

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.06.010

增强增韧抗静电尼龙 612 材料的制备及性能

余进娟,王承刚,张学锋,任业伟,高福欣

(中国兵器工业集团第五三研究所余姚分所,浙江余姚 315400)

摘要:采用熔融共混法制备了增强增韧抗静电尼龙(PA)612材料,探讨了抗静电剂种类及用量对PA612材料抗静电性能的影响,同时研究了玻璃纤维(GF)和增韧剂三元乙丙橡胶接枝马来酸酐用量对材料力学性能的影响。抗静电性能测试结果表明,石墨烯、碳纳米管在表面电阻方面的渗流阈值明显小于导电炭黑,即石墨烯、碳纳米管对PA612的抗静电效果优于导电炭黑;高用量下,添加碳纳米管的材料表面电阻比添加石墨烯的低一个数量级,但碳纳米管的成本较高。力学性能测试结果表明,GF能大幅提高材料的拉伸与弯曲强度,增韧剂能大幅提高材料的冲击性能,当增韧剂质量分数不高于10%时,材料的拉伸与弯曲强度下降幅度较小。当抗静电剂石墨烯、GF及增韧剂质量分数分别为3%、40%和10%时,制得的PA612材料具有较好的综合性能,其拉伸强度为120 MPa,弯曲强度为210 MPa,常温缺口冲击强度为10 kJ/m², -45℃缺口冲击强度为9.6 kJ/m²,表面电阻为 $1 \times 10^{11} \Omega$,可满足PA612在储存、运输和使用过程中的抗静电要求。

关键词:尼龙612;增强增韧;抗静电;炭黑;石墨烯;碳纳米管;玻璃纤维;力学性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)06-0052-04

Preparation and Properties of Reinforced and Toughened Antistatic Nylon 612 Materials

She Jinjuan, Wang Chenggang, Zhang Xuefeng, Ren Yewei, Gao Fuxin

(Yuyao Branch, Institute 53, China North Industries Group Corporation, Yuyao 315400, China)

Abstract: Reinforced and toughened antistatic nylon (PA) 612 material was prepared through melt-blending. The effects of antistatic agent types and contents on the antistatic performances of the material were discussed, the influences of glass fiber (GF) and toughening agent EPDM-g-MAH contents on the mechanical properties of the material were studied. The antistatic performances test results show that the percolation thresholds of graphene and carbon nanotube in the aspect of surface resistance are significantly smaller than that of conductive carbon black, that is, in PA612 system, graphene and carbon nanotube are superior to conductive carbon black as antistatic agent. Under higher contents, the surface resistance of the material filled with carbon nanotube is lower by an order of magnitude than that of the material filled with graphene, but the cost of carbon nanotube is higher. The mechanical properties test results show that GF can greatly improve the tensile and bending strength of the material, while the toughening agent can significantly improve the impact properties, when the mass fraction of the toughening agent is no more than 10%, the decrease extents of the tensile and bending strength are lower. When the mass fraction of the antistatic agent graphene, GF and toughening agent is 3%, 40% and 10% respectively, the prepared PA612 material has better comprehensive performances, the tensile strength is 120 MPa, the bending strength is 210 MPa, the notched impact strength at room temperature and -45 °C is 10, 9.6 kJ/m² respectively, the surface resistance is $1 \times 10^{11} \Omega$, which meets the antistatic requirements in the process of storage, transportation and use for PA612.

Keywords: nylon 612; reinforced and toughened; antistatic; carbon black; graphene; carbon nanotube; glass fiber; mechanical property

聚合物材料因为其易于成型和染色、密度小、耐腐蚀性能好等特点,越来越多的替代铁、铜等传统金属材料,尤其是高性能工程塑料,比如聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯硫醚等。在众多工程塑料中,聚酰胺类工程塑料的用途最为广泛,其中又以尼龙(PA)6, PA66 占比最大。但是由于PA6, PA66的碳链较短,酰胺键在分子结构中比例较高,其亲水性

大,吸水率较高,导致材料性能不稳定及尺寸稳定性差,限制了其在某些领域的应用。因此对一些对材料性能及尺寸稳定性要求较高的领域,越来越多的选用了长碳链PA^[1]。而且,某些长碳链PA,比如

