低密度聚乙烯/高岭土对尼龙6的增韧增强协同作用研究

张凌燕 陈慧杰 魏婷婷 卜俊芬 赖伟强 唐华伟
(武汉理工大学资源与环境工程学院，湖北 武汉 430070)

摘 要 采用γ-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(硅烷WD-70)改性高岭土和低密度聚乙烯(LDPE)共同共混改性尼龙6(PA6)，以聚乙烯接枝马来酸酐(PE-g-MAH)作增容剂，探讨高岭土和LDPE对尼龙6增强增韧的协同作用。结果表明较优配方为PA6/LDPE/高岭土/接枝物=100份/7份/15份/7份，复合材料弯曲强度提高21.1%，缺口冲击强度提高6.7%，吸水率降低32.5%，材料成本降低16%，抗拉强度和硬度略有降低。

关键词 尼龙6 LDPE 高岭土 力学性能 增容剂
中图分类号：TQ325;TD985 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-8098(2008)03-0003-04

Study of the Synergisms of LDPE and Kaolin to Reinforced Nylon6

Zhang Lingyan Chen Huijie Wei Tingting Bu Junfen Lai WeiQiang Tang Huawei
(College of Resource and Environment Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070)

Abstract The synergisms of kaolin modified by γ-(methacryloyl)-propyl silane blended with LDPE to reinforced nylon6 by using maleic anhydride grafted polyethylene (PE-g-MAH) as a compatibilizer were discussed. The results showed the better formula was PA6/LDPE/Kaolin/PE-g-MAH = 100/7/15/7, responding to the bending strength of the composite materials increased by 21.1%, notched impact strength increased by 6.7%, water absorption decreased by 32.5%,the costs of material reduced by 16%,while tensile strength and hardness decreased a little.

Key words nylon6 LDPE kaolin mechanical properties compatibilizer

尼龙6(PA6)作为工程塑料的主要品种之一，综合性能优良，被广泛应用于汽车、电子电器、机械等领域，在代替传统的金属材料结构方面一直稳定增长，但因其极性强、吸水性大、吸水后冲击强度和弹性模量下降，抗蠕变性差等缺点，并且与通用塑料相比，工程塑料价格昂贵，限制它的使用[1~3]。目前，国内外关于PA6共混改性的研究很多，主要是填充改性和尼龙合金改性。矿物填料单独填充会使复合材料韧性损失严重。很多共混弹性体增韧研究又发现，大量弹性体的加入对复合材料的韧性有改善，但是材料的刚性损失较严重。随着科学技术的发展，目前对聚丙烯的改性研究中已有一些关于聚丙烯/弹性体/无机矿粉三元复合材料的研究[4,5]。本研究探讨了PA6/LDPE/高岭土三元复合材料的力学性能，研究高岭土、LDPE对PA6增强增韧的协同作用，对改善PA6性能和降低工程塑料成本有重要意义。

1 试验

1.1 主要原料、设备及仪器

尼龙6切片，岳阳巴陵石化化工化纤有限公司；低密度聚乙烯(LDPE)，中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司；马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH)，宁波能之光新材料科技有限公司；高岭土，广东茂名高岭土，d_{90}为10μm，白度83.3%，用硅烷WD-70改性后活化指数为65.0%。

双螺杆配混挤出机，SJSH-30型，南京橡塑机械厂；注射成型机，CJ50E-2型，震德塑机厂；电子拉力试验机，RGD-5，深圳市瑞格尔仪器有限公司；洛氏硬度计，XRH-150型，上海材料试验机厂；ZBC-25A简支梁试验机，深圳市瑞格尔仪器有限公司。

1.2 PA6/LDPE/高岭土三元复合材料的制备

将干燥好的改性高岭土粉和PA6、LDPE、接枝物(PE-g-MAH)、各种塑料助剂按配方在GH-10DY型高速捏合机中混合均匀。干燥后将物料加入SJSH-30型双螺杆挤出机的给料斗中，各区挤出温度设置在185℃~215℃之间，主机转速在35r/min下共混、挤出，冷却后经LQ-100型冷切粒机切粒，粒料经过干燥后再用CJ50E-2型注射成型机制备成测试样条。注射温度设定：一段240℃，二段235℃，三段220℃。各段射胶压力在45~65MPa之间，冷却时间25s。最后对成型样条进行力学性能测试。复合材料制备及性能测试流程见图1。

1.3 复合材料的性能测试

冲击性能按照GB/T 16420-1996测试；拉伸性能按GB/T 1040-92测试；弯曲性能按GB 9341-88测试；洛氏硬度按GB

收稿日期：2008-02-29

万方数据

9342-88 测试；吸水率按 GB/T 1034-1998 测试。

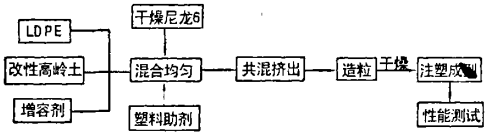


图1　复合材料制备及性能测试流程

2　试验结果与讨论

2.1　LDPE/高岭土共同直接改性PA6　按照图1所示流程，用硅烷 WD-70 改性高岭土填充复合材料，进行了改性高岭土填充量、LDPE 用量、接枝物用量三因素三水平正交试验，固定 PA6 用量为 100 份，每份 3g。综合各项性能，确定较优配方为改性高岭土填充 10 份，LDPE10 份，接枝物 10 份。此配方制得的复合材料各项性能见表 1。

表1　由正交试验确定较优配方下材料的各项性能

类型	缺口冲击强度 kJ/m²	拉拉强度 MPa	弯曲强度 MPa	洛氏硬度	吸水率 %
PA6纯样	9.64	64.75	36.70	114.9	2.68
较优配方	8.73	48.10	38.43	95.0	—

从表 1 可看出，材料弯曲强度增大，其它性能均不及 PA6 纯样，配方有待调整。

2.1.1　改性高岭土填充量对复合材料性能的影响：固定 LDPE 和接枝物用量分别为 10 份，变动改性高岭土填充量。改性高岭土填充量的变化对复合材料各项性能的影响及其变化规律，见图 2。

