

# PA6 含量对 HDPE/PA6/MRP 合金性能影响的研究<sup>\*</sup>

秦军<sup>1,2</sup> 金翠霞<sup>3</sup> 于杰<sup>2</sup> 黄旭<sup>3</sup> 田瑶珠<sup>2</sup> 胡智<sup>2</sup>

(1. 贵州大学喀斯特环境与地质灾害防治教育部重点实验室, 贵阳 550003;

2. 国家复合材料改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014; 3. 贵州大学化学工程学院, 贵阳 550003)

**摘要** 固定微胶囊化红磷(MRP)用量为11份,研究了不同尼龙6(PA6)含量对高密度聚乙烯(HDPE)/PA6/MRP合金阻燃性能、力学性能的影响,并用热重分析技术探讨了不同PA6含量时合金材料的残炭率、热降解起始温度。结果表明,当PA6含量为50份时,合金的阻燃性能、冲击强度及拉伸强度产生转变拐点,此时材料的冲击强度及残炭率最差。

**关键词** 高密度聚乙烯 尼龙6 微胶囊化红磷 合金 阻燃

将高密度聚乙烯(HDPE)与尼龙6(PA6)共混制备阻隔性优良的合金材料已成为目前研究的热点。该合金材料将HDPE和PA6的优点有机结合,在保留了HDPE无毒、价廉、质轻、耐湿、化学稳定性好、低温韧性高、易成型加工及光学性能良好的同时,还具有PA6的高强度、良好的耐热性和耐磨性,且具有较高的阻隔油、耐溶剂性,可广泛用于生产电器及汽车零部件等。目前对HDPE/PA6合金研究较多的是探索其力学性能和功能特性与形态结构的关系<sup>[1-9]</sup>。而作为阻隔材料,对阻燃性也有很高的要求,但有关HDPE/PA6阻燃合金的研究很少。微胶囊化红磷(MRP)阻燃剂具有高效、无毒、低烟等特点,符合阻燃剂无卤化发展趋势及对高效、环保的要求,可广泛应用于多种聚合物材料中,但通常报道的是用MRP单独阻燃HDPE或PA6<sup>[10-12]</sup>,本课题组对MRP阻燃HDPE/PA6合金进行了初步研究<sup>[13]</sup>。笔者在固定MRP用量的基础上,探讨PA6含量对HDPE/PA6/MRP合金性能的影响,以期HDPE/PA6/MRP合金的制备、多功能化开发利用进一步提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

HDPE: 5200B, 中国石油化工有限公司北京燕山分公司;

PA6: 1013B, 日本宇部公司;

MRP: 红磷含量65%, 自制。

### 1.2 设备及仪器

同向双螺杆混炼挤出造粒机: TSE-40A型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: CJ80MZ-NCII型, 震德塑料机械有限公司;

水平-垂直燃烧仪: SH5300型, 广州信禾电子设备有限公司;

氧指数测定仪: JF-3型, 南京市江宁区分析仪器有限公司;

热重(TG)分析仪: TGA-Q50TA型, 美国TA公司。

### 1.3 试样制备

将不同比例的HDPE、PA6(总量100份)与11份MRP充分混合后, 经挤出机挤出、冷却、切粒制成粒料, 烘干后用注塑机加工成标准试样。

### 1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试;

冲击性能按GB/T 1843-1996测试;

燃烧性能按GB/T 2408-1996测试;

氧指数按GB/T 2406-1993测试;

TG分析条件为空气气氛, 升温速率20℃/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PA6含量对HDPE/PA6/MRP合金阻燃性能的影响

图1示出PA6含量对HDPE/PA6/MRP合金阻燃性能的影响。从图1可以看出, 添加MRP可提高合金的极限氧指数约3个单位。由于PA6本身的氧指数较高, 添加到HDPE中可使合金的氧指数提高, 随着PA6含量的增加, 合金的氧指数提高, 当PA6用量增加到60份后, 氧指数有较大提高。同时从图1还可以看出, 氧指数的变化明显分为两阶段, 即以HDPE为连续相(PA6含量小于50份)和PA6为连续相时氧指数的变化有明显区别, 以HDPE为

<sup>\*</sup> 国家科技支撑计划项目(2007BAB08B05), 贵州省自然科学基金项目(20052096)

