

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.006

PA66 的低温增韧改性

王秀秀¹, 郭红¹, 关宏宇¹, 吕通建¹, 李亚林¹, 陆星宇¹, 陈利猛²

(1. 辽宁大学化学学院, 沈阳 110036; 2. 沈阳科通塑胶有限公司, 沈阳 101142)

摘要: 采用马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物 (POE-g-MAH) 和马来酸酐接枝三元乙丙橡胶 (EPDM-g-MAH) 两种增韧剂对尼龙 (PA) 66 进行增韧改性, 探讨了在常温和低温条件下两种增韧剂用量对 PA66 材料力学性能的影响。通过扫描电子显微镜观察试样冲击断面形貌, 进一步探讨增韧 PA66 的机理。结果表明, 两种增韧剂均能大幅度改善材料在常温和低温条件下的韧性; 当 POE-g-MAH 和 EPDM-g-MAH 的质量分数为 20% 时, 与纯 PA66 相比, 在常温下材料的断裂伸长率分别增加 5.96 倍和 5.35 倍, 冲击强度分别增加 20 倍和 19.7 倍; 在低温条件下, 材料的冲击强度都保持在一个相对较高的水平, 相对 PA66 有很大提高, 低温增韧效果很明显。

关键词: 增韧剂; 尼龙 66; 低温; 力学性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)12-0026-05

Low Temperature Toughening of PA66

Wang Xiuxiu¹, Guo Hong¹, Guan Hongyu¹, Lyu Tongjian¹, Li Yalin¹, Lu Xingyu¹, Chen Limeng²

(1. College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China; 2. Shenyang Ketong Plastic Co., Ltd., Shenyang 101142, China)

Abstract: Toughening modification of PA66 was carried out by using two toughening agents, POE-g-MAH and EPDM-g-MAH. The effects of the amount of two toughening agents on the mechanical properties of PA66 under normal temperature and low temperature were discussed. The impact profile of the sample was observed by scanning electron microscopy, and the mechanism of low toughening and toughening of PA66 by two toughening agents was further discussed. The results show that both tougheners can greatly improve the toughness of the material under normal temperature and low temperature conditions. When the mass fraction of POE-g-MAH and EPDM-g-MAH is 20%, compared with pure PA66, the breaking elongation of the material under normal temperature increases by 5.96 times and 5.35 times respectively, and the impact strength increases by 20 times and 19.7 times respectively. Under low temperature conditions, the impact strength of materials remains at a relatively high level, which is greatly improved compared with that of PA66, and the toughening effect of low temperature is obvious.

Keywords: toughener; nylon 66; low temperature; mechanical property

尼龙 (PA) 66 力学强度高、韧性优良、疲劳强度高、耐热性好, 具有自熄性及化学稳定性, 但吸湿性很高, 低温耐冲击性差^[1-3]。为了提高 PA66 在低温下和干态下的抗冲击性能, 需要对其进行增韧改性, 为此国内外许多学者对其进行了大量改性研究。李建华等^[4]采用熔融共混法制备了 PA66 / 马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物 (POE-g-MAH) / 纳米 TiO₂ 复合材料, 结果表明 POE-g-MAH 与 PA66 基体有很好的相容性, 复合材料的冲击强度增加。党海春

等^[5]用热塑性聚氨酯对 PA66 进行共混改性, 结果表明两者分子链间会产生氢键作用, 这种氢键作用有利于提高两种聚合物之间的相容性。王小黎^[6]采用衣康酸接枝乙烯-1-辛烯共聚物增韧 PA66, 结果表明此接枝物和 PA66 熔融挤出的过程中发生原位增容反应, 加大两相界面间的粘接力, 使得共混物的韧性得到显著提升。

PA66 材料增韧的方法有两种, 一种为物理共混增韧, 另一种为化学反应增容增韧^[7]。笔者采用化

通讯作者: 吕通建, 教授, 主要研究方向为高分子材料改性 E-mail: 2533134167@qq.com

收稿日期: 2018-10-09

引用格式: 王秀秀, 郭红, 关宏宇, 等. PA66 的低温增韧改性 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(12):26-30.

