

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.07.019

PA6 / POE-g-MAH / PE-UHMW 材料的制备及性能^{*}

吴进雪,王亚洁,谭洪生,景新阳,朱凯莉,马晓敏

(山东理工大学材料科学与工程学院,山东淄博 255049)

摘要:以耐热改性组分尼龙6 (PA6) 为基体材料,超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 为综合性能平衡组分,增韧剂马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物 (POE-g-MAH) 为相容剂,制得 PA6 / PE-UHMW / POE-g-MAH 三元复合材料。研究表明,POE-g-MAH 的加入可改善 PA6 的韧性,但降低了 PA6 的拉伸强度,随着 POE-g-MAH 加入量增加,PA6 断裂伸长率逐渐增加,当添加量为 30% 时,断裂伸长率达到最大值 397%,拉伸强度为 39 MPa。PE-UHMW 组分不仅提高了复合材料的拉伸强度和韧性,同时改善了其耐水解性能。当 PA6 : POE-g-MAH : PE-UHMW = 70 : 30 : 10 时,断裂伸长率提高至 477%,拉伸强度为 42 MPa。通过扫描电子显微镜分析观察复合材料的微观形态,发现在 PA6 基体中 POE-g-MAH 和 PE-UHMW 形成“核-壳”结构,对 PA6 韧性的提高起到了协同作用。

关键词: 尼龙6; 超高分子量聚乙烯; 共混改性; 相容剂; 微观结构

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)07-0096-05

Preparation and Properties of PA6 / POE-g-MAH / PE-UHMW Composites

Wu Jinxue, Wang Yajie, Tan Hongsheng, Jing Xinyang, Zhu Kaili, Ma Xiaomin

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract : Nylon6 (PA6) / ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) / maleic anhydride grafted polyolefin (POE-g-MAH) ternary composites were prepared by using PA6 as the matrix material, PE-UHMW as the comprehensive balance component and POE-g-MAH as the compatibilizer. The results show that the addition of POE-g-MAH could improve the toughness of PA6, but reduce the tensile strength of PA6. With the increase of POE-g-MAH content, the elongation at break of PA6 increase gradually, when the content of POE-g-MAH reach 30%, the elongation at break of PA6 reach a maximum of 397%, the tensile strength is 39 MPa. PE-UHMW component not only improve the toughness of the composites, but also improve the tensile strength and hydrolysis resistance of the composites. When PA6 : POE-g-MAH : PE-UHMW = 70 : 30 : 10, the elongation at break of PA6 increase to 477% and the tensile strength is 42 MPa. The microstructure of PA6 was observed by scanning electron microscope analysis. It was found that POE-g-MAH and PE-UHMW formed a core-shell structure in PA6 matrix, which had the synergistic effect on the improvement of PA6 toughness.

Keywords : nylon 6 ; ultra-high molecular weight polyethylene ; blending modification ; compatibilizer ; microstructure

尼龙6 (PA6) 是目前应用最广、产量最大的聚酰胺塑料之一,作为普遍使用的工程塑料,其具有优良的力学性能、耐热性、耐磨性、耐化学药品性,流动性好,易于加工等优点^[1-3]。PA6 熔点在 230℃ 左右,可在 180℃ 左右正常使用^[4]。但是,PA6 韧性差,断裂伸长率在 100% 左右,无法满足油田对于抽油内衬管材料韧性方面的要求。同时,PA6 在水性环境中极易水解,性能出现严重的下降,导致 PA6 无法在潮湿的环境中长期使用^[5-6]。

笔者采用马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物 (POE-g-MAH) 与超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 对 PA6 进行增韧改性,探讨 POE-g-MAH 对 PA6 的增韧作用以及 POE-g-MAH 与 PE-UHMW 对 PA6

增韧的协同作用,并对材料的力学性能、耐磨性以及耐水解性进行测试。通过扫描电子显微镜 (SEM) 对材料的微观结构进行表征。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6 : 1022B, 苏州云辰工程塑料有限公司;