收稿日期: 2009-03-01

连续相时曲线变化相对平缓,而以 PA6 为连续相时变化则较大一些。燃烧性能测试表明,只有 HDPE/MRP 为 FV-2 级,其余材料全部达到 FV-0 级。

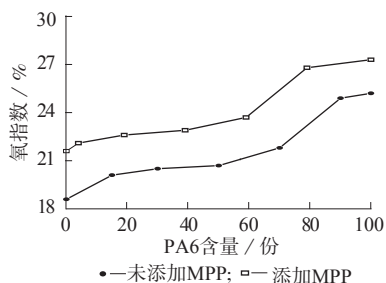


图1 PA6含量对HDPE/PA6/MRP合金阻燃性能的影响

## 2.2 PA6含量对HDPE/PA6/MRP合金力学性能的影响

图2示出PA6含量对HDPE/PA6/MRP合金力学性能的影响。由图2可看出,随着PA6含量的增加,合金的冲击强度先呈现下降趋势,但当PA6含量达到50份时(可以认为该点发生相反转),合金的冲击强度又会随PA6含量的增加缓慢提高。在相反转之前,合金的拉伸强度呈现缓慢增加趋势,而相反转之后,拉伸强度则大幅增加,该规律与S. Filippi等<sup>[2]</sup>的研究类似。

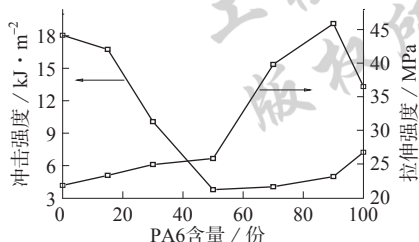


图2 PA6含量对HDPE/PA6/MRP合金力学性能的影响

## 2.3 PA6含量对HDPE/PA6/MRP合金热稳定性影响

图3为不同PA6含量时HDPE/PA6/MRP合金的TG曲线。HDPE/PA6/MRP合金在650℃时的残炭率与PA6含量的关系见图4。由图4可看出,PA6含量为50份时,残炭率最低。PA6含量对以HDPE为连续相和以PA6为连续相的HDPE/PA6/MRP合金的阻燃成炭效果完全不同,以HDPE为连续相的材料,随着PA6含量的增加,其残炭率总体是呈现下降趋势,到相反转时达到最小值;而以PA6为连续相的材料,随着PA6含量的增加,残炭率总体呈现上升趋势。可认为这与MRP在两相中分配不同其阻燃机理不同有关。当以HDPE为连续相时,增加PA6的含量使得MRP在HDPE中的含量减少,削弱了MRP对HDPE的阻燃效能,而分散在PA6

中的MRP尚不能很好地发挥阻燃作用,两者综合作用使合金材料的残炭率下降;当相反转后,MRP在PA6中的分散占主导作用,此时能优先发挥MRP阻燃PA6效能,提高残炭率。

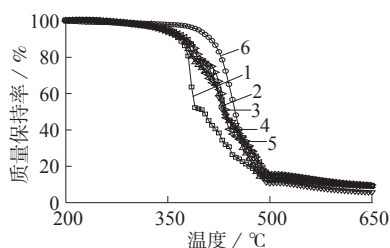


图3 不同PA6含量时HDPE/PA6/MRP合金的TG曲线

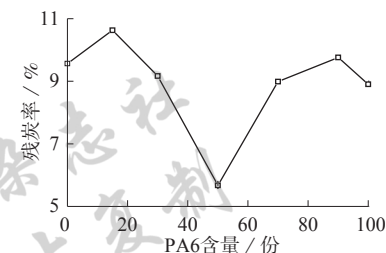
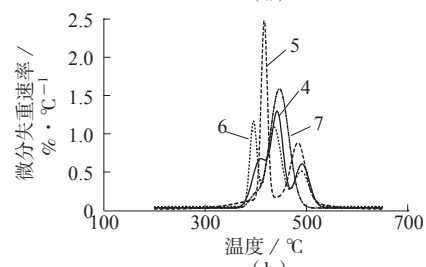
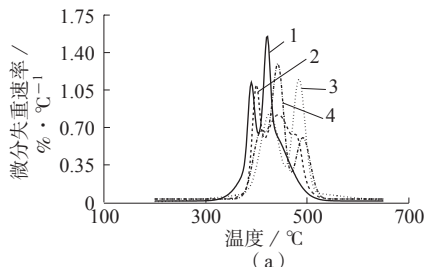