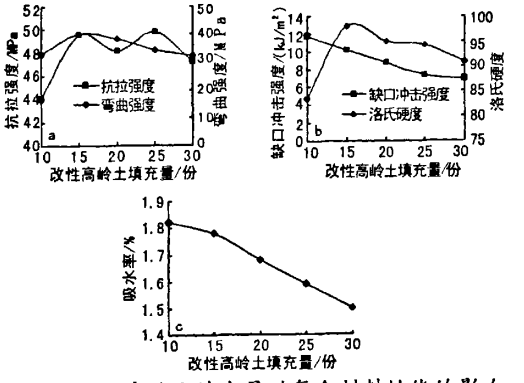


图2　改性高岭土填充量对复合材料性能的影响

从图 2a 可看出，随着改性高岭土填充量的增加，弯曲强度先增大后减小，当填充量为 15 份时，弯曲强度为 39.97MPa，比尼龙 6 纯样增大 8.9%；抗拉强度没有呈现明显的变化规律，但最大值 49.74MPa 仍低于尼龙 6 纯样。从图 2b 可看出缺口冲击强度逐渐降低，填充量为 10 份时的 11.82kJ/m² 和 15 份时的 10.21kJ/m²，分别比纯样提高了 22.6% 和 5.9%；洛氏硬度先增大后减小，填充量为 15 份时达到峰值 98.0，但还是比纯样降低了 14.7%。从图 2c 可看出，复合材料的吸水性随着改性高岭土填充量的增加呈直线下降，填充量为 15 份时的吸水率为 1.78%，比 PA6 纯样降低了 33.6%，表明改性高岭土的加入对尼龙 6 的高吸水性有很大改善。

综合各项性能，改性高岭土填充量为 15 份时的各项指标相对较好，填充量过小，复合材料刚性（硬度、抗拉强度）损失大；填充量过大，改性高岭土微粉在树脂基体中不能充分分散而形成聚团，与基体粘结不好，导致性能变差。

2.1.2　LDPE 用量对复合材料性能的影响：固定改性高岭土填充量为 15 份，接枝物用量为 10 份，变动 LDPE 的用量。LDPE 用量的变化对复合材料各性能的影响及其变化规律，见图 3。

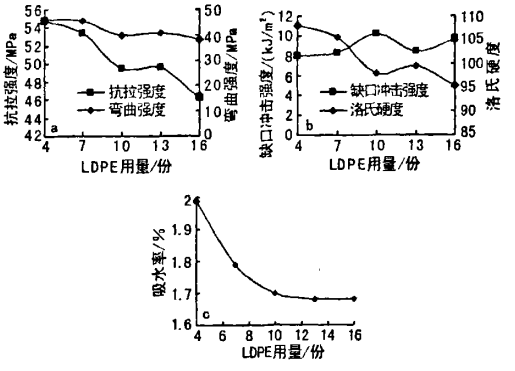


图3　LDPE用量对复合材料性能的影响

从图 3 可看出，随着 LDPE 用量的增加，抗拉强度、弯曲强度、洛氏硬度、吸水率的总体变化趋势是逐渐降低。弯曲强度的最大值 46.11MPa 比 PA6 纯样增大了 25.6%，说明 LDPE 的加入可提高复合材料的弯曲强度。吸水率在 LDPE 用量为 7 份时为 1.79%，比 PA6 纯样降低了 33.2%。缺口冲击强度在 LDPE 用量为 10 份时达到最大值 10.21kJ/m²，比 PA6 纯样增大了 5.9%。可以看出，PA6/LDPE/高岭土三元复合材料中 LDPE 的用量主导着材料的韧性指标，但 LDPE 的用量过大时，材料的刚性（抗拉强度、洛氏硬度）降低幅度较大。综合考虑各因素确定 LDPE 用量为 7 份。

2.1.3　接枝物用量对复合材料性能的影响：固定改性高岭土填充量为 15 份，LDPE 用量为 7 份，变动接枝物的用量。接枝物用量的变化对复合材料各性能的影响及其变化规律，见图 4。

接枝物（PE-g-MAH）的主要作用是增强 PA6 与 LDPE 的相容性，LDPE 能否对 PA6 起到增韧作用，接枝物起着关键作用，但其用量并非多多益善。从图 4 可看出，随着接枝物用量的增加，抗拉

万方数据

强度、弯曲强度和洛氏硬度都是先增大后减小，接枝物用量为7份和10份时这三项对应指标均相差不大，但缺口冲击强度在接枝物用量为10份时降低至8.29kJ/m^2，比PA6纯样降低了14%。综合考虑确定接枝物用量为7份。

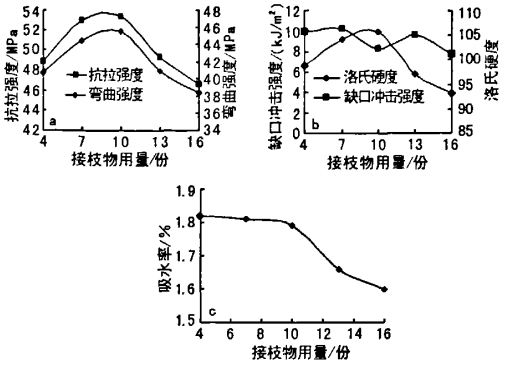


图4　接枝物用量对复合材料性能的影响

通过配方调优试验，获得较优配方为：改性高岭土填充量15份，LDPE用量7份，接枝物用量7份。各项性能为：缺口冲击强度提高6.7%，弯曲强度提高21.1%，吸水率降低32.5%，洛氏硬度降低9.4%，抗拉强度降低18.2%。

2.2　LDPE单独改性PA6　用接枝物(PE-g-MAH)作增容剂，考察LDPE单独改性PA6的效果。固定PA6用量为100份，每份3g。按照图1所示的原则流程进行关于LDPE用量和接枝物用量的二因素三水平正交试验。通过各性能的正交分析结果，可得LDPE较合适用量为20份，接枝物用量不同结果有差异，详细结果见表2。

表2　正交试验较优配方性能比较

类型	缺口冲击强度 kJ/m^2	抗拉强度 MPa	弯曲强度 MPa	洛氏硬度
PA6纯样	9.64	64.75	36.70	114.9
PA6/LDPE/接枝物=100/20/5	54.57	45.56	15.90	41.1
PA6/LDPE/接枝物=100/20/15	19.57	37.62	23.94	84.7

从表2可明显看出，LDPE和接枝物的加入可以明显改善PA6的缺口冲击强度，PA6/LDPE/接枝物=100/20/5时缺口冲击强度比PA6纯样增大了466%，但其它性能与PA6纯样相比损失严重。接枝物用量增大可稍微改善弯曲强度和洛氏硬度，但还是不及PA6纯样，反而缺口冲击强度会明显降低。

