

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.01.012

挤出过程对增韧尼龙6力学性能的影响

蒋波¹, 蔡飞鹏¹, 李晓宇², 郭言朝², 谢永光², 王兆波²

(1. 山东省科学院能源研究所, 济南 250014; 2. 山东科华赛邦新材料股份有限公司, 济南 250101)

摘要:对尼龙(PA)6进行增韧可以改善其低温下的冲击强度,扩展PA6材料的应用领域。以PA6、聚烯烃增韧剂、抗氧剂为原料,在同向双螺杆挤出机中制备了增韧PA6材料,考察了一次挤出与二次挤出对增韧PA6材料力学性能的影响。结果发现,挤出过程对增韧PA6的拉伸强度、断裂伸长率、拉伸断裂强度以及室温冲击强度影响显著,二次挤出过程得到的增韧PA6材料的性能下降,这与PA6在二次挤出过程中发生了更严重的氧化降解有关,但是对拉伸屈服强度和-40℃冲击强度影响不显著,说明这些性能对挤出过程以及氧化降解缺陷不敏感。

关键词:增韧剂; 尼龙6; 二次挤出; 拉伸强度; 冲击强度

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)01-0049-04

Effect of Extrusion Process on Physical Properties of Toughening Nylon 6

Jiang Bo¹, Cai Feipeng¹, Li Xiaoyu², Guo Yanchao², Xie Yongguang², Wang Zhaobo²

(1. Energy Research Institute of Shandong Academy of Science, Jinan 250014, China;

2. Shandong Kehuasaibang New Material Co., Ltd., Jinan 250101, China)

Abstract: The impact strength under low temperature was improved and expanded application fields by adding toughening agent into nylon 6. Toughening nylon 6 was extruded in co-rotating twin-screw extruder, using nylon 6, polyolefin toughening agent and antioxidant. The effect of extrusion process, i.e. single and double extrusion on physical properties of nylon 6 was evaluated. The tensile strength, elongation at break, tensile strength at break and impact strength under room temperature of toughening nylon 6 prepared by single extrusion were below those of materials obtained in double extrusion. More degradation during double extrusion was responsible for performance deterioration. On the contrary, extrusion process and degradation had less effects on yield strength and impact strength under -40℃.

Keywords: toughening agent; nylon 6; double extrusion; tensile strength; impact strength

尼龙(PA)是一种用途最广、种类最多的工程塑料。该材料具有良好的力学性能、耐热性、耐磨损性、耐化学腐蚀性、自润滑性和一定的阻燃性,同时PA加工性能优良,可一体化成型复杂的结构部件,被广泛用于汽车、电子电器、机械、轨道交通、体育器械等领域^[1]。但是吸水性强、低温冲击性能差的缺点限制了PA材料的应用范围^[2-3]。

加入增韧剂可以显著提高PA在低温和干态下的冲击强度。这种增韧剂一般为马来酸酐类极性单体接枝的聚烯烃^[4-5]。增韧剂与PA在挤出机中进行熔融共混时,聚烯烃上接枝的极性单体的羧基会

与PA端氨基会发生缩合反应,原位生成嵌段型接枝物,这种接枝物可以起到增容剂的作用,显著提高增韧剂在PA基体中的分散效果。

由于这种原位增容是在挤出机中完成的,挤出过程对增韧PA6性能会产生重要影响^[6-16]。笔者采用一次和两次挤出工艺,研究了挤出过程对增韧PA6力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: ZR01-6, 平顶山海瑞祥英派瑞科技有限公司;

基金项目: 国家国际科技合作项目(2014DFR50210), 山东省自然科学基金项目(ZR2016BQ44)

通讯作者: 蒋波, 博士, 助理研究员, 主要从事高分子塑料改性研究 E-mail: jiangbojh1997@163.com

收稿日期: 2017-11-16

引用格式: 蒋波, 蔡飞鹏, 李晓宇, 等. 挤出过程对增韧尼龙6力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2017, 46(1): 49-52.

Jiang Bo, Cai Feipeng, Li Xiaoyu, et al. Effect of Extrusion process on physical properties of toughening nylon 6[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 46(1): 49-52.

