

高性能滚塑专用料的研究

安宝山

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 研制了尼龙6(PA6)、小粒径空心玻璃微珠(GB)复合改性PE-LLD高性能滚塑专用料,研究了PA6和GB对复合材料力学性能和热性能的影响。结果表明,适当含量的PA6有利于提高复合材料的力学性能和热性能;适当含量的经偶联剂处理的GB不仅可以提高复合材料的刚性和耐热性能,而且可以保持材料的流动性,同时不致于使材料密度大量提高,还可降低材料成本。

关键词 线性低密度聚乙烯 尼龙6 空心玻璃微珠 滚塑

近几年来,我国的滚塑工业发展迅速,滚塑制品种类越来越多,应用领域越来越广泛。国外一些大公司开发了不少滚塑成型专用塑料,如联合碳化公司开发的聚乙烯(PE) P-320、Raychem Flamolin 771,以及菲利浦公司的滚塑级交联聚乙烯树脂 Marlex CI-100。目前国内各厂家所用的滚塑原料的品种单一,99%以上的滚塑制品原料为PE,其中95%是滚塑级的线性低密度聚乙烯(PE-LLD),但是由于PE-LLD在聚合过程中存在着某些问题,耐热蠕变性能也较差,再者由于国产滚塑级PE-LLD原料从密度上来看已经接近中密度范畴;其耐低温性能也有所限制,同时其在弯曲弹性模量、弯曲强度、拉伸强度等力学性能方面也存在不足^[1],主要适用于常温下的低档民用制品。对PE-LLD进行改性是提高其力学性能、耐热性和综合使用性能的有效方法,也是在我国滚塑界滚塑技术的当务之急。

出现于20世纪80年代的刚性粒子增韧不同于橡胶增韧,它在增韧的同时能够保持或提高材料的刚性^[2-4],从而为实现材料的强韧化开辟了一条新的途径。采用玻璃微珠(GB)作为无机刚性粒子增韧增强PE-LLD是一种有效、经济而简便的方法。J. Z. Liang等^[5-6]系统研究了GB对通用塑料性能的影响,但其多数工作都集中在大粒径GB的共混改性上。

笔者通过材料改性配方优化设计,利用PA6和小粒径GB对PE-LLD进行复合改性,以马来酸酐接枝PE(PE-g-MAH)作为PA6和PE-LLD的增容剂,用硅烷偶联剂对GB表面进行活化处理,同时加入适量抗氧化剂、内润滑剂、爽滑剂等,结合工程塑料共混改性技术的特点,采用双螺杆挤出机以机械共混的方法^[7]制备了PE-LLD/PA6/GB复合材料。材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量等力学性能

得到提高,刚性、韧性平衡,耐热性明显改善,同时复合材料具有较好的成型工艺性,且综合成本降低。

1 实验部分

1.1 原材料

PE-LLD: DNDB7149,中国石化齐鲁股份有限公司;

PA6: 工业级,中国石化岳阳石油化工总厂;

PE-g-MAH: 中国兵器工业集团第五三研究所;

空心GB: 平均粒径分别为2、3、5 μm ,四川宜宾天行健微珠纳米材料有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550,南京曙光化工总厂;

丙酮: 工业级,西安试剂厂;

其它助剂: 抗氧剂、内润滑剂、爽滑剂等,工业级,市售。

1.2 仪器与设备

高速混合机: SH-100A型,白熊机械有限公司;

双螺杆挤出机: TE-70型,南京科亚公司;

磨粉机: CWM-80型,浙江丰利粉碎设备有限公司;

注塑机: BA950-500CDC型,奥地利Battenfeld公司;

电子拉力试验机: Sintech 2/DL型,美国MTS公司;

简支梁冲击试验机: X CJ-40型,承德市材料试验机厂;

熔体流动速率(MFR)测定仪: CEAST6841型,美国CEAST公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5900LV型,日本JEOL公司;

