

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.12.003

半芳香共聚尼龙改性 PA66 的结晶行为与性能

刘诗^{1,2}, 李陵洲^{1,2}, 狄春峰^{1,2}, 万超^{1,2}, 郑雄峰^{1,2}

(1.湖北合聚高分子材料有限公司,湖北江陵 434100; 2.武汉合聚实业集团有限公司,武汉 430000)

摘要:为研究不同种类半芳香共聚尼龙改性 PA66 的结晶行为与性能,通过在 PA66 树脂中添加了不同种类的半芳香共聚尼龙树脂,对共混物进行了差示扫描量热分析以及力学性能测试,研究了不同种类及含量的半芳香共聚尼龙树脂对合金材料结晶行为和性能的影响。结果表明,不同种类的半芳香共聚尼龙树脂在共混物中的结晶行为及发挥作用时的最佳含量存在差异。随着聚己二酰间苯二甲胺(MXD6)树脂含量的增加,共混物的熔融温度(T_m)、结晶温度(T_c)降低,刚性和热变形增强,韧性降低,吸水率降低,密度影响不大。当聚邻苯二甲酰胺(PA6T-6)的质量分数达到树脂组分的 40% 时,共混物的结晶行为才发生明显变化,其刚性和热变形温度增加,韧性降低。随着 PA6T-6 含量的增加,共混物的吸水率随之降低,但对密度的影响不大。当聚对苯二甲酰戊二胺(PA5T)的质量分数达到树脂组分的 30% 时,PA5T 才在共混物中发挥作用,韧性降低,吸水率降低。共混物的吸水率随着 PA5T 含量的增加呈现先降低后增加的趋势,但 PA5T 添加量的多少对共混物的密度影响不大。当聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)添加质量分数为树脂组分的 40% 以内时,共混物的 T_m 、 T_c 逐渐降低,刚性和热变形温度增加,韧性降低。共混物的吸水率则随着 PA10T 含量的增加而降低。当 PA10T 质量分数增加到树脂组分的 50% 时,吸水率不再降低,刚性和热变形温度不再增加。

关键词:半芳香共聚尼龙;尼龙 66;结晶行为;力学性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)12-0013-08

Crystallization and Properties of Semi-Aromatic Copolymer Nylon/PA66

Liu Shi^{1,2}, Li Lingzhou^{1,2}, Di Chunfeng^{1,2}, Wan Chao^{1,2}, Zheng Xiongfeng^{1,2}

(1. Hubei Heju Polymer Materials Co., Ltd., Jiangling 434100, China; 2. Wuhan Heju Industrial Materials Co., Ltd., Wuhan 430000, China)

Abstract : In order to study the crystallization behavior and properties of PA66 modified by different kinds of semi-aromatic copolymerized nylon resin, different kinds of semi-aromatic copolymerized nylon resin were added to PA66 resin, and the effects of different kinds and contents of semi-aromatic copolymerized nylon resin on the crystallization behavior and properties of alloy materials were studied. The results show that different kinds of semi-aromatic copolymerized nylon resins have different crystallization behavior and optimal content in the blends. With the increase of poly-m-xylyleneadipamide (MXD6) content, the melting temperature (T_m) and crystallization temperature (T_c) of the blend decrease, the rigidity and thermal deformation of the blend increase, the toughness and the water absorption decrease, and the density has little effect. When the addition amount of polyphthalamide(PA6T/6) is greater than or equal to 40% of the resin component, the crystallization behavior of the blend starts to change significantly, the rigidity and thermal deformation of the blend are enhanced, and the toughness is reduced. With the increase of PA6T/6 content, the water absorption of the blend decrease, and the density has little effect. When the added amount of poly(p-phenyl-pentadiamine) (PA5T) is greater than or equal to 30% of the resin component, PA5T starts to play a role in the blend, the toughness is reduced, the water absorption is reduced. The water absorption of the blend first decreases and then increases with the increase of PA5T content, and the addition amount of PA5T has little effect on the density of the blend. When the amount of polydecamethylene terephthalate (PA10T) is less than 40% of the resin component, the T_m and T_c of the blend gradually decrease, the rigidity and thermal deformation of the blend are enhanced, and the toughness is reduced. The water absorption of the blend decrease with the increase of PA10T content. When it is increased to 50% of the resin component, the water absorption is no longer reduced, and the rigidity and thermal deformation are no longer enhanced.

