸强度、拉伸模量逐渐降低, 伸长率增加。因为聚酰胺 6 和 PP 均为半结晶聚合物, 前者强度大, 后者强度小, 同时由于共混物中存在一定的相界面, 分散相和连续相之间仅靠分子间较弱的作用力和少量 PP-g-MAH 的酸酐基和 PA6 的末端氨基反应后产生的化学力结合到一起, 所以 PP 含量增多导致强度和模量的降低。伸长率随 PP 含量的增加是因为 PP 的韧性远远好于 PA6, 而 PP-g-MAH 降低了两相之间的界面张力。湿态试样的拉伸强度、拉伸模量较干态试样的减小, 但这种趋势随 PP 含量的增加而减弱, 这可能与 PA6 的吸水性有关, PP 含量增加使 PA6 含量减小, 因而使强度下降的情况减轻。

从图 4-6 可以看出, 共混体系的冲击强度随着共混物中 PP 含量的增加呈上升趋势。在 PP 含量为 10 份时, PA6 和 PP 可以较好相容, 故冲击强度有一小的峰。当 PP 的加入量较大时, PP 所能吸收的冲击能增大, 起到显著的增韧效果。在前期实验工作中, 当 PP 含量大于 40 份时, 冲击强度将会下降, 因此随着 PP 含量的增加, 冲击强度呈现先增加后下降的趋势。

PA6/PP/PP-g-MAH 共混材料在冲击和拉伸应力作用下, 在断口周围有大范围明显的应力发白现象, 越是靠近断口的位置应力发白越显著, 共混材料在手动折挠试验时, 可出现明显的发白现象, 并且复位后发白现象大部分消失——银纹的可复性。有些试样拉伸时有细颈现象, 断口处出现纤维状的塑性变形。从而可以发现材料的韧性得到改善。

对其增韧机理进行分析可知: 在 PA6/PP/PP-g-MAH 三元共混材料的形变过程中, 同时发生银纹化和剪切屈服。银纹和剪切带都是在应力作用下, 高分子材料内部的大分子产生取向运动的结果, 银纹生成于最大法向应力平面, 而剪切带则生成于最大剪切应力平面。银纹具有可复性, 而剪切带则伴随着细颈化。PA6 属低温脆性材料, 它所对应的形变是有限的银纹化形变。当用马来酸酐改性后的 PP 加到 PA6 基体中以后, 由于接枝改性在很大程度上改善了分散相与基体树脂的相容性, 分散相在基体中分散得相当细, 使得共混材料韧性增加而出现剪切屈服形变。而大量的银纹和剪切带的产生和扩展都要消耗大量的能量, 能有效的终止银纹和剪切带, 使其不致于发展成裂纹而导致材料的破坏, 因而显著地提高了材料的冲击强度。

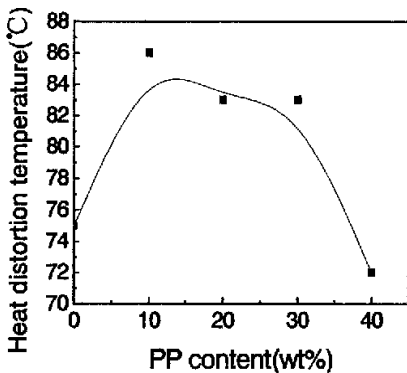


Fig.4-7. The effect of PP content on heat distortion temperature

图 4-7 PP 份数对热变形温度的影响

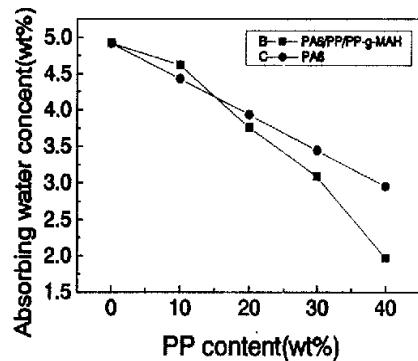


Fig.4-8. The effect of PP content on absorbing water content

图 4-8 PP 份数对吸水率的影响

如图 4-7 所示：随着 PP 含量的增加，共混体系的热变形温度呈现先上升后下降趋势，在 PP 的含量为 10 份时最大。这是因为 PP 的热变形温度（85℃）比 PA6 的（75℃）高，在 PP 含量不大时，增容剂与 PP 含量的比率为 1: 1，PP 较好的与 PA 相容，从而热变形温度上升，但 PP 含量较大时，增容剂含量恒定为 5 份时，共混体系相容性变差，热变形温度下降。

PA6 分子中含有亲水性的酰胺基团，所以吸水率很高，在水中的平衡吸水性可高达 5%。水分可以增加聚酰胺链的流动性，对聚酰胺产生增塑作用，所以尼龙吸水后，强度下降，尺寸稳定性变差。但在加入 PP 和 PP-g-MAH 后，其吸水性得到明显改善，实验结果如图 4-8 所示，吸水率由 4.92% 降到 1.97%。假设 PP 不吸水，吸水率只由 PA6 有关，吸水率随 PP 含量的变化，如图 4-8 (C) 所示，吸水率的下降程度没有 4-8 (B) 显示的明显。对此现象杨明山^[60]做了如下解释：在尼龙 6 中加入改性 PP 后有 3 种作用发生。①极性屏蔽作用，即加入 PP-g-MAH 后，其极性基团与尼龙 6 的极性基团相互作用加强，从而削弱了水与尼龙 6 的作用。②结晶屏蔽作用，即在 PP 与尼龙 6 的共混物中，由于均为结晶聚合物，将导致有共晶或晶粒包裹、交叉、覆盖等作用，从而削弱了水与尼龙 6 的作用。③结构屏蔽作用，即在共混物中，尼龙 6 为连续相，改性 PP 为分散相，其相界面结合较强，而改性 PP 粒子的非极性长链起到了对水的阻止作用，从而阻滞了水的渗透。上述 3 种作用的加和将导致共混物吸水性的降低，这为改善尼龙 6 的吸水性和尺寸稳定性提供了良好的基础。

合金屈服强度与 PA6 含量的关系：

相对于共混物模量预测理论，关于共混物拉伸应力预测理论的应用较少。Kunorland、Gell^[127]和 Nielsen^[128]指出：当共混物组分之间没有结合力作用时，共混物的拉伸强度可以由下面的公式 (4-1) 来预测，共混物组分之间有强的结合力作用时，分散相将对共混物的拉伸强度有贡献，共混物的拉伸强度可以由公式 (4-2) 来预测。式中 f_d 可用分散相质量分数 w_d 根据公式 (4-3) 计算得到。

$$s_b = s_m(1-f_d) \quad (4-1)$$

$$s_b = s_m(1-f_d) + s_d f_d \quad (4-2)$$

$$f_d = \rho_m w_d / [(\rho_m - \rho_d) w_d + \rho_d] \quad (4-3)$$

其中 s_b 、 s_m 、 s_d 分别为合金、连续相、分散相的屈服强度。 f_d 是分散相的体积分数。这里 ρ_m 、 ρ_d 分别为连续相、分散相的密度。

对于 PA6/PP/PP-g-MAH 合金，由于 PP-g-MAH 使得 PA 连续相和 PP 分散相间有结合力作用，故拉伸强度可以由公式 (4-2) 来预测。具体表示为：

$$s_b = 77(1-f_d) + 35.5f_d = 77 - 41.5f_d \quad (4-4)$$

将 $\rho_{PP} = 0.9\text{g/cm}^3$, $\rho_{PA6} = 1.14\text{g/cm}^3$ 代入公式 (4-3) 得:

$$f_{PP} = 1.14w_d / [0.24w_d + 0.9] \quad (4-5)$$

任巨光^[129]对尼龙 6/MPP 混合物机械性能的研究认为,这类混合物的机械性能数值可以由公式 (4-6) 加以近似推导:

$$P_b = P_1X_1 + P_2X_2 + KX_1X_2 \quad (4-6)$$

其中: P_b 为混合物机械性能数值。 P_1 为纯组份 1 的机械性能数值; P_2 为纯组份 2 的机械性能数值 X_1 为组份 1 在混合物中的重量百分比; X_2 为组份 2 在混合物中的重量百分比; K 为常数, 由实验加以确定。

根据本实验数据确定: 拉伸强度的 K 值为 -15.5; 拉伸模量的 K 值为 -116.9; 弯曲强度的 K 值为 1.3; 弯曲模量的 K 值为 -116.904。

图 4-9 给出了: 当增容剂含量相同时, PA6/PP/PP-g-MAH 合金的 s_b 随合金中的 w_d 变化情况。公式 (4-2) 与公式 (4-6) 的推导值与实际测量值相近, 这个结果说明了在分散相和连续相间确实有很强的相互作用。比较公式 (4-2) 与公式 (4-6) 的推导值与实际测量值相近程度发现, 公式 (4-6) 的推导值与实际测量值更为相近。

从图 4-10 和图 4-11 可以看出, 当增容剂含量相同时, PA6/PP/PP-g-MAH 合金的拉伸模量和弯曲强度随合金中的 w_d 变化情况, 公式 (4-6) 的推导值与实际测量值相近。

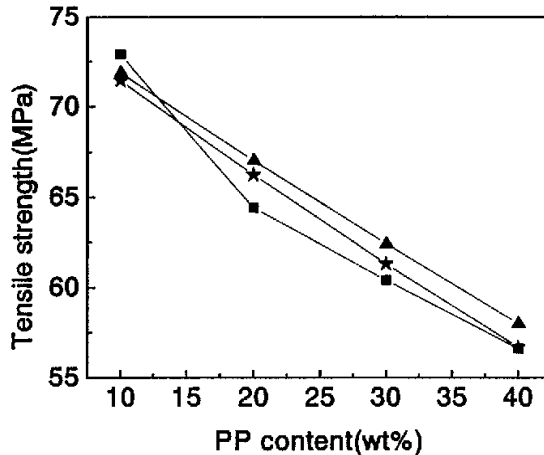


Fig.4-9. The effect of PP content on tensile strength

图 4-9 PP 份数对拉伸强度的影响

□—实际值 ▲—理论值 1 ★—理论值 2

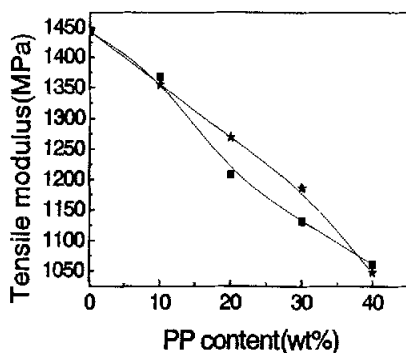


Fig.4-10. The effect of PP content tensile modulus

图 4-10 PP 份数对拉伸模量的影响

■-实际值★-理论值 2

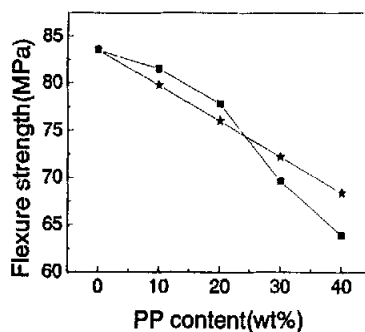


Fig.4-11. The effect of PP content on flexure strength

图 4-11 PP 份数对弯曲强度的影响

■-实际值★-理论值 2

表 4-1 PA6 的粘度参数 (230℃)

Tab.4-1 Viscosity parameters of PA6

校正剪切速度/s ⁻¹	122.3	155.4	205.3	258.6	311.8	416.4	521.9
校正剪切应力/KPa	16.5	20.7	25.9	32.7	38.5	49.2	59.0
剪切粘度/Pa·s	134.9	133.1	125.9	126.4	123.6	118.1	113.2
n	0.93	0.91	0.90	0.88	0.87	0.85	0.84

表 4-2 PA6/PP/PP-g-MAH=90/5/5 的粘度参数 (230℃)

Tab.4-2 Viscosity parameters of PA6/PP/PP-g-MAH=90/5/5

校正剪切速度/s ⁻¹	128.0	163.5	217.5	275.3	333.6	449.1	565.8
校正剪切应力/KPa	23.9	27.8	35.6	40.8	47.9	57.7	66.1
剪切粘度/Pa·s	186.9	169.8	163.5	148.0	143.5	128.6	116.8
n	0.77	0.75	0.72	0.69	0.68	0.65	0.62

表 4-3 PA6/PP/PP-g-MAH=75/20/5 的粘度参数 (230℃)

Tab.4-3 Viscosity parameters of PA6/PP/PP-g-MAH=75/20/5

校正剪切速度/s ⁻¹	148.2	188.1	248.5	312.4	376.4	502.0	627.5
校正剪切应力/KPa	29.0	32.2	37.5	42.1	46.4	52.9	59.4
剪切粘度/Pa·s	195.3	171.2	151.0	134.7	123.2	105.3	94.7
n	0.51	0.51	0.50	0.50	0.50	0.49	0.49

表 4-4 PA6/PP/ PP-g-MAH =60/35/5 的粘度参数 (230℃)

Tab.4-4 Viscosity parameters of PA6/PP/PP-g-MAH=60/35/5

校正剪切速度/s ⁻¹	154.5	196.5	260.4	328.3	396.6	530.7	665.7
校正剪切应力/KPa	31.3	34.2	38.8	43.7	47.6	53.7	58.4
剪切粘度/Pa·s	202.5	173.9	149.0	133.0	119.9	101.1	87.7
n	0.46	0.45	0.44	0.44	0.43	0.42	0.42

表 4-5 PP 的粘度参数 (230℃)

Tab.4-5 Viscosity parameters of PA6

校正剪切速度/s ⁻¹	175.3	223.8	297.0	375.5	454.4	609.9	766.7
校正剪切应力/KPa	39.4	43.0	46.7	50.7	54.3	59.5	63.5
剪切粘度/Pa·s	224.7	192.3	157.2	135.1	119.6	97.5	82.8
n	0.34	0.34	0.33	0.32	0.32	0.31	0.31

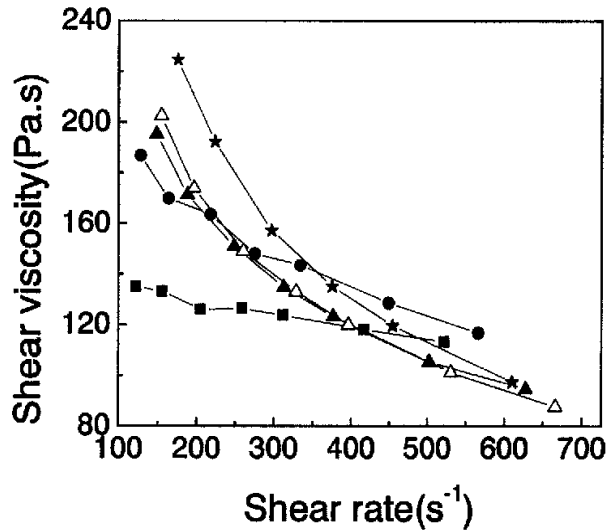


Fig.4-12. The Shear viscosity at 230℃ as a function of shear rate for the investigated samples

图 4-12 试样剪切粘度与剪切速率的关系曲线 (230℃)

□—PA6 ●—PA6/PP/PP-g-MAH=90/5/5 ★—PP

▲—PA6/PP/PP-g-MAH=75/20/5 △—PA6/PP/PP-g-MAH=60/35/5

由图 4-12 可以看出: PA6、PP、PA6/PP/PP-g-MAH 共混物熔体与大多数聚

合物一样，其熔体是假塑性流体，在恒定温度下，其剪切粘度随剪切速率的增加而减小，即所谓剪切变稀。PP表现出比PA6更明显的切力变稀行为，这是因为PP链是柔性链。在低剪切速率下，共混物熔体的剪切粘度介于PA6和PP的剪切粘度之间，高于PA6，低于PP。恒定PP-g-MAH为5份，当PP含量高于25份后，共混物的剪切粘度不随PP含量变化。在较高的剪切速率下，PP/PP-g-MAH=1时，共混物表现的剪切粘度较高，这是因为此比例下，PA6与PP有较好的相容性，这与力学性能相一致。