POE-g-MAH : A2616, 上海坤震材料有限公司;

PE-UHMW : 4012, 塞拉尼斯 (中国) 化工有限公司;

抗氧剂 : 1010, 东莞市山一塑化有限公司。

^{*} 山东省自然科学基金项目 (ZR2011EMM012)

联系人: 谭洪生, 教授, 主要从事高分子材料的加工与改性

收稿日期: 2017-05-01

1.2 主要设备及仪器

平行双螺杆挤出机: SHJ-36 型, 南京承蒙机械有限公司;

注塑机: SZ-45 / 400DC 型, 宁波市金星塑料机械有限公司;

电子万能试验机: 5969 型, 美国 Instron 公司;

SEM: H-700 型, 日本日立公司;

超级恒温水浴: CH1006 型, 上海平轩科学仪器有限公司;

简支梁冲击试验机: JC-25 型, 济南德瑞克仪器有限公司;

砂浆磨损试验机: MSH 型, 张家口诚信实验设备有限公司。

1.3 试样制备

将 PA6 置于真空干燥箱中于 80℃ 干燥 12 h, 自然冷却至室温。将 PA6, POE-g-MAH, PE-UHMW 以及抗氧化剂按一定比例混合均匀, 经双螺杆挤出机挤出造粒, 螺杆转速 75 r/min, 挤出机 1~6 区的温度分别设置为 80, 180, 230, 245, 245, 240℃, 机头温度为 235℃, 将粒料放入 80℃ 的真空干燥箱中干燥 12 h。干燥后的粒料通过注塑机制备标准样条, 注塑温度为 270℃。

1.4 性能测试

(1) 力学性能测试。

按 GB/T 1040-2006 测试共混物的拉伸强度和断裂伸长率, 拉伸速率 50 mm/min, 室温 23℃。试样尺寸为 150 mm × 20 mm × 4 mm 的哑铃型样条。

按 GB/T 1043.1-2008 测试共混物冲击强度, 试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm, 单侧 V 型缺口, 缺口深度 2 mm。

(2) 砂浆磨损率的测定。

复合材料磨损试验采用砂浆磨损法, 具体条件为, 砂水比 3 : 2, 转速 900 r/min, 试验时间 3 h, 样条尺寸 80 mm × 10 mm × 4 mm, 温度为室温 23℃。实验前后, 试样都需用丙酮清洗干净, 在烘箱中于 50℃ 干燥 30 min, 然后称量样品质量。

(3) 耐水解测定。

将样条浸入温度为 95℃, pH=3 的水浴中, 浸泡一定的时间后, 将样条取出烘干, 测试其力学性能。

(4) SEM 测试。

将试样在液氮中脆断后, 放入 100℃ 的二甲苯中刻蚀, 然后表面喷金, 用 SEM 观察其表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 POE-g-MAH 含量对 PA6 性能的影响

图 1 为不同 POE-g-MAH 含量时 PA6 材料的拉伸性能。从图 1 可以看出, 随着 POE-g-MAH 含量的增加, 复合材料的拉伸强度逐渐降低, 断裂伸长率则呈现出先上升后缓慢下降的趋势, 当 POE-g-MAH 含量为 30% 时, PA6 复合材料的断裂伸长率达到最大值, 为 397%, 拉伸强度为 39 MPa。这是由于 POE-g-MAH 弹性体分散在 PA6 基体中作为应力集中点, 当复合材料受到外力时, POE-g-MAH 弹性体发生形变吸收外部能量, 因此, PA6 复合材料的韧性增加, 即断裂伸长率增加。同时, 弹性体的加入, 使得 PA6 复合材料分子链的运动变得容易, 因此, PA6 复合材料的拉伸强度下降。但当 POE-g-MAH 弹性体的含量超过 30% 时, 复合材料的断裂伸长率下降, 这是由于 POE-g-MAH 含量越大, 分散相的尺寸越大, 当受到外力时, 弹性体发生形变, 产生较大的空洞效应^[7], 使得应力在此扩展, 加快了 PA6 复合材料的断裂。

