

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.08.002

PA6-PA6T / 6I 合金的制备及性能

曹凯凯,伍威,甘顺昌,曹卓,高敬民

(株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南株洲 412007)

摘要:利用尼龙 6T / 6I (PA6T / 6I) 与尼龙 6 (PA6) 按不同比例进行共混,得到一系列 PA6-PA6T / 6I 合金。通过傅立叶变换红外光谱分析了其化学结构,采用差示扫描量热、热失重分析其热性能,通过动态机械热分析测试了其损耗因子及玻璃化转变温度,并测试了吸水性和力学性能。结果表明,PA6-PA6T / 6I 合金具有很好的热稳定性,PA6T / 6I 的添加提高了 PA6-PA6T / 6I 合金的起始热分解温度和玻璃化转变温度。随着添加 PA6T / 6I 的质量分数从 0% 增加至 35%, PA6-PA6T / 6I 合金的熔点从 224.3℃ 降低至 217.2℃,拉伸强度从 68 MPa 增加至 85 MPa,拉伸弹性模量从 2210 MPa 增加至 2615 MPa,弯曲强度从 83 MPa 增加至 103 MPa,弯曲弹性模量从 1750 MPa 增加至 2030 MPa,而简支梁缺口冲击强度则从 5.5 kJ / m² 降低至 2.1 kJ / m²,饱和吸水率降低明显,从 9.5% 降低至 5.3%。当 PA6T / 6I 的质量分数在 10%~25% 区间时,PA6-PA6T / 6I 合金在保持一定冲击韧性的同时,改善了其强度、弹性模量及吸水性,其综合性能最佳。

关键词: 尼龙 6 ; 尼龙 6T / 6I ; 合金 ; 吸水率 ; 力学性能 ; 热性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)08-0007-05

Preparation and Properties of Nylon 6-Nylon 6T / 6I Alloys

Cao Kaikai, Wu Wei, Gan Shunchang, Cao Zhuo, Gao Jingmin

(Zhuzhou Time New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract : Nylon 6T / 6I (PA6T / 6I) and nylon 6 (PA6) were blended to get PA6-PA6T / 6I alloy. The chemical structure was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy, and the thermal properties were analyzed by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The loss factors and glass transition temperature were analyzed by dynamic mechanical thermal analysis, and the water absorption and mechanical properties were also tested. The results show that PA6-PA6T / 6I alloy has good thermal stability. The addition of PA6T / 6I can improve the initial thermal decomposition temperature and glass transition temperature of the alloys. As the mass fraction of PA6T / 6I alloy increases from 0% to 35%, the melting point of PA6-PA6T / 6I alloy decreases from 224.3℃ to 217.2℃, the tensile strength of PA6-PA6T / 6I alloy increases from 68 MPa to 85 MPa, the tensile modulus increases from 2210 MPa to 2615 MPa, the bending strength increases from 83 MPa to 103 MPa, and the flexural modulus increases from 1750 MPa to 2030 MPa, while the Charpy notched impact strength is decreased from 5.5 kJ / m² to 2.1 kJ / m². Water absorption decreases significantly from 9.5% to 5.3%. When the mass fraction of PA6T / 6I is in the 10%~25% interval, the PA6-PA6T / 6I alloys have a certain impact stoughness while improving the strength, elastic modulus and water absorbency, and the comprehensive performance is the best.

Keywords : nylon 6 ; nylon 6T / 6I ; alloy ; water absorption ; mechanical property ; thermal property

尼龙 6 (PA6) 树脂因其良好的综合性能得到广泛应用,随着轨道交通、汽车、电子、航空、工程机械等行业轻量化、小型化和高性能化要求的不断提高,对尼龙 (PA) 制品的弹性模量及尺寸稳定性提出了

更高的要求^[1-4]。尼龙 6T / 6I (PA6T / 6I) 是一种新型的半芳香 PA 树脂,该树脂由尼龙 6T (PA6T) 盐与尼龙 6I (PA6I) 盐按不同比例共聚得到,通过调节 PA6T 盐与 PA6I 盐的比例,可得到透明 PA 树脂或

通讯作者: 曹凯凯,博士,高级工程师,主要从事聚酰胺材料的研发工作 E-mail : caokaikai99@163.com

收稿日期: 2018-06-05

引用格式: 曹凯凯,伍威,甘顺昌,等. PA6-PA6T / 6I 合金的制备及性能 [J]. 工程塑料应用,2018,46(8) : 7-11.