由表4-1至表4-4可知PA6、PP和PA6/PP/PP-g-MAH共混物熔体的n值随剪切速率增大而减小，即剪切速率增大时，PA6、PP和PA6/PP/PP-g-MAH共混物熔体的假塑性增大。从n值的大小可知PA6比PP更接近于牛顿性流体，随着共混物中PP的含量的增多，共混物的假塑性越强。在相同的剪切速率变化范围内，PA6的n值下降了0.07；PP的n值下降了0.03，PA6/PP/PP-g-MAH=90/5/5的n值下降了0.13；PA6/PP/PP-g-MAH=75/20/5的n值下降了0.02；PA6/PP/PP-g-MAH=60/35/5的n值0.04。由此可看出：相对于PA6，当PP含量少时，随剪切速率增大，假塑性增大的比PA6快；当PP含量大于某一值时，随剪切速率增大，假塑性增大的比PA6慢的多。

4.1.1.3 PP-g-MAH用量对共混体系性能的影响

在实验中，固定PA6的含量为75phr，考察PP-g-MAH的加入量对共混体系性能的影响。

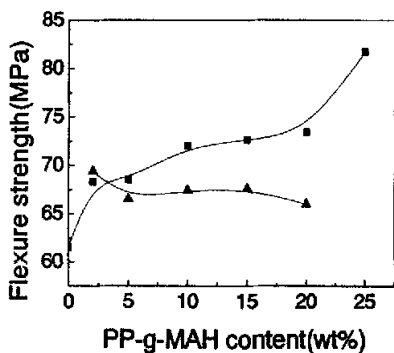


Fig.4-13.The effect of PP-g-MAH content on flexure strength

图 4-13 PP-g-MAH 份数对弯曲强度的影响

■—干态试样 ▲—湿态试样

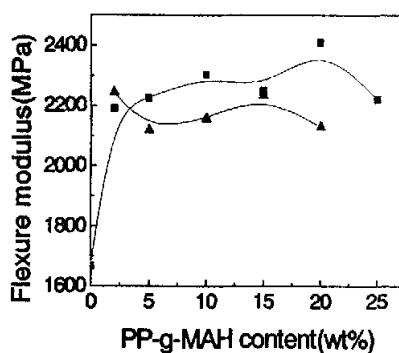


Fig.4-14.The effect of PP-g-MAH content on flexure modulus

图 4-14 PP-g-MAH 份数对弯曲模量的影响

■—干态试样 ▲—湿态试样

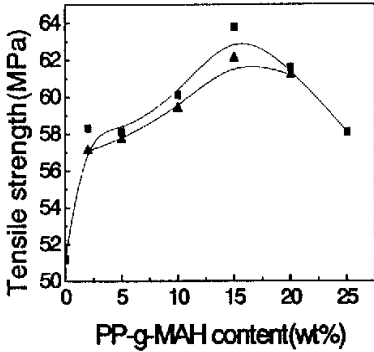


Fig.4-15. The effect of PP-g-MAH content on tensile strength

图 4-15 PP-g-MAH 份数对拉伸强度的影响

■—干态试样 ▲—湿态试样

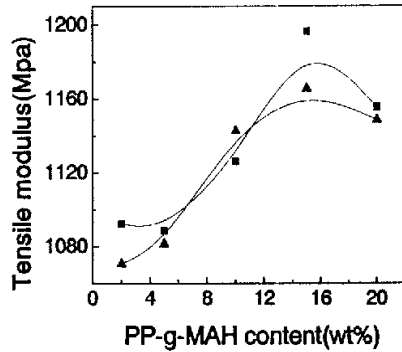


Fig.4-16. The effect of PP-g-MAH content on tensile modulus

图 4-16 PP-g-MAH 份数对拉伸模量的影响

■—干态试样 ▲—湿态试样

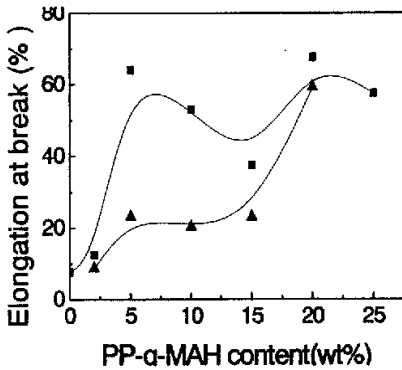


Fig.4-17. The effect of PP-g-MAH content on elongation

图 4-17 PP-g-MAH 份数对断裂伸长率的影响

■—干态试样 ▲—湿态试样

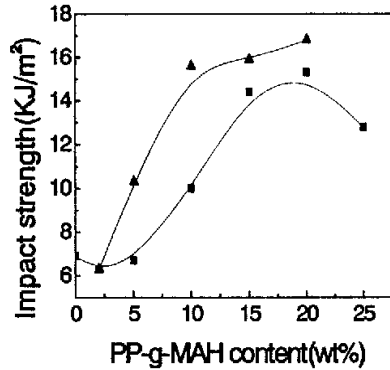


Fig.4-18. The effect of PP-g-MAH content on impact strength

图 4-18 PP-g-MAH 份数对冲击强度的影响

■—干态试样 ▲—湿态试样

从图 4-14 至图 4-17 中可以看出，三元增容共混体系物理机械明显优于无 PP-g-MAH 的二元共混物，即加入少量的增容剂可以使体系的力学性能显著提高。这是因为 PP-g-MAH 的的酸酐基和 PA6 的末端氨基发生化学反应形成接枝共聚物，力界面厚度增加，界面粘接增强，体系的分散相粒度减小，分散均匀，因而明显提高体系的力学性能。随着增容剂量的增加，应力先迅速增加而后增加速度缓慢，最后呈下降趋势，力学性能在 PP/PP-g-MAH=1 左右时出现

峰值。这说明 PA6 含量一定, 在 PP/PP-g-MAH=1 左右时 PA6 与 PP 相容性较好。

从图 4-18 可以看出共混体系的冲击强度随着共混物中 PP-g-MAH 含量的增加呈上升趋势, 在 PP-g-MAH 含量为 20 份时有一峰值。这说明在 PP/PP-g-MAH=1/4、PA/PP-g-MAH=3.75/1 左右 PA6 和 PP 可以较好相容。当不添加增容剂时, 共混物的缺口冲击强度显著下降。这是因为 PA6 与 PP 的相容性很差, PP 粒子又不能均匀分散与基体中, 较差的相容性导致两相界面间的粘结力很差, 在外力作用下能量耗散的主要途径是粒子界面引起的空间化——银纹, 银纹从球晶中心通过晶界贯穿到另一球晶中心, 几乎是沿直线途径进行, 从而很容易产生裂纹, 界面在冲击过程中脱粘, 从而加速材料的破坏。但随着 PP-g-MAH 的加入量的增大, 可与聚酰胺中的胺基发生化学作用的 PP-g-MAH 酸酐端基增多, 起到偶联作用, 从而大大地改善了 PA6 和 PP 之间的相容性, 使共混物的冲击强度提高。其作用机理如下: 在增容剂的作用下, PP 与 PA6 基体相容性较好、分散相 PP 细且均匀, 充当应力集中中心, 诱发大量的银纹和剪切带, 当发生的银纹遇到分散粒子时, 银纹的进展方向发生变化, 即不是简单的通过球晶的中心或球晶的晶界, 而是分枝, 形成银纹网络结构。与此同时, 剪切屈服变得更加容易发生, 相邻空洞间的领域, 抑制了裂纹的发生和进展, 最终发生韧性破坏。

J.Duvall 等^[111, 112] 研究了增容剂在以 PP 为基体 PA6 为分散相的形态。在最少低接枝率的 PP-g-MAH (LAC) 含量的体系中所有的 LAC 分子均参加反应且位于界面层, 如图 4-19(a)所示; 图 4-19 (b)表示不参加反应的 LAC 均匀地分布在 PP 树脂中; 由于 HAC (高接枝率的 PP-g-MAH) 比 LAC 更有效地分布在 PA 中, 这使每个分子的稳定区域变大, 特别是相容剂含量很少时, 如图 4-19(c)所示;图 4-19(d)表明加大 HAC 用量, 仅有一部分马来酸酐基团发生反应。

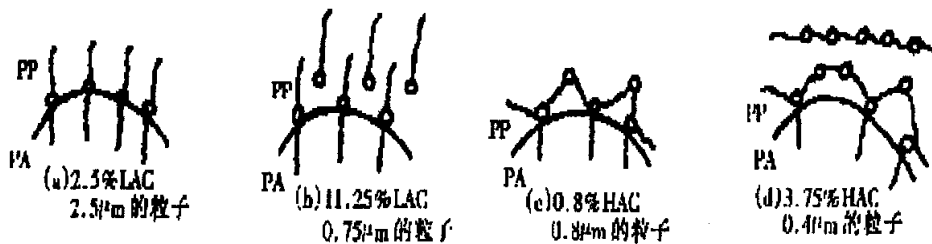


Fig.4-19. Fig.1-3. Schematic representation of interface stabilization

图 4-19 界面稳定区示意图

按照 J.Duvall 的观点, 本实验用的 PP-g-MAH 的接枝率为 1%, 属于 LAC,

当增容剂含量较少时，所有的 PP-g-MAH 分子均参加反应而且位于界面层，力学性能得以明显改善。当增容剂含量较大时，不参加反应的 LAC 均匀地分布在 PP 树脂中。

由表 6 给出的数据可以看出：PP-g-MAH 对 PP/PP-g-MAH 共混物力学强度的影响较小，但伸长率大幅度下降。PP 与 PP-g-MAH 有着较好的相容性。

表 4-6 PP 与 PP/PP-g-MAH 性能的比较

Tab.4-6 Comparison of proerties between PA6 and PP/PP-g-MAH

a- PP; b-PP/PP-g-MAH

	弯曲强度 MPa	弯曲模量 MPa	拉伸强度 MPa	冲击强度 kJ/m ²	热变形温度 ℃	伸长率 %
a	44.8	1573.0	35.5	7.5	81	450.6
b	45.9	1358.7	35.1	7.2	82	92.3

表 4-7 不同共混比体系的比较

Tab.4-7 Comparison of different ratio PA6/PP/PP-g-MAH blends

a- PA6/PP/PP-g-MAH=75/6.7/18.3; b- PA6/PP/PP-g-MAH=60/25/15

	弯曲强度 MPa	拉伸强度 MPa	冲击强度 kJ/m ²	热变形温度 ℃	融熔指数 g/10min	吸水率 %	伸长率 %
a	88.1	61.1	13.1	84	0.3978	1.6	38.7
b	77.6	54.8	11.3	83	0.3166	1.93	71.3

取 PA6/PP-g-MAH=4.1 时，考察共混物的性能。从表 7 给出的数据看出，在增容效果足够好的情况下，共混体系的力学性能主要决定于 PA6 的含量。

至此可以得出下面的结论：在 PA6 的含量恒定的情况下，PP-g-MAH 的含量对体系性能影响很大，PP-g-MAH 含量有一最佳值，PP-g-MAH 含量大于此最佳值，对体系性能影响不大。从价格方面考虑，应尽量减少 PP-g-MAH 的用量。在增容效果足够好的情况下，共混体系的力学性能主要决定于 PA6 的含量。

从图 4-14 至图 4-18 中可以看出：湿态试样的拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度、弯曲模量均较干态试样的小，冲击强度却比干态的好。这与试样的吸水性有关。PA6 分子中含有亲水性的酰胺基团，所以吸水率很高，在水中的平衡吸水性可高达 5%。水份可以增加聚酰胺链的流动性，对聚酰胺产生增塑作用，所以尼龙吸水后，强度下降，冲击强度增强，尺寸稳定性变差。

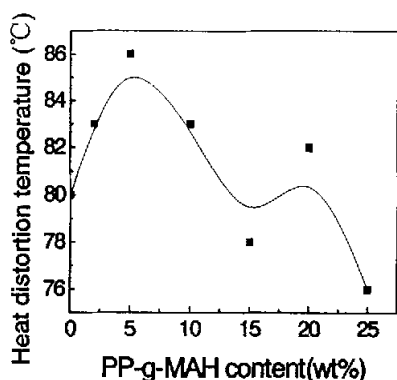


Fig.4-20: The effect of PP-g-MAH content on heat distortion temperature

图 4-20 PP-g-MAH 份数对热变形温度的影响

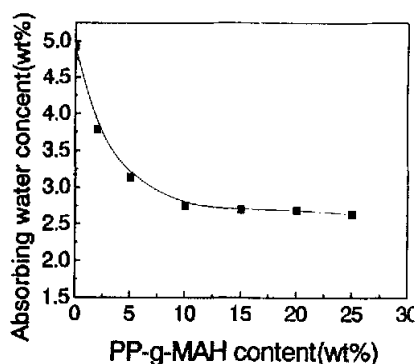


Fig.4-21. The effect of PP content on absorbing water content

图 4-21 PP-g-MAH 份数对吸水率的影响

如图 4-20 所示: 随着 PP-g-MAH 含量的增加, 共混体系的热变形温度呈现先上升后下降趋势, 在 PP-g-MAH 的含量为 5 份时最大。由图 4-21 可以看出随 PP-g-MAH 加入量的增加, 当 PP-g-MAH 含量小于 10 份时, 共混物的吸水性显著下降, 这是因为 PP-g-MAH 加入量越大, 与聚酰胺中的胺基发生化学作用的 PP-g-MAH 酸酐端基增多, 极性屏蔽作用越强, 从而削弱了水与尼龙 6 的作用; 当 PP-g-MAH 含量大于 10 份后, 不参加反应的 PP-g-MAH 均匀地分布在 PP 树脂中, 吸水率变化不大。

表 4-8 PA6/PP/ PP-g-MAH =75/10/15 的粘度参数 (230℃)

Tab.4-8 Viscosity parameters of PA6/PP/ PP-g-MAH =75/10/15

校正剪切速度/s ⁻¹	147.1	187.1	248.1	312.7	377.5	505.3	633.3
校正剪切应力/KPa	39.3	44.7	50.8	58.1	63.0	73.2	80.7
剪切粘度/Pa·s	267.5	238.9	204.7	185.7	166.9	144.8	127.5
n	0.52	0.51	0.50	0.49	0.49	0.48	0.47

4-9 PP 的粘度参数 (230℃)

Tab.4-9 Viscosity parameters of PP

校正剪切速度/s ⁻¹	175.3	223.8	297.0	375.5	454.4	609.9	766.7
校正剪切应力/KPa	39.4	43.0	46.7	50.7	54.3	59.5	63.5
剪切粘度/Pa·s	224.7	192.3	157.2	135.1	119.6	97.5	82.8
n	0.34	0.34	0.33	0.32	0.32	0.31	0.31

表 4-10 PA6/PP 的粘度参数 (230℃)

Tab.4-10 Viscosity parameters of PA/PP

校正剪切速度/s ⁻¹	167.7	222.7	281.5	340.7	457.6	575.5
校正剪切应力/KPa	15.8	18.7	22.3	25.0	30.4	34.5
剪切粘度/Pa·s	93.9	83.9	79.4	73.5	66.3	59.9
n	0.69	0.67	0.65	0.65	0.62	0.60

表 4-11 PA/PP-g-MAH =75/25 的粘度参数 (230℃)

Tab.4-11 Viscosity parameters of PA/PP-g-MAH =75/25

校正剪切速度/s ⁻¹	204.7	268.9	372.2	440.2	524.1	620.7
校正剪切应力/KPa	53.5	60.0	66.5	72.7	80.4	89.2
剪切粘度/Pa·s	261.4	223.3	199.6	175.9	164.8	154.2
n	0.42	0.42	0.41	0.41	0.41	0.40

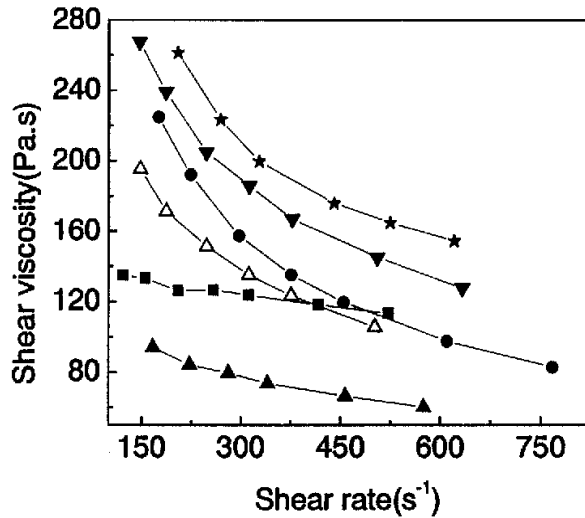


Fig.4-22. The Shear viscosity at 230℃ as a function of shear rate for the investigated samples

图 4-22 试样剪切粘度与剪切速率的关系曲线 (230℃)