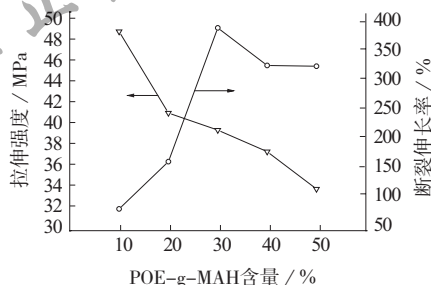


图 1 不同 POE-g-MAH 含量时 PA6 材料的拉伸性能

图 2 为不同 POE-g-MAH 含量时 PA6 材料的冲击强度。由图 2 可以看到, 复合材料的冲击强度随 POE-g-MAH 质量分数的增加表现出先快速增加后趋于稳定。当 POE-g-MAH 含量达到 30% 时, 复合材料的冲击强度达到较高值, 随着 POE-g-MAH 含量的进一步增加, 复合材料的冲击强度增加缓慢。POE-g-MAH 的加入, 在 PA6 基体中作为应力集中点^[8], 当复合材料受到外界应力时, 基体中的弹性体通过形变吸收外界能量, 使得复合材料的冲击强度得到提高。但是当 POE-g-MAH 的含量超过 30% 时, 分散相的尺寸分布不均, 当受到外力时, 基体中较大的分散相受到剪切力的作用极易破裂, 产生较大的材料缺陷, 促进材料的破裂。因此, POE-g-MAH 含量超过 30% 时, 材料冲击强度提高不明显。

图 3 为不同 POE-g-MAH 含量时 PA6 复合材料的维卡软化点。由图 3 可以看出, POE-g-MAH

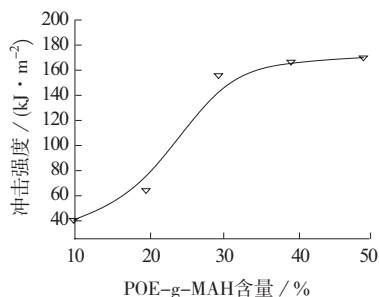


图2 不同 POE-g-MAH 含量时 PA6 材料的冲击强度

的加入,使得 PA6 复合材料的维卡软化点出现较大幅度的下降,当添加量大于 10% 后,复合材料的维卡软化点下降缓慢。这是由于 PA6 基体中加入弹性体 POE-g-MAH,使得 PA6 分子链在高温下的运动变得相对容易,因此,复合材料的耐高温蠕变性下降。但是,由于 PA6 具有出色的耐高温性,当 POE-g-MAH 的含量低于 50% 时,PA6 作为基体,在复合材料中形成骨架结构,使得复合材料仍保持较高耐高温蠕变性。

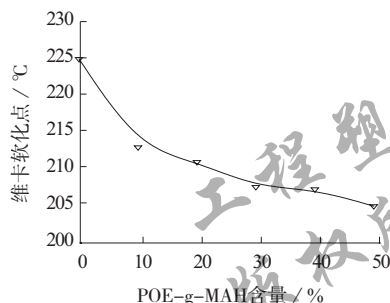


图3 不同 POE-g-MAH 含量时 PA6 材料的维卡软化点

2.2 PE-UHMW 含量对 PA6/POE-g-MAH/PE-UHMW 性能影响

当 POE-g-MAH 含量为 30% 时,PA6 复合材料韧性最佳,因此,固定 PA6 : POE-g-MAH=70 : 30,探究 PE-UHMW 含量对 PA6/POE-g-MAH/PE-UHMW 复合材料性能的影响。图 4 为不同 PE-UHMW 含量时 PA 复合材料的拉伸性能。由图 4 可以看到,复合材料的拉伸强度随着 PE-UHMW 含量的增加表现出先增加后迅速下降,当 PE-UHMW 含量为 10 份时,复合材料的拉伸强度达到最大值

