

高阻隔性可吹塑尼龙 6 复合材料的研究

戚嵘嵘 金星 周持兴

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要 通过(聚烯烃热塑性弹性体/丙烯酸酯类)共聚物(MST)与尼龙 6 进行反应共混, 研究了不同 MST 含量对复合材料的熔体流动速率、流变性能、吸油率、拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度等的影响。研究结果表明, MST 含量约为 10% 时, 可以得到综合性能优于尼龙 6 的可吹塑高阻隔性的材料, 该材料可以用作汽车燃油箱、农药瓶、药品瓶等有高阻隔性要求的包装材料的专用料, 具有广阔的应用前景。

关键词 尼龙 6 流变性能 力学性能 阻隔性 吹塑

尼龙 6 具有较好的气体阻隔性, 可以用作汽车燃油箱、农药瓶、药品瓶等要求高阻隔性的材料, 但是其粘度低, 难以吹塑, 且低温冲击韧性差。为了提高其可吹塑性和韧性, 研究者常采用尼龙 6 树脂与其它树脂共混改性来提高干态和低温下的冲击强度, 改善吸湿性、可吹塑性, 提高耐热性等。其中用尼龙 6 与聚乙烯层状共混来制备阻隔性材料的研究较多^[1~5]。

一般认为层状共混阻隔容器的阻隔机理是: 起阻隔作用的阻隔树脂(如尼龙 6)分散相呈层状分布于连续相基体树脂中, 阻隔层与基体组成多层结构, 使得容器中溶剂分子穿透途径变得迂回曲折, 增加了途径的长度, 因而增强了容器的阻隔性能^[6]。在加工过程中, 如果混炼不充分, 阻隔树脂没有被足够拉伸, 而以颗粒状分布于基体树脂中, 共混物的阻隔性能不好; 反之, 混炼过度, 阻隔树脂由于受到过强的剪切而被破坏成微粒, 不能形成片状, 共混物的阻隔效果同样得不到改善^[7~9]。但尼龙 6 与聚乙烯共混, 要得到层状材料的工艺难以控制。为了制备阻隔性材料, 也有的用阻隔材料和聚乙烯进行多层共挤来实现, 但多层共挤方法制备的复合材料回收困难, 且对设备要求高, 工艺复杂。考虑综合性能及价格因素, 笔者选用尼龙 6 作连续性基体树脂, 用与尼龙 6 可反应的(聚烯烃热塑性弹性体/丙烯酸酯类)的共聚物(MST)作为增韧增粘改性剂, 从而得到高阻隔性可吹塑的材料, 该材料不仅工艺简单, 加工条件易于控制, 而且便于回收, 成本低, 是制备阻隔性容器的良好材料。

1 实验部分

1.1 原材料

尼龙 6: 上海塑料十八厂;

MST: 自制。

1.2 设备与仪器

高速搅拌机: SHR-5 型, 张家港瑞达机械制造有限公司;

双螺杆挤出机: TSE-35 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: HTB II 0X/1 型, 宁波海天机械有限公司;

吹塑成型机: HFBA45 型, 张家港华丰机械有限公司;

电子万能试验机: Instron4465 型, 美国 Instron 公司;

冲击试验机: 英国 Ray-ran 公司;

毛细管流变仪: Instron4467 型, 美国 Instron 公司;

熔体流动速率(MFR)仪: 英国 Ray-ran 公司。

1.3 试样制备

首先将一定量的尼龙 6(已烘干)和 MST 在高速搅拌机内混合均匀, 然后将混合好的物料加入双螺杆挤出机中按设定的温度和螺杆转速进行反应挤出。出料水冷、切粒, 在 120℃ 烘箱中烘 8 h。将上述得到的粒料在注塑机上注塑成所需的试样; 同时将粒料在吹塑机上吹塑成 500 mL 的瓶子。

1.4 性能测试

MFR: 按 GB/T 3682-89 在 235℃、5 kg 负载下测定;

拉伸性能: 按 ASTM D 638-91 测定;

冲击性能: 按 ASTM D 256-92 分别在 20℃ 和 -35℃ 下测定。

吸油率: 将挤出共混物用模具压制成 1.5 mm × 25 mm × 25 mm 的薄片, 在 60℃ 干燥 15 h, 称重得

W_1 , 然后浸在 60℃二甲苯中 15 h 后取出, 快速称重得 W_2 , 再在 80℃干燥 20 h 后称重得 W_3 , 吸油率(二甲苯) $= [(W_1 - W_3) / W_1] \times 100\%$; 另取一块薄片在 60℃干燥 15 h, 称重得 W_1' , 然后浸在室温汽油中 15 h 后取出, 快速称重得 W_2' , 再在 80℃干燥 20 h 后称重得 W_3' , 吸油率(汽油) $= [(W_2' - W_3') / W_1'] \times 100\%$ 。

渗油值: 向吹塑的 500 mL 瓶子中放入 200 g 汽油, 用铝箔封口, 测量起始瓶重 M_0 和浸泡不同天数 (t) 后的瓶重 M_t , 由瓶重损失来计算渗油值, 渗油值 $= (M_0 - M_t) / t$ 。