●—PA6 ●—PP ▲—PA6/PP =75/25 ▼—PA6/PP/PP-g-MAH =75/10/15
 ★—PA6 / PP-g-MAH =75/25 △—PA6/PP/PP-g-MAH =75/20/5

由图 4-22 可以看出:在相同温度、相同剪切速率的条件下,未增容的 PA6/PP 体系的粘度比 PP、PA6、增容的 PA6/PP 体系都低的多;增容体系的粘度随着 PP-g-MAH 含量的增加而升高。PA6 粘度低在挤出中流动性太好,不易加工。PA6/PP 体系粘度的升高改善了 PA6 的加工流变性能,有利于加工成型。当增容剂的含量高于一定值时,三元共混物的粘度会高于纯 PA6 的粘度。对此现象解释:不加增容剂的 PA6/PP 共混物呈两相海岛型结构,在熔融状态下,分散相以液滴或棒状分散在连续相中,在熔体的运动过程中液滴或棒状物起着“滚珠”的作用,降低了共混物熔体的运动阻力,因而表观粘度减小,表现出负偏离行为。在增容后的 PA6/PP 共混物中,PP-g-MAH 和 PA6 的反应形成物作为两相界面之间的增容剂,将分散相牢固地连接在连续相基体上,且促进了分散相的分散,从而使“滚珠”作用减弱,增加了共混物熔体流动的阻力,使熔体粘度上升。增容剂含量越多,“滚珠”作用越弱^[101]。

由表 4-8 至表 4-11 可知, n 值随着 PP-g-MAH 含量的增加而减小,体系的假塑性行为愈明显。从 n 值在相同的剪切速率范围内的变化情况看:随着 PP-g-MAH 含量的增加,三元共混体系的假塑性增大越来越慢,但未增容的 PA6/PP 体系的假塑性增大的比增容体系快的多。

4.1.2 GF-PP用量对共混体系性能的影响

从以上论述中可以看出 PP-g-MAH 的加入使得 PA6/PP 的界面相容性得到明显的改善。与 PA6 比较,PA6/PP/PP-g-MAH 体系在干态下有较高的冲击强度,吸水率降低,粘度上升,易于加工成型,但拉伸强度、弯曲强度和耐热性下降。从提高 PA6/PP/PP-g-MAH 体系的力学性能和耐热性能上考虑,实验中采用玻纤增强的 PP (GF-PP) 来代替 PP。

在实验中,固定 PP-g-MAH 的含量为 5phr,比较 PA6/GF-PP/PP-g-MAH、PA6/PP/PP-g-MAH 两体系的性能。

从图 4-23 至图 4-28 中可以看出,随着共混物中 PA6 含量的增加,两体系的弯曲强度、弯曲模量、拉伸强度、拉伸模量逐渐增加,伸长率下降。与 PA6/PP/PP-g-MAH 体系相比较,PA6/GF-PP/PP-g-MAH 的力学性能明显得到改善。这是因为 PP-g-MAH 中有活性很高的 MAH 基团存在,易与增强剂玻纤表面处理剂发生化学反应,使树脂与纤维之间产生一定的粘结力。由 DSC 分析可以看出由于玻纤的加入,PA6 的结晶度显著升高,PP 的结晶度下降,故玻纤的加入可诱导 PA6 的结晶。所以 PA6/GF-PP/PP-g-MAH 的力学性能明显得到改善。

于杰对 GF-PA 体系的研究结果表明^[130]: GF-PA 高速段活化过程由玻璃纤维断裂及其从基体中的拔出过程所控制。GF-PA 在外力作用下的断裂过程分为以下几个阶段:(1)外力作用下,因玻璃纤维端头存在应力集中而在该处产生微裂纹,并在外力继续作用下形成微孔;(2)外力进一步增大时,在基体中产生塑性变形带导致分子链拉伸取向;(3)取向分子在外力作用下滑移分离形成“簇状丛生”形态的韧断区;(4)裂纹按上述机制缓慢扩展到临界尺寸后,裂纹快速扩展形成脆断区,裂纹快速扩展过程中,大多数玻璃纤维从基体中拔出而在断面上形成微孔或留下部分玻璃纤维。脆性断裂区中最后分离的一步通常是玻璃纤维从基体树脂中快速拔出或玻璃纤维断裂。

由此可以推断在拉伸速率为 500mm/min 时, PA6/GF-PP/PP-g-MAH 的断裂机理与 PA6/PP/PP-g-MAH 体系是不一样的, PA6/GF-PP/PP-g-MAH 的断裂与玻璃纤维断裂及其从基体中的拔出有关,而 PA6/PP/PP-g-MAH 的断裂为基体的塑性形变所控制。在下一章的电镜片图 4-54 中,可清晰地看到纤维拔出,玻纤表面有少量的附着物的现象。玻纤与基体粘结力不强,当基体受力至一定程度后,就会引起玻纤与基体间的脱落或部分脱落,因而其应变诱导作用受到影响。这就是为什么 PA6/GF-PP/PP-g-MAH 体系较 PA6/PP/PP-g-MAH 断裂伸长率、冲击强度显著下降的原因。

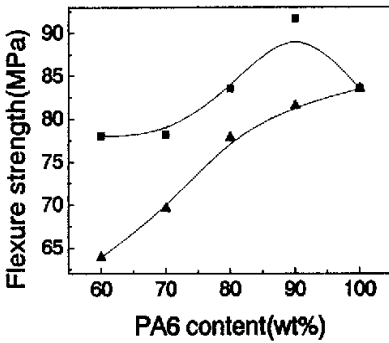


Fig.4-23.The effect of PA6 content on flexure strength

图 4-23 PA6 份数对弯曲强度的影响

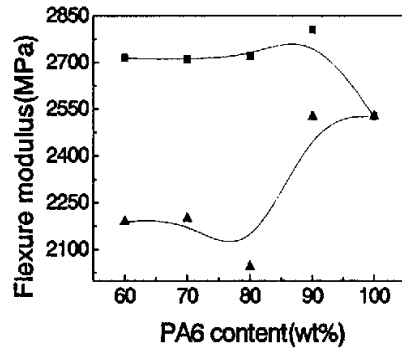


Fig.4-24.The effect of PA6 content on flexure modulus

图 4-24 PA6 份数对弯曲模量的影响

!—PA6/GF-PP/PP-g-MAH ▲—PA6/PP/PP-g-MAH

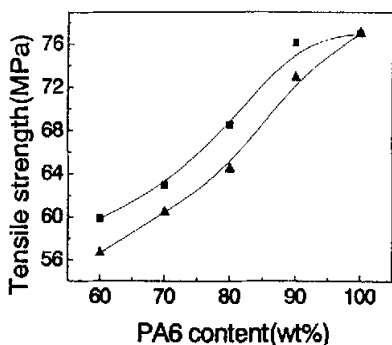


Fig.4-25.The effect of PA6 content on tensile strength

图 4-25 PA6 份数对拉伸强度的影响

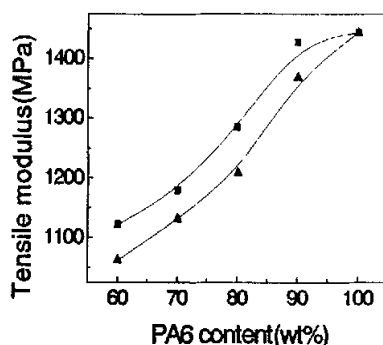


Fig.4-26.The effect of PA6 content on tensile modulus

图 4-26 PA6 份数对拉伸模量的影响

—PA6/GF-PP/PP-g-MAH ▲—PA6/PP/PP-g-MAH |—PA6/GF-PP/PP-g-MAH ▲—PA6/PP/PP-g-MAH

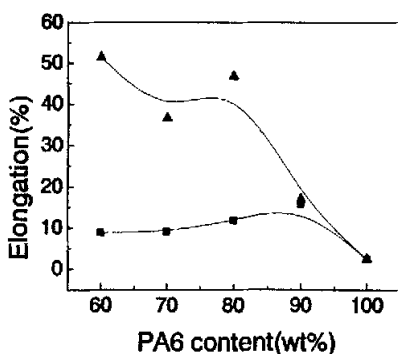


Fig. 4-27.The effect of PA6 content on elongation

图 4-27 PA6 份数对伸长率的影响

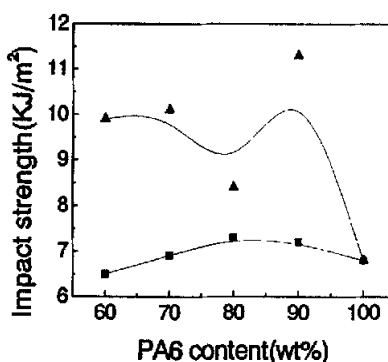


Fig. 4-28.The effect of PA6 content on impact strength

图 4-28 PA6 份数对冲击强度的影响

—PA6/GF-PP/PP-g-MAH ▲—PA6/PP/PP-g-MAH |—PA6/GF-PP/PP-g-MAH ▲—PA6/PP/PP-g-MAH

如图 4-29 所示: PA6/GF-PP/PP-g-MAH 和 PA6/PP/PP-g-MAH 两体系都随着共混物中 PA6 含量的增加,共混体系的热变形温度呈先上升后下降趋势。在 PA6 的含量小于 75 份时, PA6/GF-PP/PP-g-MAH 体系热变形温度大于 PA6/PP/PP-g-MAH; 在 PA6 的含量大于 75 份时,情况相反。GF-PP 的热形变温度(100℃)大于 PA6(75℃)和 PP(81℃)的热变形温度,但 PA6/GF-PP/PP-g-MAH 的热变形温度提高不明显。

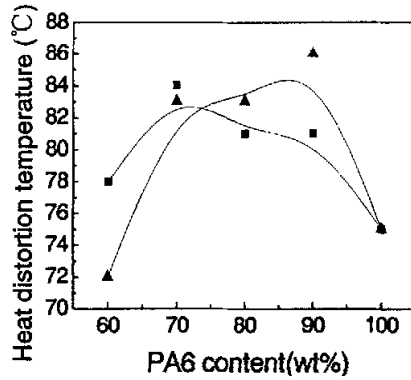


Fig. 4-29. The effect of PA6 content on heat distortion temperature

图 4-29 PA6 份数对热变形温度的影响

■—PA6/GF-PP/PP-g-MAH ▲—PA6/PP/PP-g-MAH

从图 4-30 到 4-35 可以看出, PA6/GF-PP/PP-MAH 体系与 PA6/PP/PP-MAH 体系是一样的, 湿态试样的拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度、弯曲模量较干态试样的减小, 冲击强度却比干态的要好, 这种趋势随着 PA6 含量的增大而加剧, 这与 PA6 的吸水性有关。

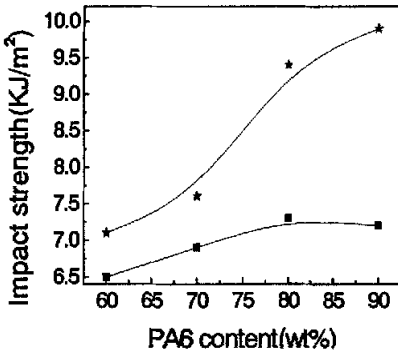


Fig. 4-30. The effect of PA6 content on impact strength

图 4-30 PA6 份数对冲击强度的影响

■—干态试样 ★—湿态试样

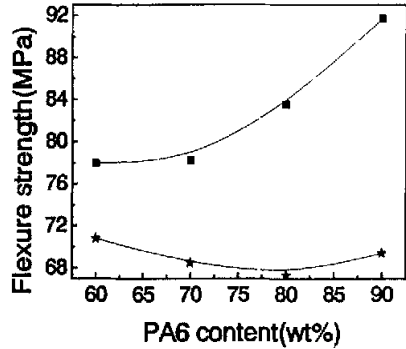


Fig. 4-31. The effect of PA6 content on flexure strength

图 4-31 PA6 份数对弯曲强度的影响

■—干态试样 ★—湿态试样

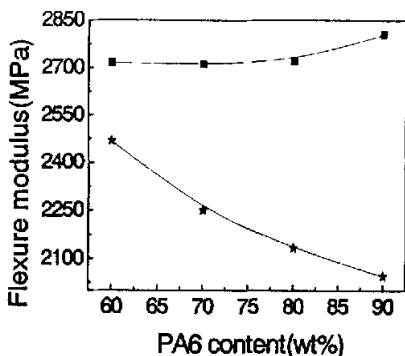


Fig 4-32. The effect of PA6 content on flexure modulus

图 4-32 PA6 份数对体系弯曲模量的影响

■—干态试样 ★—湿态试样

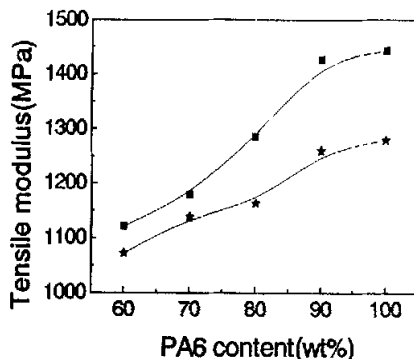


Fig. 4-33. The effect of PA6 content on tensile modulus

图 4-33 PA6 份数对体系拉伸模量的影响

■—干态试样 ★—湿态试样

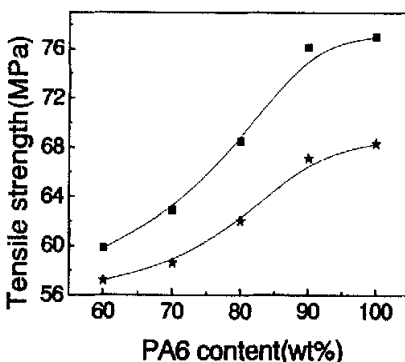


Fig. 4-34. The effect of PA6 content on tensile strength

图 4-34 PA6 份数对体系拉伸强度的影响

■—干态试样 ★—湿态试样

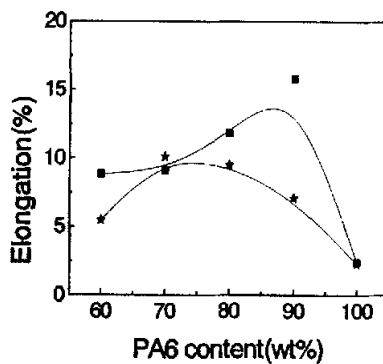


Fig. 4-35. The effect of PA6 content on elongation

图 4-35 PA6 份数对体系伸长率的影响

■—干态试样 ★—湿态试样

表 4-12 PA6/GF-PP/PP-g-MAH=90/5/5 的粘度参数 (230℃)

Tab.4-12 Viscosity parameters of PA6/GF-PP/PP-g-MAH=90/5/5

校正剪切速度/ s^{-1}	129.5	164.4	217.5	273.4	329.5
校正剪切应力/KPa	24.1	27.9	35.4	42.1	47.1
剪切粘度/Pa·s	185.9	169.7	162.7	154.0	143.0
n	0.76	0.75	0.74	0.73	0.72

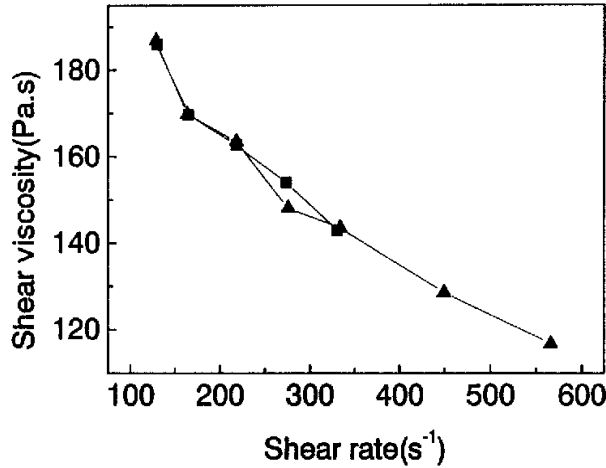


Fig.4-36. The Shear viscosity at 230°C as a function of shear rate for the investigated samples

图 4-36 试样剪切粘度与剪切速率的关系曲线 (230°C)

□—PA6/GF-PP/PP-g-MAH =75/10/15; ▲—PA6/PP/PP-g-MAH =75/10/15

由图 4-36 可以看出:在相同温度、相同剪切速率的条件下, PA6/PP/PP-MAH 体系、PA6/GF-PP/PP-MAH 体系的剪切粘度几乎没有差别。比较表 4-12 和表 4-2 可知,从 n 值在相同的剪切速率范围内的变化情况来看: PA6/PP/PP-MAH 体系的假塑性增大得比 PA6/GF-PP/PP-g-MAH 体系体系快的多。

