

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.08.007

## 尼龙6改性超高分子量聚乙烯

许睿<sup>1</sup>, 薛平<sup>1</sup>, 马海霞<sup>2</sup>, 杜悦<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所, 北京 100029; 2. 北京燕山石化高科技技术有限责任公司, 北京 102500)

**摘要:** 采用挤出成型工艺制备了尼龙6 (PA6) 改性超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 共混材料。研究了 PA6 含量对 PE-UHMW/PA6 共混材料热性能及力学性能的影响。研究表明, PA6 质量分数为 30% 时维卡软化温度达到 145.9℃, 较纯 PE-UHMW 提高了 14℃, 邵氏硬度达到 69, 较纯 PE-UHMW 提高了 15%; 共混材料的缺口冲击强度随 PA6 质量分数的增加而降低, 在 PA6 含量不变的条件下, 添加适量的增容剂能够改善共混材料的缺口冲击强度。同时结合 DSC 测试共混材料中 PE-UHMW 的结晶度与对共混材料的微观形貌扫描观察, 进行了 PE-UHMW 与 PA6 的作用机理分析。

**关键词:** 尼龙6; 超高分子量聚乙烯; 挤出; 性能

**中图分类号:** TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)08-0029-05

### Ultra High Molecular Weight Polyethylene Modified by Nylon 6

Xu Rui<sup>1</sup>, Xue Ping<sup>1</sup>, Ma Haixia<sup>2</sup>, Du Yue<sup>2</sup>

(1. Institute of Plastic Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Beijing Yanshan Petrochemical High-Tech Company Limited, Beijing 102500, China)

**Abstract:** Ultra high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) and its composites filled with nylon 6 (PA6) were prepared by extrusion molding. The effects of PA6 content on the thermal and mechanical properties of PE-UHMW/PA6 composites were investigated. The research results show when the mass fraction of PA6 is 30%, the Vicat softening temperature is 145.9℃ and it increases by 14℃ and the Shaw hardness is 69 and it increases by 15% than pure PE-UHMW. The notched impact strength of the composites decreases with the increase of PA6 mass fraction. Under the condition of constant PA6 content, adding appropriate amount of compatibilizer can improve the notched impact strength of the composites. The crystallinity of PE-UHMW in the composites is calculated by differential scanning calorimetry test and the morphology of the composites is observed by scanning electron microscopy to analysis interface the mechanism of PE-UHMW and PA6.

**Keywords:** nylon 6; ultra high molecular weight polyethylene; extrusion; property

超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 一般是指平均分子量在 150 万以上的聚乙烯。PE-UHMW 是一种线性结构的具有优异综合性能的热塑性工程塑料, 具有良好的耐磨损、耐化学腐蚀、耐低温、自润滑等性能, 在一定的工况下能够替代金属材料作为抗磨材料。广泛地应用在纺织、医疗、冶金、电力、煤炭及交通运输等领域。虽然 PE-UHMW 具有许多优良的性能, 但大分子量与线性结构使其具有很长的分子链, 使 PE-UHMW 熔体黏度大, 熔融加工难度大; 同时 PE-UHMW 表面硬度低与耐热性差等缺点使其无法满足特定要求的工作环境<sup>[1-2]</sup>。

目前国内外针对 PE-UHMW 性能缺陷的改性研究主要集中在降低 PE-UHMW 熔体黏度, 提高其加工性能的同时如何进一步提高其耐磨性等方面, 对于耐热性及表面硬度等缺陷改善的研究却鲜有

报道<sup>[3-10]</sup>。关于 PE-UHMW 改性的研究主要集中在物理改性、化学改性及聚合填充复合改性 3 个方面, 通过添加改性剂来增强 PE-UHMW 的性能是一种常用的方法。相比于无机、纳米材料, 有机改性剂更容易与 PE-UHMW 形成紧密的结合<sup>[11-14]</sup>。尼龙 6 (PA6), 是最早开发的工程塑料之一, 具有良好的加工流动性, 相比于 PA66, 它的加工工艺温度范围更宽, 热性能要比 PE-UHMW 高很多。增容剂高密度聚乙烯接枝马来酸酐 (PE-HD-g-MAH) 能够与 PA6 反应生成 PA6-g-PE-HD, 生成的接枝物能够有效地增加界面粘结力, 使体系中的 PA 与 PE-UHMW 基