Keywords : semi-aromatic copolymerized nylon ; nylon 66 ; crystallization behavior ; mechanical property

基金项目:湖北省揭榜制科技项目鄂科技发资项目[2020]24号

通信作者:李陵洲,研发工程师,主要从事聚合物改性、聚合物结构与性能以及聚合物共混改性等方面的研究

收稿日期:2023-10-15

引用格式:刘诗,李陵洲,狄春峰,等.半芳香共聚尼龙改性 PA66 的结晶行为与性能[J].工程塑料应用,2023,51(12):13-20.

Liu Shi, Li Lingzhou, Di Chunfeng, et al. Crystallization and properties of semi-aromatic copolymer nylon/PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(12): 13-20.

脂肪族尼龙66 (PA66)具有优异的力学性能、耐化学稳定性,且易于成型加工,被广泛应用于汽车、电子电气等领域^[1-2]。强极性的PA66由于吸水率大,影响了其电性能和尺寸稳定性,耐热性能和低温冲击强度也有待提高。常通过纤维增强、无机物填充、与其他通用塑料或尼龙共混的方法来制备复合材料以改善PA66材料的缺陷^[3]。全芳香尼龙由于熔点高于分解温度,无法通过熔融方式加工,限制了其改性发展^[4-5]。而半芳香尼龙因主链上含有苯环,使其具有高强度、高刚度的特点,力学性能稳定性和尺寸稳定性好,但是加工性能差^[6]。为了弥补PA66材料的缺陷,可以通过结合脂肪族聚酰胺加工流动性和半芳香族聚酰胺的强度及刚性,以提高复合材料的综合性能。目前国内外对半芳香族聚酰胺增强改性PA66的研究开展了许多工作,聚己二酰间苯二甲胺(MXD6)是一种以间苯二甲胺和己二酸为原料单体合成的半芳香族尼龙树脂,常被用于与聚对苯二甲酸乙二酯等其他聚合物通过共混或共挤塑方式来生产包装薄膜等包装材料,具有良好的气体阻隔性和热稳定性。聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)是典型的半芳香族尼龙,但由于PA6T熔点高于分解温度,难以加工,常通过与其他聚合物共聚来降低熔点以满足其加工的要求,例如以PA6T与PA6共聚得到的半芳香共聚PA6T-6,不仅具有高强度、高刚度,加工性也得到了改善。而随着低碳生活、环保意识的加强,生物基半芳香族尼龙也引发了很多关注。以生物基单体丁二胺、癸二胺为原料制备的聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)等已经商业化生产,以戊二胺、呋喃二甲酸作为原料单体制备的聚对苯二甲酰戊二胺(PA5T)等半芳香族生物基尼龙也备受关注。但有关不同类型及含量的半芳香共聚尼龙改性PA66材料的结晶性行为和力学性能的系统性研究报道则较少^[7-9]。因此,通过制备半芳香共聚尼龙改性PA66系列共聚物,研究不同类型及含量的半芳香共聚尼龙对PA66材料结晶行为和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66: EPR27, 神马实业股份有限公司;
MXD6: ZYMX-5001, 中化国际股份有限公司;
PA6T-6: 1145, 青岛三力本诺化工有限公司;
PA5T: E6300, 中化国际股份有限公司;

PA10T: 1055, 青岛三力本诺化工有限公司;

抗氧化剂: *N,N'*-双-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]己二胺, 1098, 德国巴斯夫公司;

抗氧化剂: 亚磷脂三异辛酯, 608, 中国台湾奇钛化工科技有限公司;

润滑剂: GM-100A, 中蓝晨光化工有限公司;

润滑剂: PETS, 广州龙沙有限公司。

1.2 主要设备与仪器

双螺杆挤出机: TE35型, 南京瑞亚挤出机械设备有限公司;

电热鼓风干燥箱: DHQ-9245A型, 上海一恒科学仪器有限公司;

注塑机: 90F2V型, 东华机械有限公司;

密度仪: ME104/02型, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

熔体流动速率(MFR)试验机: XRL-400BT型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

万能拉力试验机: CMT4204型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

缺口制样机: QYJ1251型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

摆锤式冲击试验机: ZBC-8400-A型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

热变形维卡软化点试验机: ZWK1302-A型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

差示扫描量热分析(DSC)仪: DSC-3型, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.3 试样制备

按照表1中的配方比例,依次将经过干燥的所有原材料混合均匀,通过双螺杆挤出机进行挤出造粒。塑料粒子经注塑机注塑成标准测试样条。样条按照相应的国家标准进行测试。

表1中所有配方固定添加剂(抗氧化剂1098、抗氧化剂608、润滑剂GM-100A、润滑剂)的质量分数为1%,树脂质量分数为99%。在1#~20#样品中,不同树脂(MXD6, PA6T-6, PA5T, PA10T)添加的质量分数分别为总树脂组分(99%)的10%, 20%, 30%, 40%, 50%。