4.1.3 填充纳米 CaCO_3 对共混体系性能的影响

无机填料填充增强高聚物能降低材料成本,改善材料的力学性能及热稳定性,提高制品的尺寸稳定性等。无机刚性颗粒填充改性是高聚物改性的重要方法,它可以有效地提高聚合物的刚性及维卡软化点,并可使产品的成本大幅度降低,因而一直受到人们的广泛关注。任杰等研究认为,在适当的条件下 CaCO_3 等普通无机刚性颗粒也同样可达到既增韧又增强的效果,并且能改善体系的塑化行为、缩短塑化时间。 CaCO_3 颗粒的粒径越小,塑化时间越短。采用超微刚性无机粒子填充塑料,不仅使材料韧性、强度、耐热性等各方面性能得到提高,其价格优势也是其他工程塑料无法比拟的。本实验将考察硬脂酸改性纳米 CaCO_3 、硼

酸酯改性 CaCO_3 的加入量对共混体系性能的影响。

实验中, 固定 PA6/PP/PP-g-MAH 的含量, 考察硬脂酸改性纳米 CaCO_3 、硼酸酯改性 CaCO_3 的加入量对共混体系性能的影响。

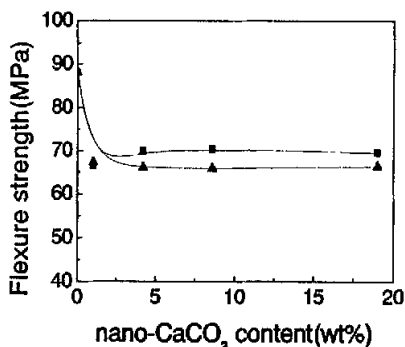


Fig.4-37.The effect of nano- CaCO_3 content on flexure strength

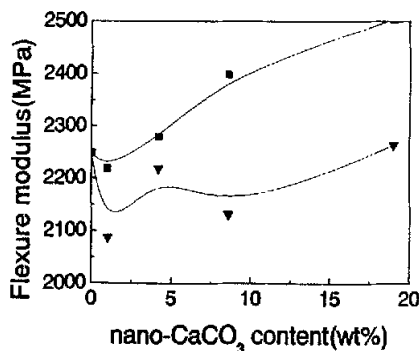


Fig.4-38.The effect of nano- CaCO_3 content on flexure modulus

图 4-37 纳米 CaCO_3 份数对弯曲强度的影响

图 4-38 纳米 CaCO_3 份数对弯曲模量的影响

■—硬脂酸改性纳米 CaCO_3 , ▲—硼酸酯改性 CaCO_3 , ■—硬脂酸改性纳米 CaCO_3 , ▲—硼酸酯改性 CaCO_3

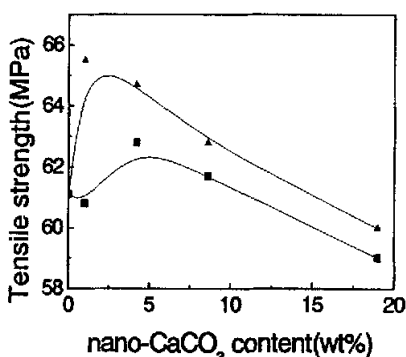


Fig. 4-39.The effect of nano- CaCO_3 content on tensile strength

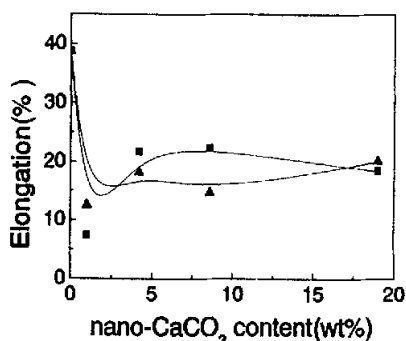


Fig.4-40.The effect of nano- CaCO_3 content on elongation

图 4-39 纳米 CaCO_3 份数对拉伸强度的影响

图 4-40 纳米 CaCO_3 份数对伸长率的影响

■—硬脂酸改性纳米 CaCO_3 , ▲—硼酸酯改性 CaCO_3 , ■—硬脂酸改性纳米 CaCO_3 , ▲—硼酸酯改性 CaCO_3

从图 4-37 到图 4-41 中可以看出, 改性纳米 CaCO_3 份数的添加, 共混物的弯曲强度、伸长率急速降低, 但当改性纳米 CaCO_3 添加份数大于 1 份时弯曲强度变化不明显, 硬脂酸改性纳米 CaCO_3 共混物弯曲模量显著升高, 硼酸酯改性 CaCO_3 共混物变化不大。拉伸强度在改性纳米 CaCO_3 份数为 5 份左右出现峰值。

加入改性纳米 CaCO_3 后, 共混体系的冲击强度下降。其原因是 PP-g-MAH 中因有活性很高的 MAH 基团存在, 易与改性纳米 CaCO_3 表面处理剂发生化学反应, 使树脂与改性纳米 CaCO_3 之间产生良好的粘结力, 所以拉伸强度上升。另外改性纳米 CaCO_3 均匀地分散在复合体系中, 分散粒径约为 $200\text{nm}^{[131]}$, 同时它对体系的结晶行为影响很大, 起到成核剂的作用, 使体系结晶度明显降低, 所得到的制品中球晶均匀细微。

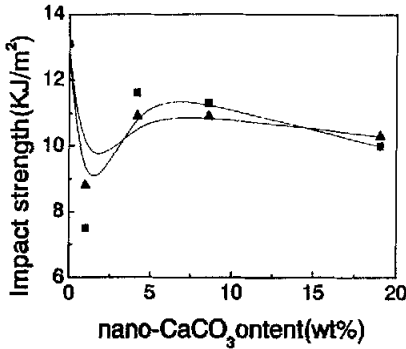


Fig. 4-41. The effect of nano- CaCO_3 content on impact strength

图 4-41 纳米 CaCO_3 份数对冲击强度的影响

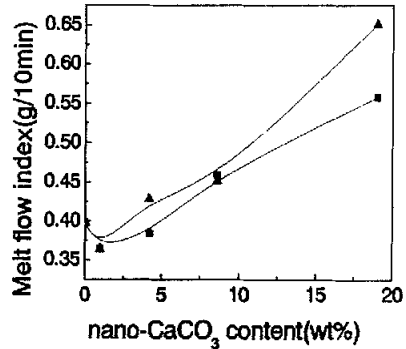


Fig. 4-42. The effect of nano- CaCO_3 content on melt flow index

图 4-42 纳米 CaCO_3 份数对熔融指数的影响

■—硬脂酸改性纳米 CaCO_3 ▲—硬脂酸改性 CaCO_3 ■—硬脂酸改性纳米 CaCO_3 ▲—硬脂酸改性 CaCO_3

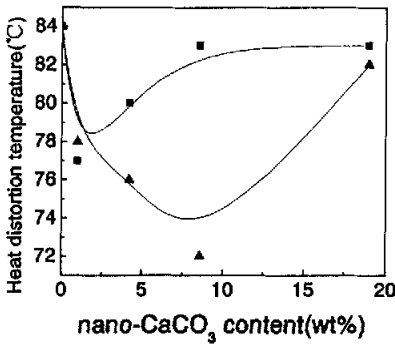


Fig. 4-43. The effect of nano- CaCO_3 content on heat distortion temperature

图 4-43 纳米 CaCO_3 份数对热变形温度的影响

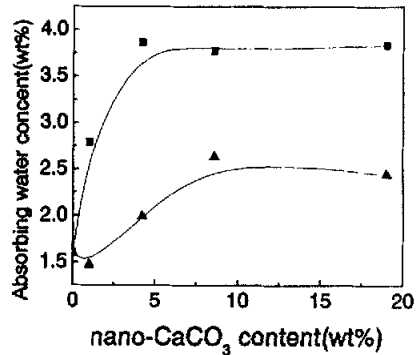


Fig. 4-44. The effect of nano- CaCO_3 content on absorbing water content

图 4-44 纳米 CaCO_3 份数对吸水率的影响

■—硬脂酸改性纳米 CaCO_3 ▲—硬脂酸改性 CaCO_3 ■—硬脂酸改性纳米 CaCO_3 ▲—硬脂酸改性 CaCO_3

从图 4-42 至图 4-44 可以看出：改性纳米 CaCO_3 的加入，使共混体系的热变形温度呈现下降趋势，在改性纳米 CaCO_3 份数为 5 份左右时最低，硼酸酯改性纳米 CaCO_3 体系的热变形温度变化较大。随改性纳米 CaCO_3 份数增多，共混物的吸水率、熔融指数相应的增大。因为表面处理剂是偶联剂，分子的一端能够粘接无机填料，而另一端能够亲近有机聚合物，有助于增加填料粒子的分散性，减少成团，并在填料和聚合物之间提高粘结性或有相互的化学作用，所以随改性纳米 CaCO_3 份数增多，熔融指数相应增大。改性纳米 CaCO_3 有一定的吸水性，所以随改性纳米 CaCO_3 份数增多，吸水率上升。

表 4-13 PA6/PP/ PA6/PP/PP-g-MAH/硬脂酸改性的纳米 CaCO_3 的粘度参数 (230℃)

Tab.4-13 Viscosity parameters of PA6/PP/PP-g-MAH/硬脂酸改性的纳米 CaCO_3

校正剪切速度/ s^{-1}	150.9	192.6	256.3	324.0	392.3	526.8	662.9
校正剪切应力/KPa	42.2	46.6	53.9	60.3	64.7	73.8	81.5
剪切粘度/Pa·s	279.3	242	210.1	186.2	164.9	140.1	122.9
n	0.48	0.47	0.46	0.45	0.44	0.43	0.42

表 4-14 PA6/PP/ PA6/PP/PP-g-MAH/硼酸酯改性的纳米 CaCO_3 的粘度参数 (230℃)

Tab.4-14 Viscosity parameters of PA6/PP/PP-g-MAH/硼酸酯改性的纳米 CaCO_3

校正剪切速度/ s^{-1}	144.7	186.3	251.2	321.3	393.3	538.8	689.7
校正剪切应力/KPa	42.9	49.9	56.2	63.4	68.6	77.8	85.4
剪切粘度/Pa·s	297.1	267.9	223.6	197.2	174.4	144.4	123.9
n	0.51	0.49	0.46	0.43	0.41	0.38	0.35

4-15 PA6/POE/ PA6/PP/PP-g-MAH 的粘度参数 (230℃)

Tab.4-15 Viscosity parameters of PA6/PP/PP-g-MAH / POE

校正剪切速度/ s^{-1}	146.1	187.1	249.9	317.3	385.5	521.3
校正剪切应力/KPa	41.4	47.6	54.5	60.4	66.3	76.0
剪切粘度/Pa·s	283.6	254.2	217.9	190.3	171.9	145.8
n	0.51	0.50	0.48	0.46	0.45	0.43

由图 4-45 可以看出：在相同温度、相同剪切速率的条件下，改性的纳米 CaCO_3 体系、PA6/POE/MAH 体系的剪切粘度几乎没有差别，只是硼酸酯改性的

纳米 CaCO_3 体系的剪切粘度略高一些，并且表现出相同的切力变稀行为。由表 4-13 至表 4-15 可知，从 n 值在相同的剪切速率范围内的变化情况看：硼酸酯改性的纳米 CaCO_3 假塑性增大得比硬脂酸改性的纳米 CaCO_3 体系快的多。

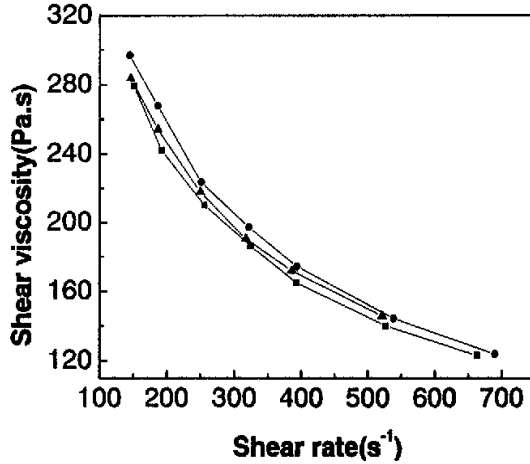


Fig. 4-45. The Shear viscosity at 230°C as a function of shear rate for the investigated samples

图 4-45 试样剪切粘度与剪切速率的关系曲线

□—PA6/PP/PP-g-MAH/硬脂酸改性的纳米 CaCO_3

●—PA6/PP-g-MAH/PP/硼酸酯改性的纳米 CaCO_3 ▲—PA6/POE/PP-g-MAH

实验中，固定 PA6/PP/PP-g-MAH/填料的比例，考察不同填料对共混体系物理机械性能的影响。表 4-16 种字母 B 是指 PA6/PP/PP-g-MAH。

表 4-16 不同填料对共混体系性能的影响

Tab.4-16 The effect of different addition on properties of blends

种类	B	B/ CaCO_3	B/纳米 CaCO_3	B/硬脂酸改性 纳米 CaCO_3	B/硼酸酯改性 纳米 CaCO_3
弯曲强度/MPa	88.1	66.5	63.0	70.4	65.9
弯曲模量/MPa	2248.5	2150.2	2150.2	2398.4	2130.8
拉伸强度/MPa	61.1	61.5	61.8	61.7	62.8
伸长率/%	38.7	17.9	18.2	22.3	14.7
冲击强度/ $\text{KJ}\cdot\text{m}^{-2}$	13.1	8.1	10.0	11.3	10.9
热变形温度/°C	84.0	68.0	73.0	83.0	72.0
吸水率/%	1.6	—	—	3.77	2.44

由表 4-16 可以看出改性后的纳米 CaCO_3 比未改性的纳米 CaCO_3 力学性能、耐热性都得到明显的改善。纳米 CaCO_3 比 CaCO_3 力学性能、耐热性略有提高。但加入填料的共混物比未加填料的共混物弯曲强度、伸长率都有所下降。其中，硬脂酸改性的纳米 CaCO_3 体系的综合性能最好。这是因为 CaCO_3 具有亲水性，与基体的亲和性不好， CaCO_3 的比表面积小，往往是填料粒子之间的亲和性大于粒子与基体的亲和性。所以 CaCO_3 粒子容易结团，填料与基体间存在缝隙。纳米 CaCO_3 的比表面积大于 CaCO_3 粒子的比表面积，硬脂酸和硼酸酯改性纳米 CaCO_3 表面可使填料表面成为疏水性，从而提高对基体的亲和力和相容性，避免了 CaCO_3 粒子结团。

表 4-17 不同填料对 PP 性能的影响

	PP	PP/ CaCO_3	PP/纳米 CaCO_3	PP/硬脂酸改性 纳米 CaCO_3	PP/硼酸酯改性 纳米 CaCO_3
弯曲强度/MPa	43.7	36.1	36.7	36.2	38.1
弯曲模量/MPa	1290.0	1476.2	1407.3	1523.6	1518.6
拉伸强度/MPa	32.2	36.2	36.8	35.2	36.3
伸长率/%	450.6	122.8	353.8	859.0	281.0
冲击强度/ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	7.5	9.4	8.8	7.2	9.4
热变形温度/ $^{\circ}\text{C}$	81.0	71.0	72.0	81.0	79.0

Tab.4-16 The effect of different addition on properties of PP

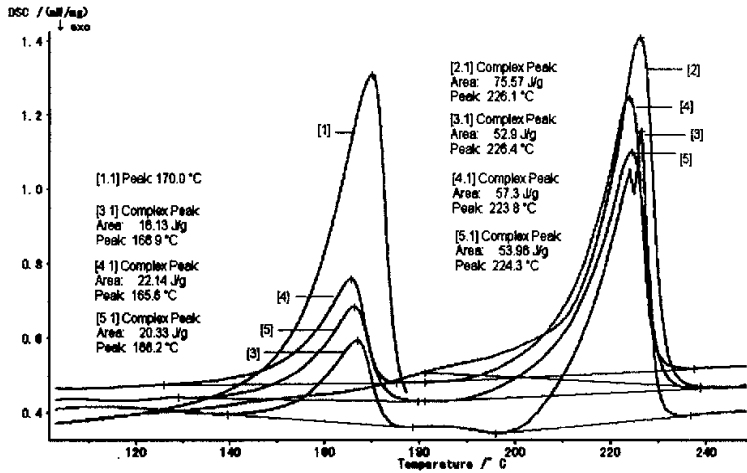
由表 4-17 可以看出，填充后的 PP 力学性能有所提高，其中以改性的纳米 CaCO_3 /PP 体系的综合性能最好。与纯 PP 相比较，PP/改性的纳米 CaCO_3 体系的热性能没有发生变化，但 PP/纳米 CaCO_3 ，PP/ CaCO_3 的热性能均明显下降。从而说明改性填料与 PP 相有较好粘结，加入填料的 PA6/PP/PP-g-MAH 体系比未加填料的共混物弯曲强度、伸长率都有所下降是因为纳米 CaCO_3 与 PA6 基体的粘结不好造成的。

