

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.011

PA6 / PE-LLD 复合材料的热性能及力学性能

张现军¹, 郑一泉², 丁超²

(1. 天津金发新材料有限公司, 天津 300308; 2. 金发科技股份有限公司, 广州 510663)

摘要: 为改进尼龙 (PA) 6 的韧性, 在 PA6 中加入线性低密度聚乙烯 (PE-LLD), 并采用马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物 (POE-g-MAH) 作为相容剂, 研究了该体系结构与性能的关系。结果显示, 相容剂 POE-g-MAH 的加入, 降低了复合材料的结晶温度, 改善了材料的结晶行为。在固定相容剂含量为 5% 条件下, 随着 PE-LLD 含量的增加, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度以及弯曲弹性模量逐渐降低; 室温与低温 (-40℃) 悬臂梁缺口冲击强度随着 PE-LLD 含量的增加先升高后降低, 当 PE-LLD 含量为 15% 时, 材料的室温与低温悬臂梁缺口冲击强度达到最大值, 分别为 27.5 kJ/m² 和 10.8 kJ/m², 较纯 PA6 的冲击强度分别提高 10.8 倍和 4.3 倍, 赋予复合材料较好的综合性能。

关键词: 尼龙 6; 线性低密度聚乙烯; 相容剂; 结晶

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)12-0053-05

Thermal and Mechanical Properties of PA6 / PE-LLD Composites

Zhang Xianjun¹, Zhang Yiquan², Ding Chao²

(1. Tianjin Kingfa Advanced Materials Co., Ltd., Tianjin 300308, China; 2. Kingfa Sci & Tech Co., Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract : To improve the toughness of nylon (PA) 6, linear low density polyethylene (PE-LLD) was added to PA6 and POE-g-MAH was used as compatibility agent, and the relationship between the structure and performance was studied. The results showed that after adding the compatibilizer POE-g-MAH, the crystallization temperature of the composites was declined and the crystallization behavior was improved. Under the condition of fixed compatibilizer content of 5%, with the increase of the content of PE-LLD, the tensile strength, flexural strength and flexural modulus of the composites decreased gradually, Izod notched impact strength at room temperature and low temperature (-40℃) increased at first and then decreased. When the PE-LLD content was 15%, the composites had better comprehensive properties, Izod notched impact strength reached the maximum of 27.5 kJ/m² and 10.8 kJ/m² at room temperature and low temperature respectively, which was increased by 10.8 times and 4.3 times, respectively, compared with those of pure PA6.

Keywords : nylon 6; linear low density polyethylene; compatibility agent; crystallize

尼龙 (PA)6 作为工程塑料的一种, 被广泛应用于各种行业。PA6 改性目前较为普遍的研究方向有增强、阻燃、耐磨、合金化等^[1-5]。随着市场需求的变化, PA6 增韧改性也越来越多, 但是用作 PA6 增韧剂的材料普遍价格较高, 改性制成的增韧 PA6 复合材料成本更高。因此, 寻找一种性价比高的材料作为 PA6 的增韧剂, 与 PA6 制成复合材料将会得到更广泛的应用。

线性低密度聚乙烯 (PE-LLD) 具有韧性好、耐

热、耐寒等优点^[6]。张伟等^[7]就采用高密度聚乙烯和 PE-LLD 加入到 PA6 中, 来调整 PA6 的柔顺性, 降低材料的刚性。邹志明等在 PA6 / GF 体系中, 添加马来酸酐接枝 PE-LLD (PE-LLD-g-MAH), 随着 PE-LLD-g-MAH 含量的增加, PA6 / GF 体系的缺口冲击强度显著提高^[8]。

由于 PA6 与 PE-LLD 属于不相容体系, 在进行熔融共混时, 不相容体系导致其界面张力很大而力学性能较差。因此, 为了获得具有实用价值的共

通讯作者: 张现军, 工程师, 主要从事尼龙复合材料的功能化研究与应用 E-mail: zhangxianjun@kingfa.com.cn

收稿日期: 2018-10-09

引用格式: 张现军, 郑一泉, 丁超. PA6 / PE-LLD 复合材料的热性能及力学性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(12):53-57.