1.4 性能测试及表征

(1)力学性能测试。

拉伸强度、断裂伸长率按照ISO 527-2019测试,拉伸速率为50 mm/min;弯曲强度、弯曲弹性模

表1 材料配方设计

样品编号	EPR27	MXD6	PA6T-6	PA5T	PA10T	抗氧剂1098	抗氧剂608	润滑剂GM-100A	润滑剂PETS
1 [#]	89.10	9.90				0.20	0.20	0.30	0.30
2 [#]	79.20	19.80				0.20	0.20	0.30	0.30
3 [#]	69.30	29.70				0.20	0.20	0.30	0.30
4 [#]	59.40	39.60				0.20	0.20	0.30	0.30
5 [#]	49.50	49.50				0.20	0.20	0.30	0.30
6 [#]	89.10		9.90			0.20	0.20	0.30	0.30
7 [#]	79.20		19.80			0.20	0.20	0.30	0.30
8 [#]	69.30		29.70			0.20	0.20	0.30	0.30
9 [#]	59.40		39.60			0.20	0.20	0.30	0.30
10 [#]	49.50		49.50			0.20	0.20	0.30	0.30
11 [#]	89.10			9.90		0.20	0.20	0.30	0.30
12 [#]	79.20			19.80		0.20	0.20	0.30	0.30
13 [#]	69.30			29.70		0.20	0.20	0.30	0.30
14 [#]	59.40			39.60		0.20	0.20	0.30	0.30
15 [#]	49.50			49.50		0.20	0.20	0.30	0.30
16 [#]	89.10				9.90	0.20	0.20	0.30	0.30
17 [#]	79.20				19.80	0.20	0.20	0.30	0.30
18 [#]	69.30				29.70	0.20	0.20	0.30	0.30
19 [#]	59.40				39.60	0.20	0.20	0.30	0.30
20 [#]	49.50				49.50	0.20	0.20	0.30	0.30

量按照ISO 178-2016测试,测试速率为1 mm/min;缺口冲击强度按照ISO 179-2010测试;MFR按照ISO 1133-2011测试,温度和负荷分别为300 °C, 2.16 kg;1.80 MPa热变形温度按照ISO 175-2010测试。

(2)吸水率测试。

按照ISO 62-2008标准中的方法1进行测试,首先将试样放入(50.0±2.0) °C烘箱内干燥至少24 h后在干燥器内冷却至室温,称量。然后将试样放入盛有蒸馏水的容器中,水温保持(23±1.0) °C,浸泡(24±1) h后,取出试样,用滤纸迅速擦去试样表面所有的水后再次称量每个试样。

(3) DSC测试。

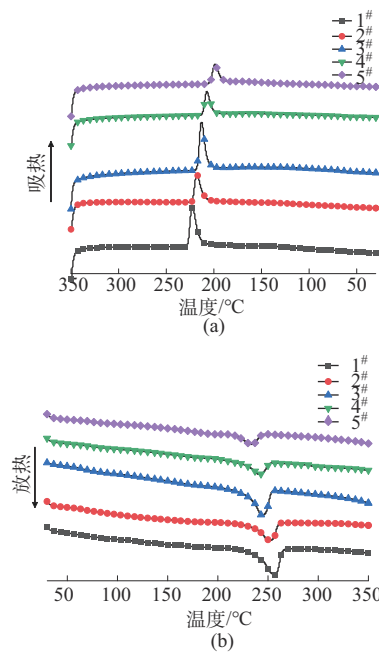
按照ISO 11357-1-2016进行测试,首先称取5~10 mg干燥试样,在N₂保护下,以10 °C/min的升温速率从30 °C加热到350 °C,恒温5 min以消除热历史。然后以10 °C/min的降温速率从350 °C降到30 °C,记录降温曲线,再以10 °C/min的升温速率从30 °C升到350 °C,记录第二次升温曲线。

2 结果与讨论

2.1 MXD6树脂对PA66/MXD6材料结晶行为和性能的影响

(1) MXD6树脂对PA66/MXD6材料结晶行为的影响。

图1为加入不同比例的MXD6树脂,PA66/MXD6共混材料的DSC曲线。表2为PA66/MXD6



a—结晶曲线;b—熔融曲线

图1 PA66/MXD6的DSC曲线

材料的热力学参数。从图1和表2可以看出,不同比例的共混物均呈单一的玻璃态转变,说明共混的两相是相容的。随着MXD6树脂含量的增加,共混物的玻璃化转变温度(T_g)逐渐向高温方向移动,说明随着含有芳香环结构的MXD6含量的增加,共混物中非晶区分子链的平均活动能力逐渐降低。MXD6的引入会增加共混体系的 T_g ,但仍然比MXD6的 T_g (90.04 °C)要低。通过不同比例共混物