图4 不同PA6含量时HDPE/PA6/MRP合金的残炭率

图5为不同PA6含量时HDPE/PA6/MRP合金的微分热重(DTG)曲线。由图5a可以看出,以HDPE为连续相时HDPE/PA6/MRP合金在空气中的主要降解发生三个阶段,第一阶段发生在350~410℃,第二阶段发生在410~460℃,这两个阶段与HDPE的降解有关;第三阶段为PA6的降解,发生在450~480℃。由图5b可以看出,在空气中的主要降



1—0; 2—15份; 3—30份; 4—50份;

5—70份; 6—90份; 7—100份

a—以HDPE为连续相; b—以PA6为连续相

图5 不同PA6含量时HDPE/PA6/MRP合金的DTG曲线

解(主链裂解)发生在 400 ~470℃,释放出水、氨气和碳氧化合物,在 500℃左右会形成 C C 芳香结构,可以稳定到 800℃。

表 1 列出不同 PA6 含量时 HDPE/PA6/MRP 合金的氧化降解失重数据。从表 1 可以看出,以 HDPE 为连续相时 HDPE/PA6/MRP 合金的起始降解温度( $T_{5\%}$ )随 PA6 含量的增加而提高,但至两相含量相当时起始降解温度会下降。这是由于 HDPE 与 PA6 的降解机理不同,HDPE 的降解属于无规断裂模式,而 PA6 的降解属于离子型断裂模式。添加 MRP 提高了 HDPE 的热降解温度,有利于 HDPE 阻燃,但添加 MRP 降低了 PA6 的热降解温度,加速 PA6 成炭,覆盖在未降解 PA6 表面上,此时显示 PA6 第二个热降解峰值温度向高温移动,从而有利于 PA6 阻燃。当 PA6 含量较少时,综合作用表现为起始降解温度增加,HDPE 阻燃起主导作用;PA6 含量较大时起始降解温度会下降,PA6 阻燃起主导作用。

表 1 不同 PA6 含量时 HDPE/PA6/MRP 合金的氧化降解失重数据

| PA6 含量 / 份 | $T_{5\%}$ /<br>℃ | $T_{10\%}$ /<br>℃ | $R_{\max}^{1)} /$<br>% · °C <sup>-1</sup> | $T_{\max}^{2)} /$<br>℃     | CHR <sup>3)</sup> /<br>% |
|------------|------------------|-------------------|-------------------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 0          | 348.95           | 369.82            | 1.129<br>1.495                            | 383.73<br>423.43           | 9.568                    |
| 15         | 354.17           | 371.91            | 1.158<br>0.954<br>0.649                   | 398.51<br>449.54<br>477.36 | 10.63                    |
| 30         | 366.69           | 399.04            | 0.436<br>0.830<br>1.153                   | 401.83<br>425.88<br>484.00 | 9.167                    |
| 50         | 346.86           | 375.04            | 0.717<br>1.411<br>0.692                   | 415.10<br>442.47<br>498.87 | 5.673                    |
| 70         | 348.95           | 379.21            | 2.478<br>0.883                            | 416.44<br>484.15           | 8.99                     |
| 90         | 343.73           | 378.17            | 1.166<br>1.087                            | 397.44<br>435.98           | 9.76                     |
| 100        | 354.17           | 405.31            | 1.648                                     | 447.05                     | 8.904                    |

注:1)  $R_{\max}$  为热失重速率峰值;2)  $T_{\max}$  为热失重速率峰值所对应的温度;3) CHR 为 650℃时的残炭率。

3 结论

在固定 MRP 含量条件下,当以 HDPE 为连续相时,PA6 含量的增多对 HDPE/PA6/MRP 合金的氧指数贡献不大,阻燃性能与 HDPE 有关;当以 PA6

为连续相时,随着 PA6 含量的增加,氧指数增幅加大,阻燃性能与 PA6 有关。阻燃性能与力学性能测试表明,当 PA6 含量为 50 份时,合金的阻燃性能、冲击强度及拉伸强度产生转变拐点。热分析结果表明,当以 HDPE 为连续相时,随着 PA6 含量的增加,残炭率、起始降解温度呈现下降趋势,当以 PA6 为连续相时,随着 PA6 含量的增加,残炭率呈现上升趋势。

参考文献

[1] Filippone G, Dintcheva N T, Acierno D, et al. The role of organoclay in promoting co-continuous morphology in high-density poly(ethylene)/poly(amide) 6 blends[ J]. Polymer, 2008, 49: 1312 – 1322.