Zhang Xianjun, Zhang Yiquan, Ding Chao. Thermal and mechanical properties of PA6 / PE-LLD composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):53-57.

混物,关键是解决增容问题^[9]。戴佳桐等^[10]制备了高密度聚乙烯接枝马来酸酐(HDPE-g-MAH)和乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐(POE-g-MAH)两种相容剂。实验发现,在PA6与HDPE两相间,POE-g-MAH的增容效果要好于HDPE-g-MAH。P. Agrawal等^[11]研究了反应型增容剂对PA6/LDPE和PA6/HDPE共混物流变性能与力学性能的影响,发现相容剂的加入可有效提高材料体系的冲击强度。王江彦等^[12]采用LDPE-g-MAH作为相容剂,改善了PA6与PE-LLD的相界面,获得了综合性能较好的合金材料。陈正年等^[13]采用辐照改性PE-LLD来改性PA66材料,改性后PA66的冲击强度由原来的28.2 J/m提升至64.8 J/m。王磊采用沉淀法制备了MAH-乙酸乙烯酯交联微球作为PA6/PE-LLD体系的相容剂,添加量为10%时,PA6/PE-LLD材料的冲击强度提升至PA6的1.35倍,吸水率从纯PA6的4.9%下降到1.2%左右^[14]。

笔者采用POE-g-MAH来解决PA6与PE-LLD的相容性问题,得到综合性能优异、性价比高的复合材料,在实际生产中得到良好的应用。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6: HY2800A, 相对黏度2.8, 江苏海阳化纤有限公司;

POE-g-MAH: PC-28, 柏晨高分子新材料有限公司;

PE-LLD: 7042, 熔体流动速率2 g/10 min (190℃, 2.16 kg), 吉林石化有限公司;

抗氧剂: RIANOX 1098, 天津利安隆新材料股份有限公司;

润滑剂: STRUKTOL TR044, 上海状景化工有限公司。

1.2 主要仪器和设备

双螺杆挤出机: STS-35型, 南京科倍隆机械有限公司;

注塑机: BS80-III型, 博创机械股份有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC200F3型, 德国Netzsch公司;

电子万能试验机: UTM4104型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

电子冲击试验仪: BPI-5.5STAC型, 德国Zwick公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-3400N型, 日本

Hitachi公司。

1.3 试样制备

先将PA6置于120℃烘箱干燥4 h; 然后按表1配方称取原料, 混合均匀后挤出、水冷、风干、切粒。其中, 挤出转速为350 r/min, 挤出机各段温度依次为160, 260, 240, 240, 220, 210, 210, 210, 220, 240℃。将粒料在120℃鼓风干燥箱中烘3 h, 然后注塑成标准ISO样条, 注塑温度为230~250℃。

表1 实验配方

原材料	试样编号						%
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	
PA6	98.5	88.5	83.5	78.5	73.5	68.5	
PE-LLD		10	10	15	20	25	
POE-g-MAH			5	5	5	5	
抗氧剂	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
润滑剂	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	

1.4 测试表征

断面形貌观察: 样品注塑样条放置在液氮中浸泡15 min后淬断, 淬断后的样条在85℃甲苯溶液中浸泡6 h进行刻蚀, 用导电胶将刻蚀后的样品固定在电镜样品台上喷金, 用SEM观察。

拉伸强度按ISO 527-2-2012测试, 拉伸速率50 mm/min, 温度23℃。

悬臂梁缺口冲击强度按ISO 180-2000进行测试, 环境温度分别为23℃和-40℃。

弯曲性能按ISO 178-2010测试, 温度23℃。

DSC测试: 在氮气气氛中将5 mg左右的样品以10℃/min的升温速率从30℃升至250℃, 恒温2 min消除热历史后以10℃/min的降温速率降至30℃, 再以10℃/min速率升温至250℃, 氮气流量为20 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 材料熔融与结晶行为表征