表2 PA66/MXD6材料的热力学参数

样品	T_c	T_m	T_g
1 [#]	222.88	256.33	64.69
2 [#]	217.92	251.78	66.36
3 [#]	213.35	243.67	68.72
4 [#]	207.38	240.93	74.29
5 [#]	198.86	233.12	76.92

的熔融曲线可以看出,随着MXD6含量的增加,共混物的熔融温度(T_m)、结晶温度(T_c)降低。这是因为MXD6链段中含有的芳香族刚性苯环相对于PA66的脂肪族链段而言,削弱了脂肪链的密度,破坏了PA66分子结构的规整性,使得分子链难以密堆砌而结晶^[10-11]。

(2) MXD6树脂对PA66/MXD6材料性能的影响。

表3为加入不同比例MXD6树脂,PA66/MXD6材料的性能数据。由于MXD6的熔融指数远高于

表3 PA66/MXD6的性能数据

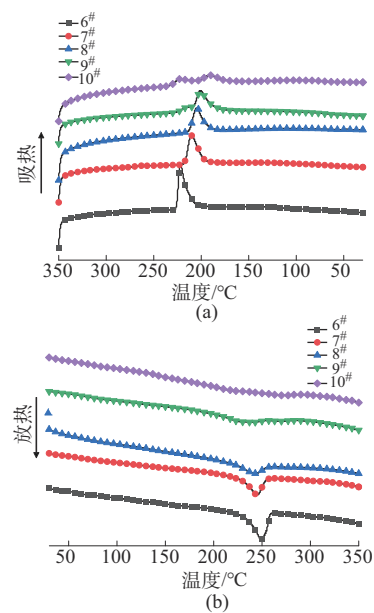
样品	吸水率/%	MFR/(g·10 min ⁻¹)	密度/(g·cm ⁻³)	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲弹性模量/MPa	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	1.80 MPa热变形温度/°C
1 [#]	1.467	80.6	1.14	74.3	3.5	129.6	3 417.5	3.2	66.2
2 [#]	1.408	110.4	1.15	75.1	3.2	133.1	3 465.7	3.0	67.7
3 [#]	1.259	138.5	1.15	78.3	3.0	141.5	3 652.6	2.9	69.6
4 [#]	1.134	155.9	1.16	82.4	2.7	144.7	3 953	2.7	72.8
5 [#]	1.015	157.1	1.16	91.7	2.7	155.3	3 944.5	2.4	75.7

2.2 PA6T-6树脂对PA66/PA6T-6材料结晶行为和性能的影响

(1) PA6T-6树脂对PA66/PA6T-6材料结晶行为的影响。

图2为加入不同比例PA6T-6树脂,PA66/PA6T-6材料的DSC曲线。表4为PA66/PA6T-6材料的热力学参数。从图2和表4可以看出,随着含有芳香环结构的PA6T-6含量的增加,共混物中非晶区分子链的平均活动能力逐渐降低,共混物的 T_g 则向高温方向移动。当PA6T-6质量分数在树脂组分的30%以内时,共混物的 T_m 和 T_c 呈现出降低的趋势,这是由于一定配比范围内的共混物分子链段规整度降低、晶型不完整所导致的。当共混物中PA6T-6质量分数达到树脂组分的40%时,在220 °C左右存在一个吸热熔融合峰,应该是PA66聚合链段熔融所引起的;在270 °C还存在一个吸热熔融合峰,应该是PA6T-6聚合链段熔融所引起的。而随着共混物中PA6T-6含量的增加,PA6T-6的吸热熔融合峰强增加,PA66的吸热熔融合峰强则减弱,并出现了两个放热结晶峰^[12-13]。这说明含有刚性苯环结构的PA6T-6质量

PA66的熔融指数,共混物的熔融指数随着MXD6含量的增加而增大。而由于MXD6的吸水率远低于PA66,因此共混物的吸水率随着MXD6含量的增加而降低。共混物的拉伸强度增强是因为MXD6链段的引入使得分子主链中苯环的密度增加、分子间作用力增加;断裂伸长率下降则是因为MXD6为典型的脆性断裂,其断裂伸长率低,随着MXD6含量的增加,材料的断裂伸长率会更低。共混物的弯曲强度和弯曲弹性模量随着MXD6含量的增加而增强的原因是MXD6链段的引入使得分子主链中苯环的密度增加,分子间作用力增加。而缺口冲击强度降低则是因为含有刚性苯环的MXD6会使分子链柔顺性变差,导致分子链不易解缠结,对外载荷无法做出迅速响应,随着MXD6含量的增加,材料的韧性会降低。共混物中刚性苯环则是导致材料热变形温度增加的主要原因。