自动热变形仪: NO. 533 型, 日本东洋精机公司。

1.3 试样制备

将 GB 烘干, 然后用 2% 的 KH-560 丙酮溶液对其进行表面活化处理, 其中 KH-560 用量为 GB 用量的 1.5% ~ 2.0%。将表面处理后的 GB 在 50 ~ 70℃ 下放置 30 min, 待丙酮挥发完毕后放入烘箱烘干, 备用。

将 PE-LLD、PA6、PE-g-MAH、表面活化处理的 GB、抗氧剂、内润滑剂、爽滑剂等按一定质量比配料, 经高速混合机混合后在双螺杆挤出机上于 160 ~ 230℃ 熔融共混。用切粒机将冷却后的挤出料条切粒, 经烘干后磨粉, 包装后备滚塑用。

将 PE-LLD/PA6/GB 复合材料在 60 ~ 80℃ 下干燥 6 ~ 8 h, 用注塑机在注塑压力 50 ~ 70 MPa、料筒温度 210 ~ 250℃、注射速率 45% ~ 80%、注射时间 2 ~ 5 s、保压时间 5 ~ 10 s、冷却时间 15 ~ 30 s 的条件下注射成试样。

1.4 性能测试

弯曲强度和弯曲弹性模量按 GB/T 9341-2000 测试, 试样尺寸为 $(120 \pm 2) \text{ mm} \times (15 \pm 0.5) \text{ mm} \times (10 \pm 0.5) \text{ mm}$;

缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试, 3 型试样 C 类缺口, 尺寸为 $(120 \pm 2) \text{ mm} \times (15 \pm 0.5) \text{ mm} \times (10 \pm 0.5) \text{ mm}$;

拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 1040-1992 测试, I 型试样;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 PE-LLD/PA6 复合材料

(1) PA6 含量对复合材料缺口冲击强度的影响

图 1 示出 PA6 含量对 PE-LLD/PA6 复合材料缺口冲击强度的影响。由图 1 可以看出, PA6 含量越高, 复合材料的缺口冲击强度越低, PA6 质量分数小于 20% 时, PA6 对缺口冲击强度的影响较大; PA6 质量分数大于 20% 时, 曲线变化趋缓, 说明 PA6 对复合材料的缺口冲击强度影响越来越小。造成复合材料缺口冲击强度降低的原因是由于 PA6 本身是刚性材料, 相当于刚性粒子, 在体系中作为分散相, 受到外力冲击时充作应力集中点, 诱发大量银纹或剪切带, 随剪切带的产生和发展消耗一部分能量, 能量在通过 PE-g-MAH 向四周扩散时又被吸收一部分, 剩余大部分能量主要由作为连续相的 PE-LLD

吸收。由于 PA6 与 PE-g-MAH 有酸酐化反应, 分子结合比较牢固, 但 PE-g-MAH 与 PE-LLD 结合处分子结合力相对较弱, 是一个薄弱环节, 在受到较大外力冲击时造成分子间滑移, 在性能上表现为体系缺口冲击强度下降。

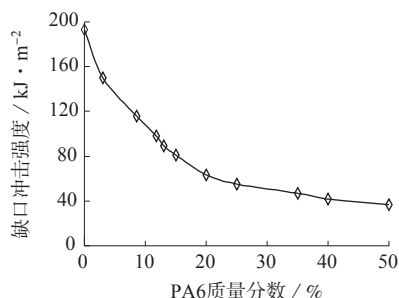


图1 PA6 含量对复合材料缺口冲击强度的影响

(2) PA6 含量对复合材料拉伸性能的影响

图 2 示出 PA6 含量对 PE-LLD/PA6 复合材料拉伸性能的影响。由图 2 可以看出, 复合材料的拉伸强度随 PA6 含量的增加而提高, 当 PA6 质量分数大于 25% 时, 曲线上升明显, 这说明 PA6 对拉伸强度的作用较大, PA6 作为刚性中心, 在 PE-g-MAH 的作用下, 在受到拉伸时能够承受较大的拉力。复合材料的断裂伸长率随 PA6 含量的增加而降低, PA6 含量在 0 ~ 15% 时曲线下下降明显; 当 PA6 含量在 15% ~ 50% 时, 曲线下下降趋于缓和。这说明复合材料的断裂伸长率受 PA6 影响较大, 虽然 PE-g-MAH 与 PA6 之间发生酸酐化反应, 二者之间具有较强的亲合力, 但 PE-g-MAH 与 PE-LLD 之间完全依靠分子间的作用力实现相容, 分子间力相对较弱, 在受到拉伸力时造成断裂伸长率降低, 这与拉伸强度的提高并不矛盾。