2 结果与讨论

2.1 MST 含量对尼龙 6 复合材料的 MFR、流变性能的影响

图 1 给出了尼龙 6 复合材料的 MFR 随 MST 含量变化的曲线。从图 1 可以看出, 随着 MST 含量的增加, 复合材料的 MFR 明显下降, 当 MST 的含量大于 5% 时, 其 MFR 就相当低了。这可能是由于 MST 可与尼龙 6 的端胺基反应, 从而提高了尼龙 6 的分子量, 使得 MFR 降低。

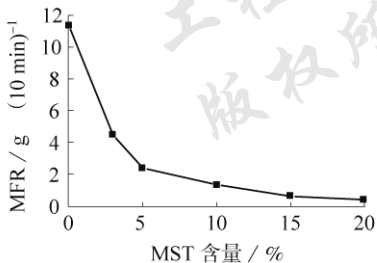


图 1 尼龙 6 复合材料的 MFR 随 MST 含量的变化曲线

笔者又用毛细管流变仪对尼龙 6 复合材料的流变性能进行了研究。图 2 给出了尼龙 6 复合材料在 240℃时的粘度随剪切速率的变化曲线。从图 2 可以看出, 在低剪切速率下, 复合材料的粘度显著提高, 而且随着 MST 含量的增大而提高。一般在吹塑成型加工过程中的剪切速率不大, 所以当 MST 含量

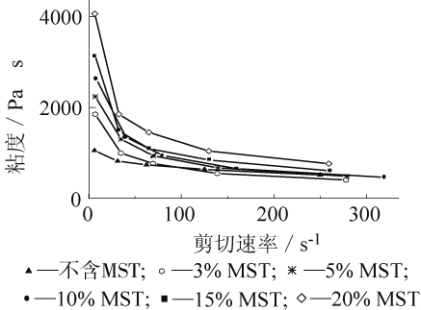


图 2 尼龙 6 复合材料的粘度随剪切速率的变化曲线

大于 10% 时, 复合材料就有较高的熔体粘度, 利于吹塑成型。

2.2 MST 含量对尼龙 6 复合材料吸油率的影响

为了小试测试方便, 笔者采用吸油率来间接研究尼龙 6 复合材料的阻隔性, 吸油率越大, 表示阻隔性越差。图 3 给出了不同 MST 含量的尼龙 6 复合材料在汽油和二甲苯中的吸油率变化情况。从图 3 可以看出, 在 MST 含量为 5% ~15% 时, 复合材料有较低的吸油率, 而且还远低于尼龙 6 的吸油率。这可能是由于 MST 与尼龙 6 混合反应时增加了尼龙 6 的分子量, 同时适量加入 MST 有可能改变尼龙 6 分子链的排列, 使结构更紧密, 从而降低了吸油率。当 MST 含量大于 15% 时, 复合材料的吸油率又升高。这是由于 MST 是热塑性弹性体和丙烯酸酯类的共聚物, 其本身的阻隔性不好, 所以加入量过多又会引起吸油率升高, 阻隔性下降。

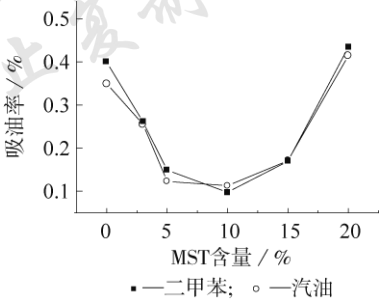


图 3 MST 含量对尼龙 6 复合材料吸油率的影响

2.3 MST 含量对尼龙 6 复合材料力学性能的影响

笔者还研究了不同 MST 含量的尼龙 6 复合材料的力学性能。图 4 给出了拉伸强度和断裂伸长率随 MST 含量变化的曲线。由图 4 可以看出, MST 含量为 10% ~15% 时拉伸强度较高, 而 MST 在 10% 时断裂伸长率出现峰值。图 5 给出了不同温度下冲击强度随 MST 含量的变化曲线。由图 5 可以看出, 室温下的冲击强度随 MST 含量增加而提高, 但是低温冲击强度在 MST 含量为 5% 左右时出现峰值。

