

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.08.005

# 不同增容剂对 PA6 / PE-HD 共混物性能的影响<sup>\*</sup>

张静,何春霞

(南京农业大学工学院,南京 210031)

**摘要:**制备了3种增容剂增容的尼龙(PA6)/高密度聚乙烯(PE-HD)共混物,对其力学性能、吸水性、表面疏水性进行了测试,用体视显微镜对共混物拉伸断面和冲击断面进行观察。结果表明,HD800E增容的PA6/PE-HD力学性能较好,特别是其断裂伸长率和冲击强度较大,相对于纯PA6,分别提高105.3%和36.9%,3种增容剂均能改善PA6的吸水性能和表面疏水性,其中,HD800E增容的PA6/PE-HD的饱和吸水率较小,为纯PA6的46.2%。

**关键词:**尼龙6;高密度聚乙烯;增容剂

**中图分类号:** TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)08-0023-05

## Effects of Different Compatibilizers on Properties of PA6 / PE-HD Blends

Zhang Jing, He Chunxia

(Engineering College Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China)

**Abstract:** PA6 / PE-HD blends compatibilized by three compatibilizers were prepared. The mechanical properties, water absorptive properties and surface hydrophobicity properties of the blends were studied, then the tensile fracture and impact fracture of the blends were observed by stereomicroscope. The results showed that HD800E was the best comatibilizer, compared with pure PA6, the elongation at break and impact strength of PA6 / PE-HD blend treated with HD800E improved by 105.3% and 36.9%. The three compatibilizers could improve the water absorptive properties and surface hydrophobicity properties of the blends. Among these, the saturated water absorptivity of PA6 / PE-HD blends treated by HD800E was smallest and it was 46.2% of that of pure PA6.

**Keywords:** PA6; PE-HD; compatibilizer

尼龙(PA)是一种综合性能优良的工程塑料,其力学强度高、耐磨性好,具有自润滑性能及摩擦系数小等优点,在摩擦学领域得到了较为广泛的应用。但由于其存在吸水性强、抗蠕变性能差等缺点,限制了它在某些领域中的应用。对PA共混改性是提高其性能的常用方法,其中PA与聚烯烃共混最常见<sup>[1-3]</sup>。高密度聚乙烯(PE-HD)是性能优异的聚烯烃材料,尤其是抗冲击和抗吸水性能优异,将其与PA6共混可改善PA6的缺陷,但PA6具有极性较强的酰胺基团,与非极性的PE-HD共混时两者相容性较差,相分离现象严重,必需使用增容剂以改善两者的相容性。为此,王忠强<sup>[4]</sup>采用原位增容法制备了PA6/PE-HD共混物,范萍<sup>[5]</sup>采用 $\gamma$ 射线对PE-HD进行辐照,改善了PA6/PE-HD共混体系的相容性,梁梅<sup>[6]</sup>将超声波引入到PA6/PE-HD共混物的挤出过程,改善了共混物的相容性,提高了共混物的力学性能。不同种类的增容剂有不同的作用机理,对共混物性能的改善效果也不一样。为研究增

容剂对PA6/PE-HD共混体系相容性的改善作用,更好地发挥聚烯烃对PA6的增韧作用,笔者采用3种马来酸酐接枝物HD800E、HD900E和HD900V增容PA6/PE-HD共混物,分析3种增容剂对PA6/PE-HD共混物性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PA6: 1013B, 日本UBE公司;

PE-HD: 密度为0.941 g/cm<sup>3</sup>, 南京华都科技实业有限公司;

乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐(POE-g-MAH): HD800E, 接枝率>0.85%, 南京华都科技实业有限公司;

聚烯烃接枝马来酸酐(PO-g-MAH): HD900E, 接枝率>0.85%, 南京华都科技实业有限公司;

<sup>\*</sup> 江苏省农机基金资助项目(GXZ11001)

联系人: 张静, 副教授, 主要从事工程材料研究

收稿日期: 2012-06-01

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物接枝马来酸酐 (EVAC-g-MAH): HD900V, 接枝率 >1%, 南京华都科技实业有限公司。

## 1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: SHJ-36 型, 南京诚盟塑料机械有限公司;

双螺杆注塑成型机: HTF80B 型, 宁波海天塑料机械有限公司;

电子万能材料试验机: CSS-44100 型, 长春试验机研究所有限公司;

简支梁冲击试验机: XJJ-5 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

接触角测定仪: DSA100 型, 德国 KRUSS 公司;