4. 2 PA6/PP 合金结晶性和相态的研究

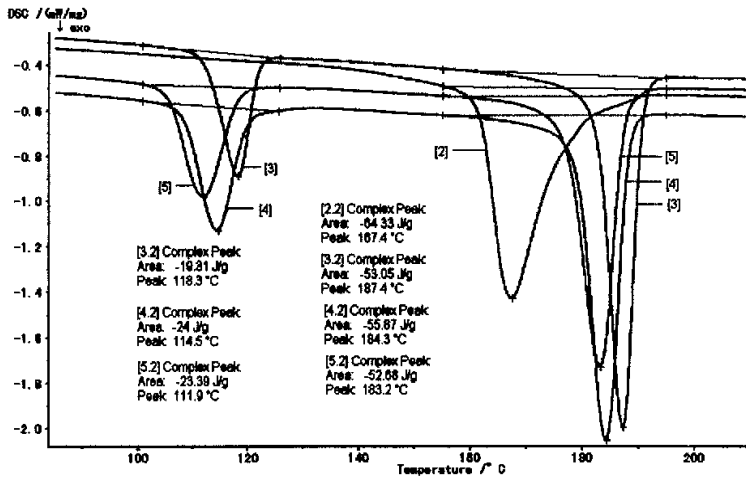
PA6、PP 是具有较高结晶度的高分子，其结晶度、结晶度分布、结晶尺寸大小及分布对 PA6/PP 合金制品的物性、相对密度和尺寸稳定性等都具有很大影响，结晶度、球晶的大小及分布的状态不同，PA6/PP 合金制品的机械性能、化学性能、物理性能、电性能和热性能等一系列性质都将发生变化。同时 PA6/PP 合金的相态结构形态也是非常复杂的，而这种结构形态总是十分敏感的影响材

料的各项宏观性能。这一章，先后通过 DSC、偏光显微镜和扫描电子显微镜 (SEM) 等各种方法对 PA6/PP 合金结晶性和相态结构进行分析研究。

4. 2. 1 PA6/PP 合金的 DSC 分析



(a)



(b)

Fig.4-46: DSC scan at 10°C/min of investigated samples

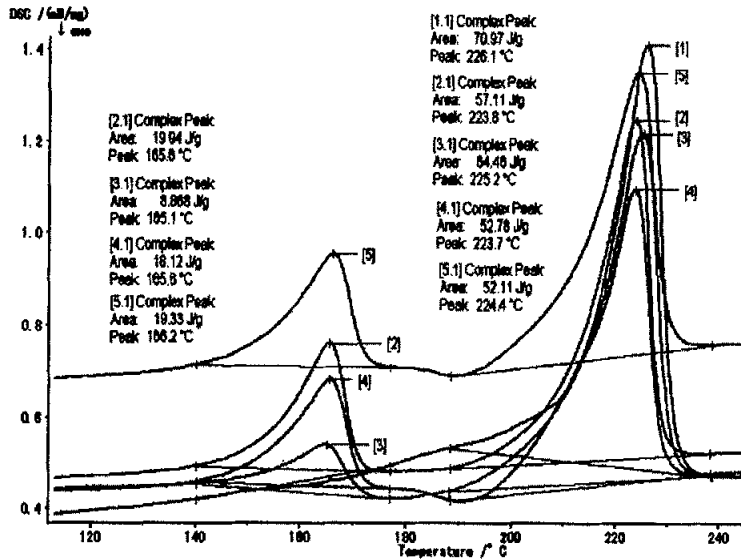
图 4-46 试样升降温速度为 10°C/min 的 DSC 分析曲线

[1] - [5] 分别表示的是 PP、PA6、PA6/PP=75/25、

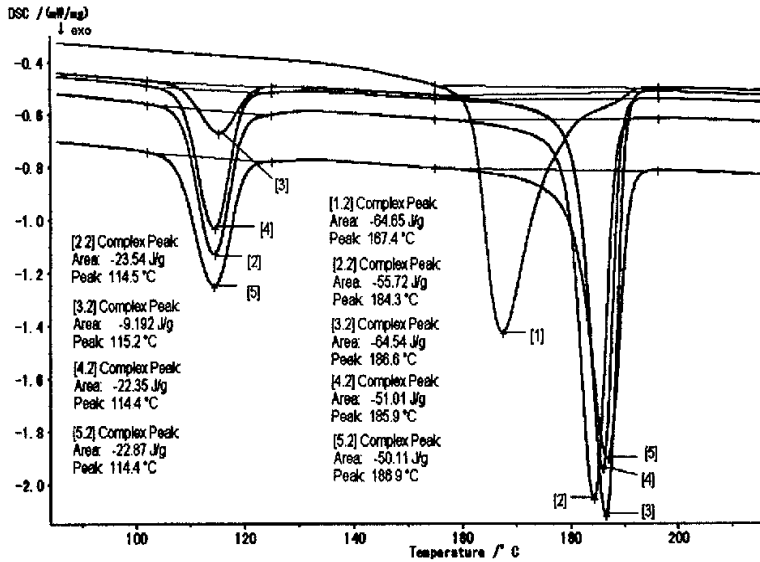
PA6/PP/PP-g-MAH=75/6.7/18.3、PA6/PP-g-MAH=75/25

图 4-46(a)为材料的 DSC 升温分析曲线。从图 4-46(a) DSC 图谱分析得出：1) 共混物表现出 PA6、PP 各自的熔融峰，说明 PA6 和 PP 两组分在共混体中是分别结晶形成晶区的，表明为热力学不相容体系。共混物中 PA6、PP 的熔点、熔融热焓 H_m 较纯 PA6、PP 有所降低。这是因为，当两种结晶性聚合物共混，在晶区存在一定的相互作用时，熔点会降低。2) 相对于 PA6/PP 共混物，PA6/PP/PP-g-MAH 共混物中 PA6 和 PP 的熔点降低，这说明结晶完善程度变差，这是因为 PA6-g-PP 共聚物阻碍了结晶的生长。3) PA6/PP/PP-g-MAH 共混物中，PA6、PP 的熔融热焓随共混物中 PP-g-MAH 的增加而下降，熔点几乎不变，表明 PP-g-MAH 的浓度增加导致 PA6 结晶度的下降。共混物中 PP-g-MAH 的含量越多，将有越多的 PA6 与之反应形成 PA6-g-PP 共聚物，从而减小了 PA6 分子结构的规整度，使 PA6 结晶度下降。

图 4-46(b)为材料的 DSC 降温分析曲线。从图 4-46(b) DSC 图谱分析得出：共混物中 PA6 的结晶温度较纯 PA6 有较大幅度的升高，这是由于 PP 的加入起到成核剂的作用所致。相对于 PA6/PP 共混物，PA6/PP/PP-g-MAH 共混物中 PA6 和 PP 的结晶温度降低，并随共混物中 PP-g-MAH 的增加，PA6 和 PP 的结晶温度有所降低，这是因为生成 PA6-g-PP 共聚物阻碍了结晶。



(a)



(b)

Fig.4-47 DSC scan at 10°C/min of investigated samples

图 4-47 试样升降温速度为 10°C/min 的 DSC 分析曲线

[1] - [5]分别表示的是 PA6、PA6/PP/PP-g-MAH、PA6/GF-PP/PP-g-MAH、

PA6/ PP/PP-g-MAH/硬脂酸改性纳米 CaCO₃、PA6/ PP/PP-g-MAH/硼酸酯改性纳米 CaCO₃

图 4-47(a)为材料的 DSC 升温分析曲线。从图 4-47(a) DSC 图谱分析得出：
 1) 相对于 PA6/PP/PP-g-MAH 共混物,填充改性改性纳米 CaCO₃ 体系的 PA6、PP 的熔点几乎不变, 熔融热焓 H_m 稍有降低, 这说明结晶度变小, 改性纳米 CaCO₃ 起了异相成核剂的作用。成核剂的添加可加快结晶速率, 促进聚酰胺的成核和结晶, 使球晶颗粒更细微化, 故改性纳米 CaCO₃ 体系拉伸强度和弯曲弹性模量增加, 耐热性提高, 断裂伸长率和冲击强度降低。
 2) 较 PA6/ PP/PP-g-MAH/硬脂酸改性纳米 CaCO₃, PA6/ PP/PP-g-MAH/硼酸酯改性纳米 CaCO₃ 体系中的 PA6、PP 部分的熔点升高, 熔融热焓 H_m 降低。
 3) PA6/GF-PP/PP-g-MAH 体系较 PA6/PP/PP-g-MAH 共混物, PP 的熔点不变、熔融热焓 H_m 显著降低; PA6 的熔点、熔融热焓 H_m 显著升高, 说明 GF 诱导 PA6 结晶。

图 4-47(b)为材料的 DSC 降温分析曲线。从图 4-47(b) DSC 图谱分析得出：
 相对于 PA6/PP/PP-g-MAH 共混物,填充改性改性纳米 CaCO₃ 体系、PA6/GF-PP/PP-g-MAH 体系, PP 部分的结晶温度基本没有变化; PA6 部分的结

晶温度明显升高。因为改性纳米 CaCO_3 起了异相成核剂的作用，提高聚酰胺在高温下的结晶速度，结晶过程主要受成核过程控制。

4. 2. 2 PA6/PP 合金的偏光显微镜分析

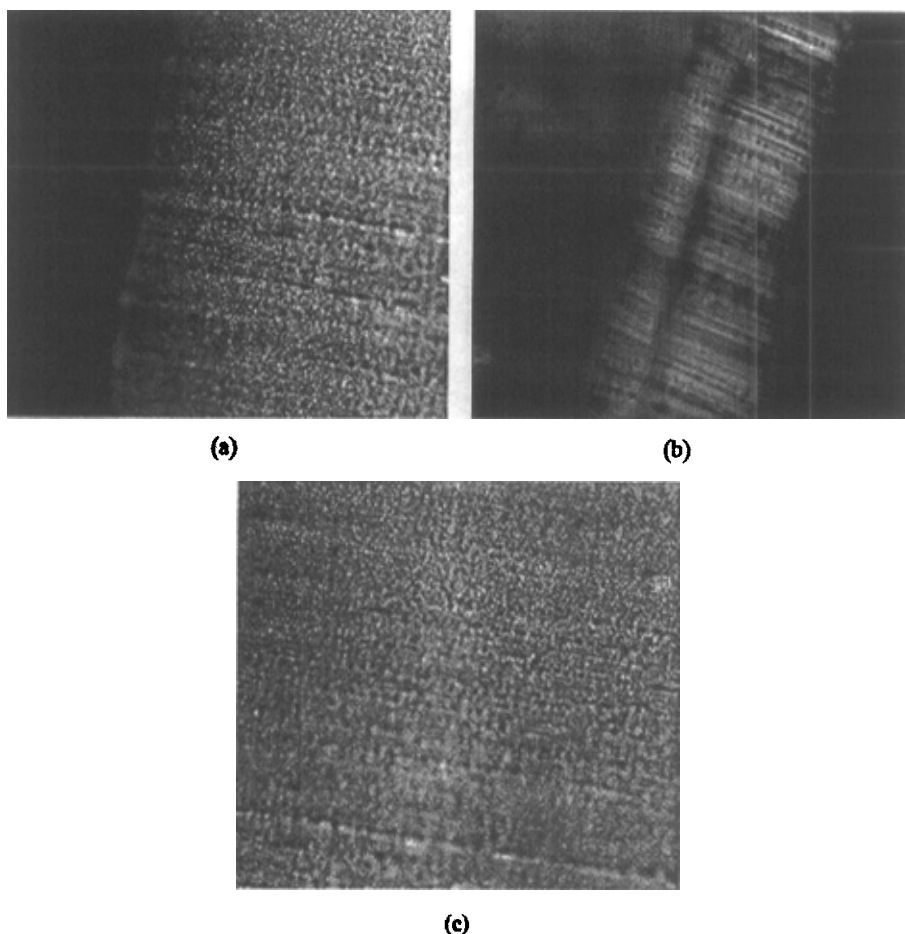


Fig.4-48 Optical micrographs of microtomed sections of PA6 specimens that were injection molded

图 4-48 PA6 注射试样超薄切片的偏光显微镜照片 $\times 200$

从图 4-48(a)可以看出，PA6 试样表层的结晶形态与中心区域不同，具有明显的皮芯结构。皮层，如图 4-48(b)所示，又可分为表层的明亮层和中间的模糊层。在熔体被充入模具的过程中，紧贴模具的表层受到的剪切力最大，剪切速率高，因此分子取向最严重，致使各向异性大，从而在偏光下发亮；但由于此

处的熔体迅速冷却，分子来不及结晶，因此，此层结晶度很低。对于芯层，如图 4-48(c)所示，由于冷却速率下降，使得结晶时间延长，分子结晶充分，从而使球晶尺寸变大，结晶度提高。而处于芯层与表层之间的部分，由于受到的剪切力不大，分子取向不明显；而且，由于此处的冷却速率仍比较大，结晶时间较短，因此，结晶不充分，结晶度较低。两方面的原因使此层的各向异性较低，从而在偏光下发暗。

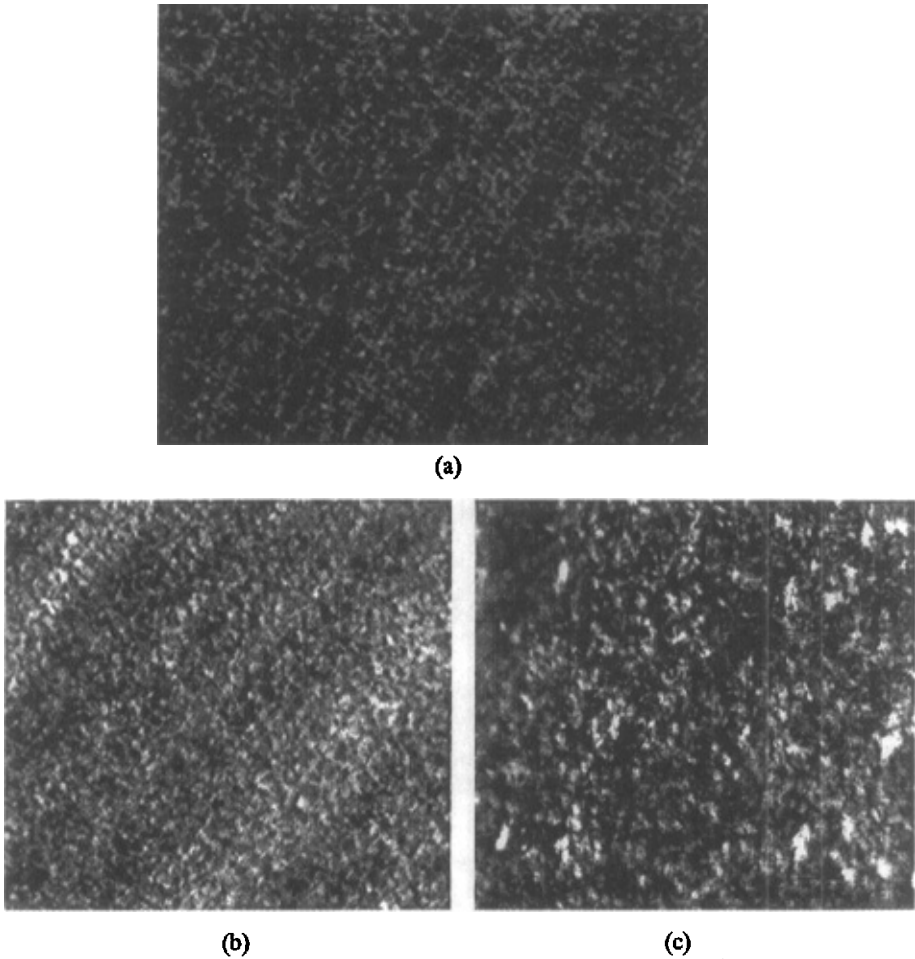


Fig.4-49 Optical micrographs of microtomed sections of specimens that were injection molded