a—结晶曲线;b—熔融曲线

图2 PA66/PA6T-6的DSC曲线

分数在树脂组分的40%及以上时,刚性链段通过增大共混物分子的活动阻力提高共混物的熔融温度和结晶温度。

(2) PA6T-6树脂对PA66/PA6T-6材料性能的影响。

表4 PA66/PA6T-6材料的热力学参数 °C

样品	T_c	T_m	T_g
6 [#]	222.42	248.16	60.43
7 [#]	210.59	244.43	62.14
8 [#]	205.15	241.62	62.34
9 [#]	201.23/216.45	227.01/268.31	63.05
10 [#]	190.75/222.41	215.18/272.58	64.88

响。

表5为加入不同比例PA6T-6树脂,PA66/PA6T-6材料的性能数据。由于PA6T-6的吸水率远低于PA66,因此共混物的吸水率随着PA6T-6质量分数

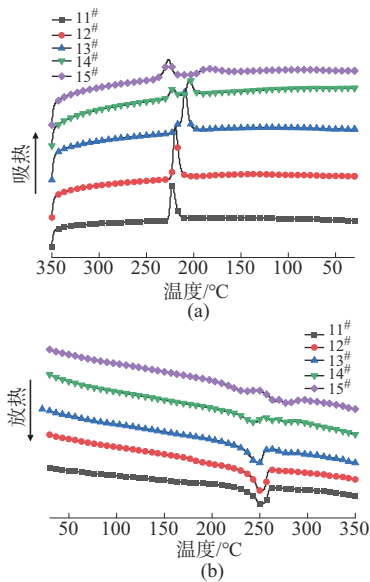
表5 PA66/PA6T-6的性能数据

样品	吸水率/%	MFR/(g·10 min ⁻¹)	密度/(g·cm ⁻³)	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲弹性模量/MPa	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	1.80 MPa热变形温度/°C
6 [#]	1.504	86.1	1.14	64.3	2.2	124.8	3 079.9	3.7	66.8
7 [#]	1.405	94.7	1.14	63.5	2.2	125.9	3 085.1	3.6	65.6
8 [#]	1.297	14.6	1.15	66.5	2.4	127.1	3 077.8	3.9	66.1
9 [#]	1.195	0.2	1.16	81.7	2.6	142.2	3 415.2	3.2	73.2
10 [#]	1.155	0.05	1.16	86.4	2.9	144.0	3 409.9	2.8	78.8

2.3 PA5T树脂对PA66/PA5T材料结晶行为和性能的影响

(1) PA5T树脂对PA66/PA5T材料结晶行为的影响。

图3为加入不同比例PA5T树脂,PA66/PA5T材料的DSC曲线。表6为PA66/PA5T材料的热力学参数。由图3和表6可以看出,共混物的 T_g 逐渐增加,说明共混物中非晶区分子链的平均活动能力是随着含有芳香环结构PA5T含量的增加而降低的。当PA5T质量分数在树脂组分的20%以内时,共混



a—结晶曲线;b—熔融曲线

图3 PA66/PA5T的DSC曲线

的增加而降低。PA6T-6质量分数的多少对共混物的密度影响不大。从表5中可以看出,当PA6T-6的质量分数在30%以内时,共混物的力学性能差异并不明显。而当PA6T-6的质量分数增加到40%及以上时,共混物的刚性和热变形温度增加,韧性降低。这主要是因为足量的PA6T-6开始发挥作用,使得分子主链中苯环的密度增加,分子间作用力增加,分子链柔顺性变差。力学性能和热性能的变化规律也与前文中的DSC分析一致。

表6 PA66/PA5T材料的热力学参数 °C

样品	T_c	T_m	T_g
11 [#]	223.00	250.15	61.32
12 [#]	219.81	249.94	62.05
13 [#]	209.72	248.13/274.69	62.35
14 [#]	204.78/222.54	240.90/262.05/276.53	62.46
15 [#]	186.04/226.81	230.74/264.11/278.24	63.20

物的分子链段规整度降低,晶型不完整,共混物的 T_m 和 T_c 均出现降低的趋势。

当共混物中PA5T质量分数达到30%时,出现了一个由PA66聚合链段熔融所引起的吸热熔融峰(248 °C左右),以及PA5T聚合链段熔融所引起的另一个吸热熔融峰(274 °C左右)。随着共混物中PA5T含量的继续增加,PA5T的吸热峰强增加,PA66的吸热峰强减弱。而出现两个PA5T吸收熔融峰的原因,可能是由于结晶的不完善导致出现了不同晶型的两个熔融峰^[14-15]。这说明含有刚性苯环结构的链段比例PA5T质量分数增加到树脂组分的30%后,刚性链段通过增大共混物分子的活动阻力来提高共混物的 T_m 和 T_c 。因此,当PA5T的质量分数达到树脂组分的30%及以上时,PA5T才对共混物的结晶行为产生作用。

