

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.01.003

增韧尼龙 612 / 尼龙 6 合金的性能

刘建伟,王召青,田国锋,王朝进,张全福,毕燕

(山东东辰瑞森新材料科技有限公司,济南 250220)

摘要:采用双螺杆挤出机对尼龙 612 (PA612) 及 PA612 / 尼龙 6 (PA6) 合金进行增韧改性,研究了增韧剂类型、添加量对 PA612 以及 PA6 添加量对增韧 PA612 / PA6 合金的力学性能、熔体流动速率和维卡软化点温度的影响。结果表明,三元乙丙橡胶接枝马来酸酐 (EPDM-g-MAH)、聚烯烃弹性体接枝马来酸酐 (POE-g-MAH)、聚乙烯接枝马来酸酐 (PE-g-MAH) 三种增韧剂对 PA612 起到了不同程度的增韧效果,其中 EPDM-g-MAH 效果最明显;当 EPDM-g-MAH 的添加量由 0 份增至 20 份时,材料的断裂伸长率、简支梁缺口冲击强度逐步提高,而拉伸强度、弯曲强度、熔体流动速率、维卡软化点温度逐步降低,EPDM-g-MAH 添加量变化对材料的简支梁缺口冲击强度影响最大,而对维卡软化点温度影响最小。添加 15 份 EPDM-g-MAH 增韧不同配比的 PA612 / PA6 合金,当 PA6 的用量由 0 份增至 85 份时,增韧 PA612 / PA6 合金的拉伸强度、弯曲强度、维卡软化点温度、吸水率逐步提高,而断裂伸长率、简支梁缺口冲击强度逐步降低,PA6 添加量变化对材料的吸水率影响最大,而对材料的简支梁缺口冲击强度影响最小。

关键词: 尼龙 612 ; 尼龙 6 ; 增韧 ; 接枝马来酸酐 ; 合金 ; 性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)01-0015-05

Performance of Toughened PA 612 / PA6 Alloys

Liu Jianwei, Wang Zhaoqing, Tian Guofeng, Wang Chaojin, Zhang Quanfu, Bi Yan

(Shandong Dongchen New Materials Technology Co., Ltd., Jinan 250220, China)

Abstract : The toughened nylon 612 (PA612) and PA612 / nylon 6 (PA6) alloys were prepared using a twin screw extruder. The effects of type and amount of toughening agent on the mechanical properties, melt flow rate and vicat softening point temperature of toughened PA612 were discussed. The influences of PA6 content on the mechanical properties, melt flow rate and vicat softening point temperature of toughened PA612 / PA6 alloys were also investigated. The results show that the three types of toughening agent, EPDM-g-MAH, POE-g-MAH, and PE-g-MAH, have some degree toughening effects on of PA612, compared with other two types, EPDM-g-MAH has obvious effect. When the EPDM-g-MAH content increase from 0 phr to 20 phr, the breaking elongation, Charpy notched impact strength of toughened PA612 improve gradually, the tensile strength, bending strength, melt flow rate and vicat softening point temperature of the material are gradually decreased, the EPDM-g-MAH content has the most important influence on the Charpy notched impact strength and the least influence on the vicat softening point temperature of toughened PA612. When the EPDM-g-MAH content is 15 phr and the PA6 content increase from 0 phr to 85 phr, the tensile strength, bending strength, vicat softening point temperature and water absorption rate of toughened PA612 / PA6 alloys improve gradually, the breaking elongation, Charpy notched impact strength of the material are gradually decreased, the PA6 content has the most important influence on the water absorption rate and the least influence on the Charpy notched impact strength of toughened PA612 / PA6 alloys.

Keywords : nylon 612 ; nylon 6 ; toughening ; grafted maleic anhydride ; alloy ; performance

尼龙学名聚酰胺 (PA),属五大工程塑料之一,具有优异的力学性能、物理性能、耐磨性能、自润滑性能、耐油性能、耐温性能,是国内外应用最广泛的

一种热塑性工程塑料^[1-2]。在国际上将含有 10 个碳以下碳链的 PA 称为短碳链 PA,如 PA6, PA66, PA46, PA6T 等;将含有 10 个碳以上碳链的 PA 称

通讯作者: 刘建伟,工程师,主要从事尼龙改性研究 E-mail : liujianwei067@126.com

收稿日期: 2018-10-18

引用格式: 刘建伟,王召青,田国锋,等. 增韧尼龙 612 / 尼龙 6 合金的性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(1) : 15-19.