增韧剂: KE1-ISM, 山东科华赛邦新材料股份有限公司;

抗氧剂: 1010, 德国 BASF 公司。

1.2 主要仪器及设备

挤出机: TSE-35 型, 南京瑞亚挤出机械制造有限公司;

注塑机: BT80V 型, 博创机械股份有限公司;

万能材料试验机: Exceed E43 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司深圳分公司;

摆锤式冲击试验机: ZBC7000 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司深圳分公司;

缺口制样机: YJ1251 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司深圳分公司;

低温冰箱: W-FL90 型, 中科美菱低温科技有限责任公司;

天平: MS8001SE 型, 瑞士梅特勒托利多仪器(中国)有限公司。

1.3 试样制备

(1) 一次挤出过程。

称取一定量的 PA6、增韧剂和抗氧剂, 在高速混合机中混合 30 min, 然后加入同向双螺杆挤出机料斗中进行挤出, 挤出温度为 230~280℃, 螺杆转速为 100 r/min, 挤出料条后经过水冷、牵引, 用切粒机造粒备用; 将得到的增韧 PA6 颗粒在 100℃ 下真空烘箱中干燥 12 h 除去水分; 将干燥的增韧 PA6 颗粒采用注塑工艺制备拉伸和冲击试样。

(2) 二次挤出过程。

称取一定量的一次挤出增韧的 PA6 以及抗氧剂, 采用与一次挤出相同的工艺, 二次挤出增韧 PA6; 将得到的二次挤出增韧 PA6 颗粒在 100℃ 下真空烘箱中干燥 12 h 以除去水分; 将干燥的增韧 PA6 颗粒采用注塑工艺制备拉伸和冲击试样。

1.4 性能测试与结构表征

拉伸性能按照 ISO 527-21-2012 测试, 试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm;

冲击性能按照 ISO 179-2010 测试, 试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm。

2 结果与讨论

采用两种不同的挤出工艺: 一次挤出和二次挤出过程, 制备增韧 PA6 材料, 研究了不同挤出过程对增韧 PA6 材料的拉伸强度、拉伸屈服强度、断裂伸长率、拉伸断裂强度、室温和 -40℃ 冲击强度的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 不同挤出过程制备的增韧 PA6 力学性能

项目	一次挤出	二次挤出
拉伸强度 / MPa	48.18	41.47
拉伸屈服强度 / MPa	42.25	41.47
断裂伸长率 / %	198.67	152.73
拉伸断裂强度 / MPa	48.18	40.78
冲击强度(室温) / (kJ·m ⁻²)	99.53	85.03
冲击强度(-40℃) / (kJ·m ⁻²)	16.75	15.11

2.1 挤出工艺对增韧 PA6 材料拉伸强度的影响

图 1 为增韧 PA6 拉伸过程中的应力-应变曲线。

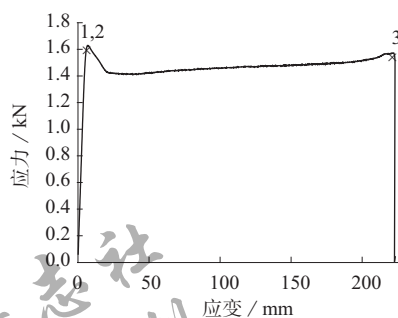
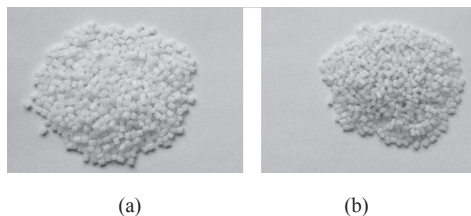


图 1 增韧 PA6 材料拉伸过程中的应力-应变曲线

拉伸强度是 PA 材料在应用过程中很重要的一个指标, 此拉伸强度在材料拉伸曲线中的位置如图 1 中的 1 点所示。

从表 1 可以看到, 挤出过程对增韧 PA6 的拉伸强度影响显著, 一次挤出过程得到的增韧 PA6 材料的拉伸强度为 48.18 MPa, 但是经过二次挤出过程后, 增韧 PA6 材料的拉伸强度下降为 41.47 MPa。在二次挤出过程中虽然加入了与一次过程等量的抗氧剂, 但是增韧 PA6 材料仍然发生了明显的氧化现象, 一次与二次挤出过程得到的增韧 PA6 材料外观如图 2 所示。从图 2 可以看到, 二次挤出过程得到的增韧 PA6 颗粒颜色明显比一次挤出过程颗粒颜色深, 说明二次挤出过程增韧 PA6 材料发生了更多的氧化降解, 因此二次挤出过程中得到的增韧 PA6 材料的拉伸强度更低。