[2] Filippi S, Minkova L, Dintcheva N, et al. Comparative study of different maleic anhydride grafted compatibilizer precursors towards LDPE/PA6 blends: Morphology and mechanical properties[ J]. Polymer, 2005, 46: 8054 – 8061.

[3] Palabiyik M, Bahadur S. Mechanical and tribological properties of polyamide 6 and high density polyethylene polyblends with and without compatibilizer[ J]. Wear, 2000, 246 : 149 – 158.

[4] 邓剑如,盛亚俊. HDPE/PA6 层状共混阻隔材料的研制[ J]. 湖南大学学报, 2005, 32( 5) : 79 – 82.

[5] 冯钠,徐德增,郭静,等.阻隔性 HDPE/PA26 共混合金的设计与制备[ J]. 大连轻工业学院学报, 2001, 19( 1) : 13 – 16.

[6] 乔放,朱晓光.聚烯烃/聚酰胺合金层状结构形态控制研究进展[ J]. 高分子通报, 1996( 2) : 77 – 83.

[7] Subramanian P M, Mehra V. Laminar morphology in polymers: Structure and properties[ J]. Polymer Engineering and Science, 1987, 27( 9) : 663 – 668.

[8] Chen C C, White J L. Compatibilizing agents in polymer blends [ J]. Polymer Engineering and Science, 1993, 33( 14) : 923 – 930.

[9] 郑学晶,李忠明.极不相容共混体系形态的研究[ J]. 中国塑料, 1999, 13( 6) : 27 – 31.

[10] 蒋顶军,丁守万.国内外阻燃尼龙研究开发现状[ J]. 工程塑料应用, 2000, 28( 10) : 48 – 50.

[11] 郑现国,李馥梅,唐小平,等.无卤阻燃尼龙 6 工程塑料[ J]. 现代塑料加工应用, 2003, 15( 1) : 30 – 34.

[12] 郭建兵,徐定红,秦军,等. HDPE/MRP 共混物阻燃与力学性能研究[ J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6( 4) : 40 – 42.

[13] 郭建兵,徐定红,秦军,等. HDPE/PA6/MRP 共混物阻燃性能研究[ J]. 塑料, 2008, 37( 4) : 9 – 11.

STUDY ON EFFECTS OF PA6 CONTENT ON PROPERTY OF HDPE/PA6/MRP ALLOY

Qin Jun<sup>1,2</sup>, Jin Cuixia<sup>3</sup>, Yu Jie<sup>2</sup>, Huang Xu<sup>3</sup>, Tian Yaozhu<sup>2</sup>, Hu Zhi<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550003, China;  
2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China;  
3. College of Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

**ABSTRACT** The effects of PA6 on the flame retardance and mechanical properties of HDPE/PA6/MRP alloy were studied in the condition of keeping MRP content of 11 phr, and the char yield and initial temperature of thermal degradation of alloy were studied by means of thermogravimetric analysis. The results indicated that the inflexion points of flame retardance and mechanical properties of HDPE/PA6/MRP occurred when the content of PA6 was 50 phr, and at this proportion the impact strength and char yield of alloy were the worst.

**KEYWORDS** HDPE, PA6, MRP, alloy, flame retardance

### 青岛推出新型塑料板材对接卷圆焊接机

一种塑料制品企业用来生产圆形、贮槽、筒体化工容器的专用设备——新型塑料板材对接卷圆焊接机,日前在青岛胶州一点有限责任公司研制成功,并投入批量生产。

该焊接机采用塑料热熔工艺,以气缸为动力,结合机械、电控为基础进行设计制造。该焊接机结构紧凑,操作方便,性能优越,将手工焊接转变为全自动的机器操作,不仅提高了制品质量和生产效率,而且大大降低了生产成本,缩短了产品的生产周期,有效解决了塑料板材加工时质量差、速度慢、不安全、浪费材料、密封不严等问题。焊缝光滑平整、质量好、其焊缝的焊接强度系数达到母体材料的 0.9 左右,适合多种热塑性塑料。(周)