Liu Jianwei, Wang Zhaoqing, Tian Guofeng, et al. Performance of toughened PA 612 / PA6 alloys[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1) : 15-19.

为长碳链尼龙,如 PA612, PA1012, PA11, PA12 等。由于长碳链 PA 拥有较低的 CONH/CH_2 比例,使其除了具备一般 PA 通用特性外,同时还具备独特的性能,如韧性和柔软性好、吸水率低、尺寸稳定性好、密度低等。相对而言,短碳链 PA 由于拥有较高的 CONH/CH_2 比例,具有较好的强度、刚性、耐热性能且产量大、价格较为低廉^[3-4]。

目前,有关 PA612 与其它材料的合金研究的文献较少,且多为 PA612 与其它非 PA 材料合金的研究^[5-6]。为了满足市场需求,能够更好地利用长短碳链 PA 各自的特点,使长短碳链 PA 可以互相取长补短,笔者对 PA612/PA6 合金材料进行了增韧研究。接枝马来酸酐(MAH)增韧剂是 PA 常用的增韧剂,其 MAH 基团可以与 PA 中的酰胺基团反应形成新的结构,可以对不同类型 PA 起到增容作用^[7-12]。笔者主要研究了接枝 MAH 增韧剂三元乙丙橡胶接枝 MAH (EPDM-g-MAH)、聚烯烃弹性体接枝 MAH (POE-g-MAH)、聚乙烯接枝 MAH (PE-g-MAH) 三种增韧剂对 PA612 的性能影响;其次,选择 EPDM-g-MAH 作为增韧剂,通过添加不同含量的 EPDM-g-MAH 对 PA612 进行增韧,研究了 EPDM-g-MAH 添加量对 PA612 的性能影响^[13];最后,选择添加 15 份的 EPDM-g-MAH 对不同配比的 PA612/PA6 合金材料进行增韧,研究了 PA6 含量变化对增韧 PA612/PA6 合金的性能影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA612 : PA612 I 型,自制;

PA6 : YH700,注塑级,岳阳巴陵石化化工化纤有限公司;

EPDM-g-MAH : N428,宁波能之光新材料科技有限公司;

POE-g-MAH : 5260,海尔科化工程塑料国家工程研究中心股份有限公司;

PE-g-MAH : 9925,上海久聚高分子材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: TE-35 型,南京科亚机械制造有限公司;

注塑机: LY-80 型,张家港利源机械有限公司;

高速混合机: SHR-10 型,江苏白熊机械有限公司;

万能试验机: MT4204 型,深圳市新三思计量技

术有限公司;

冲击试验机: XJJ-50 型,承德试验机有限责任公司;

熔体流动速率测定仪: XNR-400 型,承德试验机有限责任公司;

热变形维卡温度测定仪: XWR-300D 型,承德试验机有限责任公司;

真空干燥箱: ZK072 型,上海实验仪器厂有限公司;

分析天平: ME104E 型,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司。

1.3 试样制备

将原材料 PA612, PA6 干燥好并进行防潮包装,待用,按照表 1 配方,将相关材料称量好,按次序加入到高速混合机中混合均匀,加入到同向双螺杆挤出机中熔融挤出,挤出料条经过水冷、吹风机吹干后,利用切粒机造粒得到粒料。挤出机喂料段温度为 160~180℃,熔融段温度为 230~250℃,机头段温度为 240~260℃,喂料螺杆转速为 5~7 r/min,主机螺杆转速为 260~300 r/min。将制得的粒料干燥后,利用注塑机制备标准样条。注塑温度为 230~260℃,注塑压力为 75 MPa,冷却时间为 30 s。

表 1 PA612/PA6 合金配方

样品 编号	PA612	PA6	EPDM-g-MAH	POE-g-MAH	PE-g-MAH	份 其它 助剂
1 [#]	90		10			0.5
2 [#]	90			10		0.5
3 [#]	90				10	0.5
4 [#]	95		5			0.5
5 [#]	85		15			0.5
6 [#]	80		20			0.5
7 [#]	60	25	15			0.5
8 [#]	42.5	42.5	15			0.5
9 [#]	25	60	15			0.5
10 [#]		85	15			0.5

注: 其它助剂是指抗氧化剂 1098, 168 和润滑剂硬脂酸钙,用量分别为 0.1 份, 0.2 份, 0.2 份。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速率为 50 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试,弯曲速率为 2 mm/min;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试,缺口类型为 A 型;