联系人:余进娟,硕士,工程师,主要从事高分子材料改性加工研究

收稿日期:2017-02-28

PA610, PA612, PA1010, PA1012 等部分或者全部为生物基材料,相对于石油基化工原料,有一定的环保优势^[2-3]。

然而绝大部分的聚合物材料是绝缘体,与金属材料相比,其表面电阻较高,在生产、运输、使用过程中,材料表面会聚集大量的电荷,导致火灾隐患。比如在加油站、煤矿、印刷厂等场合,都要求材料具有一定的抗静电甚至是具有导电性能,这样可以避免电荷聚集,消除火灾隐患。笔者选用 PA612 材料为基体树脂,分别采用了导电炭黑、石墨烯、碳纳米管为抗静电剂,研究了这 3 种抗静电剂对材料抗静电性能的影响,然后加入玻璃纤维 (GF) 及增韧剂,制备了增强增韧抗静电 PA612 材料,探讨了 GF、增韧剂对材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA612: PA612 II 型,山东东辰工程塑料有限公司;

GF: ER-14-2000-988A,中国巨石股份有限公司;

三元乙丙橡胶接枝马来酸酐 (EPDM-g-MAH): 9802,上海日之升新技术发展有限公司;

导电炭黑: CD-6,平均粒径小于 45 μm ,天津市金大地化工有限公司;

石墨烯: Morsh-P2,宁波墨西科技有限公司;

碳纳米管: 中科院苏州纳米研究所。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机: SHR-50A 型,张家港贝尔实验仪器厂;

同向双螺杆挤出机: CTE-35 型,南京科倍隆机械有限公司;

注塑机: HTEF-90W1 型,宁波海天塑料机械有限公司;

万能电子拉力试验机: SHIMADZU AGS-J 型,日本岛津制作所;

悬臂梁冲击试验机: XJU-5-5 型,承德试验机有限公司;

表面电阻测试仪: ZC46A 型,上海精密科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

将干燥完全的 PA612 材料与增韧剂 EPDM-g-MAH、抗静电剂及其它助剂按比例加入高速混合机中,混合均匀后,用同向双螺杆挤出机熔融挤

出,同时引入已表面处理的 GF,挤出料条经冷却吹干后通过切粒机造粒得到增强增韧抗静电 PA612 材料粒料。挤出温度为 220~275 $^{\circ}\text{C}$,机头温度为 260~280 $^{\circ}\text{C}$,喂料螺杆转速为 6~8 r/min,挤出螺杆转速为 330~380 r/min。然后将制得的粒料经注塑制备标准试样。注塑温度为 250~270 $^{\circ}\text{C}$,喷嘴温度为 275 $^{\circ}\text{C}$,注塑压力为 80 MPa,注射速度为 50 mm/s,成型周期为 120 s。

1.4 测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率为 10 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试,测试速率为 2 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试;

表面电阻按 GB/T 1410-2006 测试。

2 结果与讨论

2.1 抗静电剂对 PA612 抗静电性能的影响

PA612 为绝缘体,其储存、运输、使用过程中极易产生静电火花,造成火花隐患,引发事故,所以必须对 PA612 进行改性,让其具有一定的抗静电性能。

分别选取了导电炭黑、石墨烯、碳纳米管为抗静电剂,探讨了不同种类、含量的抗静电剂对 PA612 表面电阻的影响,结果如表 1、表 2 和表 3 所示。

表 1 不同含量导电炭黑的 PA612 表面电阻

试样	导电炭黑质量分数 / %	表面电阻 / Ω
纯 PA612	0	1×10^{14}
C-01	5	1×10^{14}
C-02	10	1×10^{11}
C-03	15	1×10^9

表 2 不同含量石墨烯的 PA612 表面电阻

试样	石墨烯质量分数 / %	表面电阻 / Ω
纯 PA612	0	1×10^{14}
G-01	1	1×10^{14}
G-02	3	1×10^{11}
G-03	5	1×10^8