(2) PA5T树脂对PA66/PA5T材料性能的影响。

表7为加入不同比例PA5T树脂,PA66/PA5T材料的性能数据。共混物的吸水率随着PA5T含量的增加先降低后增加,这可能是由于PA5T的吸水率与PA66相近,只有少量的PA5T才可以降低共混物

表7 PA66/PA5T的性能数据

样品	吸水率/%	MFR/(g·10 min ⁻¹)	密度/(g·cm ⁻³)	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲弹性模量/MPa	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	1.80 MPa热变形温度/°C
11 [#]	1.655	99.3	1.14	61.2	2.3	123.7	3 119.4	4.0	70.2
12 [#]	1.624	94.9	1.14	63.7	2.6	124.7	3 143.5	4.2	71.4
13 [#]	1.664	95.4	1.15	67.6	2.8	125.5	3 161.9	4.5	72.5
14 [#]	1.670	78.8	1.15	82.5	3.1	126.2	3 318.8	3.8	74.0
15 [#]	1.677	86.0	1.16	89.5	3.6	134.0	3 339.1	3.8	75.7

的吸水率。PA5T树脂含量的多少不影响共混物的密度大小。当PA5T的质量分数在树脂组分的20%以内时,共混物的力学性能差异并不明显。而当添加质量分数继续增加到树脂组分的30%及以上时,共混物的刚性和热变形增强,韧性降低。这主要是因为共混物中的PA5T质量分数达到一定量时才能发挥作用,随着分子主链中苯环密度的增加,会增加分子间的作用力,降低分子链的柔顺性,从而使得共混物的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、热变形温度增加,缺口冲击强度降低。力学性能和热性能的变化规律也与前文中的DSC分析一致。

2.4 PA10T树脂对PA66/PA10T材料结晶行为和性能的影响

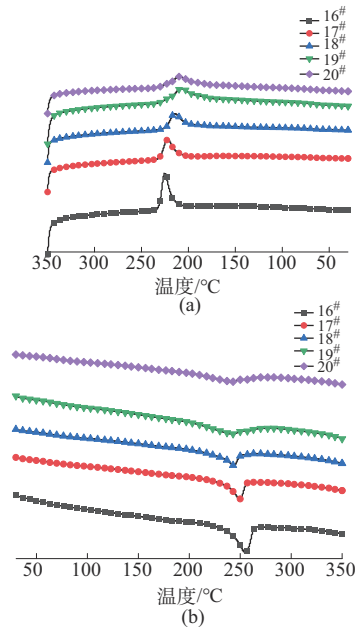
(1) PA10T树脂对PA66/PA10T材料结晶行为的影响。

图4为加入不同比例PA10T树脂,PA66/PA10T材料的DSC曲线。表8为PA66/PA10T材料的热力学参数。由图4和表8可知,由于共混物呈单一的玻璃态转变,因此该PA66/PA10T共混体系的两相是相容的。而随着PA10T树脂含量的增加,共混物的 T_g 增加,这是因为芳香环结构含量的增加会导致共混物中非晶区分子链的平均活动能力降低。

当共混物中PA10T的质量分数在树脂组分的40%以内时,共混物的 T_m 和 T_c 逐渐降低,这是在该比例范围内的PA10T会破坏共混物的分子链结构,导致分子链段的规整度降低,破坏晶型的完整性^[16-17]。而当继续增加共混物中PA10T的质量分数(从树脂组分的40%增加到50%),共混物的 T_g , T_m 和 T_c 不再发生明显变化。这说明过多添加量的PA10T不再影响共混物的结晶行为。

表9 PA66/PA10T的性能数据

样品	吸水率/%	MFR/(g·10 min ⁻¹)	密度/(g·cm ⁻³)	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲弹性模量/MPa	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	1.80 MPa热变形温度/°C
16 [#]	1.101	28.2	1.13	76.9	2.7	121.3	3 511	3.9	75.6
17 [#]	0.827	7.1	1.14	78.3	2.5	121.5	3 522	3.1	78.0
18 [#]	0.686	7.0	1.14	79.8	2.2	122.3	3 555	2.8	78.4
19 [#]	0.521	6.5	1.14	80.8	1.8	129.9	3 594	2.7	78.6
20 [#]	0.540	4.2	1.14	79.7	0.5	121.6	3 585	2.5	78.1



a—结晶曲线;b—熔融曲线

图4 PA66/PA10T的DSC曲线

表8 PA66/PA10T材料的热力学参数 °C

样品	T_c	T_m	T_g
16 [#]	225.61	245.21	63.45
17 [#]	222.33	248.80	63.39
18 [#]	214.64	243.17	63.63
19 [#]	208.17	240.98	64.76
20 [#]	210.19	240.77	64.94