联系人: 薛平, 教授, 研究方向为聚合物高端加工装备成型理论及技术、聚合物基增强复合材料成型加工和聚合物及固体废弃物高值化利用

收稿日期: 2017-05-18

体形成较稳固的结合。笔者通过挤出成型的方式,制备 PE-UHMW/PA6 共混材料,主要研究在增容剂作用下 PA6 添加量对其性能的影响,并通过相关测试进行机理分析。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PE-UHMW: GK-02, 平均分子量为 250 万 ~ 300 万, 北京燕山石化高科技技术有限责任公司;

PA6 粉体: 临淄同康塑料有限公司;

硬脂酸钙: 天津市郎湖化工有限公司;

PE-HD-g-MAH: 南通日之升高分子新材料科技有限公司。

### 1.2 主要仪器与设备

高速混合机: SHR-25A 型, 张家港市永利机械有限公司;

热压机、冷压机: 400 × 400, 郑州鑫和机器制造有限公司;

超高专用单螺杆挤出机: Ø45, 自制;

热变形、维卡软化温度测定仪: KXRW-300CL-3 型, 承德泰鼎试验机制造有限公司;

摆锤冲击试验机: HIT25P 型, 德国 ZWICK 公司;

邵氏硬度计: BS61 型, 德国 ZWICK 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: TA-Q100 型, 美国 TA 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-4700 型, HITACHI 公司。

### 1.3 试样制备

将 PA6 在 110℃ 下干燥 4 h, 然后以表 1 所示的比例取定量的 PA6 与 PE-UHMW、硬脂酸钙、PE-HD-g-MAH 在高速混合机中混合均匀。每组配方的总质量为 4 kg。

表 1 共混物中各组分的质量分数

| 组分      | 配方编号           |                |                |                |                | % |
|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---|
|         | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> |   |
| PA6     | 0              | 5              | 10             | 20             | 30             |   |
| PE-UHMW | 100            | 86.5           | 81.5           | 71.5           | 61.5           |   |
| 硬脂酸钙    | 0              | 0.5            | 0.5            | 0.5            | 0.5            |   |
| 增容剂     | 0              | 8              | 8              | 8              | 8              |   |

表 2 示出了挤出机每段的温度, 将每组配方加入单螺杆挤出机中, 经过挤出加工成型制成管材, 成型的管材制品如图 1 所示。

表 2 挤出机与模具各段温度

| 区段 | 机筒 1 | 机筒 2 | 机筒 3 | 模具 1 | 模具 2 | 模具 3 |
|----|------|------|------|------|------|------|
| 温度 | 120  | 220  | 270  | 245  | 160  | 120  |



图 1 PE-UHMW/PA6 管材制品

利用模压机与切割机从管材上取样并压平, 制成标准测试试样。试样压平条件为: 热压温度 110℃, 3 ~ 5 MPa, 压制时间为 20 min; 冷压至室温, 10 ~ 12 MPa, 压制时间为 60 min。

### 1.4 性能测试

维卡软化温度按 GB/T 1633-2000 测试。

缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试。

邵氏硬度按 GB/T 2411-2008 测试。

结晶度 ( $X_c$ ): 使用 DSC 仪对材料试样进行测试, 得到熔融焓, 通过计算得出结晶度。

微观形貌分析: 将不同 PA6 含量的 PE-UHMW/PA6 共混材料经过液氮处理, 然后脆断得到断面; 并将断面置于 50℃ 水浴条件下的苯酚中进行断面刻蚀。通过苯酚将样品断面的 PA6 溶解, 对刻蚀后形成的孔洞使用 SEM 进行观测并拍照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PA6 含量对 PE-UHMW/PA6 共混材料维卡软化温度的影响

