

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.12.024

不同增韧剂对尼龙 1012 力学和加工性能的影响

单倩, 高永芝, 田国锋, 刘建伟, 周基业

(山东东辰瑞森新材料科技有限公司, 济南 250200)

摘要: 为了改善尼龙 1012 的抗冲击性能, 系统对比了尼龙弹性体(TPAE)、马来酸酐接枝聚烯烃弹性体(POE-g-MAH)和马来酸酐接枝聚乙烯弹性体(PE-g-MAH)三类增韧剂对尼龙 1012 性能的影响。其中, TPAE 因其分子链中的尼龙硬段结构与尼龙 1012 基体的相容性优异, 无需额外表面处理即可实现高效增韧; 而 POE-g-MAH 和 PE-g-MAH 则通过马来酸酐的极性基团提升界面结合力。力学性能测试表明, 随着增韧剂添加量的增加, 改性尼龙 1012 的拉伸强度逐渐降低, 断裂伸长率随之提高, 弯曲强度也呈现下降趋势。其中, PE-g-MAH 因刚性链段结构保留了较高的拉伸强度, 而 TPAE 因界面相容性优异表现出更均衡的强度-韧性平衡。TPAE 在常温和低温(-40 °C)下均展现出最优异的抗冲击性能, 其低温保持率较 POE-g-MAH 提高约 30%。此外, TPAE 的添加对尼龙 1012 熔体流动速率的影响较小, 且具有优异的加工性。这种优异的增韧效果得益于 TPAE 粒子在尼龙基底中的均匀分散, 能够有效吸收和分散冲击能量, 防止材料脆性断裂。TPAE 作为一种高效的增韧剂, 无需额外处理即可提高尼龙 1012 的韧性, 还保持了其良好的力学性能, 尤其在低温环境下表现出色, 且对基材流动性的影响较小, 在实际应用上可降低成本, 在汽车制造、航空航天等领域展现出广阔的应用前景, 如汽车减震器、管路夹套等部件。

关键词: 尼龙 1012; 增韧剂; 尼龙弹性体; 马来酸酐接枝聚烯烃弹性体; 马来酸酐接枝聚乙烯

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)12-0185-05

Effects of different toughening agents on mechanical and processing properties of nylon 1012

SHAN Qian, GAO Yongzhi, TIAN Guofeng, LIU Jianwei, ZHOU Jiye

(Shandong Dongchen Ruisen New Material Technology Co., Ltd., Jinan 250200, China)

Abstract : To improve the impact resistance of nylon 1012, the impacts of three types of toughening agents, namely nylon elastomer (TPAE), maleic anhydride grafted polyolefin elastomer (POE-g-MAH), and maleic anhydride grafted polyethylene (PE-g-MAH) were systematically compared on the properties of nylon 1012. Specifically, due to the nylon hard segment structure within its molecular chain, TPAE exhibits excellent compatibility with the nylon 1012 matrix. As a result, it can achieve highly efficient toughening without the need for additional surface treatment. In contrast, POE-g-MAH and PE-g-MAH enhance the interfacial bonding strength through the polar groups of maleic anhydride. Mechanical property test results reveal that with the increasing addition amount of the toughening agents, the tensile strength of the modified nylon 1012 gradually decreases, while the elongation at break increases. Moreover, the bending strength also shows a downward tendency. Among these toughening agents, PE-g-MAH retains a relatively high tensile strength owing to its rigid chain structure. On the other hand, TPAE demonstrates a more well-balanced strength-toughness profile because of its outstanding interfacial compatibility. TPAE demonstrates the most remarkable impact resistance both at room temperature and low temperature (-40 °C). Specifically, its low-temperature retention rate is approximately 30% higher than that of POE-g-MAH. In addition, the addition of TPAE had a relatively minor effect on the melt flow rate of nylon 1012, and it also exhibits excellent processability characteristics, making it a promising material in relevant applications. This excellent toughening effect is due to the uniform dispersion of TPAE particles in the nylon substrate, which effectively absorbs and disperses impact energy and prevents brittle fracture of the material. As an efficient toughening agent, TPAE can enhance the toughness of nylon 1012 without additional treatment, while maintaining its excellent mechanical properties. It performs particularly well in low-temperature environments and has a minor impact on the fluidity of the base material. In practical applications, it can reduce

通信作者: 单倩, 博士研究生, 工程师, 研究方向为改性尼龙的研究与应用

收稿日期: 2025-10-11

引用格式: 单倩, 高永芝, 田国锋, 等. 不同增韧剂对尼龙 1012 力学和加工性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(12): 185-189.