Wang Xiuxiu, Guo Hong, Guan Hongyu, et al. Low temperature toughening of PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):26-30.

学反应增容增韧,使用 POE-g-MAH 和马来酸酐接枝三元乙丙橡胶 (EPDM-g-MAH) 两种增韧剂。这两种增韧剂自身吸水性很小,并且其极性基团能够与 PA66 的极性基团相互作用,反应方程见图 1 和图 2,从而降低了 PA66 极性基团与水的作用,降低 PA66 增韧材料吸水率^[8]。材料的吸水率降低,在一定时期内,有利于保持其优异的力学性能。在此基础上对所得改性材料进行低温试验,寻找合适的原料配比以期达到低温增韧改性的目的。

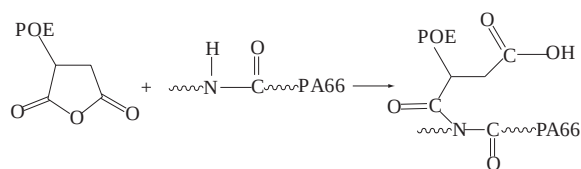


图 1 POE-g-MAH 与 PA66 反应

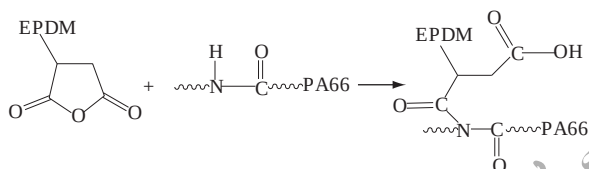


图 2 EPDM-g-MAH 与 PA66 反应

1 实验部分

1.1 原材料

POE-g-MAH: KT-916K, 沈阳科通塑胶有限公司;

EPDM-g-MAH: KT-8K, 沈阳科通塑胶有限公司;

PA66: 中国石油化工有限公司;

季戊四醇脂酸酯 (PETS): 意大利发基有限公司;

主抗氧剂: 1010, 瑞士汽巴公司;

辅抗氧剂: 168, 瑞士汽巴公司。

1.2 主要设备及仪器

真空干燥箱: ZK-82B 型, 深圳市 SANS 仪器有限公司;

高速混合机: GH-100Y 型, 北京市塑料机械厂;

双螺杆挤出机: TE-30 型, 南京达力特挤出机械有限公司;

冷切粒机: C-40 型, 南京瑞华机械电子有限公司;

注塑机: MJ-55 型, 震雄机械(宁波)有限公司;

电子万能拉力试验机: SANS-20 型, 深圳市 SANS 仪器有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 测定仪: SANS-400C 型,

深圳市 SANS 仪器有限公司;

冲击试验机: SANS-6.5 型, 深圳市 SANS 仪器有限公司;

控温箱: SU8010 型, 日本 Hitachi 公司。

1.3 试样制备

PA66 在加工之前置于真空干燥箱于 120℃ 干燥 4 h, 之后将 PA66 与增韧剂、抗氧剂、润滑剂以一定比例混合, 其中主抗氧剂 1010、辅抗氧剂 168、润滑剂 PETS、增韧剂质量分数分别为 0.2%, 0.2%, 0.3% 和 0~30%。将混料投入双螺杆挤出机中, 进行熔融挤出造粒, 双螺杆挤出机的各区温度分别为 265, 270, 275, 280, 280, 280, 275, 270, 265℃, 机头温度为 400℃。最后将挤出粒料干燥后, 用注塑机制成标准试样, 注塑机各区温度分别为 280, 270, 260℃。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率 20 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试, 其中低温测试是将待测试样在高低温试验箱中一定温度下放置 4 h 取出后即时测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试, 温度 275℃, 负荷 2.16 kg, 每组试样测试 3 次取平均值;