熔体流动速率按 GB/T 3682-2000 测试,温度 230℃,负荷 2.16 kg;

维卡软化点温度按 GB/T 1633-2000 测试,负荷 50 N,加热速率 50℃/h;

吸水率按 GB/T 1034-2008 测试,水浴温度 23℃,时间 48 h。

2 结果与讨论

2.1 不同增韧剂对 PA612 性能的影响

为了研究不同增韧剂对 PA612 性能的影响,选用 EPDM-g-MAH, POE-g-MAH 和 PE-g-MAH 对 PA612 进行增韧,测试结果列于表 2。

表 2 不同增韧剂增韧 PA612 的性能

项目	纯 PA612	1 [#]	2 [#]	3 [#]
拉伸强度/MPa	51.2	43.6	44.1	47.3
断裂伸长率/%	53.3	106.1	87.8	69.4
弯曲强度/MPa	64.1	48.9	49.2	58.5
简支梁缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	8.3	19.5	16.7	10.2
熔体流动速率/[g·(10 min) ⁻¹]	25.2	19.8	20.3	20.8
维卡软化点温度/℃	186.7	168.5	171.2	174.6

从表 2 可以看出,在 PA612 中分别添加 10 份增韧剂 EPDM-g-MAH, POE-g-MAH, PE-g-MAH 后,PA612 的韧性均有不同程度的提高,断裂伸长率从纯 PA612 的 53.3% 分别提高到 106.1%,87.8%,69.4%,简支梁缺口冲击强度从纯 PA612 的 8.3 kJ/m² 分别提高到 19.5,16.7,10.2 kJ/m²。这主要是因为,在 PA612 中加入增韧剂后,增韧剂均匀地分散在 PA612 基体中,在外界应力的作用下,增韧剂作为应力集中点诱发大量银纹和剪切带^[14-16],吸收大量能量,从而提高了材料的韧性;而 EPDM-g-MAH 的加入可以诱发比其它两种增韧剂更多的银纹和剪切带,吸收更多的能量,因此其增韧效果最佳。添加 10 份 EPDM-g-MAH 后,PA612 的断裂伸长率、简支梁缺口冲击强度分别提高了 99.1%,134.9%。同时由于增韧剂的硬度、强度较低且流动性较差,加入到 PA612 基体中后,材料的拉伸强度、弯曲强度、熔体流动速率和维卡软化点温度均有不同程度降低,其中添加 10 份 EPDM-g-MAH 后,材料的拉伸强度、弯曲强度、熔体流动速率和维卡软化点温度分别从纯 PA612 的 51.2 MPa,64.1 MPa,25.2 g/(10 min) 和 186.7℃ 降低到 43.6 MPa,48.9 MPa,19.8 g/(10 min) 和 168.5℃,分别降低了 14.8%,23.7%,21.4% 和 9.7%。

2.2 增韧剂用量对 PA612 性能的影响

为了研究增韧剂用量变化对 PA612 性能的影响,选择增韧效果最好的 EPDM-g-MAH 为增韧剂,通过改变其用量对 PA612 进行增韧改性,结果如图 1、图 2 和图 3 所示。