体视显微镜: SMZ1000 型, 日本尼康公司。

## 1.3 试样制备

将原材料干燥, 再将 PE-HD 与 PA6 按质量比 20:80 混合均匀, 并将质量分数为 5% 的 3 种增容剂分别加入到 PA6/PE-HD 中, 机械搅拌均匀, 然后在双螺杆挤出机中挤出造粒。粒料在 100℃ 鼓风干燥箱中干燥 10 h 后, 于双螺杆注塑成型机上注塑成型。

## 1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试。

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试。

冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试。

吸水性能按 GB/T 1034-1998 测试。

采用接触角测定仪测量 PA6/PE-HD 共混物和纯 PA6 与蒸馏水间的接触角。在平整光滑的试样表面滴一滴蒸馏水, 直接测量其接触角的大小。实验前将试样表面用 600# 砂纸打磨成同一粗糙度, 以减小实验测量误差, 并用无水乙醇洗涤干净, 每个试样至少测量 3 次, 取平均值。

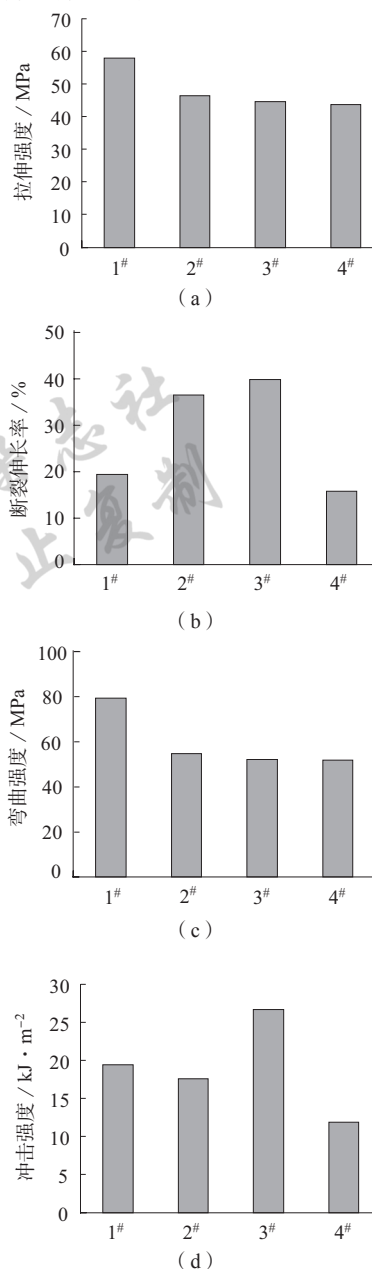
将试样切成薄片, 用体视显微镜观察试样的拉伸断面和冲击断面。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共混物的力学性能

图 1 为 3 种增容剂对 PA6/PE-HD 共混物力学性能的影响。由图 1 可以看出, 增容剂 HD800E 的作用效果较好, 其增容的 PA6/PE-HD 共混物的断裂伸长率和冲击强度相比纯 PA6 有明显提高, 分别提高 105.3% 和 36.9%, 而使用增容剂 HD900E 时分别仅为纯 PA6 的 188.3% 和 90.2%, 使用 HD900V 时仅为纯 PA6 的 81.2% 和 61.3%。HD800E 增容

的 PA6/PE-HD 共混物在拉伸时出现明显的颈缩现象, 试样明显拉长, 呈现出更为强烈的韧性断裂, 说明增容剂 HD800E 对 PA6/PE-HD 共混物的界面相容性有一定的改善作用, 使得利用 PE-HD 增韧 PA6 的预期目标得以实现。



1#—PA6; 2#—HD900E 增容 PA6/PE-HD;

3#—HD800E 增容 PA6/PE-HD; 4#—HD900V 增容 PA6/PE-HD

a—拉伸强度; b—断裂伸长率; c—弯曲强度; d—冲击强度

图 1 3 种增容剂对 PA6/PE-HD 共混物力学性能的影响

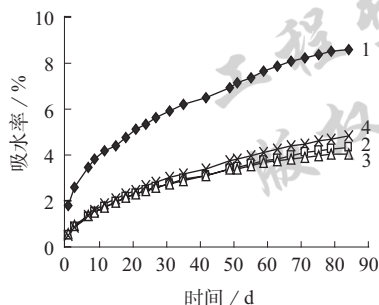
共混物的力学性能如拉伸强度、冲击强度、弯曲强度等主要取决于分子间的作用力、界面平均聚合度、结晶度及界面状况等因素, 其中, 分子间作用力的影响较大。一般来说, 聚合度越大, 分子间的作