a——一次挤出制得的增韧 PA6 母粒;
b——二次挤出制得的增韧 PA6 母粒

图 2 一次与二次挤出过程得到的增韧 PA6 材料外观

2.2 挤出工艺对增韧 PA6 材料拉伸屈服强度影响

拉伸屈服强度指 PA6 材料在发生屈服时拉伸

强度,当增韧 PA6 材料发生屈服后,伴随着显著的塑性变形而失去使用价值,此拉伸屈服强度在增韧 PA6 材料拉伸曲线中的位置如图 1 中的 2 点所示。

从表 1 可看出,挤出过程对增韧 PA6 材料的拉伸屈服强度影响不显著,一次挤出过程得到的增韧 PA6 材料拉伸屈服强度为 42.25 MPa,经过二次挤出过程后,增韧 PA6 材料的拉伸屈服强度略有下降,为 41.47 MPa。虽然增韧 PA6 材料在二次挤出过程中发生了更多的氧化降解,但是对增韧 PA6 材料拉伸屈服强度的影响并不大,说明增韧 PA6 材料拉伸屈服强度对挤出过程以及氧化降解缺陷不敏感。

2.3 挤出工艺对增韧 PA6 材料断裂伸长率的影响

从表 1 可以看到,挤出过程对增韧 PA6 材料的断裂伸长率影响非常显著,一次挤出过程得到的增韧 PA6 材料的断裂伸长率为 198.67%,但是经过二次挤出过程后,增韧 PA6 材料的断裂伸长率显著下降到 152.73%,下降幅度达到 23%。这是由于二次挤出过程得到的增韧 PA6 材料发生了更多的氧化降解,造成 PA6 链段缺陷增加,使得增韧 PA6 材料断裂伸长率显著下降,说明增韧 PA6 材料的断裂伸长率对挤出过程以及氧化降解缺陷非常敏感。

2.4 挤出工艺对材料拉伸断裂强度的影响

断裂强度是指增韧 PA6 材料在发生断裂时的拉伸强度,此断裂强度在增韧 PA6 材料拉伸曲线中的位置如图 1 中的 3 点所示。

从表 1 可看到,挤出过程对增韧 PA6 材料的断裂强度影响显著,一次挤出过程得到的增韧 PA6 材料断裂强度为 48.18 MPa,经过二次挤出过程后,增韧 PA6 材料的断裂强度下降到 40.78 MPa,这与 2 挤出工艺对增韧 PA6 材料拉伸强度的影响十分相似,说明这一性能对挤出过程以及氧化降解缺陷非常敏感。

2.5 挤出工艺对增韧 PA6 材料室温冲击强度影响

从表 1 可以看到,挤出过程对增韧 PA6 材料的室温冲击强度影响显著,一次挤出过程得到的增韧 PA6 材料室温冲击强度为 99.53 kJ/m²,经过二次挤出过程后,增韧 PA6 材料的室温冲击强度下降到 89.03 kJ/m²,下降幅度达到 10%。这说明增韧 PA6 材料的室温冲击强度对挤出过程以及氧化降解缺陷非常敏感,良好的抗氧剂体系是增韧 PA6 材料韧性的良好保障。

2.6 挤出工艺对增韧 PA6 材料-40℃冲击强度的影响

为了满足增韧 PA6 材料在低温下也能保持良

好的抗冲击性能,需要在低温下(一般为-40℃)考核增韧 PA6 材料的冲击强度。

从表 1 可以看到,挤出过程对增韧 PA6 材料的-40℃冲击强度影响不显著,一次挤出过程得到的增韧 PA6 材料低温冲击强度为 16.75 kJ/m²,经过二次挤出过程后,增韧 PA6 材料的低温冲击强度略有下降,为 15.11 kJ/m²。这说明增韧 PA6 材料-40℃的冲击强度对挤出过程以及氧化降解缺陷不敏感,这与室温的冲击强度的影响截然不同,但是随着温度的下降,增韧 PA6 材料冲击强度下降非常明显。

3 结论

(1) 以 PA6、增韧剂和抗氧剂为原料,在同向双螺杆挤出机中制备了增韧 PA6 材料,采用不同的挤出过程:一次挤出与二次挤出,并对不同挤出过程得到增韧 PA6 材料的拉伸强度、拉伸屈服强度、断裂伸长率、断裂强度、室温和-40℃冲击强度进行了测试。