表 3 不同含量碳纳米管的 PA612 表面电阻

试样	碳纳米管质量分数 / %	表面电阻 / Ω
纯 PA612	0	1×10^{14}
CN-01	1	1×10^{14}
CN-02	3	1×10^{11}
CN-03	5	1×10^7

参照 IEC61340 电子产品制造与应用系统防静电的测试方法,当表面电阻为 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{11} \Omega$ 时,可以认为材料具备了抗静电性能。从表 1 可以看出当导电炭黑质量分数达到 10% 时,材料刚刚达到抗静电要求,根据渗流阈值理论^[4],每一种抗静电剂在聚合物基体中都一个流阈值,只有其用量达到

其流阈值时,其表面电阻才会发生显著下降。由于导电炭黑在树脂基体中容易团聚,所以只有通过不断加大用量,才能使团聚的导电炭黑在 PA612 中形成导电网络^[5-7]。从表 2 和表 3 可以看出,将石墨烯、碳纳米管加入到 PA612 中,当这两种抗静电剂的质量分数分别达到 3% 时,材料均已经具备了抗静电性能,这说明在 PA612 中,石墨烯和碳纳米管的渗流阈值明显小于导电炭黑。当石墨烯和碳纳米管用量进一步加大时,添加碳纳米管的材料表面电阻比添加石墨烯的下降了一个数量级,这说明在高用量下,碳纳米管作为抗静电剂优于导电炭黑和石墨烯^[8-9]。相对于碳纳米管,石墨烯的价格较低,考虑到成本因素,并且当表面电阻为 $1 \times 10^{11} \Omega$ 时,材料的抗静电性能已经能够满足其储存、运输和使用过程中的抗静电要求,故最终选用质量分数为 3% 的石墨烯作为 PA612 的抗静电剂。

2.2 GF 对 PA612 材料力学性能的影响

为了达到增强的目的,需要向 PA612 材料中添加 GF,相对于 GF,石墨烯的用量较低,其对于材料力学性能的影响远小于 GF,而 GF 对材料的抗静电性能几乎无影响,故在添加质量分数为 3% 的石墨烯后,主要研究了不同用量的 GF 对 PA612 材料力学性能的影响,结果如图 1 和图 2 所示,其中材料中均添加了质量分数为 10% 的增韧剂。