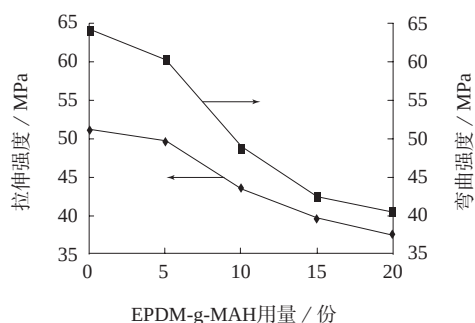


图 1 不同 EPDM-g-MAH 用量下增韧 PA612 的拉伸强度和弯曲强度

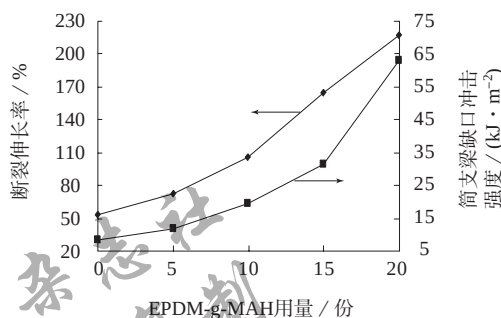


图 2 不同 EPDM-g-MAH 用量下增韧 PA612 的断裂伸长率和简支梁缺口冲击强度

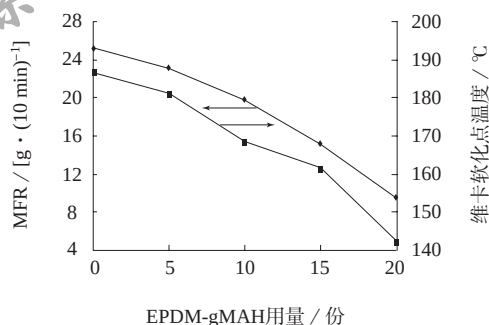


图 3 不同 EPDM-g-MAH 用量下增韧 PA612 的熔体流动速率和维卡软化点温度

从图 1~图 3 可知,当 EPDM-g-MAH 用量由 0 份增至 20 份时,增韧 PA612 的断裂伸长率、简支梁缺口冲击强度逐步提高,分别由纯 PA612 的 53.3%,8.3 kJ/m² 提高到 218.2%,63.2 kJ/m²,分别提高了 309.4%,661.4%;而拉伸强度、弯曲强度、熔体流动速率、维卡软化点温度逐步降低,分别由纯 PA612 的 51.2 MPa,64.1 MPa,25.2 g/(10 min),186.7℃ 降低到 37.6 MPa,40.6 MPa,9.6 g/(10 min),142.5℃,分别降低 26.6%,36.7%,61.9%,23.7%。随着 EPDM-g-MAH 用量的增加,引发的银纹和剪切带逐步增多,可吸收能量也逐步增多,因此增韧 PA612 的韧性指标呈上升趋势;另外,EPDM-g-MAH 的硬度、强度较低且流动性较差,随着 EPDM-

g-MAH 用量的增加,增韧 PA612 中 EPDM-g-MAH 的比例逐步增大,也就是低硬度、低强度、低流动性的部分增多,因此增韧 PA612 的强度、流动性、耐热性能指标呈下降趋势。从上述测试数据可以看到,当 EPDM-g-MAH 的用量由 0 份增至 20 份时,增韧 PA612 的断裂伸长率、简支梁缺口冲击强度分别提高了 309.4%,661.4%,而拉伸强度、弯曲强度、熔体流动速率、维卡软化点温度分别降低了 26.6%,36.7%,61.9%,23.7%,就提高幅度而言,简支梁缺口冲击强度的提高幅度最大,断裂伸长率是提高幅度最小;就降低幅度而言,熔体流动速率的降低幅度最大,维卡软化点温度的降低幅度最小。因此,简支梁缺口冲击强度的变化幅度最大,而维卡软化点温度的变化幅度最小。可见 EPDM-g-MAH 用量变化对材料的简支梁缺口冲击强度的影响最大,而对维卡软化点温度的影响最小。

2.3 不同配比的 PA612 / PA6 合金的性能

综合图 1~图 3 可以看出,当 EPDM-g-MAH 添加量为 15 份时,增韧 PA612 具有较好的综合性能,故笔者选择添加 15 份的 EPDM-g-MAH 的来增韧不同配比的 PA612 / PA6 合金,其中 PA612, PA6 总份数 (85 份) 不变,通过调整 PA612, PA6 的配混比例进行研究,结果如图 4、图 5 和图 6 所示。