断面形貌: 取冲击样条断面喷金后用 SEM 进行观察。

2 结果与讨论

2.1 增韧剂含量对 PA66 拉伸性能的影响

图 3 示出增韧剂含量与 PA66 拉伸性能的关系。从图 3 可以看出, 两种增韧剂改性后的 PA66 都表现为拉伸强度下降, 断裂伸长率先上升后下降。与纯 PA66 相比, PA66 的延展性通过添加 POE-g-MAH 和 EPDM-g-MAH 而得到改善。根据多重银纹理论^[9]: 由于塑料和橡胶两相的泊松比不同, 当材料受到拉伸时, 应力场不再均匀, 橡胶粒子 (POE, EPDM) 起到应力集中的作用, 有利于银纹生长, 通过银纹分担部分负荷, 以此达到能量的消耗, 不会使银纹发展为裂纹而使材料断裂, 从而达到增韧的效果。当增韧剂的质量分数为 20% 时, 断裂伸长率有最大值, POE-g-MAH 增韧 PA66 的断裂伸长率为纯 PA66 的 6.0 倍, EPDM-g-MAH 增韧 PA66 的断裂伸长率为纯 PA66 的 5.4 倍, POE-g-MAH 增韧效果好于 EPDM-g-MAH。随着增韧剂含量的增加, 当质量分数达到 30% 时, 断裂伸长率均有所下降。这是

由于当增韧剂含量过多时,容易引起增韧剂的交联凝胶,化学交联对材料的力学性能有很大的影响,有化学交联时,聚合物分子链之间不能够发生滑移,黏流态消失,当交联密度增加时,断裂伸长率就会下降^[10]。

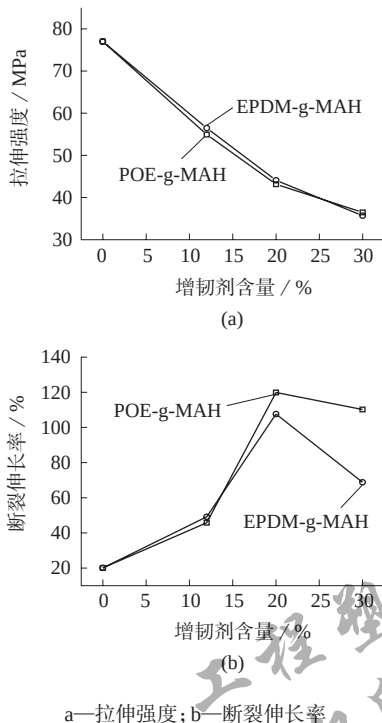


图3 增韧剂含量与PA66拉伸性能的关系

2.2 增韧剂含量对PA66冲击性能的影响

图4示出不同增韧剂含量时缺口冲击强度随温度变化的情况。由图4可看出,在同一温度时,随着增韧剂含量的增加,缺口冲击强度一直处于上升趋势。这是由于加入增韧剂后,增韧剂中的MAH侧基使分子链的极性增加,MAH的酸酐基团能够与PA66上的氨基发生反应,加大两种大分子链之间的作用力,冲击强度大幅度增加,并逐渐由脆性转变为韧性^[11]。当增韧剂的质量分数为12%时,随着温度的下降,两种增韧剂改性时冲击强度都在不断下降,并且冲击强度明显低于同温度下增韧剂含量为20%和30%时的冲击强度。当POE-g-MAH和EPDM-g-MAH的质量分数为20%时,23℃时冲击强度分别为纯PA66的20倍和19.7倍,-10℃时冲击强度分别为纯PA66的20.9倍和20.1倍,-20℃时冲击强度分别为纯PA66的19倍和18.6倍,-30℃时冲击强度分别为纯PA66的10.4倍和10.2倍,-40℃时冲击强度分别为纯PA66的8.1倍和7.8倍,-50℃时冲击强度分别为纯PA66的6.8倍和5.5倍,