SHAN Qian, GAO Yongzhi, TIAN Guofeng, et al. Effects of different toughening agents on mechanical and processing properties of nylon 1012[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(12): 185-189.

costs and shows broad application prospects in fields such as automotive manufacturing and aerospace, including components like car shock absorbers and pipe sleeves.

Keywords: nylon 1012; toughening agent; nylon elastomer; maleic anhydride grafted polyolefin elastomer; maleic anhydride grafted polyethylene

长碳链尼龙1012分子结构中亚甲基链更长,赋予材料更优异的综合性能,包括低吸水性、高尺寸稳定性、出色的低温韧性以及优越的抗震耐寒性能等特点,具有广阔的应用前景^[1-3]。然而,针对汽车制动软管等对动态弯曲性能要求苛刻的部件,仍需进一步提升尼龙1012材料的柔韧性以满足长期使用中的抗疲劳需求,如何改善其韧性、提高其抗冲击性能成为越来越多研究人员关注的问题^[4]。基于此,提出了“壳-核”共聚物增韧机理、能量的直接吸收理论、次级转变温度理论、多重银纹理论、剪切屈服理论、银纹-剪切带理论、银纹支化理论、空穴化理论、逾渗理论。

尼龙增韧剂主要分为橡胶弹性体(如三元乙丙橡胶、丁腈橡胶等)、热塑性弹性体[如尼龙弹性体(TPAE)、聚氨酯、乙烯-醋酸乙烯共聚物等]、刚性有机高聚物(如聚乙烯、聚丙烯等)、无机刚性填料(如纳米碳酸钙、蒙脱土、滑石粉等)^[5-9]。大多数增韧剂需通过表面处理(如硫化或接枝反应基团)来提高其与尼龙之间的相容性,以达到较好的增韧效果^[10-11]。而TPAE通过将尼龙硬段与聚醚/聚酯软段结合,形成兼具弹性和强度的热塑性材料。具有一定长度的尼龙硬段使其与尼龙基材之间具有良好的相容性,无需额外改性处理即可展现出优异的增韧效果。

TPAE结构中的硬链段通常选用尼龙6、尼龙12、芳香族尼龙等^[12-13],由于短链尼龙6分子链柔顺性不足,导致制备的TPAE整体偏硬,增韧效果不理想。尼龙12凭借其分子结构中亚甲基数量的增加,展现出独特性能组合(低吸水性、高韧性、易加工)^[14-15],将其作为硬段制备的TPAE具有更好的回弹性、更低的吸水率,展现出更加优异的增韧特性。常见的国外供应商多以尼龙12为硬段,而国内供应商因尼龙12的原材料限制,多以尼龙6为硬段制备TPAE。东辰瑞森公司以尼龙1012为硬段、聚醚为软段,生产的TPAE展现出优异的柔韧性,可用于尼龙1012的增韧改性。本研究系统对比了三类增韧剂对尼龙1012性能的影响,分别为TPAE、马来酸酐接枝聚烯烃弹性体(POE-g-MAH)、马来酸酐接枝聚

乙烯弹性体(PE-g-MAH)。

1 实验部分

1.1 主要原材料

癸二胺:工业级,天津利安隆新材料股份有限公司;

脂肪族十二碳二元酸:工业级,上海凯赛生物技术股份有限公司;

苯甲酸:工业级,天津市新鹏化工有限公司;

聚四氢呋喃醚二醇:工业级,杭州三隆新材料有限公司;

钛酸四丁酯:工业级,山东英朗化工有限公司;

乙二醇锑:工业级,大连第一有机化工有限公司;

尼龙1012:山东东辰瑞森新材料科技有限公司;

POE-g-MAH:KT-915B,沈阳科通塑胶有限公司;

PE-g-MAH:KT-12,沈阳科通塑胶有限公司;

抗氧剂:1098,天津利安隆新材料股份有限公司;

抗氧剂:168,天津利安隆新材料股份有限公司;

润滑剂:EBS B50,上海精颜化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机:TE-35,南京科亚机械制造有限公司;

注塑机:LY-80,张家港利源机械有限公司;

高速混合机:SHR-10,江苏白熊机械有限公司;

