

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.09.008

低吸水率 PA6 材料的制备

周雷^{1,2}

(1. 重庆科聚孚工程塑料有限责任公司, 重庆 401332; 2. 中煤科工集团重庆研究院有限公司, 重庆 400039)

摘要: 通过双螺杆挤出机熔融共混制备低吸水率聚酰胺 (PA)6 材料, 研究增韧剂、低吸水助剂及其复配对 PA6 材料的吸水率、力学性能的影响。结果表明, 增韧剂聚烯烃弹性体接枝马来酸酐 (POE-g-MAH) 能在一定程度上降低 PA6 材料的吸水率, 缺点是添加量大、降低 PA6 材料的刚性。添加质量分数 10% 的增韧剂, PA6 材料的吸水率下降 16%; 低吸水助剂能明显降低 PA6 材料的吸水率, 添加量越高, 吸水率越低, 但导致 PA6 材料的力学性能下降; 当添加 3% 低吸水助剂, PA6 材料的吸水率下降了 22%, 拉伸强度下降了 11.2%, 缺口冲击强度下降了 35.4%; 增韧剂与低吸水助剂的复配使用降低 PA6 材料的吸水率, 同时具有添加量少和对力学性能影响小等优点; 添加 2% 增韧剂和 2% 低吸水助剂制备的低吸水率 PA6 材料的吸水率下降了 31% 左右, 拉伸强度略有下降, 缺口冲击强度略有增大。

关键词: 聚酰胺 6; 吸水率; 低吸水助剂; 增韧剂

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)09-0041-05

Development of PA6 Materials with Low Water Absorption

Zhou Lei^{1,2}

(1. Chongqing Copolyforce Engineering Plastics Co. Ltd., Chongqing 401332, China; 2. Chongqing Research Institute Co. Ltd., of China Coal Technology & Engineering Group Corporation, Chongqing 400039, China)

Abstract: Low water absorption polyamide (PA)6 was prepared by melt blending in twin-screw extruder. The effects of toughening agent, low hygroscopicity additives and compound using on water absorption and mechanical properties of PA6 materials were studied. The results show that, POE-g-MAH toughening agent can reduce the water absorption of PA6 to a certain extent, but it has the disadvantages of large amount of addition and reducing the rigidity of PA6 material. The water absorption of adding 10% toughening agent of PA6 material decreases by 16%. Low hygroscopicity additive can obviously reduce the water absorption of PA6 material, the higher the amount of additives, the lower the water absorption, but lead to the mechanical property of PA6 material decrease. When 3% low hygroscopicity additive is added, the water absorption, tensile strength and notch impact strength of PA6 decrease by 22%, 11.2% and 35.4% respectively. The water absorption of PA6 material is reduced by the combination of toughening agent and low hygroscopicity additives, which has the advantages of fewer amounts of additives and little effect on mechanical properties. The addition of 2% toughening agent and 2% low hygroscopicity additive, the water absorption of PA6 materials decreases 31%, the tensile strength decreases slightly, and the impact strength increases slightly.

Keywords: polyamide 6; water absorption; low hygroscopicity additive; toughening agent

尼龙 (PA) 因其优异的综合性能成为使用最广泛的工程塑料之一, 广泛应用于汽车、航天航空、通用机械、电子电气、仪器仪表、家用电器及办公仪器等领域。但 PA 产品在后期的使用过程中, 因 PA 分子链中—NHCO—基团具有较强的极性, 容易与环境中的水分子形成氢键, 导致吸水率增大, 导致 PA6

产品的尺寸稳定性、力学性能、电性能变差, 从而影响产品的使用。

目前国内外学者针对 PA 产品的吸湿性对产品的性能影响等方面进行了大量的研究^[1-14], 而在如何降低 PA 材料的吸水率方面的研究较少^[15-16], 传统方法采用添加低吸水率树脂 (聚烯烃类)、填料来

通讯作者: 周雷, 硕士, 助理研究员, 主要从事聚合物高性能化研究 E-mail: zhoulei_job@126.com

收稿日期: 2019-06-28

引用格式: 周雷. 低吸水率 PA6 材料的制备 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9): 41-45.

Zhou Lei. Development of PA6 materials with low water absorption[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9): 41-45.