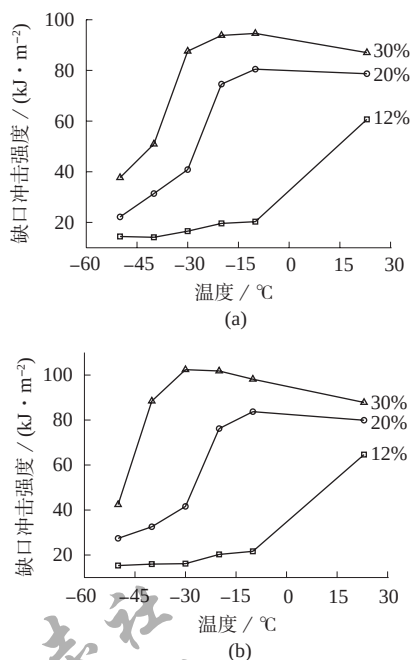


图4 不同增韧剂含量时PA66缺口冲击强度随温度的变化
a—POE-g-MAH增韧; b—EPDM-g-MAH增韧

可以说明低温增韧效果很明显。虽然橡胶相的加入是改善PA66冲击韧性的一种有效手段,但是只有当橡胶相在PA66基体中达到一定的分散程度,同时橡胶相聚集相控制在一定范围内才能达到有效的增韧效果,所以增韧剂含量不宜过量^[12]。

2.3 增韧剂含量对PA66流动性的影响

表1示出不同增韧剂含量时PA66的MFR。从表1可以看出,随着增韧剂含量增加,PA66的MFR减小,加工性能也随之下降。当增韧剂质量分数为20%时,POE-g-MAH增韧PA66的MFR为0.48 g/10 min,EPDM-g-MAH增韧PA66的MFR为0.24 g/10 min。当MFR过低时,PA66黏度太高,会发生团聚,造成PA66与增韧剂之间的粘结困难,就会造成韧性降低^[13-14]。所以当MFR适当时,才能使PA66与增韧剂之间的粘结达到最佳的结合,此时改性材料综合性能最好。虽然当增韧剂含量加到20%时二者MFR均大幅下降,但是仍满足加工条件。

表1 不同增韧剂含量时PA66的MFR g/10 min

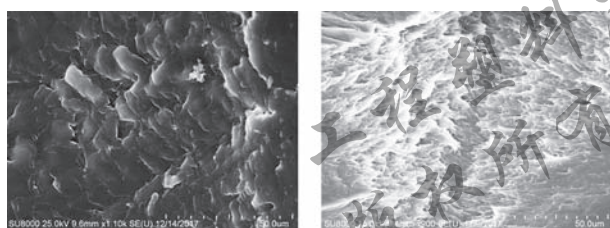
材料	增韧剂含量/%			
	0	12	20	30
PA66/POE-g-MAH	34.1	10.8	0.48	0.16
PA66/EPDM-g-MAH	34.1	19.4	0.24	0.18

综合以上分析可以看出,两种增韧剂对PA66的拉伸性能、冲击强度和MFR影响趋势大体相同,

增韧效果相似,这是由于 POE 和 EPDM 两者结构相似所导致。POE-g-MAH 的增韧效果略优于 EPDM-g-MAH,是因为 POE 的侧己基长于侧甲基,在分子链间起到一种联结、缓冲作用,减少银纹因受力发展成裂纹的缘故^[15]。综合考虑到工业成本等因素,增韧剂的含量为 20% 时,增韧效果最理想。

2.4 增韧剂对 PA66 形态结构的影响

为了研究增韧剂对微观结构的影响,用 SEM 对纯 PA66 及加入 20% POE-g-MAH 时试样的冲击断面进行观察,SEM 照片见图 5。由图 5a 可以看出,纯 PA66 的冲击断面呈现出大面积较平整的脆性形貌,项畴粗大,界面光滑平整。图 5b 可以看出,分散相颗粒尺寸很小,颗粒分布更均匀,两相界面模糊,难以观察到表面光滑的空穴,同时在缺口处出现短小的裂口,能够观察到应力泛白现象,有大量银纹和剪切带产生,这说明两相间的粘结程度良好,增韧剂的加入提高了界面间的相互作用力,证明改性 PA66 实现了脆韧转变。