万能试验机:CMT6103,深圳泰欣荣科技有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪:RL-Z1B,上海思尔达科学仪器有限公司;

冲击试验机:XJJ-50,承德市科承试验机有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 尼龙1012弹性体的制备

将癸二胺、脂肪族十二碳二元酸以水溶解,与封端剂苯甲酸和其他助剂按癸二胺、脂肪族十二碳

二元酸、端封剂质量比 52:63:1.1 的比例加入高压反应釜中,在高纯惰性气体氛围下,在 220 °C,1.5 MPa 的条件下搅拌反应 3 h,最终得到羧基封端的尼龙 1012 预聚体。将尼龙 1012 预聚体与聚四氢呋喃醚二醇(分子量约 2 000)按质量比 7:3 混合,加入适量钛酸四丁酯和乙二醇锑在 240 °C 下,搅拌反应 4 h 得到尼龙 1012 弹性体。

1.3.2 增韧尼龙 1012 的制备

尼龙 1012 树脂和增韧剂(TPAE, POE-g-MAH, PE-g-MAH)在 80 °C 真空干燥箱中烘干 6 h,然后将制得的尼龙 1012 弹性体与质量分数 5%~20% 的增韧剂以及质量分数 0.2% 的抗氧剂 1098、质量分数 0.3% 的抗氧剂 168、质量分数 0.3% 的润滑剂 EBSB50 经过高速混合机均匀混合后经双螺杆挤出机共混造粒制得改性尼龙 1012。工艺参数为:双螺杆挤出机各段设置温度为 180~230 °C,双螺杆转速为 250~300 r/min。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,测试温度为 23 °C,拉伸速率为 50 mm/min,试样厚度为 4 mm。

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试,测试温度为 23 °C,弯曲速率为 2 mm/min,试样厚度为 4 mm。

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试,采用 V 型缺口试样,测试温度为 23 °C,摆锤能量为 5.5 J,试样厚度为 4 mm。

MFR 按 ASTM D1238 测试,温度为 230 °C,砝码为 2.16 kg。

以上相关测试数据为五组数据取平均值。

2 结果与讨论

2.1 增韧剂对尼龙 1012 拉伸性能的影响

图 1 为不同种类及用量的增韧剂对改性尼龙 1012 拉伸强度的影响。由图 1 可知,随着增韧剂添

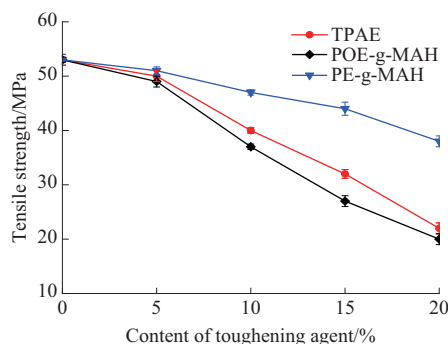


图 1 不同种类及用量的增韧剂对改性尼龙 1012 拉伸强度的影响

Fig. 1 Effects of different kinds and amounts of toughening agents on tensile strength of modified nylon 1012

加量的不断增加,尼龙 1012 材料的拉伸强度逐渐降低。由于 TPAE 和 POE-g-MAH 的强度不如 PE-g-MAH,在相同添加量时,添加 PE-g-MAH 得到的尼龙 1012 的拉伸强度更高。与 POE-g-MAH 相比,添加 TPAE 得到的尼龙 1012 具有更高的拉伸强度,这是因为 TPAE 中含有尼龙 1012 硬段,与基体的相容性更好,相界面之间的结合力更大。

图 2 为不同种类及用量的增韧剂对改性尼龙 1012 断裂伸长率的影响。由图 2 可知,增韧剂的添加能提高材料断裂伸长率,有效地提高了材料的韧性。与 POE-g-MAH 相比,添加 TPAE 的尼龙 1012 的断裂伸长率增加幅度相对较小。这是由于 TPAE 中尼龙 1012 硬段的引入,通过其分子链的刚性及与基体的相似极性,有效降低了相间界面能,增强了材料整体的界面黏结力。这种结构特点导致 TPAE 增韧的尼龙 1012 分子链之间不易发生滑移,从而限制了断裂伸长率的进一步增加。

