

HDPE-g-GMA 对 PA6/UHMWPE 共混物性能的影响

赵梓年 马 珩

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300222)

摘要 采用自制甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝高密度聚乙烯(HDPE-g-GMA)作为增容剂来增容尼龙6/超高分子量聚乙烯(PA6/UHMWPE)共混物。通过 Molau 试验、红外光谱分析、扫描电子显微镜观察和物理力学性能测试,研究了 HDPE-g-GMA 在熔融共混过程中对 PA6/UHMWPE 共混物的增容作用。结果表明,HDPE-g-GMA 与 PA6 发生化学反应所生成的接枝聚合物对 PA6/UHMWPE 共混物有较好的增容作用;PA6/UHMWPE 共混物的界面形态和力学性能均有较大改善,吸水率也有所降低。

关键词 甲基丙烯酸缩水甘油酯 接枝 尼龙6 超高分子量聚乙烯 反应增容 共混物

尼龙(PA)是五大工程塑料之一,具有优良的力学性能和较好的耐腐蚀性能,但是 PA 尤其是 PA6 的低温冲击性能差,吸水率高、尺寸稳定性差,这极大地限制了 PA6 的应用。因此改善 PA6 的冲击性能、提高其尺寸稳定性是一个被广泛关注的课题^[1]。

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)具有优异的耐冲击性、耐磨性、耐低温性能,自润滑性好,它与 PA6 共混可改善 PA6 低温冲击强度低、尺寸稳定性差等缺点,从而拓宽 PA6 的应用范围。但由于 UHMWPE 是非极性材料,而 PA6 为强极性材料,两者极不相容,即使在较强的机械作用下也不能形成微观均相体系。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)分子中含有强活性的环氧基团^[2],可以与某些极性聚合物的官能团发生反应,且比马来酸酐毒性小、腐蚀性较小。近年来 GMA 接枝物用作增容剂的研究已受到国内外学者的广泛关注^[3]。笔者采用自制的 GMA 接枝高密度聚乙烯(HDPE-g-GMA)为增容剂来改善 PA6 与 UHMWPE 的相容性,并通过 Molau 试验、红外光谱(IR)分析及扫描电子显微镜(SEM)观察等手段研究了 HDPE-g-GMA 对 PA6/UHMWPE 共混物的增容作用和对力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6: Akulon F223-D, 荷兰 DSM 公司;

UHMWPE: M-II, 分子量 250 万, 北京助剂二厂;

HDPE: DGD A6098, 齐鲁石油化工公司烯烃厂;

GMA: 纯度大于 97%, 市售;

苯乙烯(St): 分析纯, 天津市科密欧化学试剂公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 化学纯, 上海化学试剂公司;

二甲苯: 分析纯, 天津大学化工实验厂;

浓硫酸: 市售;

其它试剂和助剂均为市售。

1.2 仪器与设备

塑化仪: PLE 330 型, 德国 Brabender 公司;

同向双螺杆挤出机: TE-35 型, 南京科亚公司;

注塑机: CT150NC 型, 广东顺德震雄塑料机械厂;

万能制样机: ZHY-W 型, 河北承德试验机总厂;

拉力测试仪: 250 型, 上海东方机械厂;

简支梁冲击试验机: SE-2 型, 上海科学用品仪器制造厂;

IR 测试仪: VECTOR22 型, 德国布鲁克公司;

SEM: KYKY-2800 型, 中科院北京科学仪器研制中心。

1.3 试样制备

(1) HDPE-g-GMA 的制备

将 HDPE、GMA 单体、St 单体、DCP 和其它助剂按一定配比预先混合均匀, 在塑化仪中进行熔融混合接枝, 制得接枝物。接枝反应温度为 180℃, 转速为 30 r/min, 经测定接枝率为 1.58%。

(2) PA6/UHMWPE 共混物的制备

将 PA6 在 80℃鼓风干燥箱中干燥 12 h; 将 UHMWPE(与 HDPE 共混处理)、HDPE-g-GMA 在 80℃鼓风干燥箱中干燥 3 h, 然后和其它助剂按一定比例混合均匀, 在同向双螺杆挤出机中熔融共混。控制

