

LLDPE/PA6 滚塑专用料的应用研究

肖德凯^{1,2} 王胜平³ 徐洪波² 何杰² 刘欣² 赵红玉² 李宏亮² 王晨晖⁴

(1. 山东大学, 济南 250100; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031;

3. 总参谋部济南军代室, 济南 250013; 4. 山东交通学院, 济南 250023)

摘要 制备了线性低密度聚乙烯/尼龙 6(LLDPE/PA6) 滚塑专用料, 考察了增容剂马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH)、PA6 含量及抗静电剂含量对 LLDPE/PA6 滚塑专用料性能的影响。结果表明, 适当含量的 PE-g-MAH 可以增加 LLDPE 与 PA6 的相容性, 提高材料的综合力学性能; 适当含量的 PA6 可以提高材料的刚性, 同时其熔体流动性满足滚塑成型工艺的要求; 适量的抗静电剂可以满足材料抗静电的要求。用该滚塑专用料成型的制品可满足高低温、密封性、跌落、振动等试验的环境适应性要求。

关键词 滚塑 尼龙 6 线性低密度聚乙烯 力学性能 熔体流动速率

近几年来我国的滚塑行业发展迅速, 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专用料, 例如美国联合碳化物公司开发的 PE P-320、Raychem Flamolin 771, 以及飞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品种单一, 99% 以上的滚塑制品原料为聚乙烯(PE), 其中 95% 为滚塑级线性低密度聚乙烯(LLDPE)^[1]。但是由于 LLDPE 存在着耐热蠕变性较差等问题, 加之国产滚塑级 LLDPE 原料的密度已接近中密度范畴, 其耐低温性能较差, 且在弯曲弹性模量、弯曲强度、拉伸强度等力学性能方面存在不足, 主要适用于常温下的低档民用制品^[2]。对 LLDPE 进行改性是提高其综合使用性能的有效方法, 也是我国滚塑行业滚塑技术提高的当务之急。笔者通过对材料改性配方的优化设计, 选用滚塑级 LLDPE 为基体, 以具有较高刚性的尼龙 6(PA6) 为增强改性剂, 以中国兵器工业集团第五三研究所研制的马来酸酐接枝 PE(PE-g-MAH) 为增容剂, 同时配以适量的抗氧剂、内润滑剂、抗静电剂和色母料等助剂, 采用双螺杆挤出机以机械共混法制备了 LLDPE/PA6 滚塑专用料, 将 PA6 的高刚性与 LLDPE 的韧性及可滚塑加工的特点有机地结合起来, 使其拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量等综合力学性能得到提高, 同时具有较好的成型工艺性, 满足了制作各种滚塑制品的使用要求^[3,4]。

1 实验部分

1.1 原材料

LLDPE: DNDB7149, 中国石化齐鲁股份有限公司;

PA6: 工业品, 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;

抗静电剂、抗氧剂、内润滑剂和色母料等助剂:

工业品, 市售。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: TE-70 型, 南京科亚公司;

高速混合机: SH-100A 型(100 L), 江苏白熊机械有限公司;

磨粉机: CWM-80 型, 浙江丰利粉碎设备有限公司;

注塑机: BA950-500CDC, 奥地利 Battenfeld 公司;

电子拉力试验机: Sintech 2/DL, 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, 美国 CEAST 公司。

1.3 试样制备

将 PA6 在烘箱内于 70~95℃干燥 6~8 h。将称量好的 PA6、LLDPE、PE-g-MAH 等各种原材料一并投入高速混合机内搅拌, 待混合均匀后, 经双螺杆挤出机挤出, 料条经水槽冷却后用切粒机造粒。将改性粒料在 60~80℃干燥 6~8 h, 然后将干燥好的粒料在磨粉机内研磨成粉料, 装入塑料袋内密封保存, 备用。LLDPE/PA6 滚塑专用料制备工艺流程见图 1。

将 LLDPE/PA6 滚塑专用料在 60~80℃干燥 6

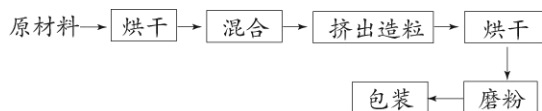


图1 滚塑专用料制备工艺流程

~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 的条件下注塑成试样。

弯曲弹性模量和弯曲强度试样尺寸为 $(120 \pm 2) \text{ mm} \times (15 \pm 0.5) \text{ mm} \times (10 \pm 0.5) \text{ mm}$; 缺口冲击强度试样为Ⅲ型试样 C 类缺口, 尺寸为 $(120 \pm 2) \text{ mm} \times (15 \pm 0.5) \text{ mm} \times (10 \pm 0.5) \text{ mm}$; 拉伸强度采用 I 型试样; 表面电阻率试样尺寸为 100 mm, 厚度 4 mm。