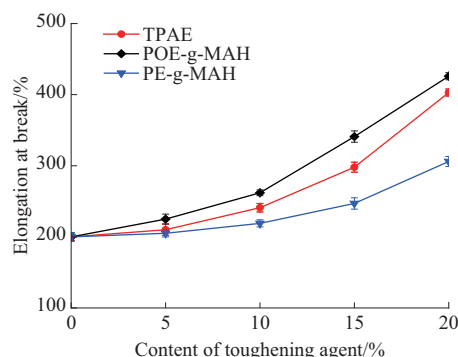


图 2 不同种类及用量的增韧剂对改性尼龙 1012 断裂伸长率的影响

Fig. 2 Effects of different types and amounts of toughening agents on elongation at break of modified nylon 1012

2.2 增韧剂对尼龙 1012 弯曲性能的影响

图 3 为不同种类及用量的增韧剂对改性尼龙 1012 弯曲强度的影响。如图 3 所示,随着增韧剂的引入,尼龙 1012 的刚性链段被柔性分子链干扰,导致其弯曲强度随添加量的增加而逐步降低。在增韧剂添加质量分数为 20% 时,由 PE-g-MAH 增韧的尼龙 1012 材料,其弯曲强度下降幅度为 10.9%。在添加量较少的情况下,TPAE 和 POE-g-MAH 对尼龙 1012 弯曲强度的影响并无显著差异。当添加量较多时,可以观察到 TPAE 增韧的尼龙 1012 材料在弯曲强度的保持率上略高于 POE-g-MAH 增韧的材料。这意味着在大量添加增韧剂的情况下,TPAE 可能更有助于保持尼龙 1012 的弯曲性能。

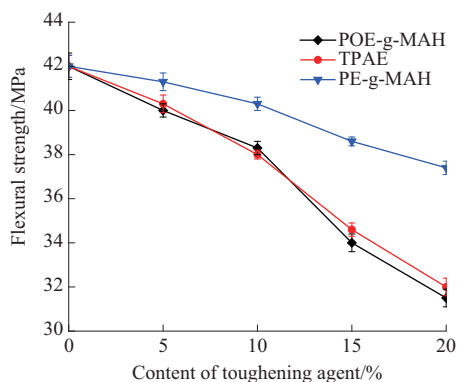


图3 不同种类及用量的增韧剂对改性尼龙1012弯曲强度的影响

Fig. 3 Effects of different types and amounts of toughening agents on Flexural strength of modified nylon 1012

2.3 增韧剂对尼龙1012冲击性能的影响

材料的韧性改善情况主要从材料缺口冲击强度中反映出来。图4为不同种类及用量的增韧剂对改性尼龙1012缺口冲击强度的影响。从图4可以看出,由TPAE改性的尼龙1012的缺口冲击强度较纯尼龙1012有所提高,且随着添加量的增加而持续提高。改性尼龙1012的缺口冲击强度在TPAE质量分数为20%时达到34.6 kJ/m²,是纯尼龙1012的2.2倍。这一显著的增长充分说明了TPAE作为增韧剂在提升尼龙1012韧性方面的卓越表现。当材料发生应变或受到冲击时,均匀分散在尼龙基体中的TPAE粒子作为应力集中点能够引发大量银纹。这些银纹在形成和扩展过程中能够吸收大量的冲击能量,从而有效减缓了裂纹的扩展速度,提高了材料的整体韧性^[16]。由图4可知,三种增韧剂中TPAE的增韧效果最佳,这归功于其与尼龙1012之间的相容性更强,能够均匀分散在尼龙基体中,提高材料的整体韧性,避免了因粒子团聚而导致的性能下降。

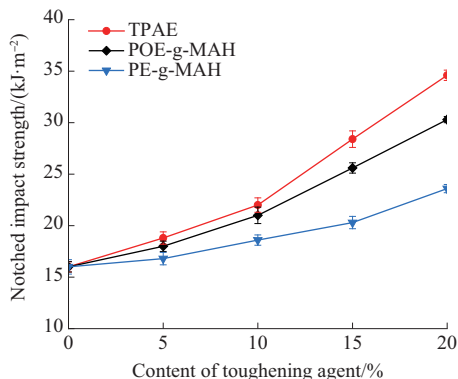


图4 不同种类及用量的增韧剂对改性尼龙1012缺口冲击强度的影响

Fig. 4 Effects of different kinds and amounts of toughening agents on notched impact strength of modified nylon 1012