挤出机各段温度分别在 160、195、205、220、225℃ 和 230℃ 下挤出,经空气冷却、牵引、切粒得共混物粒料。将制得的共混物粒料用注塑机注射成型,并在万能制样机上制成所需试样。

1.4 性能测试

(1) Molau 试验 取适量 PA6、PA6/UHMWPE、PA6/UHMWPE/HDPE-g-GMA 粒料,分别放入试管中,加入硫酸后静置 3 d,观察其溶解情况。

(2) SEM 观察 将试样在液氮中脆断后进行表面喷金,用 SEM 观察并拍照。

(3) IR 分析 用二甲苯分别萃取 PA6/UHMWPE、PA6/UHMWPE/HDPE-g-GMA,取萃取液进行 IR 测定。

(4) 物理力学性能测试 缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;另将试样用塑料袋包好,置于 -18℃ 冷冻箱中 24 h,取出测定低温冲击强度。拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率为 50 mm/min。吸水性按 GB/T 1034-1986 测试,测试前试样在 25℃ 水中浸 24 h。

2 结果与讨论

2.1 PA6 及其共混物的 Molau 试验

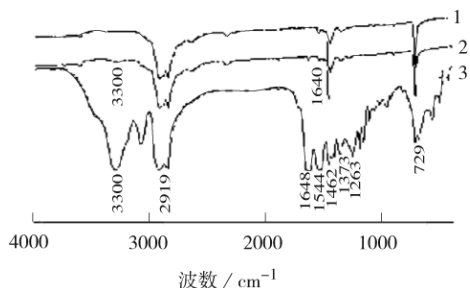
为了证实增容剂 HDPE-g-GMA 对 PA6/UHMWPE 共混物的增容效果,进行了 Molau 试验,直观地了解共混物的相容性。

试验发现装有 PA6 的试管溶液完全透明;装有 PA6/UHMWPE 的共混物试管溶液呈明显的分层现象,上层为不溶于硫酸的 UHMWPE 白色絮状物形成的悬浮液,下层为透明的 PA6 硫酸溶液,层中间有一混浊过渡区;装有 PA6/UHMWPE/HDPE-g-GMA 共混物的试管溶液为均一而稳定的白色乳浊液。

试验结果表明,HDPE-g-GMA 在共混过程中与 PA6 发生化学反应形成接枝共聚物,该接枝物在 PA6 与 UHMWPE 的相界面上起到界面活性剂的作用,降低了界面张力,使 PA6 与 UHMWPE 的相界面结合力增强,同时也使 UHMWPE 的分散相尺寸减小,提高了它在 PA6 中的分散程度,使得共混物在硫酸中形成了稳定的乳液。从宏观上说明了 HDPE-g-GMA 对 PA6/UHMWPE 共混物有增容作用,并使 UHMWPE 均匀分散于 PA6 中。

