

UHMWPE、PUR-T 对 PA6 共混改性研究

冯绍华 左建东 刘忠杰 孙凤阁 邱 宁

(青岛科技大学新材料重点实验室, 青岛 266042)

摘要 研究了超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、热塑性聚氨酯(PUR-T)及增容剂 POES 的用量对尼龙 6(PA6) 共混物力学性能的影响。结果表明, UHMWPE、PUR-T 均可改善 PA6 共混物的冲击性能, 二者作用互补可进一步提高 PA6 共混物的韧性; 而且在 3 份 POES 存在下, PA6/PUR-T/UHMWPE 共混物的冲击强度可大幅度提高, 是纯 PA6 的 3.2 倍, 综合性能也得到改善。

关键词 尼龙 6 热塑性聚氨酯 超高分子量聚乙烯 共混物 相容性 韧性

尼龙 6(PA6) 具有高的拉伸强度与韧性, 优良的耐磨性、自润滑性、耐化学药品性及突出的耐油性, 低温性能也较为突出, 且能自熄。其缺点是吸水率高, 影响尺寸稳定性和电性能, 耐热性也有待提高, 干态和低温下缺口冲击强度较低, 这些不足限制了 PA6 的广泛应用^[1]。PA6 分子之间能形成氢键, 分子间作用力大, 分子末端含有胺基及羧基, 是具有反应活性和强极性的结晶聚合物, 适宜于与其它聚合物掺混制备合金, 共混改性是改善 PA6 性能的有效方法之一。但 PA6 与多种聚合物相容性较差, 反应性增容技术促进了 PA6 合金的发展^[2]。

笔者研究了在反应性增容剂 POES(聚烯烃类接枝物)的作用下利用超高分子量聚乙烯(UHMWPE)和热塑性聚氨酯(PUR-T)^[3]的优异耐磨性和低温柔韧性来改善 PA6 的性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6: 济南聚利化纤有限公司;

PUR-T: 烟台富海高分子材料厂;

UHMWPE: M-II, 北京助剂二厂;

POES: 美国杜邦公司。

1.2 仪器和设备

平行双螺杆挤出机: 35 型, 南京科亚公司;

拉伸试验机: LJ-1000 型, 广州实验仪器厂;

简支梁冲击机: X CJ-40 型, 河北承德试验机厂;

注塑机: 130 K 型, 香港震雄机器有限公司。

1.3 共混物试样制备

图 1 为 PA6 共混物试样制备工艺流程图。

1.4 性能测试

在干态条件下, 注塑试样存放 24 h 后按国家标准进行测试。拉伸性能按 GB/T1040-1992 测试;

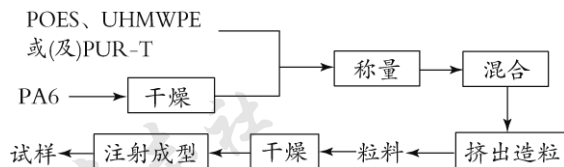


图 1 PA6 共混物试样制备工艺流程图

简支梁缺口冲击强度按照 GB/T1043-1993 测试; 弯曲强度按照 GB/T 9341-2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 UHMWPE 用量对 PA6 共混物力学性能的影响

图 2 为在增容剂 POES 存在下 UHMWPE 用量对 PA6 共混物力学性能的影响。从图 2 a 可以看到, 加入 UHMWPE 后, PA6/UHMWPE 共混物的冲击强度总的呈降低趋势, 但仍高于纯 PA6 的冲击强

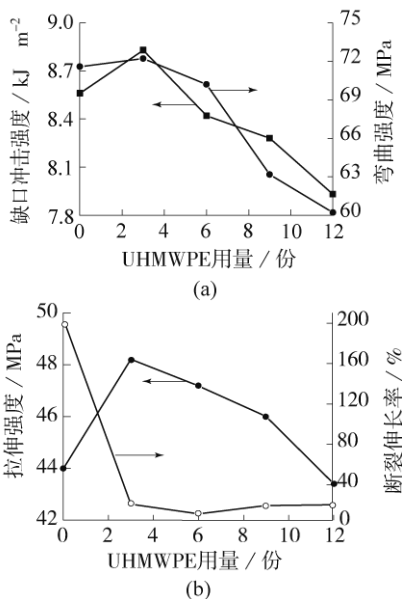


图 2 UHMWPE 用量对 PA6 共混物力学性能的影响

度(未示出,为 4.5 kJ/m^2)。这是由于 PA6 具有强极性的酰胺基,与非极性的 UHMWPE 相容性较差,在 POES 的作用下, UHMWPE 用量少于 3 份时,冲击强度稍有提高,当 UHMWPE 用量约为 3 份时冲击强度达到最大值,而后由于 POES 的用量一定, PA6/UHMWPE 共混物的冲击强度随着 UHMWPE 用量的增加、POES 增容效果的降低而逐渐降低。PA6/UHMWPE 共混物的弯曲强度也在 UHMWPE 用量为 3 份时出现极大值,当其用量大于 3 份后,则随着 UHMWPE 用量的增加而降低。弯曲强度反映了材料刚性的大小,由于韧性材料的加入,共混物的分子链柔性增加,刚性则略有降低^[4]。