不同 PA6 含量下的 PE-UHMW/PA6 共混材料维卡软化温度 (A50 法) 如图 2 所示。

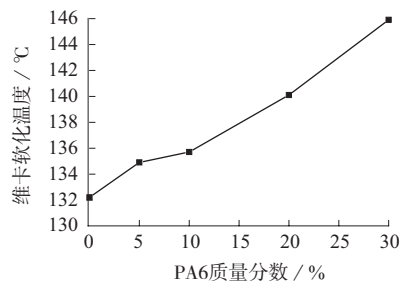
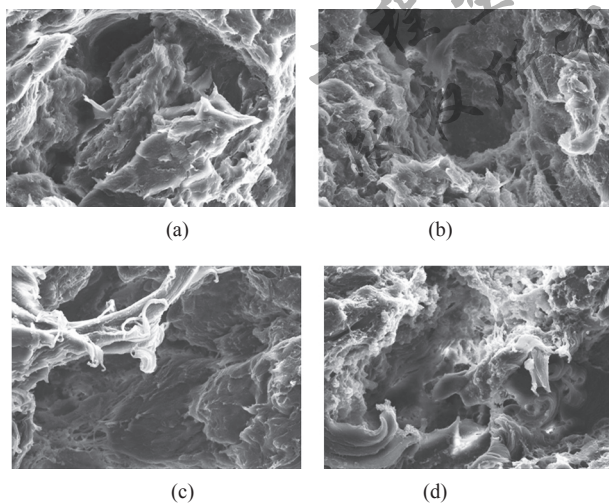


图 2 不同 PA6 含量的 PE-UHMW/PA6 共混材料的维卡软化温度

从图 2 可以看出, 纯 PE-UHMW 的维卡软化温度为 132.2℃, 随着 PA6 含量的增加, 共混材料的维卡软化温度呈上升趋势。且在 PA6 较低时 (质量分数为 5% ~ 10%), 共混材料的维卡软化温度增加的趋势较缓; 随着 PA6 含量的进一步增加, 共混材料的维卡软化温度有较大的提高, 在 PA6 质量分数为

30% 时,共混材料的维卡软化温度达到 145.9℃,提高了约 14℃。

图 3 为经过刻蚀后样品断面上的局部孔洞 SEM 照片。由图 3 可以看出,图 3a,图 3b 中的孔洞较为光滑,孔洞内壁四周表面的凸起部分为刻蚀后两相结合处的 PE-UHMW,说明 PA6 与基体形成了相互缠结的结合。图 3c 中的孔洞光滑程度有所下降,且可以清晰地看到贯穿孔洞相连的 PE-UHMW,此时 PE-UHMW 与 PA6 的结合程度提高,开始形成复杂的空间网络。图 3d 中的孔洞粗糙且凸起部分的凸起程度与密度很大,说明 PA6 与基体形成了相互交织的紧密结合。此紧密结合能够增大分子链的缠结度,限制了高分子链的热运动,要使缠结结构解缠并克服分子链热运动的限制,就需要提高温度来向体系提供更多的能量。由图 3 可知,PA6 含量越多缠结度就越大,导致分子链受阻现象越严重;同时,PA6 本身的熔点为 215~220℃,在共混材料受热时能够吸收能量,使 PE-UHMW 分子热运动所需的能量升高。所以共混材料的维卡软化温度随着 PA6 含量的提高而增加。



PA6 质量分数: a—5%; b—10%; c—20%; d—30%

图 3 PE-UHMW/PA6 共混材料刻蚀后断面孔洞 SEM 照片

经过 DSC 测试后得到熔融焓,根据公式 (1) 计算出每组材料中 PE-UHMW 的结晶度并记录在表 3 中。

$$X_c = \Delta H / (\Delta H_0 \cdot \xi) \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\Delta H$ ——熔融热, J/g;

$\Delta H_0$ ——据文献 [15] 查得, PE-UHMW 完全结晶的熔融热为 295 J/g;

$\xi$ ——聚合物在共混材料中所占的质量分数。

表 3 PE-UHMW/PA6 共混材料熔融焓与 PE-UHMW 的结晶度

| PA6 质量分数 / % | $\Delta H / (J \cdot g^{-1})$ | $X_c / \%$ |
|--------------|-------------------------------|------------|
| 0            | 131.10                        | 44.44      |
| 5            | 123.18                        | 48.27      |
| 10           | 110.80                        | 46.17      |
| 20           | 106.30                        | 50.39      |
| 30           | 100.86                        | 55.59      |

由表 3 可发现,经过 PA6 改性后, PE-UHMW 的结晶度与纯料相比有所提高,并且随着 PA6 含量的增加, PE-UHMW 的结晶度大致呈增加趋势;在 PA6 含量较低时 (质量分数 5%~10%), 结晶度有下降趋势。而晶体结构的规整性对于共混材料热性能的提高有着一定的影响,所以随着 PA6 含量的增多,共混材料的维卡软化温度增加;在 PA6 含量较低时,共混材料的维卡软化温度上升趋势较为缓和,与图 2 中所显示的趋势一致。