降低 PA6 材料的吸水率,但是缺点是添加量大及降低其性能等。笔者通过双螺杆挤出机共混制备 PA6 材料,采用能与 PA 中酰胺基团形成强氢键的低吸水助剂,研究增韧剂聚烯烃弹性体接枝马来酸酐(POE-g-MAH)、低吸水助剂及其复配使用对 PA6 材料的吸水率和力学性能的影响,制备出助剂添加量少、力学性能影响小的低吸水率 PA6 材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6 : M2400, 广东新会美达公司;
抗氧剂: 1098, 德国巴斯夫公司;
增韧剂: POE-g-MAH, GR216, 美国杜邦公司;
低吸水助剂: 自制;
硅油: 1000, 市售。

1.2 仪器和设备

高速混合机: SHR-10A 型, 张家港市曙光机械厂;

同向双螺杆挤出机: SHJ-36B 型, 南京鸿铭挤出设备有限公司;

注塑机: HDX50 型, 宁波市海达塑料机械有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: IR-460 型, 日本岛津公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: STA409PC 型, 美国 TA 公司。

1.3 试样制备

将 PA6 与质量分数为 0%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10% 的增韧剂在高速捏合机中混合, 然后加入同向双螺杆挤出机中, 经熔融、共混、挤出、牵引、造粒制得低吸水率 PA6 材料。挤出机各段温度从加料口到机头依次为 220, 230, 240, 240, 240, 240, 240, 230 °C, 螺杆转速 300 r/min。再将 PA6 与质量分数为 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5%, 3% 的低吸水助剂采用上述步骤制得低吸水率 PA6。将 PA6、抗氧剂、增韧剂、低吸水助剂、硅油按照表 1 配方采用上述步骤制得增韧剂与低吸水助剂复配改性低吸水率 PA6。

表 1 低吸水率 PA6 材料的配方 %

材料	1 [#] 试样	2 [#] 试样
PA6	96.65	95.65
增韧剂	2	2
低吸水助剂	1	2
抗氧剂	0.3	0.3
硅油	0.05	0.05

将上述 PA6 颗粒在 110 °C 下干燥 4 h, 注塑成型标准试样, 其中注塑温度从下料口到喷嘴温度为 260, 265, 270, 275 °C, 注塑压力为 80 MPa, 注射速度为 60 mm/s。

1.4 性能测试与表征

吸水率按照 GB/T 1034-2008 的方法 1 测试;

拉伸强度按照 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率为 50 mm/min ;

悬臂梁缺口冲击强度按照 GB/T 1843-2008 测试, 摆锤为 2.75 J ;

FTIR 分析: 将样品在平板硫化机上热压成膜, 后在 FTIR 仪上进行 FTIR 分析, 记录曲线图谱;

DSC 分析: 称取 5 mg 试样, 以 10 °C/min 升温至 250 °C, 停留 5 min 消除热历史, 然后以 10 °C/min 冷却至 50 °C, 得到冷却结晶曲线, 再以 10 °C/min 升温至 250 °C, 得到熔融曲线。结晶度按式 (1) 计算。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c ——结晶度;

ΔH_m ——熔融焓, J/g ;

$\Delta H_{100\%}$ ——结晶度为 100% 时的熔融焓, 为 190.88 J/g。

2 结果与讨论

2.1 增韧剂对 PA6 材料吸水率和力学性能的影响

图 1 是不同增韧剂用量下的 PA6 材料的吸水率。从图 1 可以发现, 增韧剂的添加, 降低了 PA6 材料的吸水率, 添加量越高, PA6 材料的吸水率越低; 添加 2% 增韧剂的 PA6 材料的吸水率比未添加增韧剂的 PA6 材料的降低了 8% 左右, 添加 10% 增韧剂的 PA6 材料的吸水率比未添加的降低了 16% 左右。