2.2 PA6/UHMWPE/HDPE-g-GMA 共混物 IR 谱图

图 1 示出 PA6/UHMWPE 共混物和 PA6/UHMWPE/HDPE-g-GMA 的 IR 谱图,并与 UHMWPE 的



1—UHMWPE; 2—PA6/UHMWPE;
3—PA6/UHMWPE/HDPE-g-GMA

图 1 两种共混物及 UHMWPE 的 IR 谱图

IR 谱图进行了比较。

由图 1 可知,谱线 1 与谱线 2 基本相同,只是谱线 2 在 2300 cm^{-1} 附近和 1640 cm^{-1} 处出现了微弱的 PA 特征吸收峰,说明 PA6/UHMWPE 共混物只是简单的机械共混物。谱线 3 与谱线 2 相比在 3300 cm^{-1} 附近和 1640 cm^{-1} 附近出现了明显的 PA 特征吸收峰,表明 HDPE-g-GMA 分子中的酸酐基团在熔融共混过程中与 PA 分子上的端氨基发生化学反应,形成了接枝聚合物 HDPE/GMA/PA6。至于谱线 2 出现的微弱 PA 吸收峰,可以认为是 PA 和 UHMWPE 在熔融共混过程中发生了力化学接枝。谱线 3 特征:在 3300 cm^{-1} 处有酰胺 N—H 键伸展峰(PA 的特征峰);在 2919 cm^{-1} 处有一 $\text{—CH}_2\text{—}$ 伸展峰(UHMWPE 的特征峰);在 1648 cm^{-1} 处有酰胺 C=O 键伸缩振动峰(PA 的特征峰);在 1544 cm^{-1} 处有酰胺 N—H 键面内弯曲振动峰;在 1462 cm^{-1} 处有一 $\text{—CH}_2\text{—}$ 弯曲峰(UHMWPE 的特征峰);在 1373 cm^{-1} 处谱带分叉,表明二甲基或叔丁基的存在;在 1263 cm^{-1} 、 1170 cm^{-1} 处有 C—O—C 键伸缩振动峰;在 729 cm^{-1} 处有一 $\text{—CH}_2\text{—}$ 平面摇摆振动峰(UHMWPE 特征峰指纹区)。

2.3 PA6/UHMWPE/HDPE-g-GMA 共混物的 SEM 分析

图 2 为 PA6/UHMWPE 共混物和 PA6/UHMWPE/HDPE-g-GMA 共混物的 SEM 照片。从图 2a 可看出,PA6/UHMWPE 共混物试样断面中有许多空洞和突出的球状颗粒,这些空洞和突出物的尺寸均较大,且呈不规则分布,两相界面清晰,断面上 UHMWPE 相粒子表面较光滑;从图 2b 可看出,PA6/UHMWPE/HDPE-g-GMA 共混物试样断面中空洞和突出的球状颗粒的尺寸比 PA6/UHMWPE 共混物有明显减小,且分布较均匀,两相界面较模糊。

对于 PA6/UHMWPE 共混物,由于两相间的相容

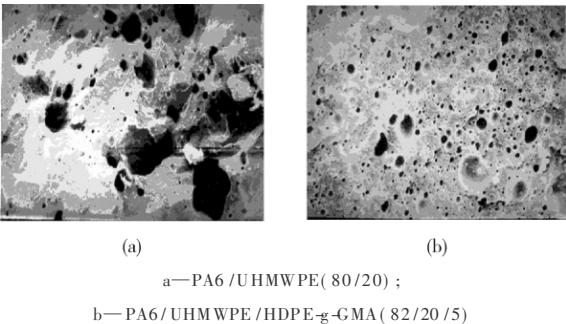


图2 两种共混物的 SEM 照片(×100)

性差, 尽管在挤出机的高剪切作用下得到强制混合、分散, 但由于热力学相容和机械学共混的矛盾, 只能维持较大分散相的动态平衡。同时, 由于相容性很差, 两相间的分子链相互渗透很少, 不易分散, 使得共混物在受到冲击时, UHMWPE 粒子很容易从断裂表面脱落, 且球粒表面光滑。

由 Molau 试验和 IR 分析可知, 生成的 HDPE-g-GMA 接枝共聚物增加了界面的粘结强度, 使两相界面变得模糊, 同时使 UHMWPE 相颗粒尺寸减小, 颗粒较均匀地分散在 PA6 基体中。

2.4 HDPE-g-GMA 对 PA6/UHMWPE 共混物力学性能的影响

表 1 为 PA6/UHMWPE 共混物与 PA6/UHMWPE/HDPE-g-GMA 共混物的力学性能比较。

表 1 两种共混物力学性能的比较

项 目		PA6/UHMWPE (80/20)	PA6/UHMWPE/ HDPE-g-GMA (80/20/8)
冲击强度/ kJ·m ⁻²	常温	7.9	15.4
	低温	3.7	13.8
拉伸强度/ MPa	吸水前	40.6	44.7
	吸水后	22.8	28.4
断裂伸长 率/%	吸水前	6	9
	吸水后	25	217
熔体流动速率/ g·(10 min) ⁻¹		18.9	7.8
吸水率/%		1.68	1.09