## 2.2 PA6 含量对 PE-UHMW/PA6 共混材料缺口冲击强度的影响

不同 PA6 含量下的 PE-UHMW/PA6 共混材料简支梁缺口冲击强度如图 4 所示。

从图 4 可以看出,纯 PE-UHMW 的缺口冲击强度为 80 kJ/m<sup>2</sup>,随着 PA6 含量的增加,共混材料的缺口冲击强度逐渐下降,当 PA6 质量分数为 30% 时,共混材料的缺口冲击强度达到最小值。

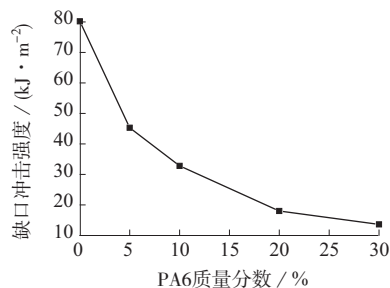
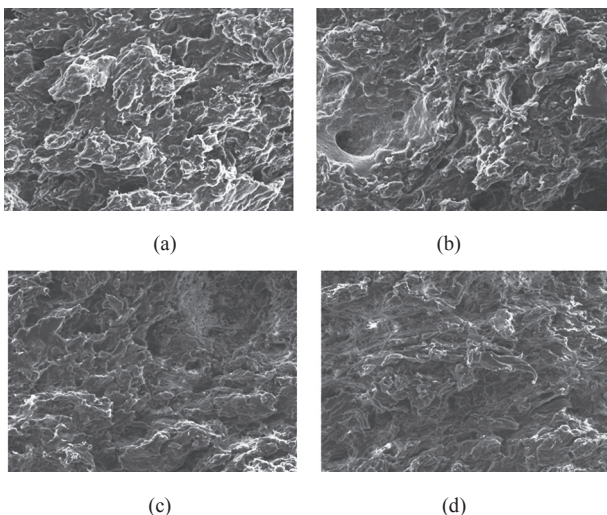


图 4 不同 PA6 含量下的 PE-UHMW/PA6 共混材料缺口冲击强度

对上述经过刻蚀后的共混材料断面进行整体的观察,图 5 为经过刻蚀后共混材料断面的 SEM 照片。从图 5 可以看出,经过刻蚀后 PA6 被溶解,断面处基本只剩下 PE-UHMW 基体,图 5a 与图 5b 还存在着较多平整的区域,图 5c 中还可以看到极小部分的平整的区域,图 5d 中几乎看不到平整的区域。并且从图 5a 至图 5d,断面的沟槽与凸起增多,断面复杂程度增加,结合图 3 的分析,说明 PE-UHMW 分子链缠结度增加,而分子链的缠结会产生应力集中点,使材料在受到冲击力作用时更容易发生断裂,所以随着 PA6 含量的增加,共混材料中分子链间的缠结度增大,应力集中点多,导致共混材料的缺口冲

击强度下降。同时,PA6本身的缺口冲击强度较低,PA6主链上的酰胺键—CONH—具有很强的极性,极易和水形成氢键,吸水性很强,易引起缺口冲击强度的下降且影响尺寸的稳定性。



PA6 质量分数: a—5%; b—10%; c—20%; d—30%

图5 PE-UHMW/PA6共混材料断面SEM照片

### 2.3 增容剂含量对PE-UHMW/PA6共混材料缺口冲击强度的影响

为了进一步研究增容剂含量对PE-UHMW/PA6共混材料力学性能的影响,在PA6质量分数为30%不变的条件下,仅改变增容剂的含量并挤出管材成型,制成测试试样。增容剂质量分数为0%,6%,8%,10%和12%的PE-UHMW/PA6共混材料缺口冲击强度列于表4。

表4 不同增容剂含量的PE-UHMW/PA6共混材料缺口冲击强度

| 增容剂质量分数/%                    | 0    | 6    | 8    | 10   | 12   |
|------------------------------|------|------|------|------|------|
| 缺口冲击强度/(kJ·m <sup>-2</sup> ) | 12.1 | 17.9 | 13.4 | 13.3 | 13.1 |