图 4-49 注射试样超薄切片的偏光显微镜照片

(a)-PA6 x 500 ; (b)PP/PP-g-MAH x 200; (c)PP x 200

对比图 4-49(a)和图 4-49(c)可以看出：纯 PP 的球晶形态被破坏，PA6 的晶体小而密，在放大 500 倍下仍看不出具体的形貌，PP 的结晶尺寸远远比 PA6 大的多。对比图 4-49(b)和图 4-49(c)可以看出，在相同放大倍数下，PP/PP-MAH 共混物的结晶的尺寸由于接枝的干扰要比纯 PP 的结晶尺寸小的多，说明 PP 与 PP-MAH 的相容性较好。

通过在相等的间隔时间摄像来记录结晶生长过程考察了结晶的生长速度，实验结果证明了 PP/PP-MAH 共混物的结晶速度比 PP 的结晶速度要慢，偏光照片从略。

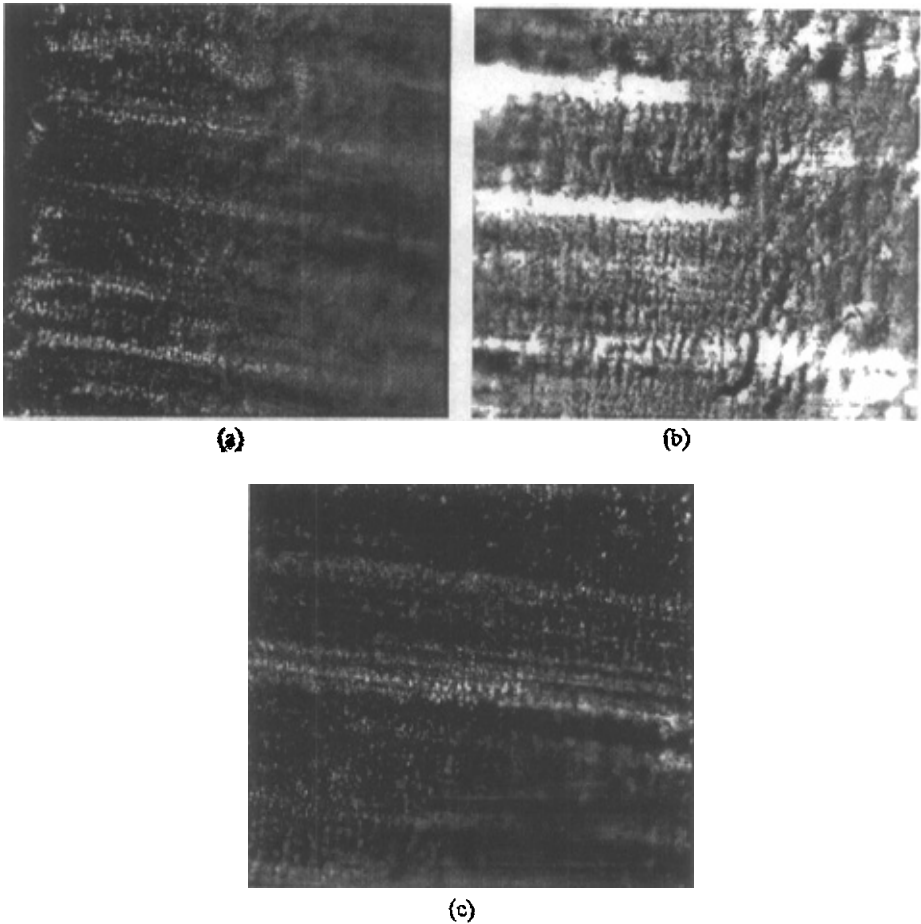
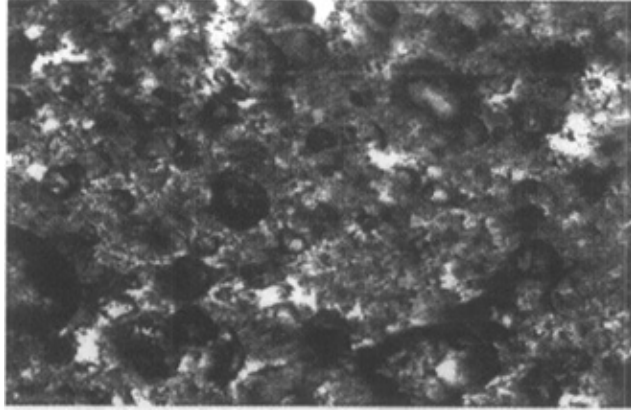


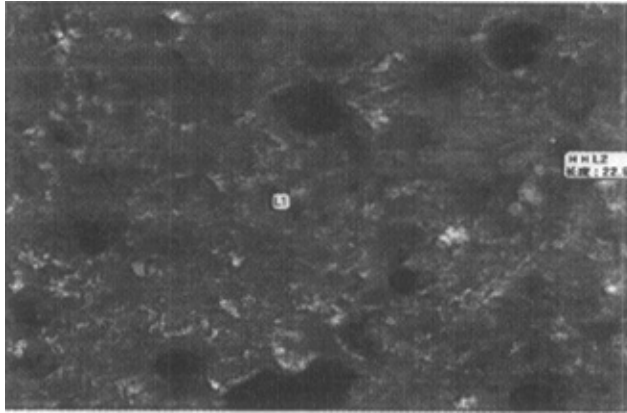
Fig.4-50 Optical micrographs of microtomed sections of PA6/PP/PP-g-MAH specimens that were injection molded

图 4-50 PA6/PP/PP-g-MAH 注射试样超薄切片的偏光显微镜照片 x 200

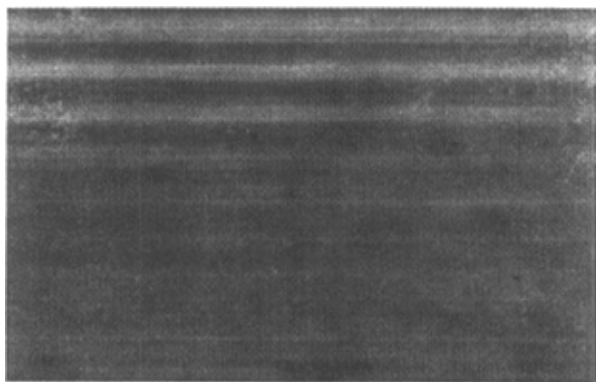
由于聚合物熔融共混物内，两相间存有界面区，不仅会使相间结构趋于均匀。对于结晶体系，界面层的存在对其结晶形态会有影响。PA6/PP/PP-g-MAH 体系的皮层如图 4-54(a)和芯层如图 4-50(c)所示，晶粒大小均匀，尺寸相近。PA6/PP/PP-g-MAH 体系内存在界面层，强化了 PA6 和 PP 两相间的联系,结晶形态规整。从图 4-50(b)来看，皮层和芯层间存在明显的过渡层。



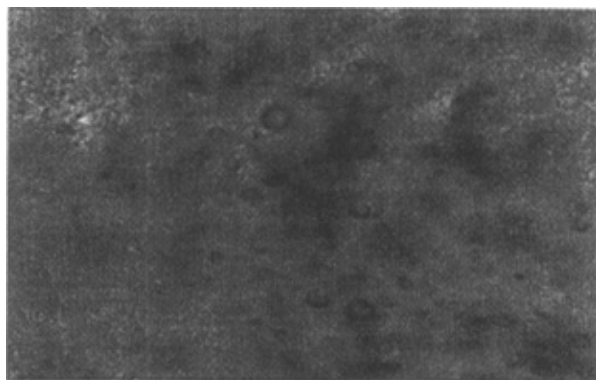
(a) 23°C



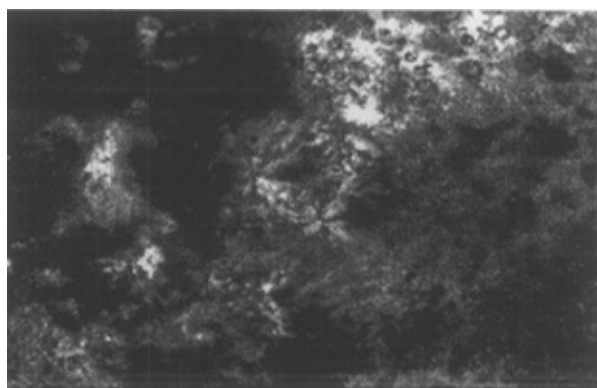
(b) 170°C



(c) 199°C



(d) 120°C



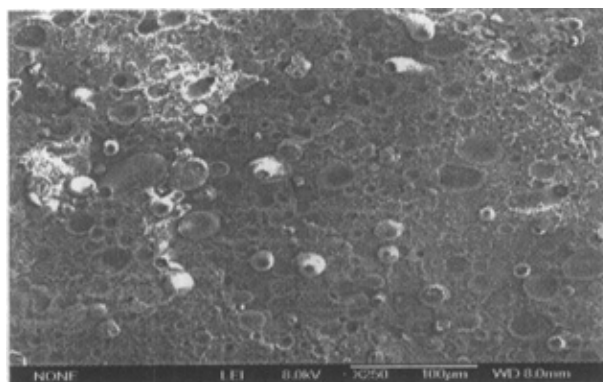
(e) 23°C

Fig.4-51 Optical micrographs of PA6/PP

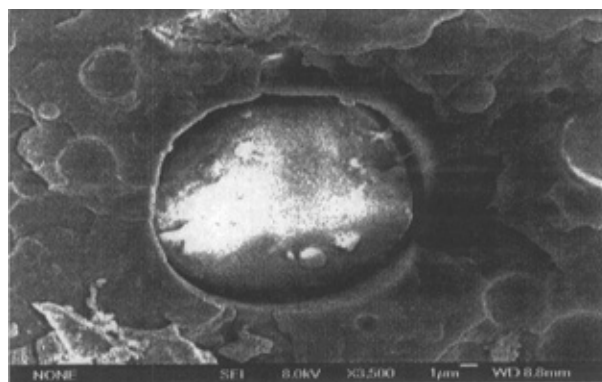
图 4-51 PA6/PP 的偏光显微镜照片 x 200

PA6 和 PP 都是半结晶的,通过对共混物结晶过程的模拟可以研究加工过程中结晶形态的变化。如图 4-51 (a)所示, PA6/PP 共聚物熔融前在偏光显微镜下呈现明显的两类晶粒,PP 以不规整的小球晶散布在 PA6 的细微晶粒间,晶区界面清晰。当温度升至 PP 的熔融温度 170℃时,PP 的晶相消失,如图 4-51(b)所示, PA6/PP 共聚物呈现明显的两相界面结构,即海岛型结构。PP 为分散相,并以球形粒子分散于 PA6 连续相中,粒径分布很不均匀,大都在 5-20 μm 。温度升至 225℃时,PA6 的晶相消失,视野一片黑暗,当温度降至 199℃时,PA6 的晶相又重新出现,但视野模糊,生成大片的 PA6 的连续相,如图 4-51(c)所示。当温度降至 PP 的结晶温度 120℃左右时,在 PA6 的连续相上重新出现 PP 的结晶,视野出现大量小圆洞,如图 4-51(d)所示。如图 4-51(e)所示,结晶过程停止后,仔细观察,将看到很明显的完整的 PP 球晶。

4. 2. 3 PA6/PP 合金的 SEM 分析



(a)



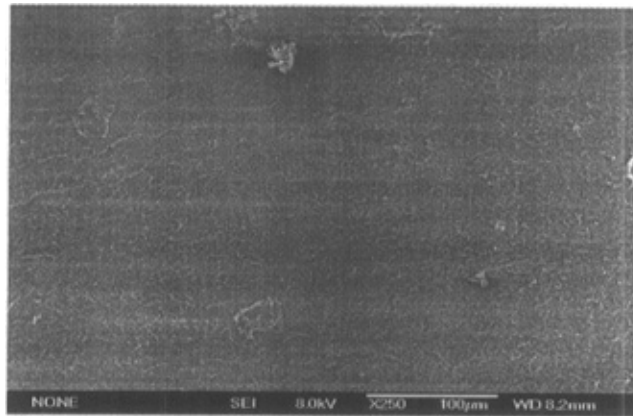
(b)

Fig.4-52 SE micrographs of PA6/PP specimen, impacted temperature 23℃, etched by xylene

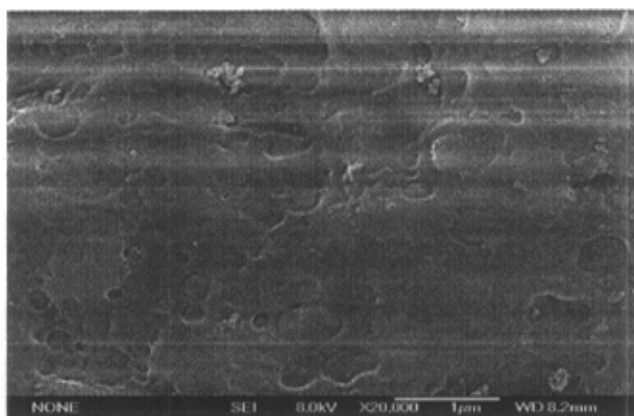
图 4-52 PA6/PP 试片断面的 SEM 照片, 冲击温度 23℃, 二甲苯刻蚀断面

冲击实验将样品在 23℃ 下冲断，冲断温度介于 PA6 和 PP 相的 T_g 之间，以保证试样中的 PA6 足以发生脆断的同时 PP 相保持一定的弹性，从而造成断裂表面上发生力学相分离。将试样断面溅铂处理，置于 SEM 观察，可以非常形象地直接看出被测试样的相分离结构形态。如图 4-52 试样显示出典型的脆性断裂特征。为了更清晰的显示出共混物的相形态，上述试样断面用二甲苯刻蚀 2 个小时，部分 PP 相被刻蚀掉。

由图 4-52(a)可以看出，PP 相被刻蚀掉后断面上留下许多孔洞，从而清楚的显示出分散的颗粒状态。PA6/PP 共混物呈明显的两相结构，即海岛型结构。PP 为分散相，并以球形粒子分散于 PA6 连续相中，粒径分布很不均匀，大都在 5-20 μm 。且 PP 分散相颗粒与 PA6 基体间的界面很清晰。进一步放大 SEM 观察倍数，可以确定材料的相形态的精细结构，如图 4-52(b)，孔洞界面光滑，无附着物，这说明 PA6 和 PP 的相容性差。



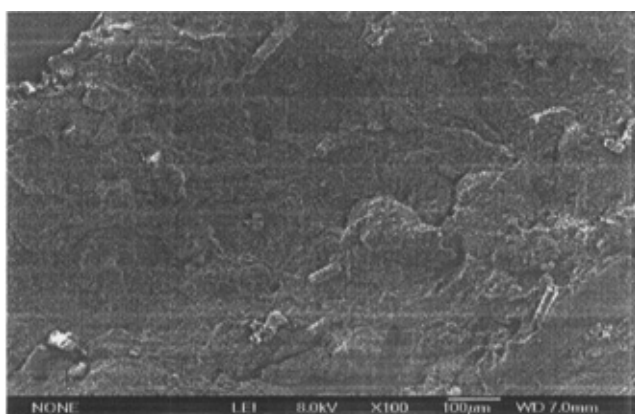
(a)



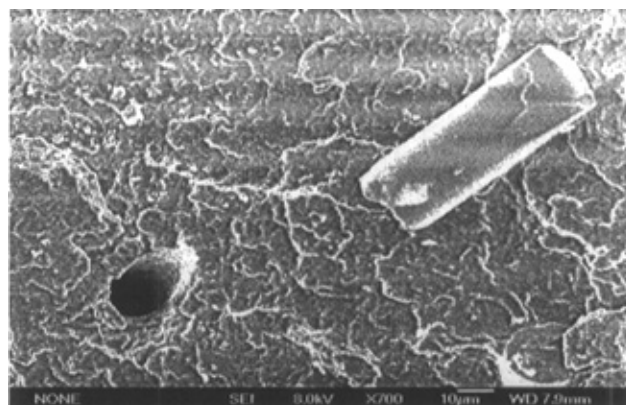
(b)

Fig.4-53 SE micrographs of PA6/PP/PP-g-MAH specimen, impacted temperature 23°C, etched by xylene