从表 1 可看出, PA6/UHMWPE/HDPE-g-GMA 共混物的常温冲击强度比 PA6/UHMWPE 共混物约提高 1 倍, 低温冲击强度约提高 3 倍; 拉伸强度和断裂伸长率也有所提高。其原因是 HDPE/GMA/PA6 接枝聚合物有效地改善了 PA6 和 UHMWPE 间的相容性。结合图 2 及其界面分析可知, 加入 HDPE-g-

GMA 后 UHMWPE 在 PA6 基体中均匀分散, 使得共混物在宏观上表现为力学性能显著提高。

2.5 PA6/UHMWPE 共混物与 PA6/UHMWPE/HDPE-g-GMA 共混物的吸水性比较

PA 的吸水过程实质上是, PA 基体表面先吸附水分子, 饱和和以后水分子再向基体内部扩散。在 PA 基体中混入疏水性的 UHMWPE 后, 分散在 PA6 基体中的 UHMWPE 组分会阻碍水分子向 PA 内部扩散, 从而降低 PA 的吸水率。图 3 示出 PA6/UHMWPE 和 PA6/UHMWPE/HDPE-g-GMA 两种共混物的吸水率。由图 3 可知, PA6/UHMWPE/HDPE-g-GMA 共混物先达到吸水率平衡, 且吸水率小于 PA6/UHMWPE 共混物。这是因为, 增容剂的加入改善了 PA6 与 UHMWPE 两相间的相容性, 使 UHMWPE 在 PA 基体中的分散性提高, 分散粒子尺寸减小, 两相的粘结性增强, 而 UHMWPE 本身又具有较好的阻水性, 因而吸水率降低。

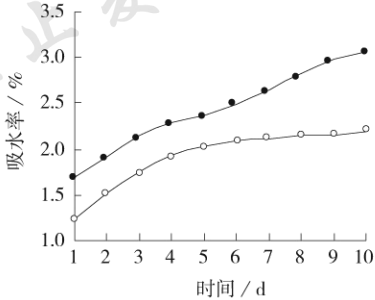


图3 两种共混物吸水率-时间曲线

3 结论

由 Molau 试验、IR 分析、SEM 观察和物理力学性能测试表明, HDPE-g-GMA 对 PA6/UHMWPE 共混物有较好的增容作用。少量的 HDPE-g-GMA 即可提高 PA6/UHMWPE 共混物的冲击性能和拉伸性能, 降低共混物的吸水率。

参考文献

1 刘安祥, 王文才, 宋国君. EVA-g-MAH 对 PA6/EVA 共混物原位反应增容作用的研究. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(4): 88

2 刘念才, 黄华, 周持兴, 等. GMA 固相接枝 PP 的研究. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(1): 27

3 Adriana T, Patricia F K, Ronilson V B, et al. Effect of the type nylon china-end on the compatibilization of PP/PP-GMA/nylon 6 blends. Polym Int, 2001, 51: 105

ABSTRACT The self-made HDPE-g-GMA as a compatilizer to PA6/UHMWPE blends was studied through Molau experiment, IR analysis, SEM observation, and physical and mechanical property test. The results showed that the grafted copolymer, which was produced by HDPE-g-GMA and PA6 being in chemical reaction during melt blending had a good compatibilization on PA6/UHMWPE blends. Interfacial morphology and mechanical property of PA6/UHMWPE blends improved obviously, meanwhile water absorption decreased.

KEYWORDS GMA, grafting, PA6, UHMWPE, reactive compatibility, blends

德国阿博格注塑机登陆上海

世界著名的注塑机生产商德国阿博格 (ARBURG) 公司近日正式宣布登陆中国市场。

建于 1923 年的阿博格公司在注塑机领域拥有几百项专利,几乎涵盖了注塑机行业的所有领域。该公司的产品以生产的精确性、高度的可重复性而闻名,现已成为生产高档精密注塑件厂家必不可少的装备。在全球有 19 家子公司,2003 年的销售额为 2.8 亿欧元。

阿博格公司从 20 世纪 80 年代起,通过代理商向我国提供注塑机,累计已有 3000 余台。该公司中国区总经理佟朝先生表示,世界经济重心正向亚洲转移,特别是中国经济的快速增长已使塑料工业成为最有活力的领域,此次进军中国市场,一方面看好庞大的市场潜力,特别是上海等城市的塑料市场;另一方面,阿博格将把先进的技术和经验带入中国,使更多的中国企业吸收和利用这些成功的经验,以满足中国市场对中高档注塑机的需求,也将给中国注塑机行业带来一股新技术的时尚潮流。