2.3　复合材料拉伸断面微观结构分析　复合材料拉伸断面的SEM照片见图5，从图5可看出，改性高岭土填充量为15份时，改性高岭土分散相在树脂基体中的分散性相对较好，尤其是细粒(小于5μm)改性高岭土与基体的结合较好，分散相和基体之间的界面较模糊，如图5a中A处所示；只有粒度大于10μm的改性高岭土颗粒被拔出，留下较大的孔洞，如图中B处所示；图中C处是被拔出而未脱落的高岭土颗粒；从D处可看出，材料中有一些孔洞并不是分散相被拔出造成的，可能是挤出或注塑时不均匀造成的，对材料性能会有影响。所以改性高岭土填充量为15份时的抗拉强度和硬度要稍低于纯样。

从图5b可看出，改性高岭土填充量为30份时，细粒高岭土和基体的结合较好，界面较模糊，如图中A处所示；随着填充量的增加，改性高岭土微粉在基体中的团聚现象增加，聚团的粒径增大(超过10μm)，与基体的结合变弱，聚团被拔出的现象较严重，拔出后留下较大的孔洞(大于10μm，如图中B、C、D处所示)，对材料性能影响较大。从微观结构分析可更进一步证明，改性高岭土填充量过大时会直接影响材料力学性能，这与宏观性能测试结果一致。同时也可看出，高岭土的粒度及其在基体中的分散对材料性能影响较大。

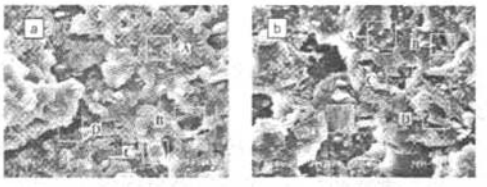


图5　复合材料拉伸断面SEM照片(×1000)
改性高岭土填充量：a-15份；b-30份

2.4　复合材料直接材料成本估算　制备复合材料所用各原料的市场售价，见表3。按复合材料的较优配方：尼龙6/高岭土/LDPE/PE-g-MAH=100份/15份/7份/7份，复合材料的成本为23616元/t。复合材料直接材料成本比纯尼龙6降低16%，材料的加工性能和部分力学性能都得到很大改善，可广泛用于汽车、电子电器和机械等领域。

表3　各原料市场售价

原料	PA6	LDPE	PE-g-MAH	改性高岭土微粉
单价/(元/t)	28000	12000	18000	1500

3　结论

对PA6/LDPE/高岭土三元复合材料力学性能的研究表明，LDPE和改性高岭土微粉能够对PA6起到增韧增强的协同作用。LDPE单独改性PA6可使材料的缺口冲击强度显著提高，PA6/LDPE/接枝物=100/20/5时，缺口冲击强度比PA6纯样增大了466%，但其它性能降低程度较大，(下转第8页)

万方数据

为 Na^+ 半径较小，且只带一个电荷，只能吸附一层水分子，而 Ca^{2+} 周围可吸附两层水分子，所以钠基膨润土的层间距小于钙基膨润土的层间距。

2.5 DTA 测试结果及分析　膨润土在加热时会失去水分，质量减轻，不同的膨润土的失水特征是不相同的，故可借此加以鉴别。一般来说，蒙脱石的差热曲线特征有 3 个吸热效应。第一个吸热峰在 100℃~300℃，是逸出层间吸附水的反应，峰形因蒙脱石的类型有关，一般钙基蒙脱石呈现复峰，钠基蒙脱石为单峰。550℃~750℃逸出层间结构水，出现第二个吸热峰，形态平缓且宽。900℃~1200℃出现第三个放热峰，晶体结构彻底破坏，晶形改变[2]。云南文山膨润土及其钠化土的差热分析结果，见图 2。

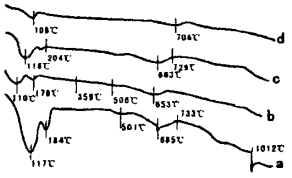


图2　各种膨润土的DTA图

a-原土；b-NaCl钠化土；c-Na_2CO_3钠化土；d-NaF钠化土

测试结果表明，原土在 117℃和 184℃，出现两个比较宽大的第一吸热峰，据此可推断文山膨润土可能为钙基土，与前测试分析结果相同。在 501℃和 658℃下，分别出现两个较小的吸热峰。与原土相比，各种钠化土随着钠化效果的增加，吸热峰变得越来越简单，由双峰逐渐转化为单峰。NaF 钠化土的吸热峰均为单峰，属于典型的钠基土，钠化效果较好，晶型结构稳定。Na_2CO_3 钠化土的第一吸热峰为双峰但两峰相差很大，次峰影响很小。

2.6 IR 光谱分析　红外光谱是探测蒙脱石中分子及基团的结构、存在形式及联接方式等有效手段。据文献报导[1,3]，对无机蒙脱石而言，来源于蒙脱石自身的吸收峰主要有 3620cm^{-1}、3420cm^{-1}、1093cm^{-1}、1035cm^{-1}、915cm^{-1}、847cm^{-1}、694cm^{-1}、525cm^{-1}、470cm^{-1} 等。经红外光谱测试结果表明，云南文山膨润土的各种峰形归属，见表 5。其中 3625.3cm^{-1} 强吸收峰为蒙脱石 2∶1 结构单元内羟基伸缩振动，在 3431.2cm^{-1} 处有较强的吸收峰，是层间水分子的羟基伸缩振动，表明原土中有较多层间水存在。

表5　云南文山膨润土的IR光谱分析

波数/cm^{-1}	归　属
3625.3	蒙脱石分子内羟基的伸缩振动
3431.2	层间水分子的羟基伸缩振动
1636.9	层间水分子的羟基弯曲振动
1036.6	蒙脱石的Si-O-Si反对称伸缩振动
914.3	蒙脱石Al-O-H的伸缩振动
521.0	Si-O-Ca及Si-O-Al和Ca-O及Al-O的偶合振动有关
469 4	Si-O-Ca及Si-O-Al和Ca-O及Al-O的偶合振动有关

3　结论

云南文山膨润土主要含有蒙脱石，还有石英、伊利石、碳酸盐等杂质。其 $d(001)$ 峰在 1.5602nm，层间距[1]为 0.6nm，属于钙基膨润土，吸附性能较好，有很好的应用前景。从钠化改性实验发现，Na_2CO_3、NaF 等钠化剂对其钠化效果较好，经这两种钠化剂改性后，性能达到了一级土标准。

参考文献：

[1] 姜桂兰，张培平．膨润土加工与应用 [M]. 北京：化学工业出版社，2005.

[2] 鞠建英，申东钰．膨润土在工程中的开发与应用 [M]. 北京：中国建筑工业出版社，2003.