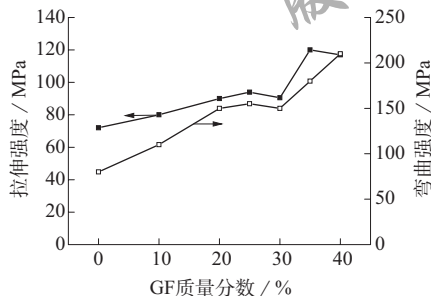


图1 不同GF用量的PA612材料的拉伸强度与弯曲强度

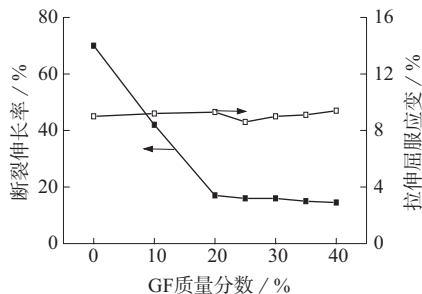


图2 不同GF用量的PA612材料的断裂伸长率与拉伸屈服应变

从图 1 可以看出,随着 GF 用量的增加,材料的拉伸强度及弯曲强度均有显著的提高,当 GF 质量分数达到 40% 时拉伸强度相对未加 GF 的提高 1 倍,

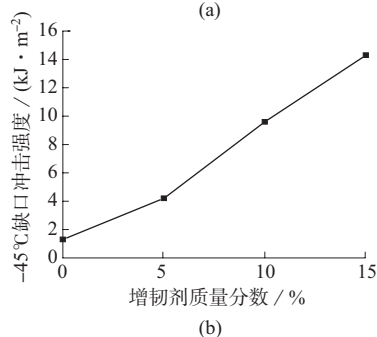
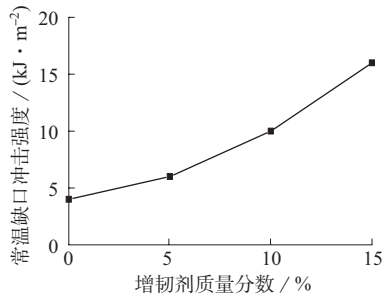
而弯曲强度提高 2 倍。这是因为 GF 增强 PA612 体系相当于“钢筋混凝土”^[10] 结构,GF 用量的增加,使材料在单位面积的截面上有更多的 GF 承担了应力,同时 GF 含量的提高也会导致 GF 空隙间的 PA612 树脂层减小,这样作用在材料上的外力更容易穿过树脂层传递到其它 GF 上使得材料的拉伸与弯曲强度大幅提高。

从图 2 可以看出,随着 GF 用量的增加,PA612 材料的拉伸屈服应变变化幅度较小,而断裂伸长率明显下降,但当 GF 质量分数达到 20% 后,PA612 材料的断裂伸长率基本保持不变,且仍保持在 18% 左右。

通过上述分析可以看出,在加入 3% 的抗静电剂石墨烯及 10% 的增韧剂后,加入 GF 明显提高了材料的拉伸与弯曲强度,且对拉伸屈服应变没有影响,虽然断裂伸长率有明显的下降,但在 GF 质量分数达到 20% 后趋于稳定。考虑到加入 GF 的主要目的是增强,故最终确定增强增韧抗静电 PA612 材料中 GF 的质量分数为 40%。

2.3 增韧剂对 PA612 材料力学性能的影响

固定抗静电剂石墨烯的质量分数为 3%, GF 的质量分数为 40%,分别添加质量分数为 5%,10%,15% 的增韧剂,研究了增韧剂含量对材料冲击、拉伸与弯曲性能的影响,结果分别如图 3 和图 4 所示。



a—常温缺口冲击强度; b—-45℃缺口冲击强度

图3 不同增韧剂用量的PA612材料的冲击性能

从图 3 和图 4 可以看出,随着增韧剂用量的增加,材料的常低温缺口冲击强度得到持续提高,当增

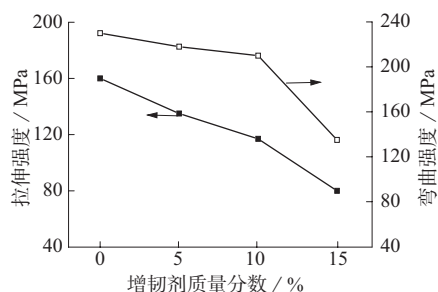


图4 不同增韧剂用量的 PA612 材料的拉伸与弯曲强度

增韧剂质量分数达到 10% 时,常温缺口冲击强度达到 10 kJ/m^2 ,较未加增韧剂的提高 1 倍, -45°C 缺口冲击强度达到 9.6 kJ/m^2 ,已与常温缺口冲击强度相当。但是材料的拉伸与弯曲强度均有所下降,当增韧剂质量分数从 0% 增加至 10% 时,拉伸与弯曲强度下降较平缓,增韧剂质量分数达到 10% 时,材料的拉伸与弯曲强度分别为 120 MPa 和 210 MPa,而后随着增韧剂用量的继续增加,材料的强度尤其是弯曲强度下降趋势明显加快。由于增韧剂对抗静电性能没有影响,因此最终确定增强增韧抗静电 PA612 材料中增韧剂的质量分数为 10%。

3 结论

(1) PA612 材料的抗静电性能测试结果表明,石墨烯、碳纳米管在表面电阻方面的渗流阈值明显小于导电炭黑,即石墨烯、碳纳米管作为 PA612 抗静电剂时,其抗静电效果优于导电炭黑。高用量下,添加碳纳米管的 PA612 材料表面电阻比添加石墨烯的低一个数量级,但其成本较高,故最终确定质量分数为 3% 的石墨烯为 PA612 的抗静电剂。

(2) GF 能大幅提高 PA612 材料的拉伸与弯曲强度,而增韧剂能大幅提高材料的冲击性能,且当增韧剂质量分数不高于 10% 时,材料的拉伸与弯曲强度下降幅度较小。