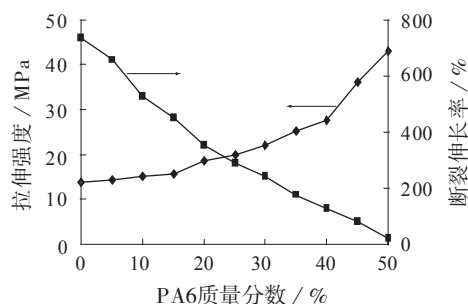


图2 PA6 含量对复合材料拉伸性能的影响

(3) PA6 含量对复合材料弯曲性能的影响

图 3 示出 PA6 含量对 PE-LLD/PA6 复合材料弯曲性能的影响。由图 3 可以看出, 复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量都随 PA6 含量的增加而提高。这是因为 PE-g-MAH 在共混过程中受剪切和其它作

用分散成细小的颗粒状, 并与 PA6 之间有一定的相互作用, 当受到应力时, 由于作为分散相的 PA6 的弹性模量大于连续相的 PE-LLD 的弹性模量, PA6 通过 PE-g-MAH 在周围的基体树脂中局部地抵抗应变, 从而使材料表现出较高的弯曲强度和弯曲弹性模量。

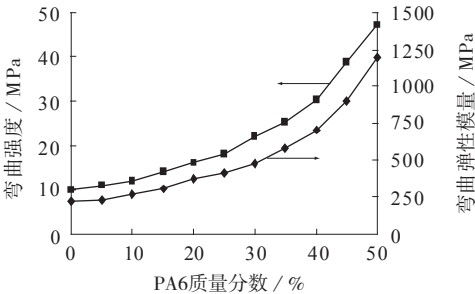


图3 PA6 含量对复合材料弯曲性能的影响

复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量以及拉伸强度的提高也反应了材料刚性的提高, 刚性的提高在某种程度上与体系中 PE-LLD 的结晶性能变化有关, 由于 PA6 的加入和 PE-g-MAH 的作用, 作为连续相的 PE-LLD 的结晶度有所提高, 球晶尺寸变大, 从而导致复合材料的刚性提高。

(4) PA6 含量对复合材料 MFR 的影响

由于加入 PA6 后整个体系的 MFR 会有所降低, 因此需要加入一定量的润滑剂和爽滑剂以改善材料的熔体流动性能。图 4 是加入适量的润滑剂和爽滑剂后, 在试验条件为 190℃/2.16 kg 时所得 PA6 含量对 PE-LLD/PA6 复合材料 MFR 的影响曲线。由图 4 可以看出, PA6 质量分数在 0~5% 时曲线下降明显; 当 PA6 质量分数在 5%~17% 时, 曲线下降趋于缓和; 当 PA6 质量分数大于 17% 时, MFR 已小于 3 g/10 min, 难以满足滚塑工艺性要求。造成 MFR 下降的原因是体系中 PA6 与 PE-LLD 通过 PE-g-MAH 亲合在一起, 两相分子链相互渗透, 连续相的 PE-LLD 分子链的蠕动受到分散相 PA6 分子链的影响, 造成 MFR 降低。根据滚塑工艺性要求,