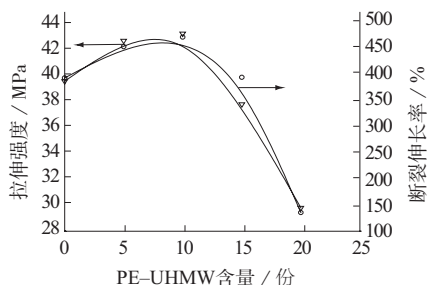


图4 不同 PE-UHMW 含量时 PA6 材料的拉伸性能

42 MPa,断裂伸长率提高至 477%。复合材料断裂伸长率的变化趋势与拉伸强度的相同,当 PE-UHMW 含量为 10 份时,复合材料的断裂伸长率同样达到最大值。这主要是由于 PE-UHMW 的加入,在 PA6 基体中形成了“核-壳”结构^[9-10],PE-UHMW 为核,POE-g-MAH 为壳,“核-壳”结构能够较大地提升复合材料的韧性和强度。

图 5 为不同 PE-UHMW 含量时 PA6 材料的磨损率。由图 5 可以看到,PA6 复合材料的磨损率随着 PE-UHMW 含量的增加而逐渐降低。这是由于 PE-UHMW 具有极佳的耐磨性和自润滑性。随着复合材料中 PE-UHMW 含量的增加,复合材料表面的 PE-UHMW 增多,当复合材料受到摩擦时,材料表面的 PE-UHMW 会对复合材料起到润滑的作用,从而降低了摩擦系数,同时 PE-UHMW 本身极高的耐磨性降低了复合材料的磨损。

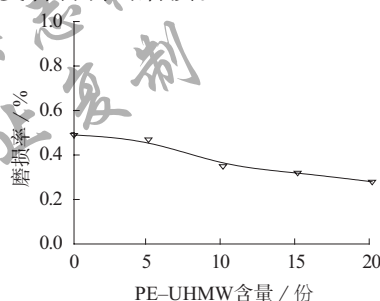


图5 不同 PE-UHMW 含量时 PA6 材料的磨损率

2.3 PA6/POE-g-MAH/PE-UHMW 材料耐水解性

图 6 为不同 PE-UHMW 含量时 PA6 材料拉伸强度的耐水解性。图 7 为不同 PE-UHMW 含量时 PA6 材料断裂伸长率的耐水解性。由图 6、图 7 可以看到,对于纯 PA6,在水解 24 h 后,拉伸强度下降约 60%,断裂伸长率下降约 63%;水解 48 h 后,拉伸强度下降约 80%,断裂伸长率下降约 95%。这是由于 PA6 中的端氨基与水反应,使得 PA6 水解,性能下降。当加入 30% POE-g-MAH 后,水解 24 h 后,复合材料的拉伸强度下降约 15%,断裂伸长率下降约 28%;水解 48 h 后,拉伸强度下降约 20%,断裂伸长率下降约 33%。POE-g-MAH 的加入,使复合材料的耐水解性相对于纯 PA6 有一定程度的提高,这是由于 POE-g-MAH 中的马来酸根与 PA6 的端氨基反应,屏蔽掉了 PA6 的一部分端氨基,因此,PA6 的耐水解性得到提高。复合材料中加入 PE-UHMW 后,当 PE-UHMW 含量为 5% 时,复合材料在水解 5 d 后,拉伸强度和断裂伸长率没有出现下降,当水解 7 d 后,拉伸强度下降约 21%,断裂伸长率下降约