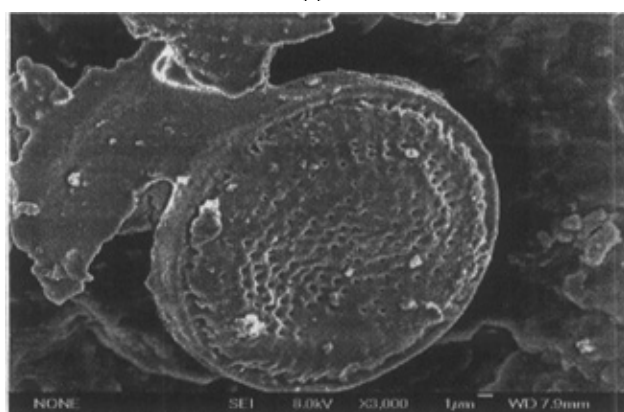
图 4-53 PA6/PP/PP-g-MAH 试片断面的 SEM 照片，冲击温度 23°C，二甲苯刻蚀断面。对比图 4-53(a)和图 4-53(b)可以看出，在相同的放大倍数下，PA6/PP/PP-g-MAH 体系看不出明显的 PP 分散的颗粒状态，断面平整。SEM 观察倍数为 20000 倍时，如图 4-53(b)显示，发现只有很少量的 PP 分散相颗粒被刻蚀掉，而大部分 PP 分散相粒子仍留在 PA6 基体中，且与基体的界面模糊；分散相的颗粒也变得十分均匀细小，约 0.5 μm 。这是因为在共混过程中 PP-g-MAH 的羧基与 PA6 的端胺基发生了化学反应，形成的 PP-g-PA6 共聚物是 PA6 / PP 合金的有效增容剂。



(a)



(b)

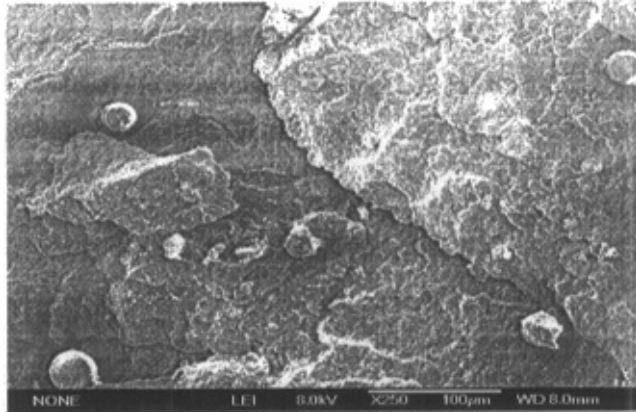


(c)

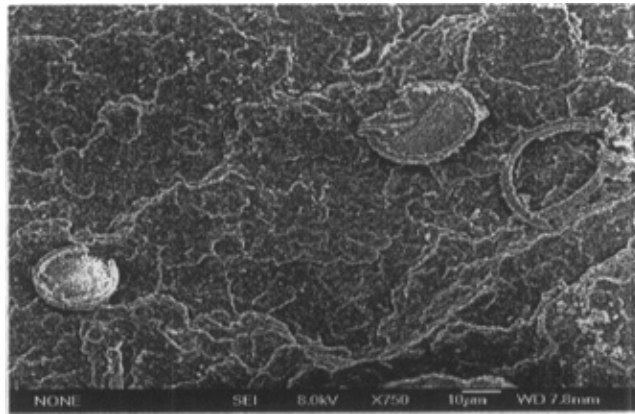
**Fig.4-54 SE micrographs of PA6/GF-PP/PP-g-MAH specimen,
impacted temperature 23°C, etched by xylene**

图 4-54 PA6/GF-PP/PP-g-MAH 试样断面的 SEM 照片，冲击温度 23°C，二甲苯刻蚀断面

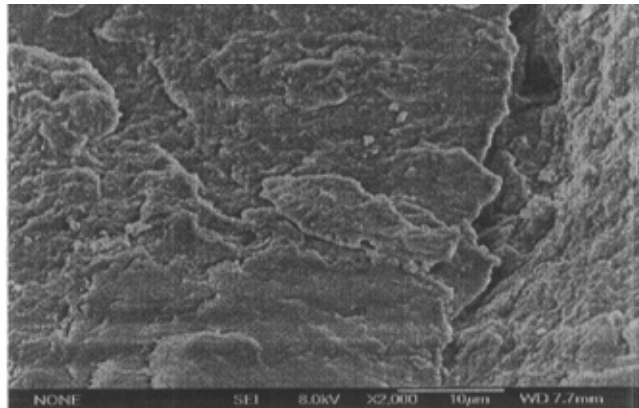
图 5-9 为 PA6/GF-PP/PP-g-MAH 样品断面的 SEM 图。从图 4-54(a)和图 4-54(b)可以看出：试样表现为界面破坏，纤维拔出，玻纤表面有少量的附着物，玻纤在基体中呈不规则取向。玻纤与基体粘结力不强，基体冷却收缩至一定程度后，由于引起玻纤与基体间的脱落或部分脱落，因而其应变诱导作用受到影响。有趣的是在纤维和基体脱离的表面可以看见有规则的孔洞。在基质表面有莲蓬状的突起，突起的表面上有规则而大小均匀的孔洞，约 $0.3\mu\text{m}$ ，如图 4-54(c)。对于这种现象尚待研究中，怀疑可能与 PP-g-MAH 与玻纤表面作用有关或是被刻蚀掉 PP。



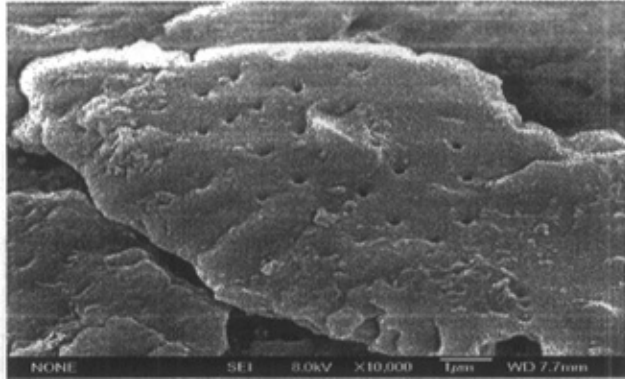
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.4-55 SE micrographs of PA6/GF-PP/PP-g-MAH/modified nano-CaCO₃ specimen, impacted temperature 23°C, etched by xylene

图 4-55 PA6/PP/PP-g-MAH/改性纳米碳酸钙试片断面的 SEM 照片, 冲击温度 23°C, 二甲苯刻蚀断面

从图 4-55 可以看出：PA6/PP/PP-g-MAH/硼酸酯改性纳米 CaCO₃ 共混物断裂面上无纳米 CaCO₃ 的团聚现象,也看不出硼酸酯改性纳米 CaCO₃ 颗粒的分布,但类似 PA6/GF-PP/PP-g-MAH 体系,基质表面有莲蓬状的突起,并且数量明显增多。表面的空洞可能是被刻蚀掉 PP 或与硼酸酯改性纳米 CaCO₃ 与玻纤表面作用有关。

总结与展望

- (1) Molan 实验证明, PP-g-MAH 的酸酐基和 PA6 的末端氨基反应而实现反应性增容, 降低了 PA6 和 PP 两相之间的界面张力。
- (2) 用 PP 和 PP-g-MAH 改性 PA6, 明显提高了 PA6 的冲击强度, 降低了其吸水率, 但使 PA6 的拉伸强度和弯曲强度有所下降。
- (3) 本文所用得 PP-g-MAH 的接枝率为 1%, 属于低接枝率的 PP-g-MAH, 当增容剂含量较少时, 所有的 PP-g-MAH 分子均参加反应而且位于界面层中; 当增容剂含量较大时, 不参加反应的 PP-g-MAH 均匀地分布在 PP 树脂中。PP-g-MAH 对 PP/PP-g-MAH 共混物力学强度的影响不大, PP 与 PP-g-MAH 有着较好的相容性。
- (4) 在恒定 PA6 的含量的情况下, PP/PP-g-MAH 的共混比对体系性能影响很大, PP-g-MAH 含量有一最佳值, PP-g-MAH 含量大于此最佳值, 对体系性能影响不大。在增容效果好的情况下, PA6/PP-g-MAH 共混体系的力学性能主要决定于 PA6 的含量。
- (5) 实验证明用 $s_b = s_m(1-f_d) + s_d f_d$ (1); $P_b = P_1 X_1 + P_2 X_2 + K X_1 X_2$ (2) 两个公式对共混物拉伸应力进行推测, 推测值与实际试验结果相近, 这个结果并证明了在分散相和连续相间有很强的相互作用。其中公式 (2) 的推导值与实际试验结果更为相近。
- (6) PA6、PP、PA6/PP/ PP-MAH 共混物熔体是假塑性流体, PA6 比 PP 更接近于牛顿性流体。随着共混物中 PP 的含量的增多, 共混物的假塑性越强, 随剪切速率的增大, 假塑性增强得越慢。未增容的 PA6/PP 体系的粘度相比 PP、PA6、增容的 PA6/PP 体系低的多, 假塑性增大的比增容体系快的多, 与 PA6 相类似。增容体系的粘度随着 PP-g-MAH 含量的增加而升高, 假塑性增大越来越慢, 与 PP 相类似。PA6/PP 体系粘度的升高改善了材料的加工流变性能, 有利于加工成型。
- (7) 与 PA6/PP/PP-MAH 体系相比较, PA6/GF-PP/PP-MAH 的力学性能明显得到改善, 但断裂伸长率、冲击强度显著下降, 热变形温度变化不大。两体系的

剪切粘度几乎没有差别。随剪切速率的增大, PA6/PP/PP-MAH 体系的的假塑性增大的比 PA6/ GF-PP/PP-MAH 体系快的多。

- (8) 与 PA6/PP/PP-MAH 体系相比较, PA6/PP/PP-MAH/改性纳米 CaCO_3 弯曲模量, 拉伸强度升高, 冲击强度、热变形温度略有下降, 吸水率升高。在改性纳米 CaCO_3 份数为 5 份左右出现力学性能最好。改性纳米 CaCO_3 起到成核剂的作用, 得到的制品一般球晶均匀细微, 可使材料发挥良好的物性。硼酸酯改性的纳米 CaCO_3 体系的剪切粘度略高一些, 假塑性增大的比硬脂酸改性的纳米 CaCO_3 体系快的多。
- (9) 研究工作还采用了 DSC、偏光显微镜和 SEM 等手段探讨了各种体系的相结构形态、结晶形态、结晶热力学等各种结构特性及其影响因素。实验发现: PA6/PP/PP-MAH 体系较 PA6/PP 两相间的相容性得到明显的改善。PP、改性纳米 CaCO_3 和 GF 对 PA6 都起了成核剂的作用。有趣的是, 在进行 SEM 观测时, 发现, 基质表面有莲蓬状的突起, 突起的表面上有规则而大小均匀的孔洞。

今后对这类 PA6/PP 合金才来的结构与性能从以下几方面进行更加深入和系统讨论。

- (1) 采用实验结果的统计模型来创建反应性界面, 拉伸强度、PA6、PP、PP-MAH 相对含量之间的关系, 以期预测一定范围内的共混物的性能。
- (2) 改善玻纤与基体的相容性, 提高 PA6/ GF-PP/PP-MAH 体系的冲击强度。找到基质表面莲蓬状的突起的原因。

参考文献

- [1] 高建国, 改性MC尼龙的 α/γ 球晶与力学性能的关系, 中国塑料, 2000, 14 (10): 33-37
- [2] 张孔信等, 尼龙 6 结构制品的热处理与应用研究, 工程塑料应用, 1995, 23 (1): 20-25
- [3] 何光健, 表面光聚合处理无机填料及填充尼龙 6 体系结构与性能的研究, [硕士学位论文][D], 2001, 5
- [4] 黄兴等, PA 共混改性研究进展, 塑料科技, 2000, (4): 37-40
- [5] 王庭懋, 马来酸酐接枝 EPDM、POE 改性尼龙的性能研究, 中国塑料, 2001, 15 (9): 29-31
- [6] 赵永红, 邓清田, 张发饶等, (PE/POE)-g-MAH 增韧尼龙 6 的研究, 现代塑料加工应用, 2003, 15(6): 4-6
- [7] 李学峰, PA-66/(PE/EPDM)-g-MAH 共混增韧的研究, 沈阳化工, 1996, (4): 14-17
- [8] 李学峰, 用 MAH 改性 PE 和 EPDM 增韧 PA-66 及增韧机理分析, 抚顺石油学院学报, 1997, 17(3): 22-26
- [9] 陈耀华, EVA 对尼龙 6 的增韧效果, 上海塑料, 2000, (3): 19-20
- [10] 段建华, 张增民, PA/PP/SEBS 三元合金的结构与性能, 中国塑料, 1995, 9 (6): 40-44
- [11] 王忠健, 张祥福, PA/ABS 合金的研究进展, 工程塑料应用, 2001, 29 (9): 46-48
- [12] 邱志勇, 李松, 张增民, PA/ABS 塑料合金的研制, 现代塑料加工应用, 1996, 8 (1): 1-5
- [13] 孙清, 李乔钧, 罗锦辉等, 反应性加工 PA-6/TPO-g-MAH 共混物的研究, 塑料工业, 1999, 27 (6): 7-8
- [14] 夏胜利, 张云灿, 机械力引发官能化 POE 及其增韧尼龙 66 的研究, 南京工业大学学报, 2004, 26(5): 63-67
- [15] 冯威, 罗欣, 武德珍, 尼龙 6/乙烯-1-辛烯共聚物接枝马来酸酐共混体系的亚微相态与性能, 北京化工大学学报, 1999, 26 (1): 11-15
- [16] 于中振, 欧玉春, 冯宇鹏, 超韧尼龙 6 体系的流变与力学行为, 高分子材料科学与工程, 2000, 16 (6): 102-105
- [17] 林志勇, PE-g-MAA 在 PA1010/PE 合金中的增容作用研究, 华侨大学学报, 1996, 17 (3): 247-251
- [18] 王益龙, 邹晓天, 张玉凤等, PA-66 与 PE-g-MA 的挤出反应及应用, 合成树脂及塑料, 2000, 17(4): 40-43

- [19] 郭少云, 王泽琼, 冯金茂等, HDPE/尼龙 6/EAA 共混体系反应增容作用的研究, 高分子材料科学与工程, 1997, 13(5): 114-118
- [20] 于中振, 欧玉春, 冯宇鹏, 界面相互作用对尼龙-6/聚乙烯共混物形态结构和流变行为的影响, 高分子学报, 1995, (5): 566-571
- [21] 俞强, 李锦春, 承民联等, HDPE/尼龙 6 层状共混阻隔树脂结晶行为的研究 江苏石油化工学院学报, 1995, 7(2): 33-38
- [22] 杨书林, 黄汉雄, 王传洋, HDPE/PA 共混物分散相形态的研究进展, 中国塑料, 2001, 15(3): 32-36
- [23] 冯钠, 项素云, 王益龙等, 工艺条件对 HDPE/PA-6 共混体系形态结构影响的研究, 中国塑料, 2000, 14 (4): 44-47
- [24] 连永肖, 张勇, 彭宗林等, PVC/共聚尼龙合金的性能研究, 中国塑料, 2000, 14(8): 30-35
- [25] 钟世云, 王小冬, PET 与 PA 共混研究的进展, 中国塑料, 2002, 16 (11): 7-12
- [26] 吴石山, 孙青, 张军, 聚碳酸酯/尼龙 6 共混体系力学性能的研究, 功能材料, 2002, 33(6): 687-688
- [27] 傅强, 张琴, 刘云凤等, PC/尼龙 6 共混合金的结晶结构与性能, 高等学校化学学报, 2000, 21 (4): 659-661
- [28] 李继红, 候灿淑, 汪映寒等, PPS/PA-66 共混体系的加工条件和性能研究, 高分子材料科学与工程, 1996, 12 (3): 134-136
- [29] 候灿淑, 李继红, 伍齐贤等, PPS/PA-66 共混物热行为的研究, 高分子材料科学与工程, 1996, 12 (6): 110-113
- [30] 候灿淑, 李继红, 余自力等, PPS/PA-66 共混物结构与性能的研究, 高分子材料科学与工程, 1998, 14 (1): 75-77
- [31] 麦堪成, 张声春, 高庆福等, 熔融条件对聚苯硫醚/尼龙 6 共混物结晶与熔融行为的影响, 高分子材料科学与工程, 2000, 16 (4): 72-75
- [32] 武德珍, 冯威, 金日光, PPO/PA 合金的研究进展, 合成树脂及塑料, 1999, 16 (6): 45-48
- [33] 孙皓, 丁胜飞, 朱新宇, PPO/PA 合金的研制, 塑料工业, 2003, 31 (9): 13-15
- [34] 涂开熙, 陈凯, 罗晓钰, PPO/PA 合金研究, 现代塑料加工应用, 1996, 8 (3): 25-29
- [35] 马军, 冯予星, 邓自军等, EPDM/PA 高性能弹性体的某些性能研究, 高分子材料科学与工程, 2001, 17 (3): 126-130
- [36] 陆冲, 周达飞, PES/PA 共混合金的研究, 华东理工大学学报, 1997, 23 (4): 431-434
- [37] 李海鹏, 李卓美, 刚性粒子增韧尼龙 1010 体系的研究, 功能高分子学报, 1997, 10