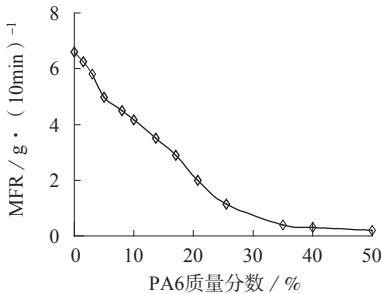


图4 PA6 含量对复合材料 MFR 的影响

PA6 含量应小于 17%, 综合以上关于 PA6 对复合材料力学性能影响的分析, PA6 质量分数为 15% 较为合适。

(5) PA6 含量对复合材料耐热性的影响

表 1 示出 PA6 含量对 PE-LLD/PA6 复合材料维卡软化温度的影响。由表 1 可以看出, PA6 的加入使得体系的耐热性得到有效提高, 这是因为 PA6 的熔点较高, 当 PE-LLD 开始熔融时, PA6 还处于固态, 只有温度继续升高, 达到熔点后, PA6 才开始熔化, 因此反应到材料的耐热性提高。

表 1 PA6 含量对复合材料维卡软化温度的影响

PA6 质量分数 / %	维卡软化温度 / ℃
0	102.0
2.5	103.5
5.0	105.0
7.5	107.5
10.0	110.5
12.5	114.5
15.0	118.0
17.5	119.0
20.0	120.5

2.2 PE-LLD/GB 复合材料

(1) SEM 观察

图 5 是 3 μm GB 改性 PE-LLD 复合材料(GB 质量分数为 15%) 试样的脆断面 SEM 照片。从图 5 可见, GB 在 PE-LLD 基体中分散均匀, 未发现团聚现象, 进一步说明了小粒径 GB 不同于纳米粒子, 在基体中不存在团聚现象, 能达到很好的分散, 这对于体系性能的改善是十分重要的。从图 5 还可看出, GB 呈现良好的球形外观, 表面光滑, 与基体的界面结合良好, 没有明显的应力集中点。

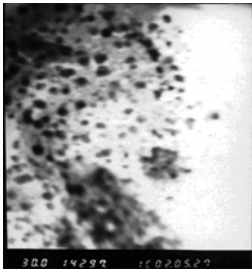


图5 GB 改性 PE-LLD 复合材料试样的断面 SEM 照片

(2) GB 粒径对复合材料力学性能的影响

不同粒径 GB 填充 PE-LLD 的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量较纯 PE-LLD 均有不同程度的提高, 3 μm GB 的改性效果尤为明显。添加质量分数 15% 的 3 μm GB, 使 PE-LLD/GB 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量分别提高了 33%、

67%、105%。这是由于与大粒径 GB 相比,小粒径 GB 的比表面积较大,与基体的结合面积更大,经偶联剂表面活化处理后,与基体的界面结合更好,因此拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量得以提高。

图6为GB粒径对PE-LLD/GB复合材料(GB质量分数为20%)断裂伸长率的影响。从图6可见,GB的加入使复合材料的断裂伸长率有所下降,但影响不大,这说明GB的加入对复合材料的形变能力影响不大,3 μm GB对复合材料断裂伸长率的影响最小。由于GB的外观近似于规则的球状,无明显的引发应力集中的棱角,因此,当外力作用于基体上时,圆滑的GB表面可以迅速地将外力分散并有效地吸收能量,另一方面,偶联剂对GB表面的活化作用使PE-LLD与GB之间的介面结合较好,因而GB对断裂伸长率的影响较小。

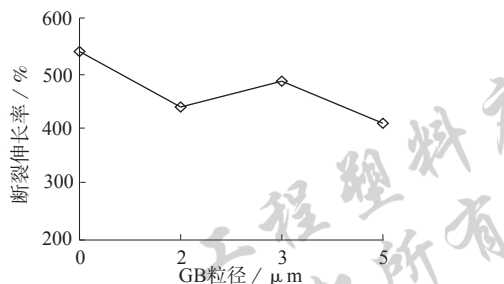


图6 GB粒径对复合材料断裂伸长率的影响

(3) GB含量对复合材料拉伸性能的影响

图7为GB含量对PE-LLD/GB复合材料拉伸性能的影响。从图7可见,随着GB含量的增加,复合材料的拉伸强度较纯PE-LLD有大幅度提高,这说明GB在基体中的分散都比较均匀,同时GB在偶联剂的作用下与基体的界面结合较好,在受到外力时,对拉伸强度起重要作用的界面结合和分散相分布情况变化不大,因而各体系拉伸强度有较大提高;当GB质量分数小于20%时,对复合材料的断裂伸长率影响较小;当GB质量分数大于20%时,断裂伸长率下降较明显。这主要是因为,从微观角度来讲,