由图 2 b 可见, PA6/UHMWPE 共混物的拉伸强度均高于纯 PA6,特别是当 UHMWPE 用量约为 3 份时,体系的拉伸强度出现一极大值,当 UHMWPE 用量大于 3 份后,拉伸强度则随 UHMWPE 用量增加而逐渐降低。这是因为当 UHMWPE 用量少时,在 POES 作用下, UHMWPE 较均匀地分散于 PA6 基体中,两相界面的粘合性较好,从而提高了 PA6/UHMWPE 共混物的拉伸强度。而 PA6/UHMWPE 共混物的断裂伸长率比纯 PA6 有较大降低。当其用量小于 6 份时,断裂伸长率随 UHMWPE 用量增加而急剧下降,并在 UHMWPE 用量为 6 份时出现极小值,当用量大于 6 份后,断裂伸长率保持相对平缓。A. Valenza 认为,断裂伸长率是对界面最为敏感的力学性能^[5],在 UHMWPE 用量为 6 份时,分散相与连续相之间结合力很差,致使断裂伸长率最低。

考虑到改善 PA6/UHMWPE 共混物的综合力学性能,选定 UHMWPE 的用量以 3 份为最佳。

2.2 PUR-T 用量对 PA6 共混物力学性能的影响

图 3 示出 PUR-T 用量对 PA6 共混物力学性能的影响。由图 3 a 可知,随 PUR-T 用量的增加, PA6/PUR-T 共混物的缺口冲击强度逐渐提高,当 PUR-T 用量为 10 份时出现最大值。这是因为 PUR-T 的加入使 PA6 的结晶度降低,无定形区含量增大,体现为较好的韧性。可见 PUR-T 在一定用量范围内对 PA6/PUR-T 共混体系具有增韧作用,但效果不很明显。当 PUR-T 用量超过 10 份后,其缺口冲击强度降低。PA6/PUR-T 共混物的弯曲强度则随着 PUR-T 用量的增加呈降低趋势,当 PUR-T 用量小于 20 份时降低幅度较小,当用量为 20~40 份时降低较快。这是由于 PUR-T 分子链柔性较大,当其用量增大时柔性增加,弯曲强度则降低。

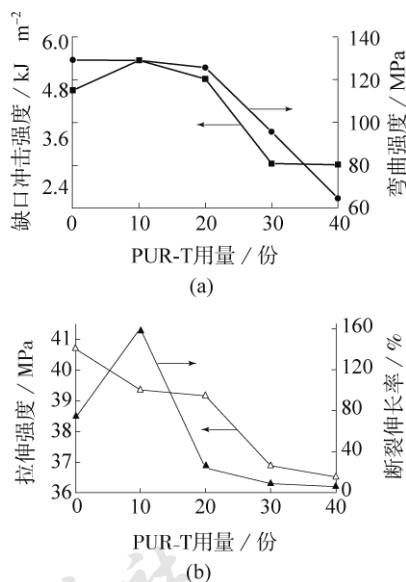


图 3 PUR-T 用量对 PA6 共混物力学性能的影响

从图 3 b 可以看出,随着 PUR-T 用量的增加, PA6/PUR-T 共混物的拉伸强度逐渐降低,特别是 PUR-T 的用量超过 20 份后降低尤为明显。这是因为 PUR-T 的加入降低了 PA6 的结晶度,使分子间作用力减小,拉伸强度也降低。与纯 PA6 相比, PUR-T 的加入使 PA6/PUR-T 共混物的断裂伸率先提高,在 PUR-T 用量为 10 份时达到最大值,而后断裂伸长率则随 PUR-T 用量增加而急剧降低。这可能是因为 PUR-T 用量少时能相对均匀地分散于基体中,材料发生应变时 PUR-T 中的柔性链段易于发生链段运动,在形变过程中消耗能量,从而提高了断裂伸长率,随着 PUR-T 用量的增加, PA6 与 PUR-T 的相容性变差,界面结合力变小,故断裂伸长率降低。

考虑到 PA6/PUR-T 共混物的综合力学性能, PUR-T 对 PA6 改性的最佳用量为 10 份。

2.3 POES 对 PA6/PUR-T 共混物的增容

在 PA6 中添加 10 份 PUR-T,以增容剂 POES 为变量来研究 PA6/PUR-T 共混物的力学性能。POES 用量对 PA6/PUR-T 共混物力学性能的影响见图 4。由图 4 a 可知,随着 POES 用量的增加, PA6/PUR-T 共混物的冲击强度呈提高趋势。当 POES 用量为 3 份时出现一较大值,当 POES 用量为 5 份时又有一极小值。POES 的加入明显地提高了材料的冲击强度,这表明 POES 不但能改善 PA6/PUR-T 共混物的相容性,而且能产生协同效应,使 PA6/PUR-T 共混物的界面形成银纹,从而有利于 PA6/PUR-T 共混物冲击强度的改善。而 PA6/PUR-T 共混物的弯曲强度却随着 POES 用量的增加而逐渐降低,这是材料