Cao Kaikai, Wu Wei, Gan Shunchang, et al. Preparation and properties of nylon 6-nylon 6T / 6I alloys[J]. Engineering Plastics Application, 2018,46(8) : 7-11.

者耐高温 PA 树脂, PA6T/6I 树脂既保持了脂肪族 PA 良好的加工流动性,又具有吸水率低、耐热性和力学性能显著提高的特点^[5-9]。

PA6 非晶区部分的强极性酰胺基、端氨基和端羧基易与水形成氢键,因而吸水率较高。一方面, PA6 的高吸水特性影响着其成型过程中制品的尺寸稳定性;另一方面, PA6 长期暴露吸湿后会使材料的力学性能下降,使用寿命缩短^[10-12]。因此降低其吸水率在 PA 制品的应用过程显得尤其重要。通常降低 PA 吸水率的措施是采取共混改性、粉末填料填充改性、纳米粉体改性等方法,与 PA6 共混的高聚物常有聚乙烯、聚丙烯、聚酯等,与 PA6 共混的填料常有玻纤、滑石粉、蒙脱土等。不管是高聚物还是无机填料与 PA6 共混,都可以降低其吸水率,但同时两者的不相容又会影响材料的力学性能^[13-15]。笔者选择 PA6T/6I 树脂与 PA6 进行共混得到一种新的 PA 合金 PA6-PA6T/6I,由于两者酰胺基团的极性作用,两者具有较好的相容性,使合金保持较好的力学性能,同时芳环的引入,既在一定程度上提高了合金的弹性模量,又大大降低了其吸水率。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6: YH800, 岳阳巴陵石化有限公司;

PA6T/6I: PA3426, 美国杜邦公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: TDS-35 型, 南京诺达挤出设备有限公司;

注塑机: MA1200 型, 海天塑机集团有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: NICOLET IS-10 型, 美国尼高力公司;

热失重 (TG) 分析仪: NETZSCH TG-1100SF 型, 德国耐驰公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: NETZSCH DSC-204 型, 德国耐驰公司;

动态机械热分析 (DMTA) 仪: EPLEXOR 500N 型, 德国耐驰公司;

万能电子试验机: XJC-ZW 型, 广州市广卓实验装备厂。

1.3 PA6-PA6T/6I 合金的制备

PA6-PA6T/6I 合金按表 1 所示配方制备。将 PA6 和 PA6T/6I 在 100℃ 真空干燥箱中干燥 8 h 后, 按照一定质量分数称取、混合均匀后, 用双螺杆挤出机混合造粒, 挤出温度为 230~250℃。所得到的样

料在鼓风干燥箱干燥 4 h, 干燥温度为 120℃。经干燥后的样料在注塑机上注塑成标准样条, 用于各项性能测试, 注塑温度为 250~260℃。

表 1 PA6-PA6T/6I 合金的配方

组分	样品编号								%
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	
PA6	100	95	90	85	80	75	70	65	
PA6T/6I	0	5	10	15	20	25	30	35	

1.4 性能测试与表征

FTIR 表征: 采用 FTIR 仪, 经全反射方法测得聚合物的 FTIR 光谱, 光谱扫描范围在 600~4000 cm⁻¹ 之间, 分辨率为 4.0 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次。

DSC 测试: 采用 DSC 仪测试试样的热性能。在 N₂ 保护下, 以升温速率 10℃/min 从 25℃ 升至 250℃, 停留 3 min 消除热历史, 再以 10℃/min 的降温速率降温至 25℃, 最后再以 10℃/min 的升温速率从 25℃ 升至 250℃, 得到 DSC 曲线。