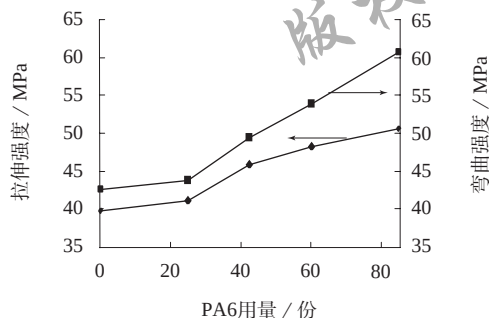


图 4 不同 PA6 用量下增韧 PA612 / PA6 合金的拉伸强度和弯曲强度

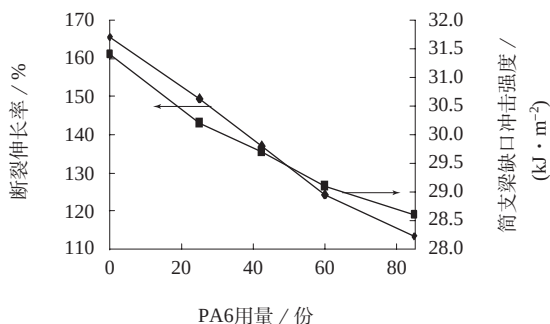


图 5 不同 PA6 用量下增韧 PA612 / PA6 合金的断裂伸长率和简支梁缺口冲击强度

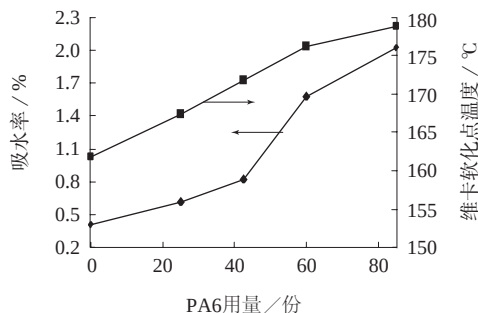


图 6 不同 PA6 用量下增韧 PA612 / PA6 合金的吸水率和维卡软化点温度

从图 4~图 6 可以看出,当 PA6 的用量由 0 份增至 85 份时,增韧 PA612 / PA6 合金的拉伸强度、弯曲强度、维卡软化点温度和吸水率逐步提高,分别从纯 PA612 的 39.7 MPa,42.6 MPa,161.7 °C 和 0.41% 提高到 50.6 MPa,60.8 MPa,178.8 °C 和 2.02%, 分别提高 27.5%,42.7%,10.6% 和 392.7%; 而断裂伸长率、简支梁缺口冲击强度逐步降低,分别从 165.5%,31.4 kJ/m² 降低到 113.2%,28.6 kJ/m², 分别降低 31.6%,8.9%。这是因为 PA6 相对于 PA612 而言, CONH/CH₂ 比例较高,极性和氢键强度较强,进而具有较高的强度、耐热性能、吸水性以及较低的韧性,因此,当 PA6 添加量提高时,增韧 PA612 / PA6 合金的强度、耐热性能、吸水性指标呈上升趋势,而韧性指标呈下降趋势。从上述测试数据可以看到,当 PA6 的用量由 0 份增至 85 份时,增韧 PA612 / PA6 合金的断裂伸长率、简支梁缺口冲击强度分别降低 31.6%,8.9%,而拉伸强度、弯曲强度、维卡软化点温度、吸水率分别提高 27.5%,42.7%,10.6%,392.7%,就降低幅度而言,断裂伸长率的下降幅度最大,简支梁缺口冲击强度的下降幅度最小;就提高幅度而言,吸水率的提高幅度最大,维卡软化点温度的提高幅度最小。因此,简支梁缺口冲击强度的变化幅度最小,而吸水率的变化幅度最大。可见 PA6 添加量变化对材料的简支梁缺口冲击强度影响最小,而对材料的吸水率影响最大。

3 结论

(1) 在 PA612 中添加 10 份增韧剂 EPDM-g-MAH, POE-g-MAH, PE-g-MAH 后,增韧 PA612 的韧性均有不同程度的提高,增韧 PA612 的断裂伸长率分别从纯 PA612 的 53% 提高到 106%,87.8%,69.4%,简支梁缺口冲击强度分别从纯 PA612 的 8.3 kJ/m² 提高到 19.5,16.7,10.2 kJ/m²。可见三种增韧剂对 PA612 均可起到增韧作用,以 EPDM-g-

MAH 的增韧效果最明显。

(2) 以 EPDM-g-MAH 对 PA612 进行增韧, 当 EPDM-g-MAH 的用量由 0 份增至 20 份时, 增韧 PA612 的韧性指标呈上升趋势, 而强度、流动性、耐热性能指标呈下降趋势, 其中材料的简支梁缺口冲击强度变化幅度最大, 为 661.4%, 维卡软化点温度的变化幅度最小, 为 23.7%。可见 EPDM-g-MAH 添加量变化对材料的简支梁缺口冲击强度影响最大, 而对维卡软化点温度的影响最小。

(3) 以 15 份的 EPDM-g-MAH 增韧不同配比的 PA612 / PA6 合金, 当 PA6 的用量由 0 份增至 85 份时, 增韧 PA612 / PA6 合金的韧性指标呈下降趋势, 而强度、耐热性能、吸水性能指标呈上升趋势, 其中材料的简支梁缺口冲击强度变化幅度最小, 为 8.9%, 吸水率变化幅度最大, 为 392.7%。可见 PA6 添加量变化对材料的简支梁缺口冲击强度影响最小, 而对材料的吸水率影响最大。