(3) 当抗静电剂石墨烯质量分数为 3%, GF 质量分数为 40%,增韧剂 EPDM-g-MAH 质量分数为 10% 时,可制得增强增韧抗静电 PA612 材料,其拉伸强度为 120 MPa,弯曲强度为 210 MPa,常温缺口冲击强度为 10 kJ/m^2 , -45°C 缺口冲击强度为 9.6 kJ/m^2 ,表面电阻为 $1 \times 10^{11} \Omega$,满足 PA612 材料在储存、运输和使用过程中的抗静电要求。

参考文献

- [1] 张雄翎,陶华,张广来. 吸水性对尼龙紧固件拉伸强度的影响 [J]. 塑料工业,2006,34(1):47-49.
Zhang Xiongling, Tao Hua, Zhang Guanglai. Influence of water absorption on tensile strength of nylon bolt[J]. China Plastics Industry, 2006, 34(1):47-49.
- [2] 谭天伟,苏海佳,杨晶. 生物基材料产业化进展 [J]. 中国材料进展,2012,31(2):1-6.
Tan Tianwei, Su Haijia, Yang Jing. Progress in industrialization of biobased materials[J]. Materials China, 2012, 31(2):1-6.
- [3] 季栋,方正,欧阳平凯,等. 生物基聚酰胺研究进展 [J]. 生物加工过程,2013,11(2):73-80.
Ji Dong, Fang Zheng, Ouyang Pingkai, et al. Progress in bio-based polyamides[J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2013, 11(2):73-80.
- [4] Matsuyama H, Young J F. Chem Mater[M]. Washington: American Chemical Society, 2009:16-19.
- [5] Yan Dong, Zhang Haobin, Jia Yu, et al. Improved electrical conductivity of polyamide 12 / graphene nanocomposites with maleated polyethylene-octene rubber prepared by melt compounding[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(9):4740-4745.
- [6] Sun Dong, Jin Li, Chen Yun, et al. Microwave-assisted in situ synthesis of raphene / PEDOT hybria and its application in supercapacitors[J]. ChemPlusChem, 2013, 78(3):227-234.
- [7] Wang Gongkai, Sun Xiang, Lu Fengyuan, et al. Flexible pillared graphene-paper electrodes for high-performance electrochemical supercapacitors[J]. Small, 2012, 8(3):452-459.
- [8] 黄金鹏,翟红波,韦洪屹,等. 抗静电尼龙 610 复合材料的制备和研究 [J]. 广州化工,2016(8):106-107.
Huang Jinpeng, Zhai Hongbo, Wei Hongyi, et al. Preparation and research on antistatic PA610 composite[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016(8):106-107.
- [9] 杨瑞成,羊海棠,彭采宇,等. 逾渗理论及聚合物脆韧转变逾渗模型 [J]. 兰州理工大学学报,2005,31(1):26-30.
Yang Ruicheng, Yang Haitang, Peng Caiyu, et al. Percolation theory and percolation model of brittle-ductile transition of polymers[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2005, 31(1):26-30.
- [10] 杨东波. 混凝土-复合层结构补强力学特性及加固措施优化研究 [J]. 工业建筑,2016,46(8):151-154, 181.
Yang Dongbo. Study on reinforcing mechanical properties and reinforcement measures optimization of the concrete-composite layer structure[J]. Industrial Construction, 2016, 46(8):151-154, 181.
- [11] Zheng Yanyan, Xiong Chengdong, Li Xiaoyu, et al. Covalent attachment of cell-adhesive peptide Gly-Arg-Gly-Asp (GRGD) to poly(etheretherketone) surface by tailored silanization layers technique[J]. Applied Surface Science, 2014, 320:93-101.
- [12] Bacakova L, Filova E, Parizek M, et al. Modulation of cell adhesion, proliferation and differentiation on materials designed for body implants[J]. Biotechnology Advances, 2011, 29(6):739-767.
- [13] Zhang Zhenxiang, Sun Junying, Hu Hongjie, et al. Osteoblast-like cell adhesion on porous silicon-incorporated TiO_2 coating prepared by micro-arc oxidation[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials, 2011, 97B:224-234.

(上接第 28 页)