[3] 朱利中，陈宝梁．有机膨润土及其在污染控制中的应用 [M]. 北京：科学出版社，2006.

[4] 高归凤，陈强，侯海山．高纯钠基膨润土制备新工艺研究 [J]. 非金属矿，1999，22(4)：36-37.

[5] 赵兵．钠基膨润土的制备 [J]. 分子科学学报，2002，18(1)：60-62.

[6] 叶新才，王占岐，赵宇宁．改性膨润土处理石化含油水试验研究 [J]. 非金属矿，2004，27(2)：41-43.

[7] 任欣，厉青，田园．膨润土湿法离心提纯试验及要业应用研究 [J]. 非金属矿，2006，29(2)：41-43.

（上接第 5 页）适用于冲击性能要求较高、抗拉伸强度要求相对较低的制品；LDPE/ 高岭土共同直接改性 PA6，可在保证 PA6 整体性能基本不降低的同时，使材料的弯曲强度提高 21.1%，缺口冲击强度提高 6.7%，吸水率降低 32.5%，复合材料直接材料成本比纯 PA6 降低 16%。

复合材料的显微结构分析结果表明，高岭土的填充量及其在基体中的分散性对 PA6 复合材料的力学性能有显著的影响。

参考文献：

[1] 王银珍，熊传溪，等．尼龙 6 改性研究进展 [J]. 国外建材科技，2002，23(3)：77-80.

[2] 宋国君，殷兰兰，等．尼龙 6 共混增韧改性的研究 [J]. 塑料，2004，33(6)：66-70.

[3] 左建东，冯绍华，等．尼龙 6 的增韧耐磨共混改性 [J]. 塑料科技，2003(6)：58-61.

[4] 黄健，张云灿，等．PP/EPDM/ 高岭土三元共混体系的脆韧转变 [J]. 工程塑料应用，2000，28(10)：6-9.

[5] 顾国春，邱桂学，等．聚丙烯 / 弹性体 / 纳米高岭土三元复合材料的研究 [J]. 塑料工业，2004，32(10)：15-17.

万方数据

低密度聚乙烯/高岭土对尼龙6的增韧增强协同作用研究

万方数据 WANFANG DATA 文献链接

作者： 张凌燕， 陈慧杰， 魏婷婷， 卜俊芬， 赖伟强， 唐华伟， Zhang Lingyan， Chen Huijie， Wei Tingting， Bu Junfen， Lai WeiQiang， Tang Huawei

作者单位： 武汉理工大学资源与环境工程学院,湖北,武汉430070

刊名： 非金属矿 ISTIC PKU

英文刊名： NON-METALLIC MINES

年，卷(期)： 2008，(3)

被引用次数： 1次

参考文献(5条)

1. 王银珍. 熊传溪 尼龙6改性研究进展[期刊论文]-国外建材科技 2002(03)

2. 宋国君. 殷兰兰 尼龙6共混增韧改性的研究[期刊论文]-塑料 2004(06)

3. 左建东. 冯绍华 尼龙6的增韧耐磨共混改性[期刊论文]-塑料科技 2003(06)

4. 黄健. 张云灿 PP/EPDM/高岭土三元共混体系的脆韧转变[期刊论文]-工程塑料应用 2000(10)

5. 顾园春. 邱桂学 聚丙烯/弹性体/纳米高岭土三元复合材料的研究[期刊论文]-塑料工业 2004(10)

相似文献(10条)

1. 学位论文 唐华伟 PA6/PE/高岭土复合材料的制备及其界面特征的研究 2007

目前，国内外关于尼龙6(PA6)改性的研究中，关于PA6/聚乙烯(PE)/无机非金属矿三元复合材料的研究还比较少。论文研究了PE和无机矿粉共同改性尼龙6的效果，考察高岭土、PE对尼龙6的增韧增强协同作用，对改善尼龙6的性能、降低工程塑料成本具有重要的意义，同时也为开拓非金属矿在聚合物中的应用提供研究基础。

试验研究用硅烷WD-70和钛酸酯NDZ-201两种偶联剂对高岭土表面改性，采用聚乙烯接枝马来酸酐(PE-MAH)作增容剂，通过低密度聚乙烯(LDPE)和改性高岭土微粉对尼龙6同时进行共混填充改性，制备PA6/LDPE/高岭土三元复合材料，并进行了力学性能、热学性能和吸水性能的研究，确定了制备三元复合材料较优的改性配方和工艺条件，取得了有意义的成果。

1. 通过高岭土表面改性试验的预评价结果、不同改性粉的填充对比试验结果对比，结果表明：钛酸酯NDZ-201对高岭土粉体的改性作用较强，但与聚合物基体的结合效果不好；硅烷WD-70对高岭土粉体的改性效果较钛酸酯稍差，但与聚合物作用的综合结果比钛酸酯好。

2. 在复合材料一步法制备中，PE-MAH对高岭土/PE/PA6共混体系有很好的增容作用，共混体系的分散相尺寸小，力学性能好。当PA6/LDPE/硅烷改性高岭土/PE-MAH的配比为100份/7份/15份/7份时，制得复合材料的性能与纯尼龙6相比，冲击强度提高6.7%，弯曲强度提高21.1%，弹性模量提高36.3%，吸水率降低了32.5%，抗拉强度降低18.2%，洛氏硬度降低了9.4%，制备出了性能较好的PA6/LDPE/高岭土三元复合材料。

3. 在PA6/LDPE/高岭土三元复合材料的两步法制备中，由于高岭土的大量加入，存在颗粒聚团现象，使制得的复合材料的力学性能和热学性能都有所降低。当PA6/LDPE/硅烷改性高岭土/PE-MAH的配比为100份/20份/30份/10份时，制得复合材料的力学性能与纯尼龙6相比，缺口冲击强度降低了4.56%，弯曲弹性模量降低4.58%，抗拉强度降低了36.42%，洛氏硬度降低了28.37%，弯曲强度提高了7.77%，吸水率降低了47.0%，而且熔体流动速率降低了很多，复合材料的性能有一定的降低。

4. 通过对复合材料拉伸断面SEM照片的分析表明，钛酸酯NDZ-201改性的高岭土没有硅烷改性的高岭土与尼龙6基体的结合好；高岭土填充量过多时，分散相在基体中的分散性、与基体的粘结性都下降，从而造成性能的下降，与试验的测试结果具有一致性。