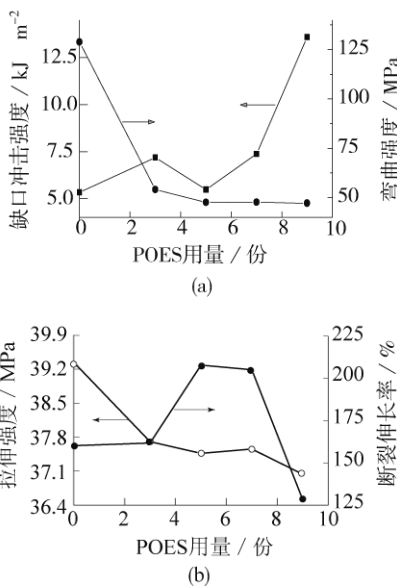


图 4 POES 用量对 PA6 共混物力学性能的影响

韧性增加的必然结果。由图 4 b 可见,随着 POES 用量的增加,PA6/PUR-T 共混物的拉伸强度逐渐减小。这可能是因 POES 为烯烃类接枝物,其分子刚性远低于 PA6,所以随着 POES 含量的增加,拉伸强度呈降低趋势。当 POES 用量小于 5 份时,PA6/PUR-T 共混物的断裂伸长率随 POES 用量的增加而提高;当 POES 用量大于 5 份后,PA6/PUR-T 共混物的断裂伸长率先缓慢降低而后快速降低。可以认为,在 POES 用量小于 5 份时,PA6 与 PUR-T 的相容性较好,两者发生了反应性结合,因而断裂伸长率提高;在 POES 用量大于 5 份后,可能是 POES 与 PA6 间发生了相转变,使 PA6 与 PUR-T 的相容性下降,致使断裂伸长率降低。

为提高 PA6/PUR-T 共混物的冲击强度,确定 POES 的最佳用量为 3 份。

2.4 PUR-T、UHMWPE 对 PA6 的共混改性

为获得对 PA6 更好的改性效果,笔者设计了由 90 份 PA6、10 份 PUR-T、3 份 UHMWPE、3 份 POES 组成的配方,并对所制试样的各项性能进行了测试,其结果见表 1。由表 1 可看出,在 POES 的存在下,

PA6/PUR-T/UHMWPE 共混物的缺口冲击强度、弯曲强度都有大幅度的提高,其中缺口冲击强度达到 14.55 kJ/m^2 ,为纯 PA6(4.5 kJ/m^2) 的 3.2 倍;同时 PUR-T 还赋予该共混物良好的断裂伸长率。总之,两者共同作用的效果,使 PA6/PUR-T/UHMWPE 共混物的综合力学性能提高。

表 1 PA6/PUR-T/UHMWPE 共混物的各项性能

项 目	数 值
缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	14.55
拉伸强度 / MPa	43.56
断裂伸长率 / $\%$	35
弯曲强度 / MPa	117.60
维卡软化点 / $^{\circ}\text{C}$	210
硬度 / MPa	117

3 结论

(1) UHMWPE 可以改善 PA6 的冲击性能,但断裂伸长率降低,其最佳用量为 3 份。

(2) PUR-T 可使 PA6 的冲击强度有所增大,同时断裂伸长率有明显提高。PUR-T 的最佳用量为 10 份。

(3) POES 能提高 PA6 的冲击强度,但使其弯曲、拉伸强度降低。POES 的最佳用量为 3 份。

(4) 在 3 份增容剂 POES 的作用下,由 90 份 PA6、10 份 PUR-T 及 3 份 UHMWPE 组成的 PA6/PUR-T/UHMWPE 共混物的综合力学性能得到提高,尤其是缺口冲击强度达到 14.55 kJ/m^2 ,为纯 PA6 的 3.2 倍。

参 考 文 献

1 [日] 福本修. 聚酰胺树脂手册. 施祖培, 等译. 北京: 中国石化出版社, 1994.

2 吴培熙, 张留城. 聚合物的共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.

3 [美] 霍尔登 G. 热塑性弹性体. 北京: 化学工业出版社, 2000.

4 陶国良, 匡黎敏, 吕坤. PA6/HDPE/EVA 三元共混改性的研究. 工程塑料应用, 1992, 20 (3): 20

5 冯钠, 刘晓明, 项素云, 等. 阻隔改性组分 PA6 对 HDPE/PA6 合金性能的影响. 工程塑料应用, 2000, 28 (6): 3

STUDY ON THE BLENDING MODIFICATION OF PA6 WITH UHMWPE AND PUR-T

Feng Shaohua, Zuo Jiandong, Liu Zhongjie, Sun Fengge, Qiu Ning

(Key Lab of Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

ABSTRACT The influence of the ratio of PUR-T, UHMWPE and compatibilizer POES on the mechanical properties of PA6 blends were discussed. The results showed that PUR-T and UHMWPE could respectively improve the toughness of PA6, after complement, the toughness of PA6 was increased evidently. When the content of POES was about 3 parts, the impact strength of PA6/PUR-T/UHMWPE was increased by 3.2 times.

KEYWORDS Nylon 6, thermoplastic polyurethane, UHMWPE, blend, compatibility, toughness