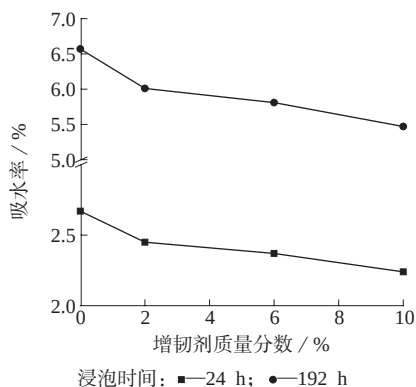


图 1 不同增韧剂用量下的 PA6 材料的吸水率

图 2 是不同增韧剂用量改性的 PA6 材料的力学性能。从图 2 可以发现,随着增韧剂的添加,PA6 材料的拉伸强度降低,提高了 PA6 材料的缺口冲击强度;增韧剂的添加量越高,PA6 材料的拉伸强度越低,缺口冲击强度越高。

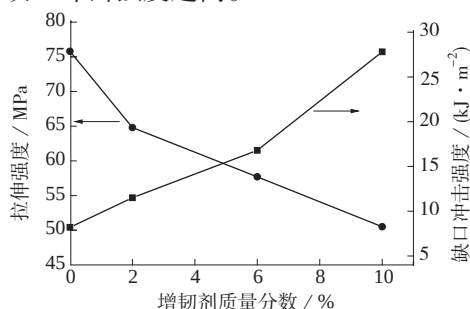


图 2 不同增韧剂用量下的 PA6 材料的力学性能

出现以上结果的原因是,采用的增韧剂为 POE-g-MAH,马来酸酐与酰胺基团发生反应,同时马来酸酐的羧基和羰基具有强极性,能与酰胺基团形成氢键,阻止了酰胺基团与水形成氢键;其次增韧剂中 POE 链段为聚烯烃弹性体,无极性基团,吸水率很低,分散在 PA6 材料中,屏蔽酰胺基团与水形成氢键;从以上两个方面降低 PA6 材料的吸水率。

2.2 低吸水性助剂对 PA6 材料吸水率和力学性能的影响

图 3 是不同低吸水性助剂用量的 PA6 材料的吸水率。从图 3 可以发现,低吸水性助剂的添加,极大地降低了 PA6 材料的吸水率,添加量越高,PA6 材料的吸水率越低;当添加质量分数 1% 的低吸水性助剂时,PA6 材料的吸水率下降了 11% 左右,当添加质量分数 3% 的低吸水性助剂,PA6 材料的吸水率下降了 22% 左右。

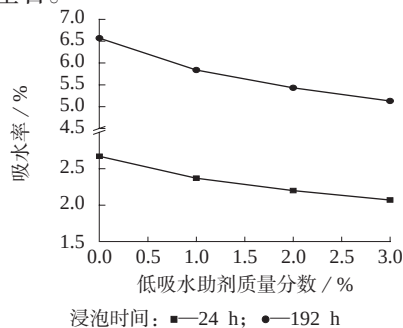


图 3 不同低吸水性助剂的改性 PA6 材料的吸水率

图 4 是不同低吸水性助剂用量改性 PA6 材料的力学性能。从图 4 可以发现,低吸水性助剂的添加,使 PA6 材料的拉伸强度和缺口冲击强度降低;低吸水性助剂的添加量越高,PA6 材料的拉伸强度和缺口冲击强度越低;当添加质量分数 3% 的低吸水性助剂时

PA6 材料的拉伸强度下降了 11.2%,缺口冲击强度下降了 35.4%。出现以上现象的原因是,低吸水性助剂具有大量的极性基团,能与酰胺基团形成强氢键,阻止酰胺基团与水形成氢键,从而降低了 PA6 材料的吸水率,添加量越多,与酰胺基团现成的氢键越多,PA6 材料的吸水率越低。但是低吸水性助剂分子量低,力学性能差,影响了 PA6 材料的力学性能,低吸水性助剂质量分数超过 2% 后,PA6 材料的拉伸强度与缺口冲击强度下降明显。