1.4 性能测试

弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试;

MFR 按 GB/T 3682 - 2000 测试;

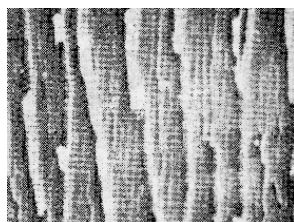
表面电阻率按 GB 1410 - 1989 测试。

2 结果与讨论

2.1 PE-g-MAH 对共混体系微观结构的影响

LLDPE 是一种非极性材料, 其溶解度参数为 $7.9 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 而 PA6 为极性材料, 其溶解度参数为 $13.6 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 两者溶解度参数相差较大, 因而不能实现有效相容。为了改善两者的相容性, 采用 PE-g-MAH 作增容剂, 按适当比例直接将其添加至 LLDPE/PA6 共混体系中, 由于 PE-g-MAH 的接枝点有一定的极性, 能与 PA6 的端氨基反应形成一条分子链; 而其非接枝点保持原来的非极性, 其溶解度参数与 LLDPE 的溶解度参数非常接近, 因而它与 LLDPE 之间也有较强的相容性, 最终使 LLDPE 与 PA6 的相容性得到有效改善而实现有机融合, 这符合相似相容原理。

图2 是有无 PE-g-MAH 时 LLDPE/PA6 共混体系试样断面的 SEM 照片。由图 2a 可见, 试样断口较为平滑, 有脆性断裂的痕迹, LLDPE 相与 PA6 相分离较为明显, 说明两者界面相容性较差, 无法实现有效相容; 由图 2b 可见, 试样断口局部有拔丝现象, 结构形貌复杂, 为典型的韧性断裂, 说明增容剂在共混体系中分散比较均匀, 使 LLDPE 与 PA6 间的相容性增强, PE-g-MAH 在 PA6 与 LLDPE 间起到了较好的桥梁作用^[5]。



(a)



(b)

a—不含 PE-g-MAH; b—含有 5% 的 PE-g-MAH

图2 LLDPE/PA6 共混体系试样断面的 SEM 照片

2.2 PA6 含量对共混体系缺口冲击强度的影响

固定 PE-g-MAH 与 PA6 比例不变, 考察 PA6 含量对 LLDPE/PA6 共混体系性能的影响。图 3 示出 PA6 含量对 LLDPE/PA6 共混体系缺口冲击强度的影响。由图 3 可看出, PA6 含量越高, 共混体系的缺口冲击强度越低, 当 PA6 质量分数小于 20% 时, PA6 对共混体系缺口冲击强度的影响较大; 当 PA6 质量分数大于 20% 后, 缺口冲击强度下降趋势趋缓, 说明 PA6 含量对共混体系缺口冲击强度的影响越来越小。造成材料缺口冲击强度降低的原因可能是由于 PA6 本身为刚性材料, 相当于刚性粒子, 在共混体系中作为分散相, 当受到外力冲击时充作应力集中点, 诱发大量银纹或剪切带, 随剪切带的产生和扩展消耗一部分能量, 能量在通过 PE-g-MAH 向四周扩散时又被吸收一部分, 剩余的大部分能量主要被作为连续相的 LLDPE 吸收。虽然 PA6 与 PE-g-MAH 发生酸酐化反应, 分子结合比较牢固, 但在 PE-g-MAH 与 LLDPE 的结合处分子结合力相对较弱, 当受到较大外力冲击时造成分子间滑移, 在性能

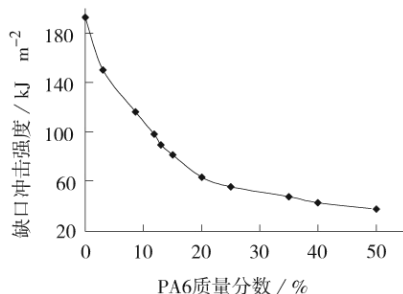


图3 PA6 含量对共混体系冲击强度的影响

上表现为共混体系缺口冲击强度下降。

2.3 PA6 含量对共混体系拉伸性能的影响

图4示出PA6含量对LLDPE/PA6共混体系拉伸性能的影响。由图4可以看出,共混体系的拉伸强度随PA6含量的增加而提高,当PA6质量分数大于25%时,拉伸强度上升明显,这说明PA6对共混体系拉伸强度的贡献较大,PA6作为刚性中心在PE-g-MAH的作用下,当受到拉伸时能够承受较大的拉伸应力。