TG 测试: 采用 TG 分析仪测试样品的热稳定性, 在 N₂ 保护下, 以 10℃/min 的升温速率从 25℃ 加热到 600℃, 得到 TG 曲线。

DMTA 测试: 采用 DMTA 仪测试试样的动态力学性能。三点弯曲夹具, 试样规格为 40 mm×10 mm×4 mm, 振动频率为 1 Hz, 升温速率为 2℃/min。

吸水性测试: 按照 GB/T 1034-2008 测试样品在 23℃ 下的饱和吸水率。

力学性能测试: 按照 GB/T 1040.2-2006 测试试样的拉伸强度和拉伸弹性模量; 按照 GB/T 9341-2008 测试试样的弯曲强度和弯曲弹性模量; 按照 GB/T 1043.1-2008 测试试样的简支梁缺口冲击强度。

2 结果与讨论

2.1 PA6-PA6T/6I 合金的 FTIR 分析

不同配方 PA6-PA6T/6I 合金的 FTIR 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 3298 cm⁻¹ 处是酰胺基中 N—H 键的吸收峰, 2935, 2860 cm⁻¹ 处是—CH₂—的振动吸收峰, 1640 cm⁻¹ 处的吸收峰是酰胺谱带 I, 是酰胺基中 C=O 的特征吸收峰, 1535 cm⁻¹ 处的吸收峰是酰胺 II 谱带, 是酰胺基中 C—N 伸缩振动和—CO—NH—变形振动叠加的结果, 以上均为 PA 的特征谱带; 由于 PA6T/6I 的加入, 2[#]~8[#] 样品的谱图上 1265 cm⁻¹ 处出现明显的吸收峰, 该吸收峰是苯环的 C—H 面内弯曲振动吸

收峰。以上吸收峰与目标产物结构一一对应,验证了产物与结构的一致性。

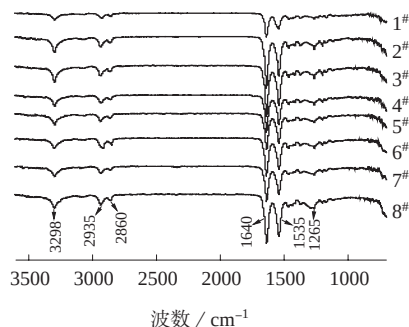


图1 PA6-PA6T/6I合金的FTIR谱图

2.2 PA6-PA6T/6I合金的TG分析

PA6-PA6T/6I合金的TG曲线如图2所示。

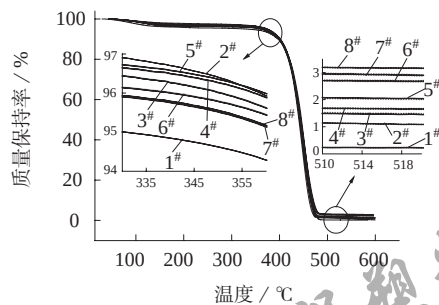


图2 PA6-PA6T/6I合金的TG曲线

由图2可以看出,曲线在100℃之前出现较小的失重台阶。这是由于样品中所含的少量水引起的。纯PA6树脂(1#样品)的起始分解温度(失重5%时的温度)约为330℃,PA6-PA6T/6I合金的起始热分解温度均高于360℃,说明PA6-PA6T/6I合金具有良好的热稳定性。8种样品在温度达到500℃时的质量保持率均小于4%,且随着PA6T/6I含量的增加,PA6-PA6T/6I合金的质量保持率提高。这是由于PA6T/6I结构中含有芳环,在N₂氛围下分解不充分形成炭层导致的。