51%; 水解 14 d 后, 拉伸强度下降约 26%, 断裂伸长率下降约 88%。此时, 拉伸强度为 32 MPa, 仍保持较高水平, 断裂伸长率为 56%, 韧性变差。当 PE-UHMW 含量为 10% 时, 复合材料在水解 5 d 后, 拉伸强度和断裂伸长率同样没有出现下降, 当水解 7 d 后, 拉伸强度下降约 16%, 断裂伸长率下降约 38%; 水解 14 d 后, 拉伸强度下降约 18%, 断裂伸长率下降约 71%, 此时拉伸强度为 35 MPa, 断裂伸长率为 138%, 综合性能还比较优异。当 PE-UHMW 含量为 15% 时, 耐水解性也有很大提升, 但是, 其本身拉伸强度以及断裂伸长率的数值要低于 PE-UHMW 含量为 5% 和 10% 时复合材料的数值。这是由于当 PE-UHMW 含量为 15% 时, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率出现了下降。这是复合材料中“核-壳”结构的消失、PE-UHMW 与 PA6 基体界面缺陷造成的。因此, 当 PE-UHMW 含量为 10% 时, 复合材料的耐水解性最佳。

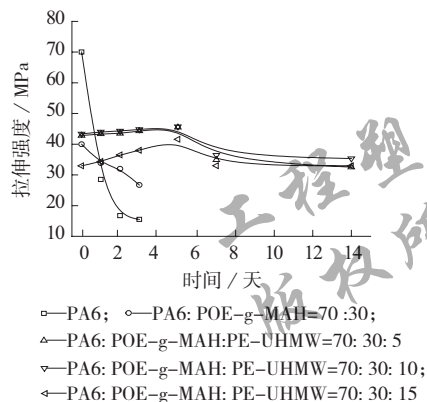


图 6 不同 PE-UHMW 含量时 PA6 材料拉伸强度的耐水解性

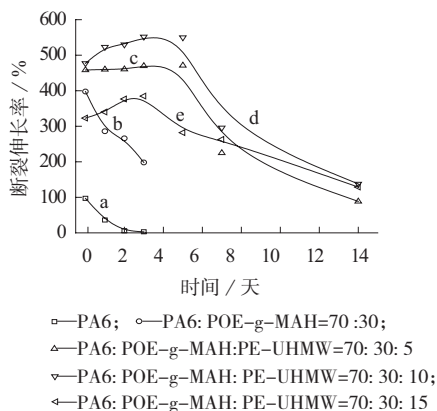


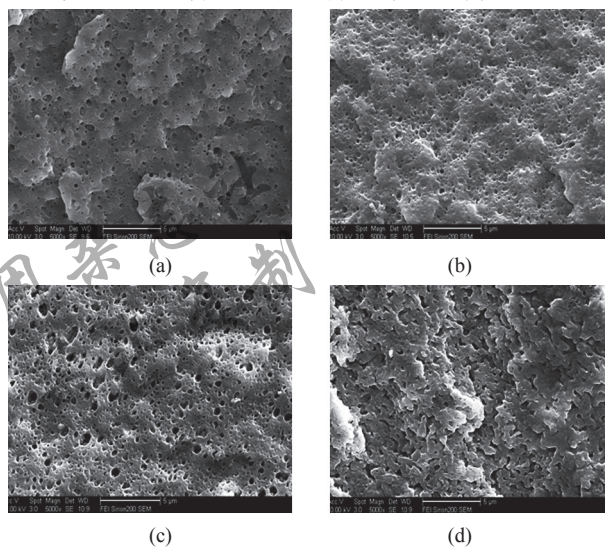
图 7 不同 PE-UHMW 含量时 PA6 材料断裂伸长率的耐水解性

复合材料耐水解性的提高, 主要由双重因素决定。一是 POE-g-MAH 对 PA6 端氨基的屏蔽作用; 二是非极性材料 PE-UHMW 对水的阻隔作用。

2.4 复合材料微观结构表征

图 8 为 POE-g-MAH 不同含量时 PA / POE-g-

MAH 复合材料表面刻蚀后 SEM 图。由图 8a~图 8d 可以看到, 随着 POE-g-MAH 含量增加, POE-g-MAH 相的尺寸逐渐增大, 当 POE-g-MAH 的含量超过 40% 时, 相态的尺寸变得不均匀, 图片中出现的较大的孔洞, 可能是由于 POE-g-MAH 相团聚造成的。当 POE-g-MAH 的含量达到 50% 时, POE-g-MAH 相与相之间相互连接, 形成了一种尺寸更大的不规则分布形态。当 POE-g-MAH 相的尺寸较大时, 材料受到外部应力时, 该相会因为变形产生较大的空穴效应, 进而带来较大的材料缺陷, 导致材料的破裂, 对应了复合材料断裂伸长率的下降。

