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

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

9342-88 测试；吸水率按 GB/T 1034-1998 测试。

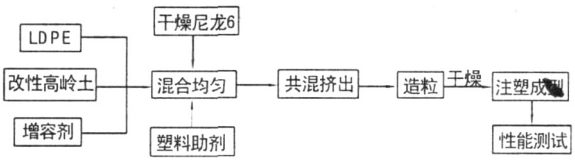


图1　复合材料制备及性能测试流程

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	抗拉强度 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。

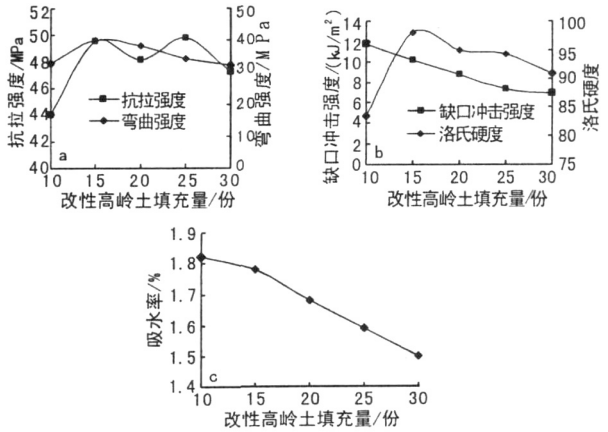


图2　改性高岭土填充量对复合材料性能的影响

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。

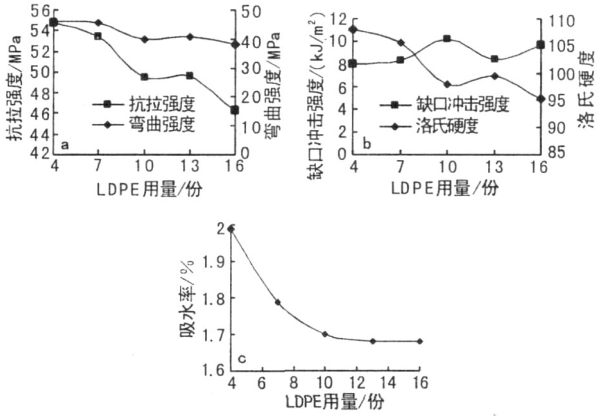


图3　LDPE用量对复合材料性能的影响

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

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

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。

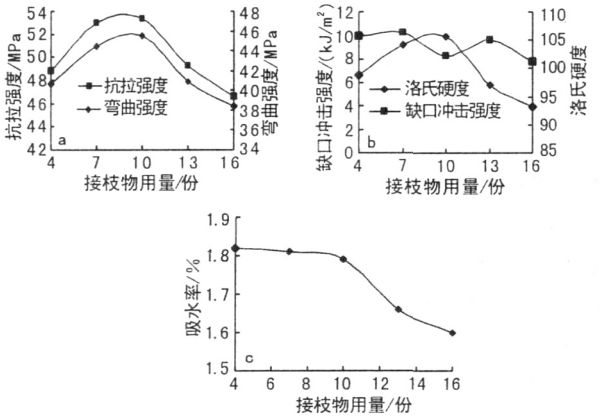


图4　接枝物用量对复合材料性能的影响

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。

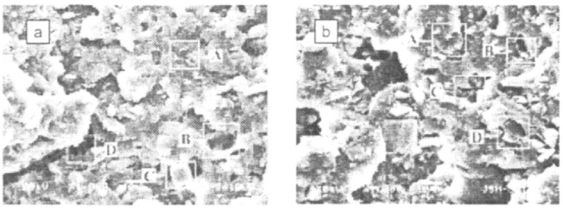


图5　复合材料拉伸断面SEM照片(×1000)
改性高岭土填充量：a-15份；b-30份

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）

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

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。

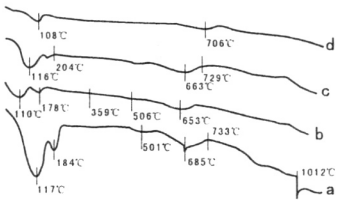


图2　各种膨润土的DTA图

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，申东铉．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] 顾圆春，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.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net