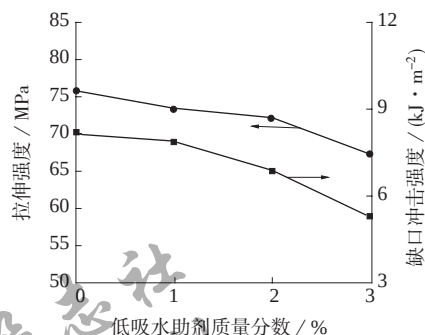


图 4 不同低吸水性助剂改性 PA6 材料的力学性能

2.3 增韧剂与低吸水性助剂复配改性的低吸水性 PA6 材料的吸水率及力学性能

增韧剂 POE-g-MAH 能降低 PA6 材料的吸水率,但是添加量大,使 PA6 材料的刚性降低。低吸水性助剂能高效地降低 PA6 材料的吸水率,但是使 PA6 材料的力学性能下降较大。将增韧剂与低吸水性助剂复配使用,加入 PA6 中,测试 PA6 材料的吸水率和力学性能。表 2 为增韧剂与低吸水性助剂复配加入 PA6 材料的吸水率和力学性能。从表 2 可以看出,添加 2% 增韧剂和 1% 低吸水性助剂的 PA6 材料的吸水率下降了 21% 左右,而添加 2% 增韧剂和 2% 低吸水性助剂的 PA6 材料的吸水率下降了 31% 左右,同时 PA6 材料的拉伸强度略微下降,缺口冲击强度略微增大。

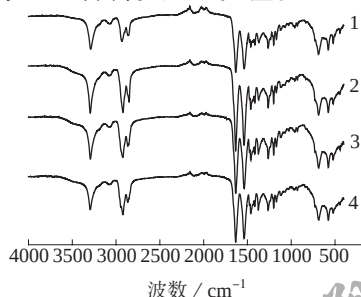
增韧剂和低吸水性助剂复配使用明显降低 PA6 材料的吸水率,增韧剂的使用不仅降低了 PA6 材料的吸水率,而且弥补了低吸水性助剂使用导致 PA6 材料韧性下降的缺点。采用此方法制备的 PA6 材料具有助剂添加量少、吸水率低以及对 PA6 材料力学性能影响小等优点。

表 2 纯 PA6、低吸水性 PA6 材料的吸水率和力学性能

性能		PA6	1 [#] 试样	2 [#] 试样
吸水率 / %	24 h	2.67	2.10	1.83
	192 h	6.57	5.17	4.49
拉伸强度 / MPa		75.8	73.4	70.5
缺口冲击强度 / (kJ · m⁻²)		8.2	12.3	14.5

2.4 低吸水性 PA6 材料 FTIR 分析

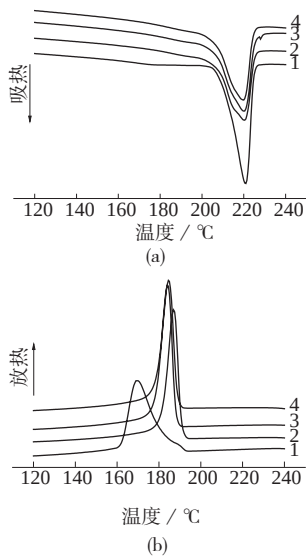
图5为纯PA6与添加增韧剂、低吸水性助剂及增韧剂与低吸水性助剂复配改性PA6材料的FTIR谱图。从图5可以看出,纯PA6的特征吸收峰 3290 cm^{-1} 为氨基的N—H伸缩振动峰, 2934 cm^{-1} 和 2861 cm^{-1} 为甲基的伸缩振动峰, 1634 cm^{-1} 和 1537 cm^{-1} 为酰胺基中的C=O伸缩振动峰。增韧剂和低吸水性助剂的加入没有新的特征吸收峰出现,只是甲基的伸缩振动峰变强了一些,这是因为有增韧剂和低吸水性助剂中甲基的介入。添加增韧剂的PA6材料的FTIR表征图中并未出现酸酐基团的特征吸收峰($1760, 1820\text{ cm}^{-1}$),说明POE-g-MAH的酸酐基团与PA6材料发生了反应。



1—PA6; 2—10%增韧剂的增韧PA6;
3—2%低吸水性助剂改性PA6; 4—2#试样
图5 纯PA6、低吸水性PA6材料的FTIR分析

2.5 低吸水性 PA6 材料 DSC 分析

图6为低吸水性PA6材料的熔融及结晶曲线。表3为低吸水性PA6材料的DSC参数。



1—PA6; 2—10%增韧剂增韧PA6;
3—2%低吸水性助剂改性PA6; 4—2#试样
a—熔融曲线; b—结晶曲线

图6 纯PA6、低吸水性PA6材料的DSC分析

从图6、表3可以看出,增韧剂、低吸水性助剂的加入使PA6材料的熔融峰温度略微降低,熔融半峰宽增大。10%增韧剂的加入破坏了结晶区的连续性和含量,使PA6材料的结晶度略微下降,但因异相成核作用,使PA6材料的结晶温度升高,结晶半峰宽减小。低吸水性助剂与酰胺基团形成强氢键和异相成核作用,使PA6材料的结晶温度升高,结晶度增大,结晶半峰宽减小。增韧剂和低吸水性助剂的复配使用,使PA6材料的结晶温度升高,结晶度略微增大,结晶半峰宽减小。