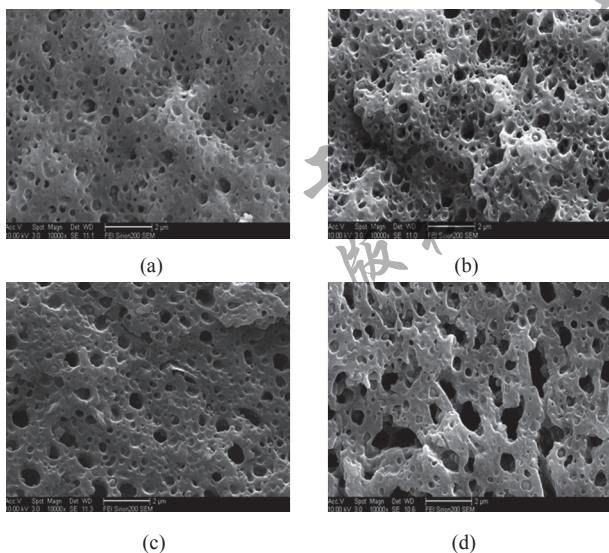


POE-g-MAH 含量: a—20%; b—30%; c—40%; d—50%

图 8 PA6 / POE-g-MAH 复合材料表面刻蚀后 SEM 图

图 9 为固定 PA6 : POE-g-MAH 为 70 : 30, 当 PE-UHMW 不同含量时 PA / POE-g-MAH / PE-UHMW 复合材料表面刻蚀后 SEM 图。由图 9a~图 9d 可以看到, 随着 PE-UHMW 含量增加, 材料中孔洞的尺寸不断增加。当 PE-UHMW 含量达到 5 份, 材料中出现“核-壳”结构。同时发现, 当 PE-UHMW 含量为 5 份时, 材料中“核-壳”结构较少, 当 PE-UHMW 含量为 10 份时, 材料中“核-壳”结构较多。“核-壳”结构的出现使得复合材料的力学性能以及韧性得到增强。弹性体加入到 PA6 基体中时, 当材料受到外部应力时, 弹性体会产生空穴效应, 产生较大的变形吸收外部应力, 因此, 材料的韧性会提高。但是材料中的弹性体作为应力集中点, 会受到较大的剪切力, 当应力超过弹性体的模量临界值 $5E/6$ (E 为弹性体的杨氏模量) 时, 基体中的弹性体会发生破裂, 产生较大的空洞, 带来较大的材料缺陷, 最终导致材料的破裂。当复合材料中加

入 PE-UHMW 时, POE-g-MAH 会分散在 PA6 基体与 PE-UHMW 分散相之间,包裹住 PE-UHMW 形成一种“核-壳”结构。当材料受到外部应力时, PE-UHMW 会对 POE-g-MAH 起到支撑作用,防止 POE-g-MAH 的破裂,从而能够更好地在分散相与基体间传递应力,提高复合材料的韧性。当 PE-UHMW 含量超过 15 份时,复合材料的力学性能开始下降,这是因为 PE-UHMW 的含量过多,导致材料中形成的完整的“核-壳”结构减少,会出现半包裹形式,甚至有些 PE-UHMW 会以单独的分散相形式分散在 PA6 基体中,如图 9c、图 9d 所示。由于 PA6 与 PE-UHMW 的相容性很差,因此导致了材料性能的下降。通过图 9c、图 9d 也可以发现,相较于图 9a、图 9b,孔洞的尺寸变大且形状变得不规则。这可能是由于随着 PE-UHMW 含量的增大, PE-UHMW 相的尺寸增大,包裹或者半包裹着 PE-UHMW 的 POE-g-MAH 在被刻蚀掉的时候,会将 PE-UHMW 一起刻蚀掉,因此会留下较大的孔洞。