### 超高阻隔性 HDPE 树脂

Nova 公司推出了超高阻隔性高密度聚乙烯 (HDPE) 树脂 HPs167-AB,用于对阻隔水气和硬度要求较严格的薄膜领域。HPs167-AB 是采用 Nova 公司 Advanced Sclainech 单点催化工艺生产的高性能 PE 产物,其密度为  $0.966 \text{ g/cm}^3$ ,熔体流动速率为  $1.2 \text{ g/10 min}$ 。据称,该新品与其它现有树脂相比,水气阻隔性提高 50%。 $0.038 \text{ mm}$  厚薄膜的 1% 正割纵向模量为  $1093 \text{ MPa}$ ,横向模量为  $1356 \text{ MPa}$ ,水分转移率为  $1.12 \text{ g/(m} \cdot \text{d)}$ 。目标市场在于谷类、快餐包装和肉类、奶酪、宠物食品、肥皂及草坪等领域的包装应用。(中工塑)

### 氢化双酚 A 型环氧树脂问世

烟台奥利福化工有限公司日前研制成功一种新型氢化双酚 A 型环氧树脂。这种以氢化双酚 A 和环氧氯丙烷为主要原料制备的耐候性环氧树脂包括 AL-3040、AL-3020、AL-3010 等牌号,用其配制的耐候环氧浇注料与进口耐候浇注料相比,断裂韧性强、热变形温度高,电气性能和其它力学性能相当。

普通双酚 A 型环氧树脂固化物耐候性较差,在室外易老化风化,因此限制了其在室外产品上的应用。研究表明,分子中不含双键的环氧树脂体系,比含双键的双酚 A 型环氧树脂体系耐候性能优异,适合于户外使用。氢化双酚 A 型环氧树脂是分子中不含双键的环氧树脂,具有耐候性好、电性能优良、粘度低、加工工艺性好等优点,固化物的物理性能与双酚 A 型环氧树脂相近,因此氢化双酚 A 型环氧树脂作为耐候型环氧树脂受到用户欢迎。(中化)

### 塑料行业如何解读出口退税率的频繁调整

从 2009 年 4 月 1 日起,我国提高部分纺织服装、轻工、钢铁、有色金属、石化和电子信息产品的出口退税率。这无

疑是在十大产业振兴规划出台之后,对各个行业的又一提振,作为与之紧密联系的塑料行业到底该如何认识这次的出口退税率调整呢?是完全依赖调整求生存,还是像之前的十大产业振兴规划一样,借助此次出口退税率的提高从中窥探到塑料业发展的契机呢?

自从 2008 年金融危机以来,这已经是我国第三次对部分产品退税率进行调整了。面对这频繁上调的出口退税率,部分人士表现得相当乐观与充满信心,但也有部分人士表示,对于当前形势不能盲目乐观。从出口退税率的涉及方面不难看出,产品主要包括了纺织品、服装、玩具等劳动密集型商品及高技术含量、高附加值商品。而对于高耗能产业,前两次的调整中奉行了一贯的较为严格的措施进行控制和限制。因此之前的退税率调整中,塑料业受益情况较小。

而作为轻工业重中之重的塑料制品,其行业产值在所有轻工行业中排名第三位。2008 年塑料制品行业更是累计完成产量 3713.79 万 t,实现总产值 9638.36 亿元人民币,其产值占轻工业的 10.26%。自 2008 年 8 月美国金融危机爆发及蔓延以来,塑料制品行业遭受沉重打击,一度跌入连续 7 个月需求持续缩减的深渊。塑料行业也出现了产能过剩等局面,需求持续减弱、库存难以消化、订单大幅下滑、企业开工水平降低、出口放缓、资本运作遭遇瓶颈等一系列问题也在随着金融危机日渐蔓延至实体经济,并在全球范围不断演化而深入。

在这种情况下,诸如“有必要通过提高出口退税来加大塑料制品企业的竞争力”的呼声早已有之。此次出口退税率的上调,确实是惠及了部分塑料制品企业。但是,仔细解读政府的这几次出口退税率的调整,政府的长期目标是有针对性地引导行业向节能、降耗的方向发展,而并非单纯的追求经济增长,因此,塑料行业不可以将提高出口退税率作为摆脱现在困境的出路,而应该注重品牌质量的创新发展,依赖科技的不断进步,实现产品质量的高端化及高附加值,向着节能环保、可持续性循环发展的方向迈进才是企业的长久生存之道!

纵观全局,出口退税率的上调是为了国内企业的生存发展,是为了帮助出口企业抵御经济危机,短期内可以缓解石化行业压力。但是具体问题要具体分析,对于目前处于在产能严重过剩的塑料行业来说,是不能单单依靠政策扶持、调高出口退税率来生存,塑料企业应从市场上寻找发展机会,更新生产设备,加快创新发展,提高能源使用效率,提升产品的附加值,走绿色环保节能的新路子。(慧聪)