表3 低吸水性PA6材料的DSC参数

材料	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta T_m / ^\circ\text{C}$	$X_c / \%$
PA6	169.40	220.92	64.57	12.09	61.31	8.37	33.83
10%增韧剂增韧PA6	187.11	220.42	60.51	5.56	54.89	12.11	31.70
2%低吸水性助剂改性PA6	184.18	220.17	70.63	5.84	67.03	12.76	37
2#试样	184.64	219.96	66.51	6.11	57.03	11.83	34.84

注: T_c 为结晶峰温度; T_m 为熔融峰温度; ΔH_c , ΔH_m 分别为结晶焓及熔融焓; ΔT_c , ΔT_m 分别为结晶半峰宽和熔融半峰宽; X_c 为结晶度。

3 结论

(1) 添加POE-g-MAH类增韧剂能在一定程度上降低PA6材料的吸水率,但缺点是添加量大降低了PA6材料的刚性;添加10%增韧剂的PA6材料的吸水率下降16%左右。

(2) 低吸水性助剂与酰胺基团形成强氢键,阻止酰胺基团与水形成氢键,从而降低了PA6材料的吸水率;低吸水性助剂添加量越高,PA6材料的吸水率越低,但导致PA6材料的力学性能下降;当添加3%低吸水性助剂,PA6材料的吸水率下降了22%左右,拉伸强度下降了11.2%,缺口冲击强度下降了35.4%。

(3) 增韧剂与低吸水性助剂的复配使用能明显地降低PA6材料的吸水率,同时具有添加量少和对力学性能影响小等优点;添加2%增韧剂和2%低吸水性助剂制备的低吸水性PA6材料的吸水率下降了31%左右,而PA6材料的拉伸强度略微下降,缺口冲击强度略微增大。

(4) 低吸水性PA6材料的FTIR图谱与纯PA6的无明显变化;与纯PA6相比,低吸水性PA6材料的熔融峰温度略微降低,熔融半峰宽增大,结晶温度升高,结晶度略微增大,结晶半峰宽减小。