PE-UHMW 份数: a—5 份; b—10 份; c—15 份; d—20 份

图 9 PA6/POE-g-MAH/PE-UHMW 复合材料表面刻蚀后 SEM 图

3 结论

当 POE-g-MAH 的含量为 30% 时,复合材料的韧性最佳。PE-UHMW 的加入,使得复合材料的拉伸强度和断裂伸长率得到提高,当 PE-UHMW 的添加量为 10 份时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 10% 和 22%。同时 PE-UHMW 的加入使得复合材料的磨损率下降。复合材料的维卡软化点随着 POE-g-MAH 含量的增加而逐渐下降,但是当 POE-g-MAH 的含量小于 50% 时,复合材料的维卡软化点仍保持较高水平,这主要与基体 PA6 在复

合材料中形成的骨架结构有关。

POE-g-MAH 对 PA6 端氨基的屏蔽作用以及 PE-UHMW 对水的阻隔作用使得复合材料的耐水解性得到极大的提高。通过 SEM 图片发现在 PA6 基体中 POE-g-MAH 和 PE-UHMW 形成“核-壳”结构,对 PA6 韧性的提高起到了协同作用。

参考文献

- [1] 许军,马静,丁会利.工程塑料 PA6 增韧改性的研究进展[J].塑料工业,2015,43(12):1-4.
Xu Jun, Ma Jing, Ding Huili. Study progress in toughening engineering plastics nylon6[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(12):1-4.
- [2] 景新阳,于元章.UHMWPE/HDPE/PA1012 复合材料的制备及性能研究[J].塑料工业,2016,44(10):14-17.
Jing Xinyang, Yu Yuanzhang. Preparation and performance research of UHMWPE/HDPE/PA1012 composites[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(10):14-17.
- [3] Fu Yan, Song Haihe, Zhou Chao, et al. Modification of the grafting character to prepare PA6/ABS-g-MAH blends with higher toughness and stiffness[J]. Polym Bull, 2013, 70(6):1 853-1 862.
- [4] Zhou Liwei, Yang Wan, Chen Xiumei, et al. Toughening of PA6 nanocomposites by reactive acrylonitrile-butadiene-styrene core-shell rubber particles[J]. Polymer Composites, 2014, 35(5):864-871.
- [5] 张伟,别群梅,黄德骏,等.耐水解(醇解)玻璃纤维增强尼龙 66 的研究[J].工程塑料应用,2006,34(9):12-14.
Zhang Wei, Bie Junmei, Huang Dejun, et al. Study on glass fiber reinforced nylon 66 with hydrolyzing resistance(alcoholysis resistance)[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(9):12-14.
- [6] Kroll M, Langer B, Crellmann W. Toughness optimization of elastomer-modified glass-fiber reinforced PA6 materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(1):57-66.
- [7] Yu Suzhu, Yek Weiming, Ho Sookyin, et al. Microstructure and impact strength of polyamide 6 composites[J]. Materials Today Communications, 2015, 4:199-203.
- [8] Kim J G, Lee J, Son Y G. Toughening of nylon 6 with a ethylene-octene copolymer grafted with maleic anhydride and styrene[J]. Mater Letter, 2014, 126:43-47.
- [9] Wang Biaobing, Yang Yang, Guo Weinan. Effect of EVOH on the morphology, mechanical and barrier properties of PA6/POE-g-MAH/EVOH ternary blends[J]. Materials & Design, 2012, 40:185-189.
- [10] Li Lanpeng, Yin Bo, Zhou Yan, et al. Characterization of PA6/EPDM-g-MAH/HDPE ternary blends: The role of core-shell structure[J]. Polymer, 2012, 53(14):3 034-3 051.