(2) PA10T树脂对PA66/PA10T材料性能的影响。

表9为加入不同比例PA10T树脂,PA66/PA10T材料的性能数据。从表9可以看出,PA10T添加量的多少对共混物的密度影响不大。由于PA10T的吸水率远低于PA66,因此共混物的吸水率随着PA10T含量的增加而降低。当PA10T质量分数增

加到树脂组分的50%时,吸水率不再降低。当共混物中PA10T的质量分数在树脂组分的40%以内时,随着共混物中PA10T含量的增加,共混物的刚性和热变形增强,韧性降低。而当PA10T的质量分数继续从树脂组分的40%增加到50%后,刚性和热变形不再增加,是因为只有适当添加量的PA10T才能在共混物中发挥作用。这与上述关于过多添加量的PA10T不再影响共混物结晶行为的分析也一致。

3 结论

不同种类的半芳香共聚尼龙树脂对于PA66/半芳香共聚尼龙树脂的结晶行为和性能的影响不同。

(1)随着MXD6含量的增加,共混物的 T_m 和 T_c 降低,刚性和热变形温度增加,韧性降低,吸水率降低,密度影响不大。

(2)当PA6T-6添加质量分数在树脂组分的30%以内时,共混物的 T_m 和 T_c 呈现出略降低的趋势,共混物的力学性能差异不明显。当PA6T-6的添加质量分数达到树脂组分的40%时,PA6T/6才在共混物中发挥作用,共混物的刚性和热变形增强,韧性降低。随着PA6T-6含量的增加,共混物的吸水率降低,密度影响不大。

(3)当PA5T质量分数在树脂组分的20%时,共混物的 T_m 和 T_c 呈现出略降低的趋势,共混物的力学性能差异并不明显。当PA5T的添加质量分数大于树脂组分的30%时,PA5T才在共混物中发挥作用,韧性降低,吸水率降低,密度影响不大。共混物的吸水率随着PA5T含量的增加先降低后增加,这可能是由于PA5T的吸水率与PA66相近,只有少量的PA5T才可以降低共混物的吸水率。PA5T添加量的多少对共混物的密度影响不大。

(4)当PA10T添加质量分数小于树脂组分的40%时,共混物的 T_m 和 T_c 逐渐降低。当PA10T添加质量分数达到树脂组分的50%时,共混物的 T_g , T_m 和 T_c 无明显变化,这说明过多添加量的PA10T对共混物的性能并不起显著作用。共混物的吸水率则随着PA10T含量的增加而降低。当质量分数增加到树脂组分的50%时,吸水率不再降低。在PA10T质量分数在树脂组分的40%内,共混物的刚性和热变形温度增加,韧性降低。而当质量分数达到树脂组分的50%,刚性和热变形温度不再继续增加。

参考文献

[1] 陈剑锐,张海生,张杨.汽车动力系统尼龙材料发展趋势[J].工程塑料应用,2022,50(4). DOI: 10.3969/j.issn.1001-

3539.2022.04.027.

Chen Jianrui, Zhang Haisheng, Zhang Yang. Development trend of nylon materials for automobile power system[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(4). DOI: 10.3969/j.issn.1001-3539.2022.04.027.

[2] 郑林.耐高温尼龙的研究进展与发展前景[J].中氮肥,2023(3):76-80.

Zheng Lin. Research progress and development prospect of high temperature resistant nylon[J]. M-Sized Nitrogenous Fertilizer Progress, 2023(3):76-80.

[3] 王敏,韩斌,刘新新,等.耐高温尼龙的发展与应用[J].工程塑料应用,2022(3). DOI:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.03.030.

Wang Min, Han Bin, Liu Xinxin, et al. Development and application of high temperature resistant nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2022(3). DOI:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.03.030.

[4] 赵勋,李亚情.耐高温尼龙材料的研究进展[J].化工设计通讯,2022,48(12):52-54.

Zhao Xun, Li Yaqing. Research progress of high temperature resistant nylon materials[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2022, 48(12):52-54.

[5] 薛长鸣.汽车用尼龙材料改性技术及其应用研究进展[J].工程塑料应用,2023,51(6):157-162.