5. 通过对复合材料的DSC分析可知，LDPE的加入对PA6/LDPE共混物起到了相当好的增韧效果；而改性高岭土的填充能够起到异相成核剂的作用，成核剂的添加可加快结晶速率，促进聚酰胺的成核和结晶，使球晶颗粒更细微化，能够提高PA6/LDPE/高岭土三元复合材料的拉伸强度、弯曲弹性模量和耐热性。

6. 填料与聚合物界面的形成包括：聚合物与填料的接触浸润过程和化学键结合的固化过程。粘接面的完整性直接影响复合材料的性能，而完整粘接面的形成与填料的几何形态和表面化学反应活性、聚合物的柔韧性和化学结构有关。

7. 高岭土填充尼龙6具有以较高比例填充改性降低成本的优势，并可使尼龙6的刚性、耐磨性、耐热性、吸水性和化学稳定性等得以保持或有不同程度的提高。因此，PA6/LDPE/高岭土三元复合材料在某些领域中的应用，可避免使用纯尼龙6而导致其性能过剩，以减少原料成本，提高经济效益。

2. 期刊论文 田世雄. 车庆浩. 侯茂奇. 揣成智. TIAN Shi-xiong. CHA Kyong-ho. HOU Mao-qi. CHUAI Cheng-zhi MAH对LDPE-g-MAH/PA6性能的影响 -塑料工业2007,35(10)

采用熔融接枝共混法制备了马来酸酐接枝低密度聚乙烯(LDPE-g-MAH)及马来酸酐接枝低密度聚乙烯/尼龙6共混物(LDPE-g-MAH/PA6),研究了共混物的流变性能、力学性能和吸水性等.结果表明,共混物有较好的相容性,力学性能、耐热性等均较低密度聚乙烯有所改善.当LDPE-g-MAH中MAH用量为1份,共混物中PA6用量为40份时,共混物的力学性能最好.

3. 学位论文 王新解 尼龙6/聚烯烃/POE反应挤出共混改性研究 2000

该文采用熔融接枝法在同向啮合双螺杆挤出机中制备了LDPE-g-MAH和PP-g-MAH等接枝增容剂,对增容剂进行了红外分析和化学滴定法测定接枝率,以确定接枝是否成功.在合成增容剂的基础上,通过反应挤出分别制备了尼龙6/LDPE/LDPE-g-MAH/POE和尼龙6/PP/-g-MAH/POE合金;对改性尼龙6合金进行了溶解性能实验、热分析、形态结构表征、吸水性能和力学性能测试,以及耐溶剂和化学药品性能测试.对共混配比、接枝增容剂种类和工艺条件等因素对改性尼龙6合金性能的影响,也做了探求.

4. 期刊论文 曲建波. 章川波. 冯见艳. 高富堂. QU Jian-bo. ZHANG Chuan-bo. FENG Jian-yan. GAO Fu-tang 尼龙6/低密度聚乙烯不定岛型海岛纤维生产技术 -合成纤维2007,36(6)

以尼龙6(PA6)和低密度聚乙烯(LDPE)为原料,采用共混熔融纺丝技术,制得单纤为5～6 dtex的不定岛型海岛纤维,该纤维在后加工过程中通过苯减量可得到0.001～0.01 dtex的超细纤维.介绍了这种纤维的制造工艺,讨论了对纤维生产影响较大的工艺参数.

5. 学位论文 付瑶 尼龙6/POE-g-MAH/聚乙烯合金体系微观相态与性能研究 1999

该文采用一种由金属茂催化剂制备的具有规整分子链结构的新型聚烯烃热塑性弹性体POE经马来酸酐(MAH)接枝改性后对PA-6/LDPE体系进行增韧.并考察了POE-g-MAH对PA6/LDPE体系的增韧和原位增容作用.该文以过氧化二异丙苯(DCP)为引发剂,在双螺杆挤出机上实现了乙烯-1-辛烯共聚物(POE)与马来酸酐(MAH)的熔融接枝反应,生成POE-g-MAH.此反应过程中伴随着胶连副反应的发生,当MAH/DCP<20时,体系中会产生凝胶,随着MAH/DCP比值的减小

(DCP用量的增加),接枝率在有所增加的同时,凝胶含量也大大的增加.采用烷熔融挤出法采用双螺杆挤出机制备了PA6/POE/LDPE以及PA6/POE-g-MAH/LDPE共混合金体系,实验表明:在POE-g-MAH接枝率及含量没的情况下,以及改变加工条件(如:温度,转速,加料量)等情况下制备了PA6/POE-g-MAH/LDPE的合金.对于这些共混物合金,借助力学实验机及扫描电镜测定了共混合金的缺口冲击性能、拉伸性能和断裂伸长率,亚微相态及冲击断品形貌,系统的研究了POE-g-MAH对PA6/LDPE的增容作用.结果表明,纯PA6与LDPE是不相容体系,经MAH接技改性后的POE与PA6发生化学反应,生成的POE-g-MAH共聚物起到了原位增容的作用,细化了分散相尺寸,有效的改善了合金的力学性能,所得合金的缺口冲击强度达745J/m,表明POE是一种性能优异的冲击改性剂.

6.期刊论文 罗明俊.卢英先.陈庆庆.邓卓.陈德铨.谢文炳.符荣政.LUO Ming-jun.LU Ying-xian.CHEN Qing-qing.DENG Zhuo.CHEN De-Quan.XIE Wen-bing.FU Rong-zheng 新型相容剂EVALM增容PA6/LDPE共混体系的研究 -高分子材料科学与工程2001,17(3)

制备了新型尼龙/聚烯烃相容剂EVALM,并用双螺杆挤出机制备了PA6/LDPE和PA6/LDPE/EVALM共混物,对其进行了DSC、SEM、DMA和拉伸性能的测试。研究结果表明,EVALM能通过与PA6的氨基产生氢键缔合或反应而提高PA6/LDPE的相容性,EVALM的加入影响了PA6相的结晶度和玻璃化转变温度,减小了分散相尺寸,提高了共混物的拉伸性能。