(2) 二次挤出过程得到的增韧 PA6 材料与一次挤出过程相比发生了更显著的氧化现象,氧化降解给增韧 PA6 材料造成的缺陷也更为严重。

(3) 挤出过程对增韧 PA6 材料的拉伸强度、断裂伸长率、拉伸断裂强度以及室温冲击强度影响显著,二次挤出过程得到的增韧 PA6 材料性能显著下降,这与增韧 PA6 材料在二次挤出过程中发生更严重的氧化降解有关,但是对拉伸屈服强度和-40℃冲击强度影响不显著,说明这两种性能对增韧 PA6 材料挤出过程以及氧化降解缺陷不敏感。

参考文献

- [1] 朱建民. 聚酰胺树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2011:186-191.
Zhu Jianmin. Polyamide resin and applications[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2011:186-191.
- [2] Yu Suzhu, Yek W M, Ho S Y, et al. Microstructure and impact strength of polyamide 6 composites[J]. Materials Today Communications, 2015, 4:199-203.
- [3] 郑现国,李馥梅,余卫勋. 高韧性尼龙 6 的研究与应用[J]. 中国塑料, 2002, 16(9):18-21.
Zheng Xianguo, Li Fumei, Yu Weixun. Advance and application of high-impact polyamide 6[J]. China Plastics, 2002, 16(9):18-21.
- [4] Wu Souheng. A generalized criterion for rubber toughening:the critical matrix ligament thickness[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1988, 35(2):549-561.
- [5] Peng Jing, Qiao Jinliang, Zhang Shijun, et al. A novel impact modifier for nylon 6[J]. Macromolecular Materials and Engineering,

- 2003,287(12):867-870.
- [6] Huang Wenbin, Zhang Tingting, Yang Jinghui, et al. Largely enhanced fracture toughness of an immiscible polyamide 6 / acrylonitrile-butadiene-styrene blend achieved by adding chemically modified graphene oxide[J]. RSC Advances,2015, 5(123):101 466-101 474.
- [7] Hemlata, Maiti S N. Mechanical, morphological, and thermal properties of nanotalc reinforced PA6 / SEBS-G-MA composites [J]. Journal of Applied Polymer Science,2015, 132(7):41 381-41 390.
- [8] Zhu Shu, Han Keqing, Zhang Sen, et al. Simultaneously boosting toughness and tensile strength for polyamide 6 / montmorillonite nanocomposite by a pressure-induced flow field[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B:Physics,2014,53(10):1 601-1 608.
- [9] Babaei A, Arefazar A. Structural, rheological, and mechanical properties of PA6 / SAN / SEBS ternary blend / organoclay nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science,2015, 132(20):41 969-41 976.
- [10] Dou Rui, Shen Chang, Yin Bo, et al. Tailoring the impact behavior of polyamide 6 ternary blends via a hierarchical core-shell structure in situ formed in melt mixing[J]. RSC Advances,2015, 5(19):14 592-14 602.
- [11] Kim J G, Lee J, Son Y G. Toughening of nylon 6 with a ethylene-octene copolymer grafted with maleic anhydride and styrene[J]. Materials Letters,2014, 126(1):43-47.
- [12] Sun Shiliang, Tan Zhuyan, Xu Xinfang, et al. Toughening of nylon-6 with epoxy-functionalized acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer[J]. Journal of Polymer Science:Part B:Polymer Physics, 2005,43(16):2 170-2 180.
- [13] Li Lanpeng, Yin Bo, Zhou Yan, et al. Characterization of PA6 / EPDM-g-MA / HDPE ternary blends:the role of core-shell structure[J]. Polymer,2012,53(14):3 043-3 051.
- [14] Dou Rui, Wang Wen, Zhou Yan, et al. Effect of core-shell morphology evolution on the rheology, crystallization, and mechanical properties of PA6 / EPDM-G-MA / HDPE ternary blend[J]. Journal of Applied Polymer Science,2013, 129(1):253-262.
- [15] Zhou Yan, Wang Wen, Dou Rui, et al. Effect of EPDM-G-MAH on the morphology and properties of PA6 / EPDM / HDPE ternary blends[J]. Polymer Engineering and Science,2013, 53(9):1 845-1 855.
- [16] Shen Chao, Zhou Yan, Dou Rui, et al. Effect of the core-forming polymer on phase morphology and mechanical properties of PA6 / EPDM-G-MA / HDPE ternary blends[J]. Polymer,2015, 56(15):395-405.

欢迎订阅 2018 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。2018 年定价 15 元 / 期,全年 180 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。2018 年定价 15 元 / 期,全年 90 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 2016 年底共 44 卷 326 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 2016 年底

共 25 卷 115 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>