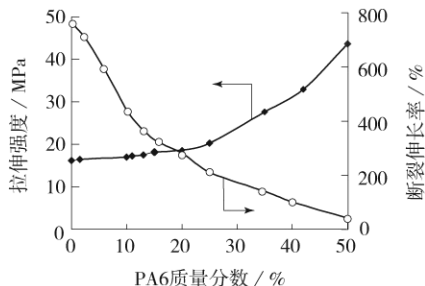


图4 PA6 含量对共混体系拉伸性能的影响

由图4还可看出,共混体系的断裂伸长率随PA6含量的增加而降低,当PA6质量分数在0~15%时断裂伸长率下降明显,当PA6质量分数在15%~50%时断裂伸长率下降趋于缓和。这说明当共混体系受到拉伸力时,断裂伸长率受PA6的影响较大,LLDPE与PA6之间为薄弱环节,虽然PE-g-MAH使二者之间具有较强的相容性,但不可能使二者形成一个完美的有机整体,这与拉伸强度的提高并无矛盾。

2.4 PA6 含量对共混体系弯曲性能的影响

图5示出PA6含量对LLDPE/PA6共混体系弯曲强度和弯曲弹性模量的影响。由图5可以看出,共混体系的弯曲强度和弯曲弹性模量均随PA6含量的增加而逐渐提高。这是因为PE-g-MAH接枝物在共混过程中受剪切和其它作用而分散成细小的颗粒状,并与PA6之间有一定的相互作用,当受到弯曲应力时作为分散相的PA6的弹性模量大于连续相LLDPE的弹性模量,PA6通过PE-g-MAH在周围

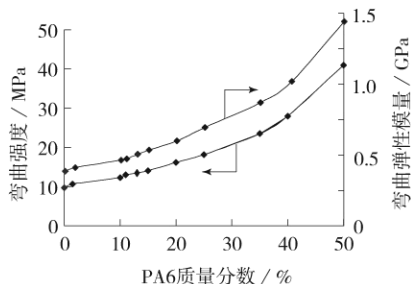


图5 PA6 含量对共混体系弯曲性能的影响

的LLDPE中局部地抵抗应变,从而使共混体系表现出较高的弯曲强度和弯曲弹性模量。

另一方面,共混体系弯曲强度、弯曲弹性模量及拉伸强度的提高也反映了其刚性的提高,刚性的提高在某种程度上与共混体系中LLDPE的结晶性能变化有关,由于PA6的加入及其与PE-g-MAH的作用,使连续相LLDPE的结晶度有所提高,球晶尺寸变大,导致共混体系刚性提高^[5]。

2.5 PA6 含量对共混体系 MFR 的影响

加入PA6、PE-g-MAH及其它助剂后,整个共混体系的MFR会有所降低,因而配方体系中需要加入一定量的润滑剂,以改善其熔体流动性。图6是在190℃、5.0 kg试验条件下加入适量的润滑剂和爽滑剂后不同PA6含量对共混体系MFR的影响曲线。由图6可以看出,PA6质量分数在0~5%时MFR下降明显,当PA6质量分数在5%~17%时MFR下降趋于缓和,当PA6质量分数大于17%时MFR又明显下降,难以满足滚塑成型工艺要求。这是由于共混体系中PA6与LLDPE通过PE-g-MAH而相容在一起,两相分子链相互渗透,LLDPE分子链的蠕动受到熔点较高的PA6分子链的影响,因此造成MFR的降低。结合PA6含量对力学性能的影响,确定加入质量分数15%的PA6。

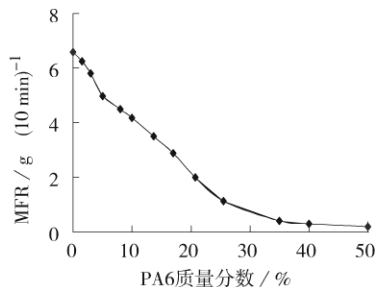


图6 PA6 含量对共混体系 MFR 的影响

2.6 抗静电剂含量对共混体系表面电阻率的影响

考虑到滚塑制品的抗静电要求,需要在专用料配方中加入合适的抗静电剂。图7是在施加电压500 V、电化时间2 min,温度23℃,相对湿度50%条件下不同抗静电剂含量对共混体系表面电阻率的影响曲线。由图7可以看出,抗静电剂质量分数在1.0%以内时表面电阻率下降明显,当抗静电剂质量分数大于1.2%后表面电阻率变化不明显,说明此时抗静电剂含量的增加对共混体系表面电阻率的影响已经不大,故确定抗静电剂的质量分数为1.2%。