除了常温下的优异表现外,TPAE在低温环境下的增韧效果同样令人瞩目。如图5所示,在-40℃的低温条件下,添加了质量分数20% TPAE的尼龙1012材料的缺口冲击强度保持率高达98%,显著优于POE-g-MAH和PE-g-MAH,其低温保持率较POE-g-MAH提高约30%,充分证明了TPAE在低温环境下具有出色的稳定性和可靠性。这种优异的耐低温性能使得TPAE改性的尼龙1012材料在寒冷地区或需要承受低温冲击的应用中具有潜力。

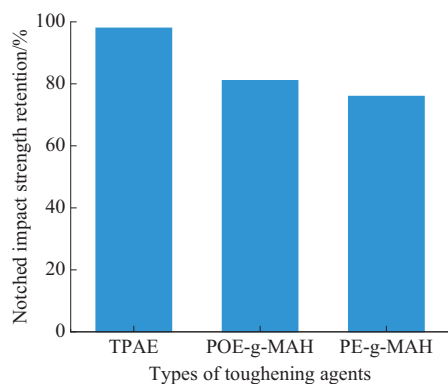


图5 添加质量分数20%增韧剂的改性尼龙1012在低温下(-40℃)的缺口冲击强度保持率

Fig. 5 Retention rate of notched impact strength of modified nylon 1012 with 20% mass fraction of toughening agent at low temperature (-40℃)

2.4 增韧剂对尼龙1012流动性的影响

增韧剂的加入会限制尼龙分子链的运动,特别是当极性基团(如马来酸酐)与尼龙酰胺键发生相互作用时,可能形成物理交联网络,从而增加熔体黏度。表1为添加不同种类及用量增韧剂的改性尼龙1012的MFR数据。由表1可见,未改性尼龙1012的MFR为19.4 g/10 min,而添加质量分数20%的TPAE后,改性尼龙1012的MFR仅小幅降至17.2 g/10 min。由于TPAE的分子结构与尼龙基体高度相容,能减少对流动性的干扰,因此对加工性能影响较小。相比之下,添加质量分数20%的POE-g-MAH和PE-g-MAH时,改性尼龙1012的MFR分别

表1 采用不同种类及用量增韧剂的改性尼龙1012的MFR

Tab. 1 MFR of nylon 1012 modified with different kinds and amounts of toughening agents

Toughening agent	g/10 min			
	Mass fraction/%			
	0	5	15	20
TPAE	19.4	18.5	17.6	17.2
POE-g-MAH	19.4	15.2	9.7	3.8
PE-g-MAH	19.4	16.4	11.3	8.4

降至 3.8 g/10 min 和 8.4 g/10 min。这种显著下降归因于 MAH 接枝基团与尼龙端基的化学反应,可能引发交联或增强分子链缠结,从而大幅提高熔体黏度并降低加工效率。

3 结论

(1)在同等添加量下,添加 PE-g-MAH 的改性尼龙 1012 的拉伸强度和弯曲强度更高,缺口冲击强度最低,表明其增韧效果较差。

(2)TPAE 和 POE-g-MAH 的增韧效果明显,在高添加量时,TPAE 增韧的尼龙 1012 在弯曲强度的保持率上略高于 POE-g-MAH。

(3)TPAE 能有效防止尼龙材料脆性断裂,其在常温 and 低温(-40 °C)下均展现出优异的抗冲击效果,其低温保持率较 POE-g-MAH 提高约 30%。