2.3 PA6-PA6T/6I合金的DSC分析

PA6-PA6T/6I合金的DSC二次升温曲线如图3所示。

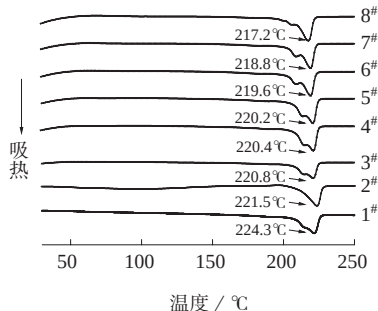


图3 纯PA6及PA6-PA6T/6I合金的DSC二次升温曲线

由图3可以看出,纯PA6树脂(1#样品)的熔点为224.3℃。随着PA6T/6I含量的增加,PA6-PA6T/6I合金的熔点逐渐降低,当PA6T/6I质量分数达到35%时,PA6-PA6T/6I合金(8#样品)的熔点降低至217.2℃。PA6T/6I是一种非晶聚合物,它的加入改变了合金的聚集态结构,破坏了PA6分子链的规整,减少了分子链间的氢键作用,使合金的熔点降低。

PA6-PA6T/6I合金的DSC降温曲线如图4所示。

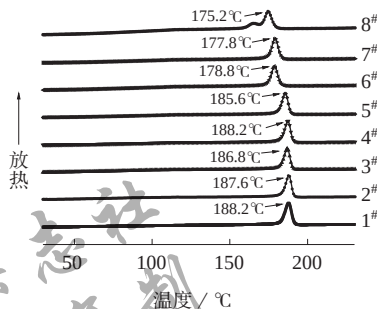


图4 PA6-PA6T/6I合金的DSC降温曲线

由图4可以看出,当PA6T/6I质量分数在20%以内时,PA6-PA6T/6I合金(2#~5#样品)的结晶温度相比纯PA6(1#样品)略有降低,变化很小;当PA6T/6I质量分数从20%增加至25%时,PA6-PA6T/6I合金的结晶温度从185.6℃(5#样品)降低到178.8℃(6#样品),降幅最大;当PA6T/6I质量分数达到35%时,PA6-PA6T/6I合金(8#样品)的结晶温度降低至175.2℃。PA6-PA6T/6I合金的结晶是PA链段在降温过程中通过氢键作用使分子链有序排列的过程^[5-6],PA6T/6I的加入影响PA6的结晶,在降温过程中,需要降到更低的温度才能形成结晶。

2.4 PA6-PA6T/6I合金的DMTA分析

PA6-PA6T/6I合金的损耗因子(tanδ)与温度的关系曲线如图5所示,由图5得到的纯PA6及PA6-PA6T/6I合金的α转变温度列于表2。

α转变是PA分子链非晶区被氢键结合着的酰胺基团的运动,α转变峰所对应的温度就是通常所说的玻璃化转变温度(T_g)^[16]。纯PA6的T_g是61℃,当PA6T/6I的质量分数在5%~30%范围内逐渐增加时,PA6-PA6T/6I合金(1#~7#样品)的T_g也逐渐提高。这是因为添加PA6T/6I后,引入的苯环刚性结构有助于T_g的提高。当PA6T/6I的质量分数达到35%时,PA6-PA6T/6I合金(8#样品)的T_g

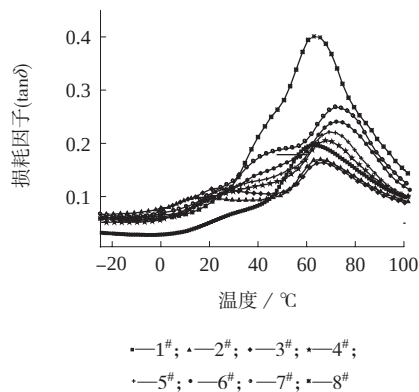


图5 PA6-PA6T/6I合金的损耗因子(tanδ)与温度的关系曲线

表2 PA6-PA6T/6I合金的 α 转变温度/°C

项目	样品编号							
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
α 转变温度	61	64	66	67	69	71	72	63