(a) (b)
a—纯 PA66 ; b—添加 20% POE-g-MAH

图 5 试样冲击断面 SEM 照片

3 结论

(1) POE-g-MAH 和 EPDM-g-MAH 都能有效增韧 PA66, POE-g-MAH 的增韧效果略优。

(2) 当 POE-g-MAH 和 EPDM-g-MAH 的添加量为 20% 时,在常温下,材料的断裂伸长率分别增加 5.96 倍和 5.35 倍,冲击强度分别增加 20 倍和 19.7 倍;在低温条件下,材料的冲击强度都保持在一个相对较高的水平,综合效果最好。

参考文献

- [1] 徐超峰,楼坚聪,祝博文,等. 尼龙 66 在工业上的应用及发展前景[J]. 化工管理,2017(15):222,224.
Xu Chaofeng, Lou Jiancong, Zhu Bowen, et al. Application and development prospect of nylon 66 in industry[J]. Chemical Management, 2017(15):222, 224.
- [2] 王天恒,赵雄燕,蔡啸,等. 尼龙 66 基复合材料的研究进展[J]. 塑料科技,2012,40(12):94-99.
Wang Tianheng, Zhao Xiongyan, Cai Xiao, et al. Research progress of nylon 66 matrix composites[J]. Plastic Science and Technology, 2012, 40(12):94-99.
- [3] 陈蔚萍,高青雨,米常焕,等. 尼龙 66 的改性研究进展[J]. 河南大学学报:自然科学版,2000(2):71-73.
Chen Weiping, Gao Qingyu, Mi Changhuan, et al. Research progress in modification of nylon 66[J]. Journal of Henan University: Natural Science, 2000(2):71-73.
- [4] 李建华,杨帆,桑晓明. POE-g-MAH 对 PA66 / 纳米 TiO₂ 复合材料力学性能及相容性的影响[J]. 工程塑料应用,2015,43(4):114-118.
Li Jianhua, Yang Fan, Sang Xiaoming. Effect of POE-g-MAH on mechanical properties and compatibility of PA66 / nano-TiO₂ composites[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(4):114-118.
- [5] 党海春,王建业,李振中. TPU 增韧 PA66 共混材料的制备及其结晶性能[J]. 塑料科技,2018,46(8):24-28.
Dang Haichun, Wang Jianye, Li Zhenzhong. Preparation and crystallization properties of TPU toughened PA66 blends[J]. Plastic Science & Technology, 2018, 46(8):24-28.
- [6] 王小黎. 衣康酸接枝乙烯-1-辛烯共聚物增韧尼龙 66 的制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2010.
Wang Xiaoli. Preparation and properties of itaconic acid grafted ethylene-1-octene copolymer toughened nylon 66[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [7] 王正宏,张敏,黄宁选,等. 尼龙 66 改性研究进展[J]. 工程塑料应用,2014,42(1):121-125.
Wang Zhenghong, Zhang Min, Huang Ningxuan, et al. Research progress in modification of nylon 66[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):121-125.
- [8] 李晖,魏莉萍,王湘明,等. 吸水率对尼龙 66 力学性能的影响研究[J]. 工程塑料应用,2008(8):64-67.
Li Hui, Wei Liping, Wang Xiangming, et al. Study on the influence of water absorption rate on mechanical properties of nylon 66[J]. Engineering Plastics Application, 2008(8):64-67.
- [9] 郑强,冯金茂,俞月初,等. 聚合物增韧机理研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,1998(4):13-16.
Zheng Qiang, Feng Jinmao, Yu Yuechu, et al. Research progress in polymer toughening mechanism[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 1998(4):13-16.
- [10] 沈雁,赵军. 尼龙 66 中聚烯烃类增韧剂的定性分析方法[J]. 上海化工,2017,42(5):36-38.
Shen Yan, Zhao Jun. Qualitative analysis method of polyolefin toughener in nylon 66[J]. Shanghai Chemical Industry, 2017, 42(5):36-38.
- [11] 李敏,刘长维,李小宁,等. 低温增韧尼龙 6 的制备与研究[J]. 塑料,2009,38(2):59-61, 111.
Li Min, Liu Changwei, Li Xiaoning, et al. Preparation and study of low temperature toughened nylon 6[J]. Plastics, 2009, 38(2):59-61, 111.