(4)TPAE 因其分子结构与尼龙基体高度相容,添加后对尼龙 1012 MFR 的影响较小,有利于后续加工。

参考文献

- [1] 胡双俊.长碳链尼龙研究进展[J].现代塑料加工应用,2024,36(1):56-59.
HU Shuangjun. Research progress of long carbon chain nylon[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2024, 36(1):56-59.
- [2] 王乐阳,马学彬,冀文广,等.耐老化抗水解玻纤增强长碳链尼龙材料的制备及性能[J].工程塑料应用,2023,51(12):35-39.
WANG Leyang, MA Xuebin, JI Wenguang, et al. Preparation and properties of anti-aging and hydrolysis resistant glass fiber reinforced long carbon chain nylon materials[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(12):35-39.
- [3] 王汉,陈广建,张长琦,等.长碳链尼龙发展及应用[J].科技资讯,2017,15(34):91-92.
WANG Han, CHEN Guangjian, ZHANG Changqi, et al. Development and application of long carbon chain nylon[J]. Science & Technology Information, 2017, 15(34):91-92.
- [4] 丁超,梁惠强,陈勇文,等. HDPE 含量对 PA1012/POE-g-MAH/HDPE 共混物性能的影响[J].塑料工业,2014,42(5):46-49.
DING Chao, LIANG Huiqiang, CHEN Yongwen, et al. Effect of HDPE content on properties of PA1012/POE-g-MAH/HDPE blends [J]. China Plastics Industry, 2014, 42(5):46-49.
- [5] 王剑,王丰,石鑫.不同增韧剂在常温 and 低温下对 PA6 缺口冲击性能影响的研究[J].广州化工,2022,50(16):78-80, 121.
WANG Jian, WANG Feng, SHI Xin. Study on notched izod impact strength performance of PA6 with different toughors at normal temperature and low temper ature[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(16):78-80, 121.
- [6] HUANG J J, KESKKULA H, PAUL D R. Comparison of the toughening behavior of nylon 6 versus an amorphous polyamide using various maleated elastomers[J]. Polymer, 2006, 47(2):639-651.
- [7] WANG Y D, WANG W J, PENG F, et al. Morphology of nylon 1212 toughened with a maleated EPDM rubber[J]. Polymer International, 2009, 58(2):190-197.
- [8] 胡瑾,陆新华,杨福兴,等.钠基蒙脱土有机化改性及其在 PA66 中的应用[J].现代塑料加工应用,2021,33(5):18-21.
HU Jin, LU Xinhua, YANG Fuxing, et al. Organic modification of sodium-based montmorillonite and its application in PA66[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2021, 33(5):18-21.
- [9] 齐阳城,李昌鸿,汤俊杰,等.增韧剂橡胶粒子对尼龙 6 冲击性能的影响[J].塑料工业,2015,43(4):114-118.
QI Yangcheng, LI Changhong, TANG Junjie, et al. Influence of rubber particle of toughening agent on the impact strength of nylon 6[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(4):114-118.
- [10] 刘嘉贤,谢兴宇,刘耀春.马来酸酐接枝聚乙烯黏合树脂对尼龙 6 的黏接性能[J].塑料工业,2022,50(4):84-89.
LIU Jiaxian, XIE Xingyu, LIU Yaochun. Adhesive performance between maleic anhydride grafted polyethylene Tie resin and nylon 6[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(4):84-89.
- [11] 肖永聪,王文强,张爱民.尼龙弹性体/苯乙烯-马来酸酐接枝共聚物对尼龙 6 结构及性能影响[J].塑料工业,2018,46(4):51-54.
XIAO Yongcong, WANG Wenqiang, ZHANG Aimin. Effect of PEBA/SMA on the structure and properties of nylon 6[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(4):51-54.
- [12] 胡纲,边玉伟,赵振伦,等.尼龙 6 弹性体改性尼龙 12 的性能[J].工程塑料应用,2024,52(12):46-52.
HU Gang, BIAN Yuwei, ZHAO Zhenlun, et al. Properties of PA12 modified by PA6 elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(12):46-52.
- [13] CHOI M C, JUNG J Y, CHANG Y W. Peroxide modification of nylon 12 elastomer[J]. Elastomers and Composites, 2013, 48(1):18-23.
- [14] 贾金锋,刘文虎,曹法凯.石墨烯改性传统尼龙 12 的制备及性能研究[J].粘接,2023,50(9):54-57.
JIA Jinfeng, LIU Wenhui, CAO Fakai. Preparation and properties study of graphene modified traditional nylon 12[J]. Adhesion, 2023, 50(9):54-57.
- [15] 李伟光,肖盼,鹿中晖,等.尼龙 12 电缆护套料土壤埋藏试验[J].现代传输,2022(4):26-29.
LI Weiguang, XIAO Pan, LU Zhonghui, et al. Burying test of nylon 12 cable sheath material in soil[J]. Modern Transmission, 2022(4):26-29.
- [16] 李艳,尹洪峰,秦月,等.尼龙 6 基复合材料的抗冲击性能与协同增强效应[J].复合材料科学与工程,2020(12):84-91.
LI Yan, YIN Hongfeng, QIN Yue, et al. Impact properties and synergistic effect of nylon 6 based composites[J]. Composites Science and Engineering, 2020(12):84-91.