7.学位论文 王善学 低密度聚乙烯/尼龙6原位成纤复合体系结构与性能的研究 2004

该文采用低密度聚乙烯/尼龙6(LDPE/PA6)体系在不同牵伸速率条件下制备原位复合丝条,讨论了牵伸速率对丝条体系的结晶行为和微纤形态、分布的影响;分析了微纤结构对丝条体系粘流行为和拉伸性能的影响,同时对比了热压工艺、注射工艺对体系粘流行为和拉伸性能的影响.采用熔融挤出、牵伸的拉丝工艺制备原位复合丝条.通过DSC、WAXD、IR测试丝条体系的结晶行为,证实PA6相仅以无定形相存在.随牵伸速率的增大,LDPE相结晶度出现先增加后减小的变化,晶体缺陷增多.通过SEM观察发现,随牵伸速率的增大,PA6相分散球粒迅速消失,微纤直径分布由0.80~8.3μm减小至0.40~1.00μm;PA6相向内部迁移,皮芯结构程度加剧.在牵伸过程中,温度梯度引发强剪切场,剪切场强度及分布与拉伸场共同决定PA6相纤化程度的大小和微纤直径分布.采用毛细管流变仪测试丝条体系的粘流行为.丝条体系为非牛顿流体,微纤直径大小和网络化结构是影响体系表观粘度的主要因素.丝条体系表观粘度在170~210℃的降幅最大.150℃时,粗大的微纤结构较细密的微纤结构对丝条体系表观粘度影响更大.对于丝条热压体系,150℃时,热压60的表观粘度最大,热压2的表观粘度次之;190℃和230℃时,热压2的表观粘度相对较高.对于丝条注射体系,150℃、190℃和230℃时,各体系表观粘度均十分接近,表观粘度最低,原有微纤结构在加工过程中已基本破坏.采用单丝拉伸测试丝条拉伸性能,发现随牵伸速率以指数形式增大,丝条的拉伸模量、拉伸强度、屈服强度均呈线性增长,二次均匀拉伸段斜率呈指数增长;断裂伸长率在牵伸速率超过50m/min后大幅减小,屈服点伸长率变化不大.采用热压冲片和注射方法制备哑铃型试样测试拉伸性能.不同丝条热压体系间拉伸性能的差异减小,随牵伸速率以指数形式增大,拉伸模量和拉伸强度都出现先减小后增大的变化;热压60的断裂伸长率为160%,其他热压体系均为40%左右.对于丝条注射体系,随牵伸速率以指数形式增大,拉伸模量变化不大,拉伸强度在牵伸速率低于100m/min时呈减小趋势,而后有所提高;断裂伸长率呈线性减小.

8.期刊论文 揣成智.周晓明.田世雄.李强.Chuai Chengzhi.Zhou Xiaoming.Tian Shixiong.Li Qiang LDPE-g-MAH/PA6共混合金性能的研究 -现代塑料加工应用2007,19(2)

通过选择最佳配方和工艺条件,采用熔融接枝法制备了马来酸酐接枝低密度聚乙烯(LDPE-g-MAH);并且采用反应挤出的方法制备了不同组成的LDPE-g-MAH/PA-6共混合金.采用差示扫描量热仪(DSC)、毛细管流变仪、拉伸测试等手段对共混合金的热性能、流变性能和力学性能进行了研究.结果表明,共混合金存在2个熔融峰;合金初始熔融粘度较大,且随剪切速率的增大而下降.共混合金体系的拉伸强度在PA6的含量为40%时(质量分数)达到最大值.

9.学位论文 余威 核壳橡胶粒子增韧尼龙6体系及其受限结晶行为研究 2008

聚酰胺是一种重要的工程塑料,长期以来对于聚酰胺合金化和高性能化的研究一直是一个热点的研究方向。本论文以聚酰胺6(尼龙6)为研究对象,主要研究了其在具有硬核-软壳的核壳粒子增韧的情况下的断裂性能(拉伸和冲击)与相形态之间的关系,同时探索了在空间受限的情况下(接枝共聚物中),两相界面及相邻接枝链段对其结晶行为的影响。结果发现,以低密度聚乙烯(LDPE)为核以官能化顺丁橡胶(PB-g-MAH)为壳的核壳粒子在增韧过程中不仅起到了应力集中点的作用,而且还改变了基体材料的物理性质(如结晶等)。减少了橡胶用量,在橡胶含量仅为1.5%时体系冲击强度可以达到100 KJ/m2以上。然而这种核壳增韧剂却不能保持增韧体系的高模量。其主要原因是由于其中的内核材料LDPE自身模量较低。在以刚性粒子SiO2为核,以聚丙烯酸丁酯(PBA)为壳的核壳粒子增韧的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的体系中,其核壳增韧体系的模量较纯橡胶有较大提高。

在PE-g-PB-g-PA6接枝共聚物中,PA6结晶受到限制,表现为PA6的多重熔融峰在经历多次升降温循环后消失。而从TEM照片中可以看出,接枝共聚物中PA6的相尺寸在70-100 nm之间,其尺寸远大于PA6片晶的厚度,因此空间限制并不应该是造成该结果的主要原因。这主要是由于在尼龙6的结晶过程中,与之相连的处于高弹态的PB链段无法排列到尼龙结晶序列当中,由于尼龙6链段与PB分子链之间有化学键相连,从而导致其在结晶过程中受到PB链段的限制,分子链段不能充分的规则排列。

当与PA6分子相连的链段具有较高的玻璃化转变温度,即当PA6结晶时,与之相连的链段已经处于玻璃态时,PA6的结晶将受到其相邻链段更强烈的影响,正如PA6在PS-g-PA6共聚物中的受限结晶行为。在该接枝共聚物中,PA6在60℃附近出现冷结晶现象,这一冷结晶与均相成核过程在动力学上非常符合。然而这个冷结晶现象所拥有的特性并不遵循常规均相成核规律而且不能用传统的结晶理论加以解释。其原因可以归结于相连的PS链对PA6分子结晶的影响。相连的PS分子链不是促进PA6的结晶,而更多的是限制了PA6链的灵活性,从而影响了晶核的形成。

10.期刊论文 国外动态 -塑料工业2001,29(3)

导热聚合物

由Chip Coolers公司开发的导热聚合物称为CoolPoly,导热率达100W/mK(铝的导热率达210W/mK,铜的导热率达400W/mK),可作为金属的替代物,它们较轻约40%。该材料是以聚烯烃、尼龙、PC、LCP或PPS为基材,含有约80%的填料,这些填料包括纤维、粒子或陶瓷、碳黑球粒。该公司推出12种注射级和挤出级树脂,另外还开发了10种新产品。