从表4可以看出,不添加增容剂的共混材料的缺口冲击强度为12.1 kJ/m<sup>2</sup>。在增容剂质量分数为8%,10%和12%时,共混材料的缺口冲击强度基本没有变化;但在增容剂质量分数为6%时,缺口冲击强度达到了17.9 kJ/m<sup>2</sup>,与其它增容剂含量下的共混材料相比,有明显的提高。不添加增容剂时,PA6分散在PE-UHMW基体中并未与其形成两相间的结合,自由分散的PA6导致体系中的缺陷增加。在添加较少量的增容剂时,共混材料中的PA6与基体PE-UHMW之间的两相结合程度低,使PE-UHMW分子链的缠结度与两相结合程度较高的共混材料相比较低,共混材料中的应力集中点也较少,共混材料在受到外力冲击时,更不易发生断裂。结合以上的叙述,可知当添加适量的增容剂时,

共混材料中添加的PA6能够完全与基体形成两相之间的结合,综合性能更好。

### 2.4 PA6含量对PE-UHMW/PA6共混材料表面硬度的影响

不同PA6含量下PE-UHMW/PA6共混材料表面邵氏硬度如图6所示。

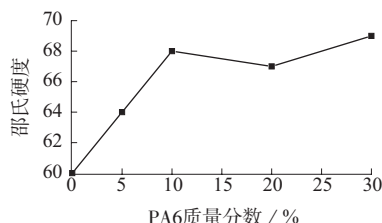


图6 不同PA6含量下PE-UHMW/PA6共混材料表面邵氏硬度

从图6可以看出,纯PE-UHMW的邵氏硬度为60。随着PA6含量的增加,共混材料的邵氏硬度总体呈上升趋势,在PA6含量较多时,随着PA6含量的增加,共混材料的邵氏硬度的上升趋势变得缓和,在PA6质量分数为30%时,材料的邵氏硬度为69,提高了15%。结合图3的孔洞内壁的形貌,可知在增容剂的作用下,PE-UHMW与PA6形成了紧密的结合,随着PA6含量的增加,结合得紧密程度越大;这种结合能够增大PE-UHMW分子链的缠结度,呈现出图5所示的相互交错复杂的空间网络,使共混材料抵抗外物入侵的能力提高,所以在PA6含量较低时,共混材料的邵氏硬度随着PA6的含量增加而增加。但当PA6含量不断增多时,由于PA6的结构和组成同PE-UHMW基体存在差异,导致分子链间的作用力被削弱,分子间的结合受到影响,共混材料的硬度增加的趋势变得缓和。

### 3 结论

(1) PA6能提高PE-UHMW的维卡软化温度与邵氏硬度,随着PA6含量的增加,PE-UHMW/PA6共混材料的维卡软化温度与邵氏硬度基本呈递增趋势,PA6质量分数为30%时为最佳,维卡软化温度达到145.9℃提高了14℃,邵氏硬度达到69,提高了15%。

(2) 在马来酸酐接枝聚乙烯的作用下,PA6能够与PE-UHMW形成紧密的结合,使PE-UHMW的缠结度增加并形成复杂的空间网络,并且随着PA6含量的增加,PE-UHMW分子链的缠结度增加。