- (2): 167-172
- [38] 汪晓东, 金冬吉, 金日光, 尼龙 6 壳-核”型聚合物共混合金的力学性能与亚微形态, 高分子材料科学与工程, 1997, 13 (1): 89-93
- [39] 郑现国, 李馥梅, 余卫勋, 高韧性尼龙 6 的研究与应用中国塑料 2002, 16 (9) 17-21
- [40] 王军祥, 李凌, 葛世荣, 表面处理碳纤维对增强尼龙复合材料性能影响, 中国矿业大学学报, 2002, 3: 158-161
- [41] 崔周平, 盖雨聆, 李国禄, 玻璃纤维增强 MC 尼龙复合材料的力学性能, 北京机械工业学院学报, 1999, 14 (1): 11-15
- [42] 葛世荣等, 玻璃纤维增强尼龙 1010 复合材料的摩擦学性能研究摩擦学学报, 2000, 20 (6): 427-430
- [43] 谭亮红, 欧阳振中, 周淑华等, 玻纤增强尼龙 66 产品性能差异原因分析, 现代塑料加工应用, 2004, 16 (2): 33-34
- [44] 刘亚庆, 玻纤增强尼龙 66 疲劳性能的研究, 工程塑料应用, 2002, 30 (8): 43-44
- [45] 狄西岩, 赵峰, 雷渭媛, 短纤维增强尼龙 1010 耐磨性复合材料性能的研究, 塑料工业, 2001, 29 (4): 14-16
- [46] 叶涛, 刘涛, 空心微珠在玻纤改性尼龙(PA-6)中的应用研究, 塑料工业, 2004, 32 (6): 51-52
- [47] 唐良忠, 刘罡, 叶淑英等, 玻璃微珠/玻纤复合增强尼龙 6 的研制, 塑料, 2004, 33 (5): 74-77
- [48] 方海林, 袁淑军, 玻璃微珠改性尼龙 6 的研究, 现代塑料加工应用, 1997, 9 (4): 19-21
- [49] 丁雪佳, 卢冬梅, 余鼎声等, 空心玻璃微珠填充尼龙 6 的研究, 塑料, 2003, 32 (2): 19-22
- [50] 李馥梅, 硅灰石/玻纤增强尼龙 6 复合材料的研制现代塑料加工应用, 2003, 15 (5): 1-4
- [51] 王海宝, 吴光杰, 纳米 SiO₂ 改性尼龙力学性能的研究, 塑料工业, 2003, 31 (11): 18-19
- [52] 葛世荣, 张德坤, 刘金龙, 纳米 SiO₂ 填充尼龙 PA1010 的摩擦磨损性能实验研究中国矿业大学学报, 2003, 32 (3): 218-222
- [53] 刘卫平, 绢云母在尼龙 6 中的应用, 塑料科技, 1999, (1): 27-29
- [54] 余丽秀, 李鹏洲, 王秋霞, 蒙脱石/尼龙 66 纳米复合材料制备及性能表征, 矿产保护与利用, 2004 (5): 14-17
- [55] 杨宁, 贵大勇, 田军, 蒙脱土插层尼龙 66 及其合金力学性能研究, 塑料, 2004, 33 (3): 40-43

- [56] 赵文聘, 黄平, 徐长旭等, 蒙脱土改性尼龙 6 复合材料的性能研究, 塑料科技, 2003, (6): 20-22
- [57] 赵竹第, 李强, 欧玉春等, 尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的制备、结构与力学性能的研究, 高分子学报, 1997, (5): 519-523
- [58] 陈妍, 张鹏远, 陈建峰等, 纳米改性氢氧化铝/尼龙 66 复合材料的制备及其力学性能的研究, 塑料, 2004, 33 (3): 54-57
- [59] 喻发全, 尼龙共混增容技术现代塑料加工应用, 1998, 11 (2): 56-58
- [60] 杨明山, 尼龙 6 与改性 PP 的共混研究, 高分子材料科学与工程, 1996, 12 (3): 85-89
- [61] Modic M.J., Modification of Nylon-6 with functionalized styrenic block copolymers, Polym Preor, 1992, 33(2):606
- [62] BE 4 429 979
- [63] Vankan R , Polym Bull , 1994 , 25(10): 1023
- [64] Won Ho Jo, Hong Gyun Kim, Suk Hoon Chae, Morphological Rheological and Mechanical properties of Polyamide 6/ Styrene-acrylic Acid Copolymer Blends, Polym J, 1993, 25(10): 1023
- [65] Ding Y S, Soc Plast Eng, 1996, 54 (2) : 2577
- [66] Pan J, Microstruct Sci, 1994, 21:95
- [67] Serhatkulu T, Erman B, Bahar I, dynamic mechanical study of amorphous phase in poly(ethylene terephthalate)/Nylon-6 blends, Polymer, 1995, 36(12): 2371-2377
- [68] 徐儒等, 高分子材料科学与工程, 1996, 12(4):78
- [69] 徐儒等, 高分子材料科学与工程, 1996, 12(3):94
- [70] Spadaro G, The Ninth Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Manchester U K, April 5-8, 1993, Abstract 283
- [71] Gu C I, Ann Tech Conf-Soc Plast Eng, 1997, 55(3):146
- [72] Weiss R A, XinYa Lu, Phase behaviour of blends of Nylon 6 and lightly sulfonated polystyrene ionomers, Polymer, 1994, 35(9):1963
- [73] Rajagopalan P, J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1995, 33(3):495
- [74] 张祥福等, 橡胶工业, 1994, 41(1):42
- [75] Gonzalez-Montiel A , Keskkula.H, Paul.D.R, Impact-modified nylon 6/Polypropylene Blends :2.Effect of Reactive Functionality on Morphology and Mechanical Properties, Polymer, 1995, 36(24):4605
- [76] 王洪澎等, 高分子材料科学与工程, 1992, (2):108-112

- [77] Chang Chih-Rong, J Apple Polym Sci, 1996, 61(13):2411-2421
- [78] Ann Tae Oan, Polimo, 1994, 18(4):521-527
- [79] Chang H-H, J Polym Res, 1994, 1(3):235
- [80] 吕励耘, 朱诚身, 何素琴, 成核剂对尼龙结构与性能影响的研究进展, 工程塑料应用, 2003, 31 (5) : 69-72
- [81] 于中振, 欧玉春, 陈金凤等, 高岭土填充尼龙 6 的结晶行为, 高分子学报, 1994, (3):295-300
- [82] 李强, 赵竹第, 欧玉春, 尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的结晶行为, 高分子学报, 1997, (2): 188-193
- [83] 刘立敏, 朱晓光, 漆宗能, 尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的等温结晶动力学研究, 高分子学报, 1999, (3): 274-279
- [84] 朱诚身, 吕励耘, 何素芹等, 蒙脱土对尼龙 66 熔融与结晶行为的影响, 应用化学, 2002, 19 (10): 985-988
- [85] 艾舒琪, 马敬红, 梁伯润, 成核剂对尼龙 66 等温结晶行为的影响, 聚酯工业, 2004, 17 (2): 34-37
- [86] 何素芹, 吕励耘, 朱诚身等, 成核剂对尼龙 66 熔融与结晶的影响, 塑料工业, 2004, 32 (2): 39-41
- [87] 麦堪成, 张声春, 高庆福, 聚苯硫醚/尼龙 6 共聚物界面对结晶行为的影响, 高分子学报, 2002, 1: 121-123
- [88] 刘平安, 韩甫田, 宾仁茂等, 聚丙烯/尼龙 6 共混物的 X 射线衍射研究, 高分子材料科学与工程, 2000, 16 (6): 83-85
- [89] 周宛棣, 于德梅, 郭秀生等, 尼龙 6/粘土聚合物纳米复合材料的性能表征——(2)结晶行为研究, 高分子材料科学与工程, 2004, 20 (3): 136-139
- [90] 朱静安, 增强增韧尼龙 66 工程塑料结晶行为的研究, 高分子材料科学与工程, 1999, 15 (1): 76-79
- [91] 于中振, 欧玉春, 尼龙 6/(乙烯 辛烯)共聚物弹性体的流变及结晶行为, 高分子学报, 1999, (3): 377-380
- [92] 张雪峰, 叶福明, PP / PA1010 共混物流变性能研究, 大庆高等专科学校学报, 1998, 18 (4) : 68-71
- [93] 刘长生, 王琪, 夏和生, PP-g-HMA 增容尼龙 6/聚丙烯共混物结构与性能研究, 塑料工业, 2001, 29: (6) : 9-11
- [94] 冯钠, HDPE/PA 共混物的流变性能 大连轻工业学院学报, 1999, 18(3) : 222-225

- [95] 刘长生, 尼龙 6/聚丙烯共混改性研究湖北化工, 2001, (3) :1-3
- [96] RAJ.K.DTTA, MALCOLM.B.POLK, SATISH.KUMAR, Reactive compatibilization of polypropylene and nylon, Polym-plast technol eng, 1995, 34(4) :551
- [97] 沈经伟等, 衣康酸接枝 PP 对 PA6 / PP 共混物增容作用机理的研究, 高分子材料科学与工程, 1996, 12(5) :111.
- [98] Ikkala O T, J Appl Polym Sci, 1993, 49:1165
- [99] 张金柱, 汪信, 陆路德, POE—MAH 对 PA-66 / PP 共混物形态结构和相容性的影响, 工程塑料应用, 2001, 29 (12) : 28-30
- [100] Feng Na, Huang Rui, Li Sheqing 等, PA-6/nano-CaCO₃/POE-g-MAH 复合材料形态结构与结晶行为, 合成橡胶工业, 2004, 27(3) : 191
- [101] 李笃信, 贾德民, 洪旭东等, , 新型聚丙烯固相接枝物增容聚丙烯 / 尼龙 6 共混物的研究, 中国塑料, 1999, 13 (6) : 40-44
- [102] 刘春晓, 非弹性体增韧尼龙结构与性能工程塑料应用, 1996, 24 (1): 34-37
- [103] 谢续明, 尼龙 6 / 多单体接枝聚丙烯共混物的形态结构及力学性能的研究高分子学报, 1999, (5):527-533
- [104] 刘长生, 王琪, 夏和生, PP-g-HMA 增容尼龙 6/聚丙烯共混物结构与性能研究, 塑料工业, 2001, 29: (6) : 9-11
- [105] 段建华等, 中国塑料, 1995, 9 (6): 40
- [106] Rosch J, J Appl Polym Sci, 1995, 56: 1607
- [107] Miettinen R M, Seppala J.V, Functionalized elastameric compatibilizer in PA-6/PP blends and binary interactions, Polym Eng Sci, 1994, 34: 395
- [108] Benderly D, Siegmann A, Structuring of Binary PP/PA-6 blends and Ternary PP/PA-6/GF blends, Polymer Composites, 1996, 17: 343
- [109] Tang T, Zhongli Lei, Xuequan Zhang, Studies on simultaneous crystallization of polypropylene/nylon12 blends, Polymer, 1995, 36: 5061
- [110] 月传龙等, 工程塑料应用, 1991 (3): 28
- [111] Dull J, J Appl Polym Sci, 1994, 52: 207
- [112] 林少全, PP/PA 共混物及其相容剂的研究进展, 现代塑料加工应用, 11(1): 62-64
- [113] 谢续明, 陈年欢, 李松, 尼龙 6/多单体接枝聚丙烯合金中的微相分离结构, 高等学校化学学报, 1999, 20 (7): 1159-1161
- [114] Lee Jae-Dong, Yang Seung-Man, Polym eng and sci, 1995, 35(23) : 1827
- [115] 顾书英, 马广华, 罗源, 马来酸酐改性聚丙烯与尼龙 66 共混物的性能, 塑料科技,

- 2000, 138(4):1-4
- [116] 段玉丰, 李淑敏, 韩顺利, 马来酸酐接枝聚丙烯 / 尼龙合金的研究
- [117] 张德庆, 刘峰, 李青山, 等, 尼龙 6 / 聚丙烯共混材料性能的研究 齐齐哈尔轻工学院学报, 1997, 13 (2):1-4
- [118] 占德权, 周立庆, 沈宁祥, PA/PP-g-MAH/PP 共混物的界面和形态研究, 中国塑料, 2002, 16 (9): 22-25
- [119] 李笃信, 贾德民, 洪旭东等, 新型聚丙烯固相接枝物增容聚丙烯 / 尼龙 6 共混物的研究, 中国塑料, 1999, 13 (6) : 40-44
- [120] 张师军, 张薇, 尹华等, PP-g-GMA 在 PP/PA 合金中增容作用的研究, 合成树脂及塑料, 2001, 18 (4): 48-51
- [121] 李笃信, 贾德民, 洪旭东等, 聚丙烯熔融接枝马来酸二丁酯增容聚丙烯/尼龙 6 的研究, 塑料工业, 1998, 26 (6): 7-9
- [122] 邱有德, 熊政治, 增强 PA-6 / PP 合金的研究, 现代塑料加工应用, 1997, 9 (4) : 1-6
- [123] 张良均, 童身毅, PP-g-MAH 增容 PP/PA-66 共混物形态结构和性能, 塑料科技, 2004, (3): 35-36
- [124] 李海东, 石宏仁, 于兵兵, 聚丙烯与尼龙共混物相容特性, 吉林工学院学报, 2002, 23 (2): 13-16
- [125] 罗毅, 改性尼龙 6 工程塑料的现状和发展趋势, 中国塑料, 1998, 12 (5): 9-15
- [126] 郑现国, 李馥梅, 余卫勋, 高韧性尼龙 6 的研究与应用, 中国塑料, 2002, 16 (9): 17-21
- [127] T.Kunori, P.H.Geil, J.Macromao, Sci, 1980, B18: 135:
- [128] N.E.Nielsen, Mechanical Properties of Polymer and Composites, Dekker, New York,1974
- [129] 任巨光, 尼龙 6/MPP 共混物机械性能的研究, 塑料加工, 2000, 24(4):25-27
- [130] 于杰, 玻璃纤维增强尼龙拉伸断裂研究, 贵州科学, 2001, 19 (2): 1-5
- [131] 冯 钠, 黄 锐, 李社青, PA6/nano-CaCO₃/POE-g-MAH 复合材料形态结构与结晶行为, 合成橡胶工业, 2004, 27 (3): 191
- [131] 冯 钠, 黄 锐, 李社青, PA6/nano-CaCO₃/POE-g-MAH 复合材料形态结构与结晶行为, 合成橡胶工业, 2004, 27 (3): 191
- [132] J.David tucker, Sunggyu lee, Richard ex.al, A study of the effect of PP-g-MA on the mechanical and morphological properties of Polypropylene/Nylon 6 blends, Polym Eng Sci, 2000, 40: 2577-2589

攻读硕士学位期间发表的论文

1. 张玲艳, 吕鑫, 张萍等, EPDM/PP 的加工成型, 弹性体, 2005, 5
2. 张玲艳, 吕鑫, 张萍等, 共混工艺对 EPDM/PP 性能的影响, 现代塑料加工应用, 2004, 5: 23-24

致谢

本论文是在赵树高教授和张萍教授的悉心指导下完成的，在我的整个研究生学习期间，两位老师都给予了极大的关心与热情的支持，在此表示衷心的感谢。他们热情随和的待人态度，深厚的学术功底，开阔明晰的学术思路，严谨细致的治学精神，都使我受益匪浅。

本实验室的于广水老师、邓涛老师都为本职工作提供了许多帮助，还有塑料工程实验室的各位老师，在此一并表示感谢。

另外，本实验室的翟俊学、王坚义、程俊梅、尹兴昌、郑韦、吕鑫等同学在论文完成过程中，给予我大量的帮助和支持，在生活中为我提供了无尽的方便，在此表示深深的感谢。还要感谢 2005 届毕业生鹿海华同学，他为本职工作付出了艰辛的劳动。