2.7 滚塑制品的环境适应性

综合以上试验,在LLDPE中加入15%的PA6、

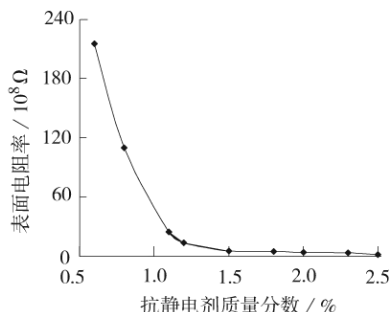


图 7 抗静电剂含量对共混体系表面电阻率的影响

5% 的 PE-g-MAH、1.2% 的抗静电剂及适量其它助剂, 制备了 LLDPE/PA6 滚塑专用料。采用该专用料生产了一种专用仪器包装箱, 并成功用作某型号电子仪器可搬移的外包装箱。根据 GJB 150-1986《军用设备环境实验方法》和 GB/T 2423.8-1995《电工电子产品环境实验》对该包装箱进行了环境适应性检测。检测结果表明, 该滚塑专用料达到滚塑包装箱的性能指标, 满足滚塑成型的工艺要求。滚塑成型包装箱的环境适应性试验结果见表 1。

3 结论

(1) 采用 PE-g-MAH 为增容剂, 可以改善 PA6 与 LLDPE 之间的界面作用, 增加两者之间的相容性, 从而提高共混体系的综合力学性能。

(2) 该共混体系充分利用了 PA6 的高刚性和 LDPE 的高韧性的互补作用, 使其弯曲强度、弯曲弹性模量及拉伸强度得到较大提高, 有效地增加了共混体系的刚性。

表 1 滚塑成型包装箱的环境适应性测试结果

项 目	试验结果
高温试验	样箱无变形、无损坏
低温试验	样箱无变形、无损坏
湿热试验	样箱无变形、无损坏
盐雾试验	样箱无腐蚀及颜色变化
淋雨试验	密封良好, 无漏水
振动试验	样箱无变形、无损坏, 箱内设备完好无损
自由跌落试验	样箱无变形、无损坏, 箱内设备完好无损
跑车运输试验	样箱无变形、无损坏, 箱内设备完好无损
冲击(半正弦)试验	样箱无变形、无损坏, 箱内设备完好无损

(3) 加入质量分数 15% 的 PA6 可使共混体系的 MFR 满足滚塑成型的工艺要求, 同时可以达到提高其综合力学性能的目的。

(4) 加入质量分数 1.2% 的抗静电剂时, 抗静电效果较好。

(5) 该 LLDPE/PA6 滚塑专用料可广泛应用于各种滚塑工艺生产的中空制品, 其制品有较大的刚性。

参考文献

- 张恒. 塑料及其复合材料的旋转模塑成型. 北京: 科学出版社, 1999.
- 陈昌杰, 李会康, 刘汝范, 等. 塑料滚塑与搪塑. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- 桂祖桐. 聚乙烯树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- 辛浩波. 塑料合金及塑橡胶混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- 黄宏海, 田明, 陈中强, 等. 界面改性对高填充 $Mg(OH)_2$ /EVA 复合材料结构与性能的影响. 塑料工业, 2003, 31(12): 8

STUDY ON LLDPE/PA6 FOR ROLL MOULDING

Xiao Dekai^{1,2}, Wang Shengping³, Xu Hongbo², He Jie², Liu Xin², Zhao Hongyu², Li Hongliang², Wang Chenhui⁴

(1. Shandong University, Jinan 250100, China; 2. Institute 53 of China's Ordnance Industry Group, Jinan 250031, China;

3. JDS of Jinan, The General Staff Headquarters, Jinan 250031, China; 4. Shandong Jiaotong University, Jinan 250023, China)

ABSTRACT The special plastics LLDPE/PA6 for roll moulding was developed. The effects of compatilizer, content of PA6 and antistatic agent on the properties of the blend were studied. The results showed that the appropriate content compatilizer(PE-g-MAH) could increase the compatibility between LLDPE and PA6, as well as the mechanical properties of the blend. The appropriate content PA6 could increase the rigidity of the blend, and the melt flow rate of the blend could meet the requirement of roll moulding. The special plastics was used in roll moulding, and the products could meet the acclimation demands, such as high-low temperature test, sealing test, falling test, vibrating test.

KEYWORDS roll moulding, PA6, LLDPE, mechanical properties, melt flow rate

我国将促进特种胶粘剂的研究应用

为促进特种胶粘剂的研究应用向民用市场转化, 中国石油和化学工业协会军工办将在山东威海市召开首届全国特种胶粘剂研究应用技术研讨会。

特种胶粘剂是武器装备的重要配套材料。近 20 年来, 我国的特种胶粘剂在制造技术、产品品种和产品性能等方面

都有长足的发展, 研制出高性能的胶粘剂新品种数千个。耐高温、超低温、高强度、耐湿热、长寿命、多功能等一批新品种胶粘剂的研制成功, 解决了我国火箭、导弹、飞机、舰船、兵器、核工业等武器装备制造过程中的诸多技术难题。少数品种还在民用工业中得到了初步应用。本次会议的目的就是推动军工产品技术成果不断地向民用市场转移。(树怀)