(1) 相容剂对材料熔融与结晶行为的影响。

图1为PA6(1[#]), PA6/PE-LLD(2[#])与PA6/PE-LLD/POE-g-MAH(3[#])的DSC结晶曲线, 相应数据列于表2。从图1和表2可见, 加入相容剂

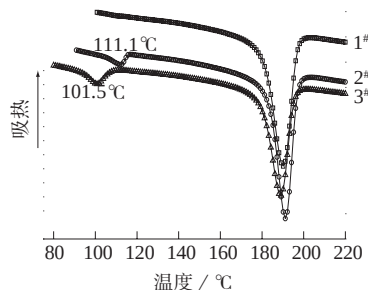


图1 试样的DSC结晶曲线

表2 试样的 DSC 测试结果

项目		试样编号		
		1 [#]	2 [#]	3 [#]
PA6	熔融峰温度 / °C	221.8	220.9	221.7
	熔融焓 / (J·g ⁻¹)	49.02	47.57	39.84
	结晶温度 / °C	189.3	190.3	189.0
PE-LLD	熔融峰温度 / °C		122.7	121.4
	熔融焓 / (J·g ⁻¹)		2.84	3.62
	结晶温度 / °C		111.1	100.8

后,对 PA6 /PE-LLD 共混物的熔融峰值变化不大,PA6 相的熔融焓有所降低,说明改善了 PA6 材料的结晶行为;PE-LLD 相的结晶温度由 111.1℃降低到 100.8℃,将整个复合材料的结晶温度降低,改善了材料的结晶行为。

(2) PE-LLD 含量对材料结晶温度的影响。

图2为固定相容剂 POE-g-MAH 含量为 5% 时,不同 PE-LLD 含量体系的 DSC 结晶曲线,相关数据列于表3。从图2和表3可以看出,在相容剂 POE-g-MAH 含量一定时,随着 PE-LLD 含量的增加,体系中 PE-LLD 组分的结晶温度逐渐升高,结晶峰逐渐向高温方向移动,PA6 的结晶峰半峰宽变宽,结晶温度降低。同时,PE-LLD 与 PA6 的结晶温度相互靠拢,相容性逐渐变好,改善了材料的结晶行为,缩短了材料结晶时间,有利于制品表面质量的优化。

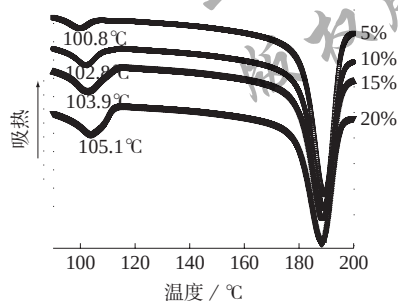


图2 不同 PE-LLD 含量体系的 DSC 结晶曲线

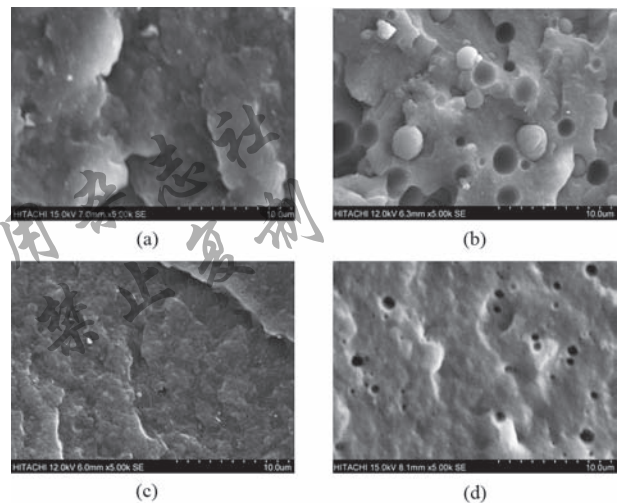
表3 不同含量 PE-LLD 复合材料的结晶温度测试结果

项目		PE-LLD 含量 / %			
		10	15	20	25
PA6	熔融峰温度 / °C	221.7	221.3	221.7	221.5
	熔融焓 / (J·g ⁻¹)	39.84	38.16	35.58	33.23
	结晶温度 / °C	189.0	188.8	188.3	187.3
PE-LLD	熔融峰温度 / °C	121.4	121.8	122.9	123.2
	熔融焓 / (J·g ⁻¹)	3.62	5.22	6.91	7.24
	结晶温度 / °C	100.8	102.8	103.9	105.1