用力也越大,材料的力学性能越好,这是因为聚合度高,即重复单元多,分子量大,链越长,分子间相互纠缠的内聚作用力加大;结晶度越高,分子排列越整齐,分子间的作用力也越大,力学性能也越好<sup>[7]</sup>。

熔融共混过程中,增容剂 HD800E 中大量的马来酸酐(MAH)基团与 PA6 上的端胺基发生化学反应,原位生成接枝共聚物——乙烯-辛烯共聚物接枝 PA6(POE-g-PA6),共聚物在两相界面之间起到了界面活性剂的作用,使两相界面变得模糊,同时 HD800E 中的乙烯-辛烯共聚物(POE)与 PE-HD 有共结晶作用,使 PE-HD 的性能体现得更加明显,而且增容剂的存在使 PE-HD 分散相尺寸减小,提高了它在 PA6 中的分散程度,从而改善了两相间的相容性,使两相界面间的粘合力增强,因而 PA6/PE-HD 共混物具有很好的宏观力学性能<sup>[8-9]</sup>。

## 2.2 吸水性及表面疏水性

图 2 为 3 种增容剂增容的 PA6/PE-HD 共混物及纯 PA6 在常温水浴中的吸水率随时间的变化曲线。



1#—PA6; 2#—HD900E 增容 PA6/PE-HD;

3#—HD800E 增容 PA6/PE-HD; 4#—HD900V 增容 PA6/PE-HD

图 2 3 种增容剂增容的 PA6/PE-HD 共混物及纯 PA6

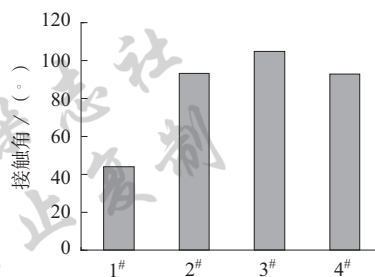
在常温水浴中的吸水率随时间变化的曲线

由图 2 可见,3 种增容剂增容的 PA6/PE-HD 共混物的吸水率随时间的增长趋势几乎一致,特别是前 10 d 的增长曲线几乎重合,且吸水率随时间的增长幅度均明显比纯 PA6 小,说明加入 PE-HD 和增容剂后,PA6/PE-HD 共混物的阻水性能明显增强;在 80 d 左右时,可以明显看出 HD800E 增容的 PA6/PE-HD 共混物的吸水率最小,且随时间增长缓慢,在 84 d 左右时,吸水率基本达到饱和,仅为纯 PA6 的 46.2%。

由于 PA6 的分子主链上含有极性很强的酰胺键,易与水分子形成氢键,因而吸水性较大。PA6 的吸水机理:基体表面的 PA6 先吸附水分子,水分子

再向基体内部扩散。PE-HD 是非极性材料,有较好的阻水性,其分散在 PA6 基体中可阻碍水分子向 PA6 基体内部扩散,抑制 PA6 的吸水性;另外,3 种增容剂中均含有活性较强的酸酐基团,可与 PA6 中的极性基团发生反应,改善两相间的相容性,使 PA6 与 PE-HD 间的粘合力增强,PE-HD 在 PA6 基体中的分散性提高,从而进一步抑制水分子向基体内部迁移,降低了共混物的吸水性;同时,在共混过程中,PE-HD 微粒对 PA6 结晶过程具有成核和成核促进作用,提高了材料的总体结晶度和结晶速度,从而对 PA6 的吸水性起到了结构屏蔽作用<sup>[10]</sup>。

图 3 为 3 种增容剂增容的 PA6/PE-HD 共混物及纯 PA6 的接触角。



1#—PA6; 2#—HD900E 增容 PA6/PE-HD;