(3) PA6的加入会降低PE-UHMW的缺口冲击强度,随着PA6含量的增加,共混材料的缺口冲击强度降低;在PA6含量不变的条件下,添加适量的

增容剂能够改善共混材料的缺口冲击强度。

#### 参考文献

- [1] 周晓谦. 超高分子量聚乙烯改性研究现状 [J]. 齐鲁石油化工, 2004, 32(4):289-293.  
Zhou Xiaolian. Research status of modification of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Qilu Petrochemical Technology, 2004, 32(4):289-293.
- [2] 刘萍, 王德禧. 超高分子量聚乙烯的改性及其应用 [J]. 工程塑料应用, 2001, 29(5):7-9.  
Liu Ping, Wang Dexi. Modification and application of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Engineering Plastics Application, 2001, 29(5):7-9.
- [3] 汪小伟, 牛永平, 张军凯, 等. UHMWPE / 纳米  $Al_2O_3$  共混材料在不同温度下的摩擦磨损性能研究 [J]. 塑料工业, 2010, 38(5):72-74.  
Wang Xiaowei, Niu Yongping, Zhang Junkai, et al. Study of tribological properties of nano- $Al_2O_3$  / UHMWPE composites under different temperature[J]. China Plastic Industry, 2010, 38(5):72-74.
- [4] 黄捷, 杨丹, 屈树新. 超高分子量聚乙烯在人工髋关节中的摩擦磨损研究 [J]. 材料导报, 2011, 25(2):136-140.  
Huang Jie, Yang Dan, Qu Shuxin. Study on friction and wear properties of ultra-high molecular weight polyethylene in the artificial hip joint[J]. Material Review, 2011, 25(2):136-140.
- [5] 牛永平, 甘立慧, 杜三明, 等. 硫酸钙晶须填充 UHMWPE 共混材料的摩擦磨损性能 [J]. 润滑与密封, 2010, 35(2):11-14.  
Niu Yongping, Gan Lihui, Du Sanming, et al. Friction and wear properties of UHMWPE composites filled with calcium sulphate whisker[J]. Lubrication Engineering, 2010, 35(2):11-14.
- [6] 罗玉梅, 周勇, 梁兵. 改性超高分子量聚乙烯的摩擦磨损性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2010, 38(8):60-63.  
Luo Yumei, Zhou Yong, Liang Bing. Study on friction and wear properties of PE-UHMW[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(8):60-63.
- [7] 郭源君, 肖华林, 胡光军, 等. UHMWPE / 纳米  $SiO_2$  复合弹性材料的摩擦磨损性能研究 [J]. 功能材料, 2009, 40(5) : 823-825.  
Guo Yuanjun, Xiao Hualin, Hu Guangjun, et al. Study on the friction and wear properties of UHMWPE /  $SiO_2$  composites materials[J]. Journal of Functional Material, 2009, 40(5) : 823-825.
- [8] Gao Zhiqiang, Peng Shujing, Sun Jie, et al. Influence of processing parameters on atomosph-heric pressure plasma etching of polyamide 6 film[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(17):7 683-7 688.
- [9] Plumlee K, Schwarts C J. Investigating UHMWPE wear mechanism by decomposing wear debris distributions[J]. Wear, 2011, 27(9/10):2 208-2 212.
- [10] Wannasri S, Panin S V, Ivanova L R, et al. Increasing wear resistance of uhmwpe by mecha-nical activation and chemical modification combined with addition of nanofibers[J]. Procedia Engineering, 2009, 1(1):67-70.
- [11] 向东. 超高分子量聚乙烯的应用及改性研究进展 [J]. 上海化工, 2005, 30(12):31-35.  
Xiang Dong. Progress in the application and modification of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Shanghai Chemical Industry, 2005, 30(12):31-35.
- [12] 张洒洒. 超高分子量聚乙烯耐热改性研究及耐温型薄壁管材的制备研究 [D]. 青岛: 山东科技大学, 2012:63-64.  
Zhang Sasa. Study on heat resistance modification of ultra high molecular weight polyethylene and preparation of temperature resistant of thin wall pipe[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2012:63-64.
- [13] 宋宁, 宋博. PTFE 对 PE-UHMW 性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(2):129-133.  
Song Ning, Song Bo. The impact of PTFE on PE-UHMW performance[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2):129-133.
- [14] He S, He H, Li Y, et al. Effects of maleic anhydride grafted polyethylene on rheological, thermal, and mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene / poly(ethylene glycol) blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(43) : 1-9.
- [15] 魏海荣. 玻璃微珠填充 UHMWPE 性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2012:41-42.  
Wei Hairong. Study on properties of UHMWPE filled with glass bead[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012:41-42.

#### 海洋塑料垃圾被循环利用做化妆品包装容器

海洋塑料垃圾一直是地球环境保护热议的话题,而加拿大废弃物回收企业 Canada Fibers 旗下子公司 Urban Resource Group 与 Lush Cosmetics 经过合作,已成功地吧海洋漂浮的塑料垃圾做成可循环利用环保化妆品容器。之前, Lush Cosmetics 经过开展的 6 个月的海洋清扫项目,把搜集到的塑料垃圾运送到位于加拿大多伦多 Urban Resource Group 塑料回收工厂。Urban Resource Group 把海洋塑料垃圾分类,制作成高质量的塑料颗粒,用于标准化制作工艺, Urban Resource Group 的研究团队在高度自动化尖端塑料

回收工厂进行了海洋塑料垃圾生产实验,最终成功生产出了 Lush Cosmetics 要求的满足 100% 可循环利用化妆品容器标准的塑料颗粒。

加拿大包装可持续联盟 (SPC) 局长表示,双方通过真正的合作,向业内提出了一个领先包装可持续领域的新案例。实际上,一直以来 Urban Resource Group 利用位于北美东部海岸的制造、保管和物流设施为 Lush Cosmetics 提供全面可循环利用的解决方案。Urban Resource Group 以后将持续与 Lush Cosmetics 的合作,坚持改善包装领域的可持续性。

(工程塑料网)