2.2 材料微观结构表征

图3为材料低温淬断后的缺口冲击断面照片。对比图3a和图3b可知,PE-LLD 经过甲苯刻蚀以后,材料界面出现较大的空洞,也就是说,在 PA6

为连续相的情况下,PE-LLD 以较大的粒径分散在 PA6 界面中;同时,相界面清晰,结合力差。图3c显示,PA6 材料中添加 POE-g-MAH 以后,其可以与 PA6 很好地相容在一起,相界面模糊,界面很平整。从图3d可看出,PA6 /PE-LLD /POE-g-MAH 体系经过甲苯刻蚀以后,分散相 PE-LLD 的粒子变小和细化,均匀分散在共混物界面中,相界面模糊,表明 POE-g-MAH 在 PE-LLD 与 PA6 之间起到了好的粘合作用,在受力冲击下,材料呈现韧性断裂,作为分散相的 PE-LLD 被拔出,诱发周围基体产生更多的银纹和塑性变形,吸收更多能量,从而使材料的冲击强度提高^[15]。



a—PA6 ; b—PA6 /PE-LLD ; c—PA6 /POE-g-MAH(5%) ;
d—PA6 /POE-g-MAH(5%) /PE-LLD(10%)

图3 材料微观断面照片

复合材料的力学性能很大程度上取决于分散状况及界面结合力,而冲击强度对分散相粒径尺寸及分布的依赖性非常密切,POE-g-MAH 一方面使分散相粒子细化并均匀分布,另一方面在受力冲击下,材料呈现韧性断裂。

2.3 材料力学性能测试表征

(1) 拉伸和弯曲性能。

图4示出添加相容剂时材料拉伸和弯曲性能随 PE-LLD 含量的变化曲线。从图4可看出,随着 PE-LLD 含量的增加,材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量逐渐下降,即刚性逐渐变低。这主要是由于复合材料的力学性能主要取决于分子间作用力、界面平均聚合度、结晶度及界面状况等因素^[16],在该体系中,PA6 是工程塑料,有很强的拉伸强度和弯曲性能;而 PE-LLD 是非极性材料,力学性能相对较差,分子刚性远低于 PA6,因此复合材料的拉