下降至63℃,但依然高于PA6的61℃。产生这种现象的原因可能是:随着PA6T/6I的添加量增加到一定程度,PA6-PA6T/6I合金分子链的堆砌紧密程度下降,非晶区比例增加,导致 T_g 出现下降的趋势。

2.5 PA6-PA6T/6I合金的吸水率及力学性能分析

PA6-PA6T/6I合金的力学性能及吸水率测试结果列于表3。

表3 纯PA6及PA6-PA6T/6I合金的力学性能测试结果

项目	样品编号							
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
拉伸强度/MPa	68	70	74	76	78	81	82	85
拉伸弹性模量/MPa	2210	2280	2335	2390	2445	2505	2560	2615
弯曲强度/MPa	83	84	87	90	94	97	99	103
弯曲弹性模量/MPa	1750	1780	1800	1830	1876	1925	1975	2030
简支梁缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	5.5	4.4	3.5	3.0	2.8	2.5	2.3	2.1
饱和吸水率/%	9.5	8.8	8.3	7.7	7.1	6.4	5.9	5.3

由表3可以看出,随着PA6T/6I的质量分数从0%增加至35%,PA6-PA6T/6I合金的拉伸强度从68 MPa增加至85 MPa,拉伸弹性模量从2210 MPa增加至2615 MPa,弯曲强度从83 MPa增加至103 MPa,弯曲弹性模量从1750 MPa增加至2030 MPa,而简支梁缺口冲击强度则从5.5 kJ/m²降低至2.1 kJ/m²,饱和吸水率降低明显,从9.5%降低至5.3%。PA6T/6I中存在的苯环会增大分子链的刚性,降低材料在载荷下的形变程度,从而提高材料的强度与弹性模量,但材料的脆性也会相应增加,导致简支梁缺口冲击强度降低;PA6T/6I的吸水率很低,一定量的PA6T/6I加入,自然会降

低单位质量PA6-PA6T/6I合金的吸水率^[7-8],同时PA6T/6I的极性较大,其极性基团与PA6的极性基团作用加强,从而削弱了水与PA6的作用,进一步降低了PA6-PA6T/6I合金的吸水率^[9-11]。当PA6T/6I的质量分数在10%~25%区间时,PA6-PA6T/6I合金在保持一定冲击韧性的同时,改善了合金的强度、弹性模量与吸水性,其综合性能最佳。

3 结论

将PA6与PA6T/6I按一定比例进行共混,得到PA6-PA6T/6I合金,PA6T/6I的添加提高了PA6-PA6T/6I合金的起始热分解温度,使合金具有更好的热稳定性。PA6-PA6T/6I合金的 T_g 高于纯PA6。随着PA6T/6I添加量的增加,PA6-PA6T/6I合金的熔点逐渐降低,拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、弯曲弹性模量均随之增大,而简支梁缺口冲击强度则逐渐降低,饱和吸水率明显降低。当PA6T/6I的质量分数在10%~25%区间时,PA6-PA6T/6I合金在保持一定冲击韧性的同时,改善了合金的强度、弹性模量与吸水性,其综合性能最佳。

参考文献

- [1] 易庆峰,张勇,陈健,等.耐高温聚酰胺研究进展[J].工程塑料应用,2009,37(11):80-82.
Yi Qingfeng, Zhang Yong, Chen Jian, et al. Advance on heat-resisting polyamide[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(11):80-82.
- [2] 王佩刚,顾雪萍,冯连芳.半芳香尼龙合成工艺研究进展[J].合成技术及应用,2006,21(4):29-33.
Wang Peigang, Gu Xueping, Feng Lianfang. Progress in the synthesis technique of semi-aromatic polyamides[J]. Synthetic Technology and Application, 2006, 21(4):29-33.
- [3] 韩冰,方乃照,张声春,等.含芳基高强度特种尼龙及其改性研究[J].工程塑料应用,2012,40(10):12-14.
Han Bing, Fang Naizhao, Zhang Shengchun, et al. Research on novel semi-aromatic polyamides with high strength and its modification[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(10):12-14.
- [4] 韩冰,张声春,张春祥,等.半芳香共聚酯尼龙6T/6的合成与结晶性能研究[J].塑料工业,2013,41(9):21-23,59.
Han Bing, Zhang Shengchun, Zhang Chunxiang, et al. Preparation and crystalline properties of semi-aromatic co-polyamide 6T/6[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(9):21-23, 59.
- [5] Rwei S P, Tseng Y C, Chiu K C, et al. The crystallization kinetics of nylon 6/6t and nylon 66/6t copolymers[J]. Thermochimica Acta, 2013, 555:37-45.
- [6] 文香慧,李石磊,李骏,等. PA6/AT复合材料吸水性及力学性能的研究[J].塑料工业,2016,44(5):80-83.