参考文献

- [1] 王双红. 生物基聚酰胺的降解及应用研究 [D]. 北京: 北京服装学院, 2018.
Wang Shuanghong. Degradation of bio-based polyamides and application research [D]. Beijing: Beijing Institute of Fashion Technology, 2018.
- [2] 王佳森. 聚酰胺工程塑料的应用研究 [J]. 技术与市场, 2016, 23(12):238.
Wang Jiamiao. Application of polyamide engineering plastics [J]. Technology and Market, 2016, 23(12):238.
- [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 applications of long carbon chain nylon [J]. Science & Technology Information, 2017, 15(34):91-92.
- [4] 伦瑞欣. 生物基长碳链尼龙纤维的制备及结构性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2016.
Lun Ruixin. Preparation and structural properties of bio-based long carbon chain nylon fibers [D]. Shanghai: Donghua University, 2016.
- [5] Li Hongbo, Wu Jiawei, Huang Yaqiong, et al. Properties of polyamide 612 / poly(vinyl alcohol) blends and their impact on free volume and oxygen barrier properties [J]. Journal of Polymer Research, 2018, 25:doi:10.1007/s10965-018-1587-2.
- [6] Rusu G, Rusu E, Zaltariov M. Anionic nylon 612 / TiO₂ Composite Materials: Synthesis, characterization and properties [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2017, 27(1):doi:10.1007/s10904-016-0466-8.
- [7] 张鹏飞, 陆波. 增韧剂对玻纤增强尼龙 66 力学性能的影响 [J]. 橡塑技术与装备, 2017, 43(12):43-45.
- [8] 陈学进. MAH 接枝共聚物的制备及对 PA1012 的增韧 [D]. 长春: 长春工业大学, 2017.
Chen Xuejin. The preparation of MAH grafted copolymer and the toughening of PA1012 [D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2017.
- [9] 董淑慧. 尼龙 6 的增韧改性研究 [D]. 沈阳: 辽宁大学, 2017.
Dong Shuhui. Toughening modification study of nylon 6 [D]. Shenyang: Liaoning University, 2017.
- [10] 郭知理, 赵凡, 姜茜茜, 等. 动态硫化法制备尼龙 6 / 马来酸酐接枝三元乙丙橡胶高韧合金 [J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(4):137-142.
Guo Zhili, Zhao Fan, Jiang Xixi, et al. Preparation and properties of PA6 / EPDM-g-MAH alloys with high-toughness via dynamic vulcanization method [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(4):137-142.
- [11] 黄金鹏, 翟红波, 韦洪屹, 等. 无卤阻燃增强尼龙 612 复合材料的制备 [J]. 广州化工, 2015, 43(4):99-100, 105.
Huang Jinpeng, Zhai Hongbo, Wei Hongyi, et al. Preparation of halogen-free flame-retardant reinforced PA612 [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(4):99-100, 105.
- [12] 仪海霞, 李继刚, 徐勤福, 等. 聚烯烃接枝系列产品对尼龙 6 的增韧研究 [J]. 塑料工业, 2014, 42(2):52-54.
Yi Haixia, Li Jigang, Xu Qinfu, et al. Study on grafting polyolefin toughened to Nylon 6 [J]. China Plastics Industry, 2014, 42(2):52-54.
- [13] 余进娟, 王承刚, 张学锋, 等. 增强增韧抗静电尼龙 612 材料的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(6):52-55.
She Jinjuan, Wang Chenggang, Zhang Xuefeng, et al. Preparation and properties of reinforced and toughened antistatic nylon 612 materials [J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(6):52-55.
- [14] 张伟, 吴玉成, 孙圳. 高流动性增韧尼龙 66 材料的研究 [J]. 塑料工业, 2017, 45(6):36-38.
Zhang Wei, Wu Yucheng, Sun Zhen. Study on toughened nylon 66 with high flowability [J]. China Plastics Industry, 2017, 45(6):36-38.
- [15] 汲长远, 张权, 陈瑶, 等. 橡胶弹性体增韧尼龙性能的研究 [J]. 声学及电子工程, 2016(2):38-43.
Ji Changyuan, Zhang Quan, Chen Yao, et al. Study on properties of toughened nylon with rubber elastomer [J]. Acoustics and Electronics Engineering, 2016(2):38-43.
- [16] 顾晓华, 张希伟, 曾鹏, 等. 改性马来酸酐橡胶接枝物增韧尼龙 6 的制备及表征 [J]. 复合材料学报, 2015, 32(4):942-947.
Gu Xiaohua, Zhang Xiwei, Zeng Peng, et al. Preparation and characterization of modified maleic anhydride graft rubber toughened nylon 6 [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(4):942-947.