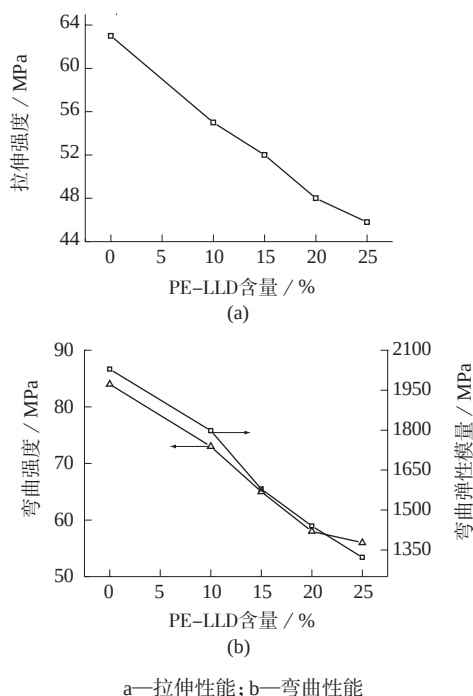


图4 材料拉伸和弯曲性能随PE-LLD含量的变化曲线

伸和弯曲强度随着PE-LLD含量的增加而下降,相界面的存在也导致强度下降^[17]。

(2) 常温及低温冲击强度。

图5为材料悬臂梁缺口冲击强度随PE-LLD含量的变化曲线。从图5可看出,随着PE-LLD含量的增加,材料的悬臂梁缺口冲击强度逐渐提高。当PE-LLD含量为15%时,材料的室温悬臂梁缺口冲击达到最大为27.5 kJ/m²,低温-40℃悬臂梁缺口冲击强度为10.8 kJ/m²,较纯PA6的冲击强度分别提高10.8倍和4.3倍,材料的韧性达到最好。主要因为,在熔融共混中,POE-g-MAH结构上一端的酸酐基团可以与PA6的端氨基发生反应形成酰亚胺键,另一端的POE与非极性的PE-LLD在热力学上相容,因而就起到了增容作用,界面粘结力大大提高,在PA6与PE-LLD之间起到桥梁作用,提高体系相容性,增强了两相间的粘合强度,使PE-LLD

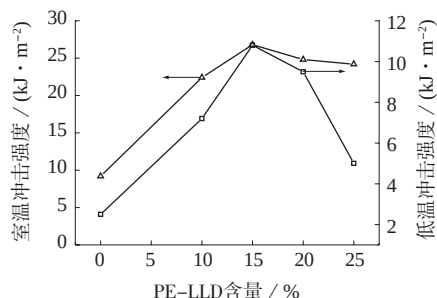


图5 材料悬臂梁缺口冲击强度随PE-LLD含量的变化曲线

与PA6复合材料的冲击强度有所提高,相容剂的作用下,与PE-LLD起到良好的协同增韧作用^[18]。

3 结论

(1) 相容剂POE-g-MAH的加入,对PA6/PE-LLD的熔融温度影响不大,但是改善了体系的结晶行为,使材料的结晶温度降低。

(2) SEM测试结果表明,相容剂POE-g-MAH的加入,使得分散相PE-LLD的粒子细化,相界面变得模糊,很好地解决了PA6与PE-LLD的相容性问题。

(3) 在PA6/PE-LLD/POE-g-MAH体系中,当相容剂含量固定为5%条件下,随着PE-LLD含量的增加,材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量都呈现下降的趋势;悬臂梁缺口冲击强度呈现先升高后降低的趋势,当PE-LLD含量为15%时,室温悬臂梁缺口冲击强度与低温(-40℃)悬臂梁缺口冲击强度值分别达到27.5 kJ/m²和10.8 kJ/m²,较纯PA6的冲击强度分别提高10.8倍和4.3倍。

参考文献

- [1] 邓鑫,李笃信,杨素文,等.二硫化钼对PA6-PU嵌段共聚物复合材料摩擦磨损性能的影响[J].润滑与密封,2016(6):14-17.
Deng Xin, Li Duxin, Yang Suwen, et al. Effect of molybdenum disulfide on friction and wear properties of PA6-PU block copolymer composites[J]. Lubrication Engineering, 2016(6):14-17.
- [2] 邱军.改性三聚氰胺氰尿酸盐的合成及其阻燃聚酰胺6的研究[D].湘潭:湘潭大学,2013.
Qiu Jun. Synthesis of modified melamine cyanurate and its application in flame retarding polyamide 6[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2013.
- [3] 杜亚平.粒径及改性方法对PA6/硬石膏粉复合材料性能的影响研究[D].长沙:湖南大学,2016.
Du Yaping. Study on the effect of particle size and surface modification on properties of PA6/anhydrite composites[D]. Changsha: Hunan University, 2016.
- [4] 罗小艳,雷文彬,唐青,等. ZnCl₂改性低熔点PA6的结晶及力学性能研究[J].现代塑料加工应用,2017,29(2):22-24.
Luo Xiaoyan, Lei Wenbin, Tang Qing, et al. Crystallization and mechanical properties of ZnCl₂ modified PA6[J]. Modern Plastic Processing and Application, 2017, 29 (2):22-24.
- [5] 王超. Nylon6 / ABS合金的制备及结构与性能研究[D].太原:中北大学,2012.
Wang Chao. Research on the preparation and structural behavior of nylon 6 / ABS blend[D]. Taiyuan: North University of China, 2012.
- [6] 陈文强. LLDPE专用料的交联行为研究[D].长春:长春工业大学,2010.
Chen Wenqiang. Research on the cross-linking behavior of