- Wen Xianghui, Li Shilei, Li Jun, et al. Study on hydroscopicity and mechanical properties of PA6 / AT composites[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(5):80-83.
- [7] 宁冲冲,崔益华,吴银财,等.降低尼龙制品吸水率的研究进展[J]. 塑料科技, 2013, 41(1):105-109.
- Ning Chongchong, Cui Yihua, Wu Yincui, et al. Research progress of lowering moisture absorption for nylon products[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(1):105-109.
- [8] 许福,张平,丁燕怀,等. PA6 / PTT 共混物的吸水性和力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(2):73-76.
- Xu Fu, Zhang Ping, Ding Yanhuai, et al. Water absorptivity and mechanical properties of PA6 / PTT blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(2):73-76.
- [9] Puffr R, Šebenda J. On the structure and properties of polyamides. XXVII. The mechanism of water sorption in polyamides[J]. Journal of Polymer Science Polymer Symposia, 2010, 16(1):79-93.
- [10] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. Sorption of water in nylon 6-clay hybrid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 49(7):1 259-1 264.
- [11] 严文,高山俊,唐晨. PA6 / PBT 合金的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2017, 43(3):5-9.
- Yan Wen, Gao Shanjun, Tang Chen. Preparation and performance of PA6 / PBT alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 43(3):5-9.
- [12] 徐兴亮,成新云,孙雪楠,等. PA6 / PPO 尼龙合金的研制[J]. 盐业与化工, 2016, 45(5):17-20.
- Xu Xingliang, Cheng Xinyun, Sun Xuenan, et al. Development of PA6 / PPO nylon alloy[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2016, 45(5):17-20.
- [13] 张腾,林志勇. PES-C / PA6 共混材料的性能研究[J]. 化学工程与装备, 2016(8):18-20, 28.
- Zhang Teng, Lin Zhiyong. Miscibility behaviour of phenolphthalein poly(ether sulfone) / nylon-6 blends[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2016(8):18-20, 28.
- [14] 赵青,刘姗姗,徐斌,等. 聚乙烯 / 尼龙 6 / 氯化钙复合材料的制备与性能[J]. 塑料工业, 2017, 45(9):103-105, 151.
- Zhao Qing, Liu Shanshan, Xu Bin, et al. Preparation and Properties of PE / PA6 / CaCl₂ Composites[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(9):103-105, 151.
- [15] 梁秀丽,王建国,矛燕燕,等. 纳米碳酸钙改性 PA6 性能的研究[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(5):91-94.
- Liang Xiuli, Wang Jianguo, Mao Yanyan, et al. Study on properties of nano-CaCO₃ modified PA6[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(5):91-94.
- [16] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理[M]. 上海:复旦大学出版社, 2006:364-365.
- He Manjun, Chen Weixiao, Dong Xixia. Polymer physics[M]. Shanghai:Fudan University Press, 2006:364-365.

欢迎订阅 2019 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2019 年定价 20 元/期,全年 240 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2019 年定价 20 元/期,全年 120 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2017 年底共 45 卷 338 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2017 年底

共 26 卷 121 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 550 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 250 元。

邮局汇款:

收款地址:济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>