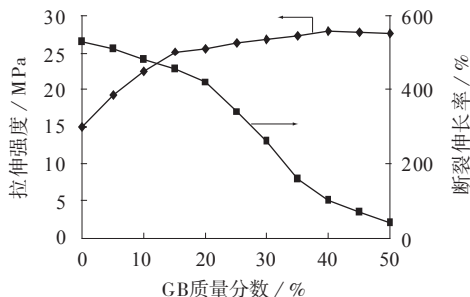


图7 GB含量对复合材料拉伸性能的影响

无机刚性粒子填充PE-LLD,由于偶联剂对GB表面的活化处理,在树脂基体和粒子的界面作用下,使得GB与PE-LLD偶合在一起,从而使得断裂伸长率下降不明显,但随着GB含量的提高,GB刚性粒子之间接触的几率增加,而刚性粒子之间几乎没有结合力,界面处产生的空穴导致材料随着外力而产生宏观缺陷,发生过早断裂,造成断裂伸长率急速下降。

(4) GB含量对复合材料弯曲性能的影响

图8为GB含量对PE-LLD/GB复合材料弯曲性能的影响。由图8可见,随GB含量的增加,复合材料的弯曲强度出现先升后降的趋势,当GB质量分数为20%左右时,弯曲强度出现最大值,其原因与GB用量对材料断裂伸长率的影响一致。随着GB用量的增加,复合材料的弯曲弹性模量一直呈上升趋势,这是因为受到应力时,作为分散相的GB刚性粒子的弹性模量大于连续相的PE-LLD的弹性模量,GB刚性粒子通过偶联剂在周围的基体树脂中局部地抵抗应变,从而使材料表现出较高的弯曲弹性模量,随着GB用量的增加,基体与刚性粒子的接触界面增大,有利于受冲击时吸收更多的能量,按照无机刚性粒子增韧理论,聚合物增韧存在一个恰当的分散相粒间基体层厚度。当材料受外力作用时,刚性粒子的两极区受拉应力作用,导致基体与分散相界面产生一定程度的分离,产生空穴,同时,刚性粒子的赤道区会受压应力,使刚性粒子发生进一步的变形,从而模量较大。

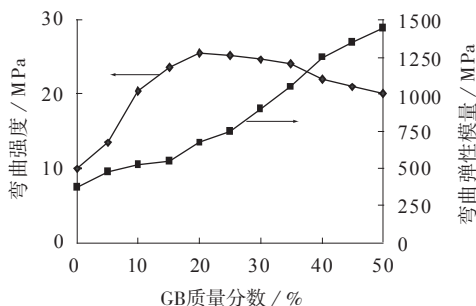


图8 GB含量对复合材料弯曲性能的影响

(5) GB含量对复合材料MFR的影响

图9为GB含量对PE-LLD/GB复合材料MFR的影响曲线。从图9可见,随着GB含量的增加,MFR呈缓慢下降态势,这是因为GB刚性高,整体呈球形,表面比较光滑,虽然通过偶联剂的作用与PE-LLD结合在一起,但在熔融状态下分子运动时,不会因其增加分子链之间的阻力,因而对熔体粘度不会造成大的影响,加工流动性较好。

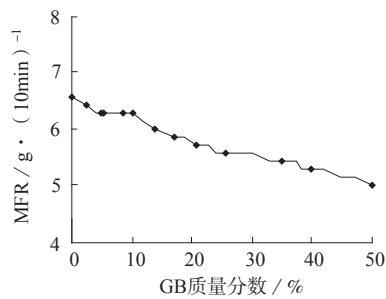


图9 GB含量对复合材料MFR的影响

综合以上分析,GB质量分数为15%较合适。

(6) GB含量对复合材料耐热性的影响

表2示出GB含量对PE-LLD/GB复合材料维卡软化温度的影响。从表2可见,PE-LLD的维卡软化温度为102℃;GB的加入在一定程度上提高了其维卡软化温度,使耐热性增强。这是因为GB的尺寸很小、比表面积大,其表面处理与PE-LLD结合,起到了物理和化学交联点的作用,增加了高分子链的刚性,使链段在热应力作用下的运动变得困难,所以PE-LLD/GB复合材料的耐热性有所上升^[8]。