- LLDPE special materials[D]. Changchun:Changchun University of Technology, 2010.
- [7] 张伟, 别群梅, 袁锦瑶, 等. 低弯曲强度尼龙 6 / 聚乙烯合金制备方法: CN101092508A[P]. 2007-12-26.
- Zhang Wei, Bie Qunmei, Yuanjinyao, et al. Preparation of low bending strength nylon 6 / polyethylene alloy: CN101092508A[P]. 2007-12-26.
- [8] 邹志明, 章永化, 赵建青. LLDPE-g-MAH 对 GF 增强 PA6 力学性能影响[J]. 现代塑料加工应用, 2007, 19(4): 27-30.
- Zhou Zhiming, Zhang Yonghua, Zhao Jianqing. Effect of LLDPE-g-MAH on mechanical properties of glass fiber-reinforced polyamide 6[J]. Modern Plastic Processing and Application, 2007, 19(4): 27-30.
- [9] 郑强, 冯金茂, 俞月初. 聚合物增韧机理研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 1998(7): 14-15.
- Zhen Qiang, Feng Jinmao, Yu Yuechu. Research progress on toughening mechanism of polymer[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 1998(7): 14-15.
- [10] 戴佳桐, 高长青, 丁雪佳. 相容剂对 HDPE/PA6 共混体系性能的影响[J]. 塑料, 2017, 46(6): 13-15.
- Dai Jiatong, Gao Changqing, Ding Xuejia. The effect of compatibilizer on the properties of HDPE/PA6 blends[J]. Plastic, 2017, 46(6): 13-15.
- [11] Agrawal P. Influence of reactive compatibilizers on the rheomtrical and mechanical properties of PA6/LLDPE and PA6/HDPE blends[J]. Mater Sci, 2010, 45: 496-502.
- [12] 王江彦, 张蕾. 废弃 LDPE/PA6/LLDPE 回收再生膜的研究[J]. 包装工程, 2013(23): 18-22.
- Wang Jiangyan, Zhang Lei. Recycle of waste LDPE/PA6/LLDPE composite film[J]. Packaging Engineering, 2013(23): 18-22.
- [13] 陈正年, 迟波, 吴石山, 等. 辐照改性 LLDPE 及增容增韧作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(6): 138-140.
- Chen Zhengnian, Chi Bo, Wu Shishan, et al. Irradiation modification of LLDPE and its compatibilization and toughening effect[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2006, 22(6): 138-140.
- [14] 王磊. 马来酸酐共聚物微球的制备以及在尼龙 6 树脂中改性的应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- Wang Lei. The preparation of maleic anhydride copolymer microspheres and the modified application in nylon6 resin[D]. BeiJing: BeiJing University of Chemical Technology, 2012.
- [15] 梁全才. POE 多单体熔融接枝改性及其在 PA6 增韧增强改性中的应用研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2010.
- Liang Quancai. Melt grafting modification of POE by multi-monomer technology and the study of its application in toughening and reinfor cing modification of PA6[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2010.
- [16] 何曼军. 高分子物理[D]. 上海: 复旦大学出版社, 2000: 278-312.
- He Manjun. Polymer physics[D]. Shanghai: Fudan University Press, 2000: 278-312.
- [17] 刘钰馨. LLDPE 及其复合材料形态、结构与性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2006(5): 61-68.
- Liu Yuxin. Study on the morphology, structure and properties of LLDPE and its composites[D]. Chengdu: Sichuan University, 2006(5): 61-68.
- [18] 孙国恩. 相容化聚酰胺 6 / 超高分子量聚乙烯共混物的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2002(6): 39-41.
- Sun Guoen. Compatible polyamide 6 / ultrahigh molecular weight polyethylene blend study[D]. Jilin: Jilin University, 2002(6): 39-41.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2018 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 19 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 2004~2018 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 400 元/套。

2. 2000~2018 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2018 年 19 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 3700 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>