3#—HD800E 增容 PA6/PE-HD; 4#—HD900V 增容 PA6/PE-HD

图 3 3 种增容剂增容的 PA6/PE-HD 共混物及纯 PA6 的接触角

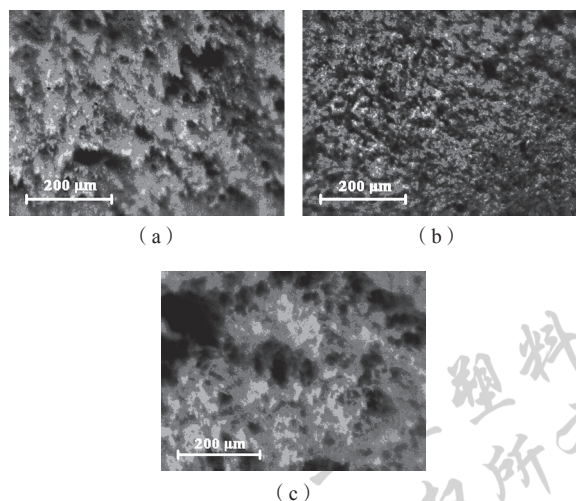
由图 3 可见,加入 PE-HD 后,PA6/PE-HD 共混物的接触角明显增大,即表面疏水性能增强。3 种增容剂中 HD800E 增容的共混物的接触角比其它两种增容剂的大,其接触角为 104.11°,是纯 PA6 的 236.8%,说明 HD800E 的增容效果比较好。

PA6 大分子链中含有极性很强的—CONH—基团,表面能较大,且—CONH—对水分子具有很强的亲和力,所以纯 PA6 的接触角比较小;而 PE-HD 是非极性聚合物,对蒸馏水的润湿性很差,将其填充到 PA6 中自然会降低 PA6 的亲水性,且增容剂中含有活性较强的酸酐基团,可与 PA6 中的极性基团发生反应,改善两相之间的相容性,使 PA6 与 PE-HD 间的粘合力增强,PE-HD 在 PA6 基体中的分散性提高,所以共混物的疏水性增强,接触角均明显增大。

## 2.3 微观结构分析

图 4 是 3 种增容剂增容的 PA6/PE-HD 共混物的拉伸断面微观结构照片。由图 4a 可看出,用 HD900E 增容时,PA6/PE-HD 共混物的微观表面有较多凸起,两相界面模糊,但零星分布着几个大小不一的孔洞;由图 4b 可看出,用 HD800E 增容时,

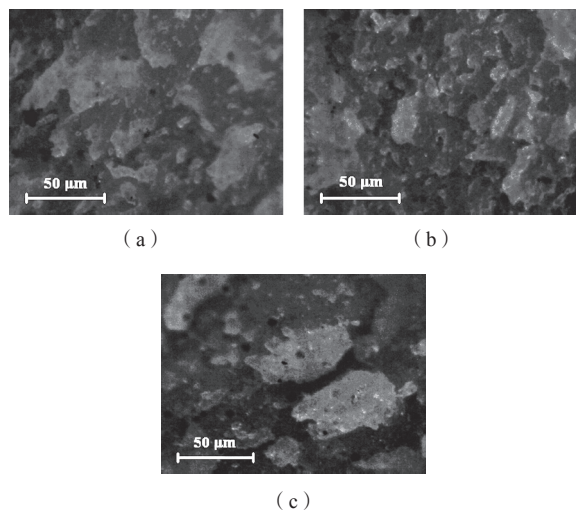
共混物的微观缺陷较少,微观表面粗糙程度明显减小,凸起尺寸小且分布均匀,两相界面模糊且断面中孔洞和突出颗粒的尺寸比图 4a 明显减小,说明增容剂 HD800E 在 PA6 与 PE-HD 间起到了很好的粘结作用,界面张力较大,此时两相的相容性较好,宏观表现为 PA6/PE-HD 共混物的断裂伸长率较大;由图 4c 可看出,用 HD900V 增容时,相界面虽也模糊,但相比图 4a、图 4b 的孔洞尺寸明显增大,数量明显增多,说明相容性较差,这与力学性能的测试结果完全相符。