表2 GB含量对复合材料维卡软化温度的影响

GB 质量分数 / %	维卡软化温度 / ℃
0	102.0
2.5	103.5
5.0	105.0
7.5	106.5
10.0	108.0
12.5	108.5
15.0	109.0
17.5	109.5
20.0	109.5

2.3 PA6、GB复合改性PE-LLD

PA6、GB都可以提高PE-LLD的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量以及耐热性,而且PA6、GB之间没有干涉作用,不同之处在于PA6对MFR的影响更大。PA6、GB质量分数均为15%时,PE-LLD/PA6/GB复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量以及维卡软化点分别为26.3MPa、23.5MPa、800MPa和121.5℃,较PE-LLD分别提高62.3%、

142.3%、107.8%和19.5℃,而断裂伸长率和MFR分别下降为323%、4.1g/10min。虽然分别增加PA6、GB的含量可以提高PE-LLD/PA6/GB复合材料的力学性能和耐热性,然而从成型工艺性的角度讲,PA6、GB含量的增加会降低复合材料的MFR,特别是PA6对MFR的影响最为明显,当PA6、GB质量分数分别大于15%时,MFR小于4.0g/10min,而且呈快速下降趋势,很难满足滚塑成型的条件,因此PA6、GB的质量分数均确定为15%。

3 结语

采用PE-g-MAH作为增容剂,可以改善PA6和PE-LLD之间的界面作用,增加二者之间的亲合力,实现对二者的偶合作用,从而改善复合材料的综合力学性能。PA6和GB无相互干涉作用,PA6和GB的质量分数均为15%时,不仅可以提高复合材料力学性能和耐热性,而且满足成型工艺性要求。PE-LLD/PA6/GB可广泛应用于各种要求高耐温、高刚性的滚塑制品。采用适当粒径和用量的GB,可以降低材料成本。

参考文献

[1] 桂祖桐. 聚乙烯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

[2] Kurauchi T, Ohta T. Energy absorption in blends of polycarbonate with ABS and SAN[J]. J Mater Sci, 1984, 19(5): 1699 - 1706.

[3] Koo K K, Inoue T, Miurasaka K. Toughened plastic consisting of brittle particle with ductile matrix[J]. Polym Eng Sci, 1985, 25(12): 741 - 745.

[4] 漆宗能, 李东明. 非弹性体增韧——聚合物增韧的新途径[J]. 高分子通报, 1989(3): 32 - 35.

[5] Liang J Z, Li R K Y, Tjong S C. Morphology and tensile properties of glass bead filled low density polyethylene composites[J]. Polymer Testing, 1997, 16: 529 - 536.

[6] 梁基照, 伍健东, 易玉华. GB填充聚丙烯复合材料的力学性能[J]. 工程塑料应用, 1998, 26(3): 18 - 21.

[7] 辛浩波. 塑料合金及塑橡胶共混改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.

[8] 史炜, 杨伟, 杨鸣波, 等. 小粒径玻璃微珠共混改性PE-LLD的研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(2): 14 - 16.

STUDY ON HIGH PERFORMANCE ROTATIONAL SPECIAL MATERIAL

An Baoshan

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT PE-LLD high performance rotational special material modified by PA6 and small size glass bead(GB) was developed, and the effects of PA6 and GB on the mechanical and thermal properties were studied. The results showed that proper content of PA6 was benefited to the mechanical and thermal properties of composite; GB could not only increase the mechanical and thermal properties, but also keep the fluidity.

KEYWORDS PE-LLD, PA6, hollow glass bead, rotational