LNP公司去年首先在市场上推出Konduit配混物,导热率达10W/mK,公司称在简单的平板平衡模型中,再进一步提高导热率对于平板两边的温差几乎没有影响。该配混物的基材是PP、尼龙6、尼龙6/12、PPA或PPS,公司称该配混物为金属替代和制件积成化打开了一个意义深远的机会窗口。公司的产品系列按照二层次配置,一组产品含有陶瓷填料,提供中等的导热率,约2W/mK,如需要可将表面电阻率降到10～103Ω,第二组产品含有碳纤维,热导率可达10W/mK。与此同时,由产品应用厂家开发了第三类产品,它们是Peregrine工业公司制造的游泳池加热器,通常该游泳池加热器是由铝制造的,但由于热交换液体对铝有强腐蚀作用,铝加热器的重量约5kg,而塑料加热器有150片叶片,每片热交换叶片厚0.6mm,重量近2.15kg。公司开发的导热配混物是以液晶聚合物与公司称为专利碳质物填料制成的,该填料比碳纤维更便宜,导热率约25W/mK。

PolyOne公司介绍了该公司新型Thema-Tech配混物产品系列,它是以几种工程塑料为基材,导热率约60～12W/mK,采用不同用量的填料可以对热膨胀系数进行精细控制。

RTP公司开发了一种以聚烯烃(包括TPO)、苯乙烯弹性体(SEBS)、尼龙66、PC、PPS和LCP为基材的导热聚合物,对PP基材,热导率0.7W/mK,表面电阻率大于102Ω。对LCP基材,热导率约18W/mK,表面电阻率103Ω。

Mapleston P.Mod Plast,2000,77(11):36

薄壁挤出采用CO2发泡

通用树脂挤出发泡采用CO2发泡剂占有市场一席之地,早期主要在挤出中密度或高密度薄壁型材、管子和片材时采用,重量一般减少20%～40%。Trexel公司的Mucell发泡工艺是将临界CO2在高压下注入熔体中,在刚离开口模CO2复原成气体时,就形成直径小于30μm的无数小孔,生成微孔泡沫。Rapra工艺公司透露了另一种利用临界态CO2的方法,该方法制造的泡孔直径在100～200μm之间,该公司采用重力传递混合器将临界态CO2混合在聚合物中,采用该方法可使LDPE、HDPE、LLDPE和PS以及一些工程树脂如PEEK、PPS发泡,采用附加的冷却工艺也可用于SMA树脂的发泡,最适合的发泡密度范围为0.4～0.7g/cm3,所产生的泡孔很细,直径100～200μm。

Leaversuch R D.Mod Plast,2000,77(10):28

单中心活性催化剂无规共聚PP

采用单中心活性催化剂生产无规共聚PP很快会由日本JPC公司工业化,该产品的商品名为Wintertec,据称这是世界上第一种在大型工业化装置中采用茂金属催化剂生产的无规共聚PP,该产品具有高的结晶度、超级劲度和阻湿性能,材料的熔点125℃,比通常的mPP低约10℃,其他的特点是材料有超级光泽度(133%),好的滑爽性,改进了透明性。
Leaversuch R D.Mod Plast,2000,77(10):32
PP薄膜加工助剂

氟聚合物加工助剂主要用于PE薄膜的挤出,其特性有减轻熔体破裂、咬模和减少凝胶的形成。但由于PP树脂的流变特性和PE有较大的差异,因此需对氟聚合物加工助剂加以改性,Dyneon LLC公司推出的 Dynamar FX5911X,用于PP流延膜和BOPP可保持口模清洁,由原来每2～4h清模1次延长为3～5d清模1次,并降低了加工温度和压力,同时,采用氟聚合物加工助剂对印刷性能、热封性能、涂复性能和其他薄膜性能无影响。
Amos S.Mod Plast,2000,77(10):131
增韧薄膜

Equistar公司推出一种新型的 LLDPE、HMWHDPE树脂用于增韧薄膜市场。公司推出的LLDPE树脂称为Petrothene GA-605,密度0.930g/cm3,熔体指数0.6g/10min,树脂具有综合的劲度/强度性能。它能与标准的LLDPE和HMWHDPE共挤出,产品用于替代丁烯系LLDPE或己烯系LLDPE。该公司推出的新型HMWHDPE是 Alathon XL3805,密度0.938g/cm3,熔体指数0.05g/10min,树脂改进了透明度和撕裂强度。另外HMWHDPE和Equistar现有的超己烯LLDPE的共混物称为Petrothene Select系列,薄膜综合了LLDPE的落锤冲击强度和撕裂强度及HMWHDPE的劲度。
Anon.Mod Plast,2000,77(10):141
燃料电池双极板导电复合材料

Premix公司的子公司Quantum复合材料公司开发了一种导电耐腐蚀复合材料称为Pemtex,采用注射成型,燃料电池厂家可以成型双极板,这是燃料电池最基本的构件,它是一种将注射工艺与Pemtex材料相结合的新工艺,一种价格低、可大量采用的热固型工艺。
Anon,Plast Eng,2000,56(11):36
新型PS树脂Styron A-Tech

PS的加工厂家及使用部门要求PS具有更好的性能,如高的生产率、宽的加工范围、较小的产品壁厚和较高的力学性能。由Dow化学公司推出的Styron A-Tech新型PS树脂是冲击改性的新树脂,对橡胶粒子的形态进行了特别的调节,从而改进了PS基材的耐应力分布。 Styron A-Tech1110在具有高冲击强度的同时,有极高的光泽,适于器械、冰箱和冷冻机的应用,它可替代中抗冲ABS树脂。Styron A-Tech1120可在保持流动性和冲击强度关键性能的同时,具有极高的光泽,它特别适于制作大型器械。 Styron A-Tech1200是为包装市场开发的新产品,其特点是在热成型时壁厚分布较均匀。
Terneuzen D L.Kunststoffe plast europe,2000,90(4):37
由弹性体生产接枝共聚物

日本Idemitsu石油化学公司宣称由聚烯烃弹性体研制开发成功一种接枝共聚物,它可作为复合材料的基材或用以制造耐热弹性体,据称该聚合物耐腐蚀,易于和其他树脂混合。公司的研究和开发组织曾开发过具有高间同立规度的苯乙烯系聚合物,随后通过共聚开发了间同立规苯乙烯系共聚物,但与其他树脂的相容性不好,从而限制了其应用。为了改进树脂的劲度和伸长性能,以及相容性,公司采用以下方法:1.通过苯乙烯系单体的接枝共聚得到侧链上带有双键的高分子量聚合物;2.通过乙烯基封端的大单体的嵌段共聚生产嵌段共聚物。公司已申请接枝共聚、生产方法及组分的专利。
Anon.High Performance Plastics,2001(1):3
抗氧剂和金属钝化剂