据悉,阿博格(上海)公司将根据客户需求,以模块化方式,提供金属粉末注塑机、热塑性塑料注塑机等中高档产品。(定槐)

德国推出超高速单螺杆挤出机

德国 Paderborn 大学开发的新的挤出机结构设计理念,目前已被德国 Extrudex 塑料机械有限公司用于工业化生产单螺杆挤出机 Helibar,应用于挤出管材和吹塑(中空成型)制品。

该挤出机的长径比为 36:1,特点为整个机筒长度都有螺纹沟槽,加料段的沟槽深,其它部分的沟槽较浅。螺杆为专用屏障型结构,转速高于一般单螺杆挤出机,产量特别大,螺杆直径为 70 mm 的挤出机产量可达 450 kg/h,相当于直径为 90 mm、长径比为 31:1 的普通挤出机,而一般直径为 70 mm 的平滑机筒设备产量只有 227 kg/h。

Extrudex 公司现在已经生产出直径为 50 mm 和 70 mm 两种 Helibar 机型。适于加工高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚酰胺 6、软质聚氯乙烯、(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物及热塑性聚氨酯等热弹性体。(色通)

塑料门窗型材新标准实施

2004 年 10 月 1 日起,我国塑料门窗型材新标准全面实施。

目前我国已成为世界上塑料门窗最大的生产国和消费国。但该行业一直沿用的都是 20 世纪 90 年代制定的 GB/T 8814-1998 标准。根据我国塑料门窗生产水平的实际状况,这一标准已不适应现在快速发展的塑料门窗行业形势。为此国家制品标准化技术委员会塑料分会对这一标准进行了修订,并获得了国家有关部门的审定。

新标准较之旧标准与国际接轨的程度大为提高,其主要区别在于:第一,提高了型材的弯曲弹性模量;第二,根据使用地区的气候不同,将型材进行了分级,其中将落锤高度从原来的 1 m 提高到了 1.5 m,这意味着将落锤冲击强度提高了 0.5 倍,从而使型材在特定气候区域抗开裂的能力大为增强,使塑料门窗的安全性得以提高;第三,延长了塑料型材的耐老化时间。这些无疑将使塑料型材的质量上一个新的台阶。产品标准一旦达到,将大大延长塑料门窗的使用寿命。

(晓晖)

塑料挤胀成型技术灵活经济

对于一些形状特殊、产量少的塑料件,如何经济地成型一直是业界的难题。北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所利用塑料挤胀成型技术成功制备了各种形状的制品,目前该技术已取得国家发明专利授权。

尽管目前的塑料成型方法几乎可以加工各种形状的塑料制品,但是对于一些具有特殊形状的制品,尤其是在生产批量较小的情况下,采用现有的方法可能不是最经济有效的。而且目前对于细长、端面尺寸相差较大或口小腹大类制件,甚至无法用注塑及一般塑料成型方法来加工,而挤胀成型技术较好地解决了这一难题。与常规的塑料成型加工方法相比,挤胀成型的设备投资低、能耗少、控制灵活,适于生产断面尺寸相差较大的制品。它通过控制挤压行程,利用同一副模具能得到不同尺寸的制品,在生产批量较小的情况下,可大幅度降低生产成本。(周石)

中德合资大型 PET 项目落户常州

在全球聚酯行业享有盛誉的德国吉玛公司近日在江苏常州国家高新技术产业开发区投资大型 PET 项目,该公司与江苏常州塑料集团公司合资设立的常州安德利聚酯有限公司正式开工建设。合资公司将引进德国吉玛公司先进的聚酯技术和设备以及瑞士布勒公司的固相缩聚技术和设备,主要从事 PET 瓶级、膜级聚酯切片的生产与销售。该项目将于今年年底投产,年产量 22 万 t,预计年销售收入达 15 亿元,其中 50% 的产品销往国外市场。(张敏)