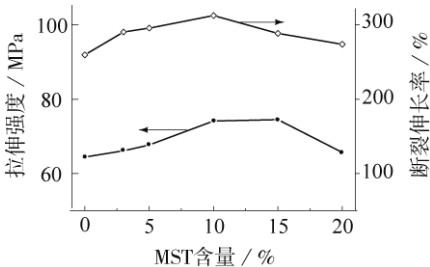


图 4 尼龙 6 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率随 MST 含量的变化曲线

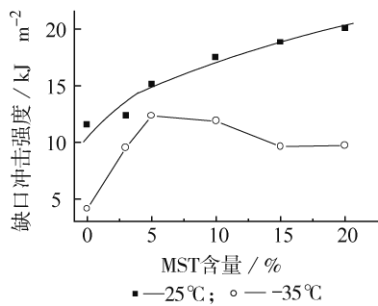


图 5 尼龙 6 复合材料的冲击强度随 MST 含量的变化曲线

3 尼龙 6 复合材料放大试验的配方和性能

综合考虑 MFR、流变性能、吸油率和力学性能等诸方面因素, 笔者认为 MST 含量在 10% 左右时较好。为了进一步验证上述结果, 笔者选择合理的配方(见表 1), 在双螺杆挤出机上又进行了制备尼龙 6 复合材料的放大试验, 并进行了吹塑试验, 已吹塑出了 500 mL 的瓶子。同时, 对其各方面的性能进行了研究, 结果如表 2 所示。从表 2 可以看出, 放大试验复合材料的吸油率显著下降, 渗油值很小, 所以提高阻隔性方面效果显著, 而且提高力学性能方面的

表 1 放大试验复合材料配方表

组分	C1	C2	C3	C4
尼龙 6 /%	95	93	90	85
MST /%	5	7	10	15

表 2 放大试验复合材料的综合性能表

项目	尼龙 6	C1	C2	C3	C4
拉伸屈服强度 /MPa	43.24	53.45	56.99	54.90	51.19
拉伸断裂强度 /MPa	64.45	56.46	60.19	55.92	60.90
断裂伸长率 /%	275.80	251.62	312.50	276.74	245.52
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	25℃	11.59	19.27	17.27	21.95
	-35℃	4.12	9.79	9.42	11.81
吸油率 /%	二甲苯	0.3995	0.1274	0.1569	0.1179
	汽油	0.3492	0.1556	0.2052	0.1707
MFR /g · (10 min) ⁻¹	11.35	0.8569	1.0369	0.5662	0.4313
渗油值 /g · d ⁻¹		0.069	0.058	0.035	0.060

STUDY ON THE BLOW-MOULDABLE NYLON 6 COMPOSITE WITH HIGH BARRIER

Qi Rongrong, Jin Xing, Zhou Chixing

(School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT The nylon 6/MST composites possessing high barrier and being blow-mouldable are studied. The barrier property, mechanical property, melt flow rate (MFR), rheological property of the materials are investigated in detail. The barrier property of the container made by the blow molding is excellent.

KEYWORDS nylon 6, rheological property, mechanic property, barrier, blow molding

SPE 中国联络中心(筹) 出席 2003 年 SPE 亚洲塑料科技研讨会

国际塑料科技界中具有重大影响的 SPE(塑料工程师协会)于 2003 年 11 月 12 日~14 日在日本名古屋市举办“2003 年 SPE 亚洲塑料科技研讨会”, 亚洲许多国家和地区派出代表出席, 会议气氛热烈。SPE 中国联络中心(筹)应邀参加会

效果也很明显, MFR 显著下降, 并且可以进行吹塑成型加工。从放大试验结果可以看出, 笔者得到了综合性能较好的高阻隔性可吹塑的尼龙 6 复合材料。

4 结论

通过 MST 与尼龙 6 进行反应共混, 研究了不同 MST 含量对复合材料的 MFR、流变性能、吸油率、拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度等的影响, 发现 MST 含量约为 10% 时可以得到综合性能优于尼龙 6 的高阻隔性可吹塑的材料, 该材料可以用作汽车燃油箱、农药瓶、药品瓶等有高阻隔性要求的包装材料的专用料, 具有广阔的应用前景。

参考文献

- 1 Subramanian, Pallatherim M. Nylon Compositions for Blowmolding. USP 5126407. 1992-06-30
- 2 Subramanian, Pallatherim M. Nylon Compositions for Blowmolding. USP 5122570. 1992-06-22
- 3 Lavengood, Richard E. Blow Molding Nylon Resins. USP 5043384. 1997-08-27
- 4 Fujimoto, Koji, Tamura, et al. Polyamide Resin Composition and Process for Producing the Same. USP 6255378. 2001-07-03
- 5 Hosokoshiyama, Hiroshi, Yoneyama, et al. Extrusion-Blow Molded Container Having Cylindrical Body and Metal Mold for Producing the Same. USP 6039204. 2000-03-21
- 6 Psarski M, Pracella M, Galeski A. Crystal phase and crystallinity of polyamide 6/functionalized polyolefin blends. Polymer, 2000, 41 (13): 4923
- 7 罗毅, 肖勤莎. 改性尼龙 6 工程塑料的现状和发展趋势. 中国塑料, 1998, 12(9): 9
- 8 Jarus D, Hiltner A, Baer E. Barrier properties of polypropylene/polyamide blends produced by microlayer coextrusion. Polymer, 2002, 43 (8): 2401
- 9 刘爱男, 关培添, 俞金凤, 等. 制造单层汽车油箱的 HDPE 基础树脂的研究. 石油化工, 1998, 27(9): 639

议, 倍受大会欢迎。南京立汉化学有限公司总裁杨垂统博士和中国工程塑料工业协会秘书长郑恺分别向大会介绍了中方筹备工作进展情况和工程塑料近年来发展概况, 受到与会代表的高度关注。(孙载坚)