Great Lakes化学公司在其聚合物抗氧剂系列中增加了一种固态有机磷酸酯和金属钝化剂,商品名分别为Alkanox P24和Lowinox MD24,前者在添加量较低时,对颜色和熔体流动都具有很好的保护作用,能提高PP、HDPE、LDPE、LLDPE、苯乙烯树脂、PVC、聚酯、弹性体和粘接剂的长期耐热性。后者是一种具有受阻酚抗氧作用的金属钝化剂,它可在自动氧化过程中对聚合物提供保护,特别是在过渡金属离子如催化剂残余存在下,对聚合物起氧化保护作用,另外Lowinox MD24还可用于电缆绝缘层。
Anon.High Performance Plastics,2001(1):3
PPS汽车燃油组件

由Mannesmann VDO公司开发的最新汽车燃油组件是采用聚甲醛和PPS聚合物制成的,该材料对腐蚀性燃油有极高的耐腐蚀性。POM选用Hostaform系列中的一种,PPS是Ticona公司生产的Forton系列中的一种。该组件要求与汽油接触,最高使用温度60℃,与柴油接触,最高使用温度110℃。插件是由40%玻纤增强的Forton 1140L4注射成型,然后采用聚甲醛贴面成型制成的。
Anon.High Performance Plastics,2001,(1):9
允许与食品接触的抗静电剂

Uniquema是抗静电剂AtmerTM的生产厂家,该抗静电剂被美国FDA认可可用于与食品接触的包装,允许的使用量为模塑和挤出PP的0.1%。该产品是一种合成环氧胺类,它像水一样透明是一种低粘度的液体,可广泛用于聚烯烃膜和注塑制品,也推荐用于PS。
Anon.Additives for Polymers,2000,(10～11):2
聚丙烯/酚醛基聚合物相容剂

适合于PP和工程聚合物共混物和合金的新型相容剂在等规PP和尼龙6共混物中进行了评价,该相容剂由PP和在PP上接枝的酚醛聚合物构成,研究了相容剂结构对相容性的影响,结果表明低分子量PP和高分子量酚醛聚合物嵌段生成的相容剂最有效,使用质量比为7.5%的相容剂,可使分散相尼龙的粒子尺寸明显减小,对应的力学性能改性也十分明显。
Borve K L.Journal of Applied Polymer Science,2000,75(3):564
成本较低的长纤维配混物

一种新型的增强热塑性塑料称为Advanced Fiber Compounds(ADF),据说它综合了短玻纤增强塑料的易加工性和低成本及长玻纤增强塑料(LFRT)的结构特性,它是由RTP公司推出的,由于它是由申请专利的改性挤出配混工艺而不是由熔融拉挤成型生产的,因而不会侵犯LNP公司的专利,对纤维含量也不会受到法律的限制。ADF纤维长度据报告可以与LFRT的一样,一般为12.7mm,成本约比LFRT降低20%。
Anon.Plast Techno,2000,46(10):27
高流动性尼龙

由DSM工程塑料公司推出的新型高流动性尼龙是专为汽车和电子元件开发的,第一个产品名为Stanyl High Flow 46HF5040,是一种40%玻纤增强的尼龙46,据说,螺旋流动长度和拉伸强度能与液晶聚合物相竞争,但成本下降约50%以上。 Stanyl High Flow 46HF5040 达UL94V-0级(厚0.8mm),再生料用量被UL认可可到100%,其焊缝强度是LCP的3倍,从而可保证接插件制造商在成型后直接插入接线片而不会有开裂的风险。
新型Akulon超高流动性增强尼龙6据称在玻纤含量比相同时,其流动性比标准尼龙6提高25%、30%玻纤增强Akulon超高流动性尼龙6其粘度仅比未填充的标准尼龙6高10%,同时保留了标准级尼龙6相同的机械性能,较快的成型周期,更平滑的表面和模塑成型压力。Akulon超高流动性材料有各种颜色,玻纤添加量比在30%～50%,还可提供特殊需要的不同玻纤含量比的树脂。
Anon.Plast Techno,2000,46(11):31

耐生物柴油的聚甲醛

目前,在欧洲采用的生物柴油中含有菜子油甲基醚,它比标准的柴油有更强的酸性,较强的酸性使得生物柴油对聚甲醛或其他塑料具有更强的活性,特别是在高温时。Ticona公司推出聚甲醛共聚物Hostaform C 13031 XF,该材料改进了与生物柴油接触,在高温100℃长期使用时的耐化学和耐冲击性能,其断裂伸长率也比以前的品级提高了40%,据Ticona公司称,该材料能保证汽车商不必要用价高的PPS来替代聚甲醛制造燃油系统部件。
Anon.Plast Techno,2000,46(11):31
聚碳酸酯薄膜

Bayer公司推出三种PC薄膜,一种是Makrofol DPF-1069,用于CD和DVD光盘的表面保护层,以防光盘表面刮伤和污染,该薄膜的光程差在30nm以下,透光率达90%,公司提供不同厚度的PC薄膜,最薄的可在0.075mm以下。另一种高性能薄膜是Makrofol DPF-5003,公司经3年研究,表明该薄膜是耐候、耐UV光和耐磨损,其性能和高质量的汽车漆相同,加上该薄膜提高了平整度和降低了雾度,似乎可在汽车内饰件中应用。第三种薄膜是Makrofol DPF-5004,它是以Makrofol EPC薄膜(一种增强性能级复合材料)为基础,EPC薄膜第一层耐化学、耐UV和耐污性好,第二层可印刷,DPF-5004除保留这些性能外,还改进了平整度和降低了雾度,这些特性使得该薄膜成为工业和商业信号市场的理想材料。
Anon.Eur Plast News,2000,27(9):68
汽车燃料电池和照明设备新材料

BMC 940导电热固性模塑料是由BMC公司推出的新产品,该公司把注意力集中在质子离子交换膜(燃料电池)市场的需求,推出的新产品是成型双极板的理想材料,它十分平整、耐压缩蠕变和耐化学和耐温性好。每辆汽车的汽车燃料电池质量在50～100kg之间。公司的BMC 324是一种不饱和的、高光泽的材料,是汽车照明设备设计的理想材料,它可省去含有有毒溶剂和昂贵氧化剂的高光泽涂料。
Anon.Automotive Plastics (Formerly Molding Systems),2000,58(4):53

引证文献(1条)

1.张世杰 国内高岭土填充塑料的研究进展[期刊论文]-广州化工 2010(3)

本文链接：http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_fjsk200803002.aspx
授权使用：中北大学(zbdxtsg)，授权号：012fbdbf-250a-4dc8-a92a-9e6c00923e52
下载时间：2011年1月15日