Xue Changming. Research progress in modification technology and application of nylon materials for automobile[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6):157-162.

[6] 王宝生,诸葛炯,张友强,等.半芳香族尼龙研究进展[J].工程塑料应用,2022,50(10):159-163.

Wang Baosheng, Zhuge Jiong, Zhang Youqiang, et al. Research and development of semi-aromatic nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(10):159-163.

[7] 刘冰肖,吴京,崔泽华,等.半芳香族耐热性共聚酰胺的合成及性能[J].工程塑料应用,2021,49(3):27-31,37.

Liu Bingxiao, Wu Jing, Cui Zehua, et al. Synthesis and properties of semi-aromatic heat resistant copolyamide[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(3):27-31, 37.

[8] 王孝明,张乃恩,杜维元,等.生物基与石油基高温尼龙的热学性能[J].材料科学与工程学报,2022(4). DOI: 10.14136/j.cnki.issn1673-2812.2022.04.021.

Wang Xiaoming, Zhang Naen, Du Weiyan, et al. Thermal properties of bio-based and petroleum-based high-temperature nylon[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2022(4). DOI: 10.14136/j.cnki.issn1673-2812.2022.04.021.

[9] 蒋思源,刘玉飞,何敏,等.脂肪族尼龙抗吸水性及其机理的研究进展[J].上海塑料,2021(5):1-6.

Jiang Siyuan, Liu Yufei, He Min, et al. Research progress on water absorption resistance and mechanism of aliphatic nylon[J]. Shanghai Plastics, 2021(5):1-6.

- [10] 蒋爱云,刘学文,闫盼盼,等.玻纤增强尼龙MXD6复合材料制备与性能[J].工程塑料应用,2023,51(1):17-21.
Jiang Aiyun, Liu Xuewen, Yan Panpan, et al. Preparation and performance of PA MXD6glass fiber reinforced composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(1):17-21.
- [11] 郭欣,李迎春,王文生,等.多壁碳纳米管薄膜增强聚间二甲苯己二酰胺复合材料[J].工程塑料应用,2023,51(3):40-45.
Guo Xin, Li Yingchun, Wang Wensheng, et al. Multi-walled carbon nanotube buckypaper reinforced poly(m-xylene adipamide) composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(3):40-45.
- [12] 李建伟,麦杰鸿,姜苏俊,等.耐高温聚酰胺6T/66的热降解机理[J].工程塑料应用,2022,50(5):121-125.
Li Jianwei, Mai Jiehong, Jiang Sujun, et al. Thermal degradation mechanism of high temperature resistant polyamide 6T/66[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(5):121-125.
- [13] 周阳,赵世坤,赵彪,等.半芳香族聚酰胺6T/6I/6的合成及其非等温结晶动力学研究[J].中国塑料,2022,36(10):15-22.
Zhou Yang, Zhao Shikun, Zhao Biao, et al. Synthesis and nonisothermal crystallization kinetic study of semi-aromatic polyamide 6T/6I/6[J]. China Plastics, 2022, 36(10):15-22.
- [14] 杨克俭,马炼,陈林飞,等.共聚序列结构对生物基共聚尼龙5T/56非等温结晶动力学影响[J].工程塑料应用,2022,50(6).DOI:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.06.022.
Yang Kejian, Ma Lian, Chen Linfei, et al. Effect of copolymerization sequence structure on non-isothermal crystallization kinetics of bio-based copolymer PA 5T/56[J]. Engineering Plastics Application, 2022,50(6). DOI:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.06.022.
- [15] 刘冰,肖武宇,杨蕾蕾,等.生物基耐热性PA5T和PA5T/510的制备及性能[J].工程塑料应用,2022,50(11):39-43.
Liu Bing, Xiao Wuyu, Yang Leilei, et al. Preparation and properties of bio-based heat-resistant PA5T and PA5T/510[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(11):39-43.
- [16] 付绪兵,杨桂生,童光辉,等.高温尼龙PA10T改性研究最新进展[J].高分子通报,2021(1).DOI:10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.01.001.
Fu Xubing, Yang Guisheng, Tong Guanghui, et al. The latest progress in the modification of heat-resistant nylon PA10T[J]. Polymer Bulletin, 2021(1). DOI:10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.01.001.
- [17] 王增效,颜瑞祥,陈勇伟.玻璃纤维增强生物基PA10T复合材料的制备及性能研究[J].上海塑料,2023,51(2):36-41.
Wang Zengxiao, Yan Ruixiang, Chen Yongwei. Preparation and properties of glass fiber reinforced bio-based PA10T composites [J]. Shanghai Plastics, 2023, 51(2):36-41.