a—HD900E ; b—HD800E ; c—HD900V

图 4 3 种增容剂增容的 PA6/PE-HD 共混物的拉伸断面微观结构照片

图 5 是 3 种增容剂增容的 PA6/PE-HD 共混物缺口冲击断面的微观结构照片。



a—HD900E ; b—HD800E ; c—HD900V

图 5 3 种增容剂增容的 PA6/PE-HD 共混物缺口冲击断面的微观结构照片

由图 5 可以看出, PA6/PE-HD 共混物的断

面微观形态主要呈现层状,其中, HD800E 增容的 PA6/PE-HD 断面突起物的尺寸(图 5b)明显小于 HD900E 增容的 PA6/PE-HD 断面突起物的尺寸(图 5a)和 HD900V 增容的 PA6/PE-HD 断面突起物的尺寸(图 5c),而且层块状结构分布比较均匀、致密;同时,分散相 PE-HD 在受到冲击从基体 PA6 中被拔出时留下的凹坑分布也比较均匀,说明增容剂 HD800E 在 PA6 和 PE-HD 两相之间起到了很好的联结作用,增强了界面间的结合力,并使得分散相 PE-HD 在基体 PA6 中的分散比较均匀。而共混物的力学性能在很大程度上取决于填充物的分散状况以及相与相之间界面的结合力,尤其是冲击强度对分散相粒径尺寸及分布的依赖性比较明显;另外,分散相 PE-HD 从 PA6 基体中拔出时诱发周围的 PA6 基体产生更多的银纹和塑性形变,从而吸收更多的能量,抵消掉一部分冲击功,提高了 PA6/PE-HD 共混物的冲击强度,所以, HD800E 增容的 PA6/PE-HD 共混物的冲击强度比较高。由图 5c 可看出,以 HD900V 增容 PA6/PE-HD 共混物时,共混物的冲击断面有大块的突起,说明应该分散开的 PE-HD 却团聚在一起,即 HD900V 不适合用来增容 PA6/PE-HD 共混物。

### 3 结论

(1) 3 种增容剂增容的 PA6/PE-HD 共混物的断裂伸长率均明显高于纯 PA6,其中, HD800E 的增容效果较好,其增容的 PA6/PE-HD 共混物的断裂伸长率比纯 PA6 提高 105.3%,冲击强度比纯 PA6 提高 36.9%。

(2) 3 种增容剂对 PA6/PE-HD 共混物拉伸强度、弯曲强度的影响差别不大, PE-HD 的加入,使 PA6/PE-HD 共混物的拉伸强度、弯曲强度均有所下降。

(3) 拉伸断面和冲击断面的微观结构表明, HD800E 使 PA6 与 PE-HD 的相容性增强,其共混物的微观缺陷较少。

(4) 3 种增容剂增容的 PA6/PE-HD 共混物的吸水率在 84 d 左右时达到饱和,而纯 PA6 达到饱和所需时间更长, HD800E 增容的 PA6/PE-HD 共混物的饱和吸水率较小,为 4.09%,仅为纯 PA6 的 46.2%。

(5) 加入 PE-HD 和增容剂后, PA6/PE-HD 共混物的接触角均增大,即表面疏水性增强,其中, HD800E 增容的 PA6/PE-HD 共混物的表面疏水性

较好,其接触角最大,是纯PA6的236.8%。

### 参考文献

- [1] 揣成智,车庆浩,田世雄,等. MAH接枝HDPE及HDPE-g-MAH/PA6共混合金的性能[J]. 塑料,2009,8(3):67-68.
- [2] Liu H, Wu Q, Zhang Q. Preparation and properties of banana fiberreinforced composites based on high density polyethylene (HDPE) /Nylon-6 blends [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(23):6088-6097.
- [3] Qiao Xiuying, Zhong Weixia, Sun Kang, et al. Effects of clay contents on the dynamic mechanical and rheological properties of polypropylene /MAH-g-POE /coay composites [J]. Applied Polymer Science,2009,114(3):1702-1709.
- [4] 王忠强.PA6/HDPE二元共混物原位增容制备、结构与性能的研究[D]. 太原:中北大学,2011.
- [5] 范萍.  $\gamma$ 射线辐照对HDPE/PA6共混体系的影响[J]. 塑料工业,2003,31(4):15-18.
- [6] 梁梅. 超声波对PA6/HDPE共混体系结构和性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(2):126-129.
- [7] 熊成,戚嵘嵘.HDPE/木粉复合材料的性能研究[J]. 工程塑料应用,2008,36(5):22-25.
- [8] 林大杰,付绍云,李艳. 短玻纤和SiO<sub>2</sub>颗粒增强PA66/UHMWPE复合材料的力学性能[J]. 共混物学报,2005,22(2):57-62.
- [9] 伍玉娇,骆丁胜,杨红军,等. POE-g-MAH对PP/PA6共混体系形态结构与力学性能的影响[J]. 塑料,2007,36(5):30-35.
- [10] 肖华明,罗文波,吴国忠,等. PTFE/PA6和PTFE/PA66共混物的吸水性及流变行为[J]. 高分子材料科学与工程,2007,23(2):179-186.