参考文献

[1] 李宏福,王淑范,孙海霞,等.连续碳纤维增强尼龙6热塑性复合

- 材料的吸湿及力学性能[J]. 复合材料学报, 2018, 36(1):1-9.
- Li Hongfu, Wang Shufan, Sun Haixia, et al. Water absorption and mechanical property of continuous carbon fiber / polyamide 6 composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 36(1):1-9.
- [2] Sang Lin, Wang Chuo, Wang Yingying, et al. Effects of hydrothermal aging on moisture absorption and property prediction of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites[J]. Composites Part B:Engineering, 2018, 153:306-314.
- [3] Chaichanawong J, Thongchuea C, Areerat S. Effect of moisture on the mechanical properties of glass fiber reinforced polyamide composites[J]. Advanced Powder Technology, 2016, 27(3):898-902.
- [4] Obeid H, Clément A, Fréour S, et al. On the identification of the coefficient of moisture expansion of polyamide-6:Accounting differential swelling strains and plasticization[J]. Mechanics of Materials, 2018, 118:1-10.
- [5] Do Van-Ta, Nguyen-Tran Huu-Duc, Chun Doo-Man. Effect of polypropylene on the mechanical properties and water absorption of carbon-fiber-reinforced-polyamide-6 / polypropylene composite[J]. Composite Structures, 2016, 150:240-245.
- [6] Litvinov V M, Koning C E, Tjissen J. The effect of annealing of linear and branched polyamide 46 on the phase composition, molecular mobility and water absorption as studied by DSC, ^1H and ^2H solid-state NMR[J]. Polymer, 2015, 56:406-415.
- [7] Chen Kaijuan, Kang Guozheng, Lu Fucong, et al. Effect of relative humidity on uniaxial cyclic softening / hardening and intrinsic heat generation of polyamide-6 polymer[J]. Polymer Testing, 2016, 56:19-28.
- [8] Arhant M, Gac Pierre-Yves Le, Gall Maelenn Le, et al. Effect of sea water and humidity on the tensile and compressive properties of carbon-polyamide 6 laminates[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2016, 96:250-261.
- [9] Fabre V, Quandalle G, Billon N, et al. Time-temperature-water content equivalence on dynamic mechanical response of polyamide6,6[J]. Polymer, 2018, 137:22-29.
- [10] Gac Pierre-Yves Le, Arhant M, Gall Maelenn Le, et al. Yield stress changes induced by water in polyamide 6:Characterization and modeling[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 137:272-280.
- [11] Arhant M, Gac Pierre-Yves Le, Gall Maelenn Le, et al. Modelling the non fickian water absorption in polyamide 6[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 133:404-412.
- [12] Lin Lin, Timothy M, Weigand M W, et al. Relative importance of geometrical and intrinsic water transport properties of active layers in the water permeability of polyamide thin-film composite membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 564:935-944.
- [13] Lai Chiu-Chun, Chen Shih-You, Chen Meng-Hsin, et al. Preparation and characterization of heterocyclic polyamide 6 (PA6) with high transparencies and low hygroscopicities[J]. Journal of Molecular Structure, 2019, 1175:836-843.
- [14] Clavería I, Elduque D, Santolaria J, et al. The influence of environmental conditions on the dimensional stability of components injected with PA6 and PA66[J]. Polymer Testing, 2016, 50:15-25.
- [15] 梁惠霞, 李英, 张绍岩. 酚醛改性对玻纤增强聚酰胺 66 复合材料耐湿性的影响[J]. 塑料科技, 2016, 44(10):49-52.
- Liang Huixia, Li Ying, Zhang Shaoyan. Effect of phenolic resin on moisture resistance of glass fiber reinforced PA66[J]. Plastics Science and Technology, 2016, 44(10):49-52.
- [16] 郝建鑫, 黄泽彬, 郝源增, 等. 一种低收缩率低吸水率尼龙 6 复合材料及其制备与应用:CN105017762A[P]. 2015-11-04.
- Hao Jianxin, Huang Zebin, Hao Yuanzeng, et al. A nylon 6 composite material with low shrinkage and low water absorption and its preparation and application:CN105017762A[P]. 2015-11-04.

生物树脂应用于自动驾驶汽车

三井化学以及三井化学和 SKC 的合资企业——三井化学和 SKC 聚氨酯股份有限公司 (MCNS) 宣布, 他们的 ECONYKOL™生物多元醇材料已在 Robocar™ Walk 自动驾驶汽车上得到应用。

ECONYKOL™生物基塑料是植物萃取的环保生物物质塑料, 而 Robocar™ Walk 是 ZMP 公司最新型号的 RoboCar™ 系列自动驾驶汽车。

在制造 ECONYKOL™过程中, MCNS 使用蓖麻种子——一种非食用植物来源, 来生产有助于解决气候变化问题的生物物质塑料。由于蓖麻油不可食用, 不会导致粮食资源短缺问题。

它作为聚氨酯产品的原材料, 并且通过了日本生物塑料协会的 Biomass Pla 认证系统的认证。

ECONYKOL™聚氨酯泡沫已经越来越多地用于汽车座椅和家具的缓冲材料。现在, MCNS 还提供 ECONYKOL™作为 ZMP Robocar™ Walk 座垫的原材料, 与通用聚氨酯泡沫相比, 可实现 27% 的减排。

ZMP 首席执行官表示, ZMP 一直致力于利用回应人类诉求的设计来创造机器人技术。

使用既人性化又环保的材料至关重要。通过采用 ECONYKOL™, 他们能够创造出既人性化又环保的机器人, 从而为我们的客户提供更多价值。

展望未来, 三井化学集团将继续提供 ECONYKOL™以及旨在帮助解决全球变暖问题的一系列其它材料和技术。该集团希望通过寻求这些材料和技术的新应用, 生物塑料将能够为全球实现循环经济做出贡献。

(CPRJ 中国塑料橡胶)