- [12] 黄凯,廖秋慧,张忆顺,等. PPR 低温增韧改性研究进展 [J]. 合成树脂及塑料, 2017, 34(1):91-94.
Huang Kai, Liao Qiuhui, Zhang Yishun, et al. Research progress in PPR low temperature toughening modification[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2017, 34(1):91-94.
- [13] 费传军,赵谦,周昌玉,等. 聚丙烯熔融指数对 GMT 力学性能的影响 [J]. 玻璃纤维, 2007(2):10-12, 15.
Fei Chuanjun, Zhao Qian, Zhou Changyu, et al. Influence of polypropylene melt index on mechanical properties of GMT[J]. Glass Fiber, 2007(2):10-12, 15.
- [14] 赵根根,郑征,张明轩,等. 聚烯烃弹性体的结构与熔体黏度关系的研究 [J]. 中国塑料, 2018, 32(9):64-70.
Zhao Gengen, Zheng Zheng, Zhang Mingxuan, et al. Study on the relationship between structure and melt viscosity of polyolefin elastomers[J]. China Plastics, 2018, 32(9):64-70.
- [15] 杨运燕,付念,马静,等. 影响橡胶增韧塑料的主要因素 [J]. 塑料科技, 2013, 41(8):90-93.
Yang Yunyan, Fu Nian, Ma Jing, et al. Main factors affecting rubber toughened plastics[J]. Plastic Science and Technology, 2013, 41(8):90-93.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性及时效性,要求技术新颖,论点明确,论据可靠,数据准确,文字通顺、简练。稿件内容必须真实,避免抄袭,请作者文责自负。引用他人成果时,请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过,且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文,请在来稿第一页注明名称及批准号,本刊将优先刊登。

(1) 题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目,反映出文章的主题,一般不超过 20 个汉字。作者姓名在题目下按序排列,不同工作单位的作者,应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。联系人信息(包括姓名、学历或职称、主要研究方向)注在第一页下方。

(2) 摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要,摘要以提供论文的内容梗概为目的,不加评论和补充解释,应简明、确切地论述研究目的、原理和结论,具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求:中英文摘要均为一段式,内容比较具体,一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致,中文摘要以 200~300 字为宜,英文摘要可略详。关键词要求 3~8 个。

(3) 正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号,尽量减少层次;不同层次的数字之间用小圆点相隔,末位数字不加标点符号。如“1”,“1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4) 图表。图表要设计合理,简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名,横纵坐标均要注明物理量及其单位,线条图要用矢量格式的图,或将 *.opg, *.dwg, *.eps 等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表,每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5) 参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限,不可引用非公开出版或发表的文献,不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献,要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量,研究性论文至少 16 篇。参考文献的著录按文章中引用的顺序依次排列,中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者,一律采用姓前名后的形式著录;作者不超过 3 人时可全部著录,超过 3 人时,只著录前 3 位,其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化,可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆杂志社网站 <http://www.epa1973.net>, 点击“作者投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息,便于通知联系。一般一个月左右可以查询稿件审理意见,超过 3 个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要,扩大学术交流渠道,本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用,将同时被数据库收录,作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录,请在投稿时声明,否则将视为同意。