### 两项塑机新行标全行业发布并实施

不久前,由大连橡胶塑料机械股份有限公司主持起草的《单螺杆塑料挤出机》及《塑料挤出吹塑薄膜辅机》两项机械行业标准,已获工业和信息化部批准,并在全行业发布实施。

据悉,该标准结合目前国内外塑料行业对单螺杆塑料挤出机及塑料挤出吹塑薄膜辅机的实际使用情况,参考国内外有关标准进行修订。标准规范了单螺杆塑料挤出机及塑料挤出吹塑薄膜辅机的设计、加工及检验等要求,使用户对这两项产品的选型、订货、验收及使用有据可依。修订后的新标准接近国际水平,代表了国内最新的技术要求。(慧聪网)

### 泰科纳德国公司推出低甲醛释放缩醛树脂

泰科纳德国公司(Ticona GmbH)已开发出一种低释放量的缩醛树脂,将应用于戴姆勒B级系列汽车的内饰紧固系统。

泰科纳德国公司称,这种名为Hostaform XAP2的产品达到了德国针对汽车内饰甲醛释放量的严格标准。这种新型缩醛树脂目前被用来生产座椅套的紧固系统。位于法国Grenoble的紧固件生产商A. Raymond集团负责注塑生产基于该新材料的紧固件。

采用低释放量缩醛的其它汽车内饰件及相关零部件包括车门组件和座椅安全带预应力系统。(工程塑料网)

### 国内PVC市场将延续僵持局面

今年以来,受电石成本、内外需求、期货波动等因素影响,国内PVC市场持续僵化,未能实现由淡趋旺的预期,出现了价格阴跌局面。以华东地区为例,今年年初,国内电石法五型料的自提价在6450~6600元(吨价,下同),之后一直在100~200元幅度内震荡调整,曾达到的最高价也仅6750元。截至目前,普通五型电石料华东主流报价在6600~6650元。

PVC价格难以回升,有多种因素制约:

产能过剩压力加大。我国PVC产能在“十一五”末已达到2043万t,列世界第一。国内氯碱行业供需失衡,产能

过剩,行业竞争异常激烈,盈利能力普遍下降。2011年全国PVC生产企业67家,产能2162万t,实际产量1310万t,装置开工率60.6%。预计2012年聚氯乙烯新增产能498万t。从2008年起国内PVC装置开工率连续4年低于60%,去年行业开工率为55%。今年1~5月份,国内新增PVC产能为80万t,整体产能规模在不断扩大。随着后期氯碱企业新增产能逐步释放,将加剧产能过剩压力。

内外需求疲软乏力。内需方面,由于PVC主要需求来源的房地产行业仍比较疲软,塑料型材与管材在宏观调控下,开工不旺。统计数据显示,今年一季度,新屋开工面积累计同比增长0.3%,增速回落4.8%,房屋施工面积同比增长25%,增速回落10.5%,预示未来房地产行业仍旧会比较疲软,PVC的需求将难有起色。外需方面,由于国际油价继续下跌,欧美等国家的消费水平下降,PVC出口受到限制。

成本与售价倒挂。今年以来,由于电石成本一直维持高位,PVC企业压力较大、检修较多,造成电石总用量下降。目前,河南市场的电石送到价格在3600~3800元,但电石价格下降后的PVC成本也高达7250~7780元,如果加上财务费用,PVC成本则高达8000元。按照目前电石法PVC的市场售价,上至7000元是奢望,绝大多数PVC生产企业都在承受着价格低于价值的压力。

碱氯平衡矛盾突出。今年以来,烧碱下游氧化铝行业需求相对稳定,支撑液碱市场高位运行,产量增加,且效益较好。日本核电站停运后,受供电紧张影响,日本烧碱出口量减少,对我国出口市场起到一定利好支撑。而液氯下游的环氧氯丙烷、氯乙酸、氯化石蜡等主要耗氯产品行情低迷,PVC、液氯销售压力加大,碱氯平衡矛盾十分突出。

PVC期货弱势下行。整体看来,目前国内PVC市场僵持局面将会延续,预计短时间内PVC弱势低迷行情难以改变,在供过于求的背景下,难以简单的用淡旺季来判断市场的走势。未来市场作用因素更为复杂多变,现货、期货、实物、金融等相互制约的多面效应会愈来愈突出。(慧聪网)