

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.06.004

PA6/NBR 共混体系的性能研究

汪扬涛¹, 曹长林¹, 钱庆荣², 陈庆华², 肖荔人¹

(1. 福建师范大学材料科学与工程学院, 福州 350007; 2. 福建师范大学环境科学与工程学院, 福州 350007)

摘要: 采用转矩流变仪, 在温度为 230℃、转速为 80 r/min 的条件下进行密炼, 熔融共混制备不同聚酰胺 6(PA6) 与丁腈橡胶 (NBR) 配比的 PA6/NBR 共混物, 通过差示扫描量热仪、热台偏光显微镜、转矩流变仪、电子万能试验机等手段研究了 PA6 与 NBR 配比对 PA6/NBR 共混物性能的影响。结果表明, PA6 与 NBR 配比对 PA6/NBR 共混物的性能有显著的影响; 添加 NBR 后, PA6 的结晶温度提高了 10℃ 左右, NBR 对 PA6 具有异相成核作用并显著降低了结晶尺寸; 随着 NBR 含量的增加, PA6 结晶度逐渐下降, 当 NBR 增大到 80 质量份时, PA6/NBR 共混物的结晶度由纯 PA6 的 29.30% 降至 15.21%, 导致 PA6/NBR 共混物拉伸强度和耐溶剂性能逐渐下降。

关键词: 聚酰胺 6; 丁腈橡胶; 共混物; 结晶行为

中图分类号: O631.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)06-0017-05

Properties of Polyamide 6/Nitrile Butadiene Rubber Blends

Wang Yangtao¹, Cao Changlin¹, Qian Qingrong², Chen Qinghua², Xiao Liren¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Polyamide 6 (PA6) / nitrile butadiene rubber (NBR) blends with the different blending ratios of PA6 and NBR were prepared by mixing technique in a torque rheometer at 230℃, 80 r/min. The effects of the blending ratios on the properties of PA6 / NBR blends were investigated by differential scanning calorimetry, hot-stage polarizing microscope, torque rheometer and universal testing machine. The results show that the blending ratio of PA6 and NBR play a significant role on the properties of the blends. The addition of NBR increases the crystallization temperature of PA6 around 10℃, NBR could work as a heterogeneous nucleation agent to reduce crystal sizes and crystallinities of PA6. When NBR is up to 80 phr, crystallinity of PA6 / NBR blend falls to 15.21% from 29.30% of pure PA, which causes mechanical properties and solvent resistance of PA6 / NBR blend decrease.

Keywords: polyamide 6; nitrile butadiene rubber; blend; crystallization behavior

近年来, 聚酰胺 6 (PA6) / 丁腈橡胶 (NBR) 共混体系的研究日益受到广泛关注^[1-4]。这是因为相对低熔点的 PA, 高熔点的 PA6 价格低廉、性能优异, 与 NBR 共混能获得更佳的力学性能、耐高温性能和耐油性能^[5-11]。

目前, PA6/NBR 共混物的研究主要集中在动态硫化体系^[1,3]、耐油性能^[4]和相容性^[2,12]等方面。孙赫等^[4]采用不同种类的 NBR 与 PA6 熔融共混制备 PA6/NBR 共混物, 结果表明, 随着 NBR 含量的增加, 共混物的平衡扭矩提高, 拉伸强度下降, 相同 NBR 含量下, 随着腈基含量的增加, 共混物的拉伸强度提高。马翔等^[11]采用不同工艺制备 PA/NBR 热塑性弹性体, 结果表明, 采用开炼机预混-密炼机工艺可以制得性能较好的 PA/NBR 热塑性弹性体, 且 NBR 可诱发 PA 结晶。

笔者以 PA6 和 NBR 为原材料, 采用转矩流变

仪进行密炼, 熔融共混制备了不同 PA6 与 NBR 配比的 PA6/NBR 共混物, 研究了共混物的性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

NBR: 3445, 德国拜耳公司;

PA6 粉末: B500F, 南京鸿瑞工程塑料有限公司;

抗氧剂 1098、抗氧剂 168: 市售;

防老剂 RD、防老剂 MB: 市售。

1.2 主要仪器与设备

开炼机: (S)XK-160 型, 常州市东方华阳机械厂;

转矩流变仪: RM-200B 型, 哈尔滨哈普电气技

联系人: 肖荔人, 教授级高工, 硕士生导师, 研究方向为绿色助剂的应用和橡塑材料的高性能化

收稿日期: 2014-03-24

术责任有限公司;

注塑机:TTI-95 型,广东省东华机械有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:822e 型,梅特勒-托利多公司;

偏光显微镜:XP-202 型,上海蔡康光学仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机:CMT4104 型,深圳市新三思材料检测有限公司。

1.3 配方设计

PA6/NBR 共混物的配方见表 1。

表 1 PA6/NBR 共混物配方							质量份
材料	试样编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
PA6	100	80	60	50	40	30	20
NBR	0	20	40	50	60	70	80
抗氧剂 1098	0.5	0.4	0.3	0.25	0.2	0.15	0.1
抗氧剂 168	0.5	0.4	0.3	0.25	0.2	0.15	0.1
防老剂 RD	0	0.2	0.4	0.5	0.6	0.6	0.8
防老剂 MB	0	0.2	0.4	0.5	0.6	0.6	0.8

1.4 试样制备

将 PA6 于 90℃ 下真空干燥 24 h,用开炼机将 PA6,NBR 和各种助剂按表 1 配方在室温下预混合,然后破碎成直径约为 2 mm 的颗粒,加入到恒温转矩流变仪密炼室中密炼,密炼室一、二、三区的温度均设为 230℃,转子转速为 80 r/min,密炼 8 min,得到 PA6/NBR 共混物,于 240℃ 注塑成型获得标准试样。

1.5 性能测试与表征

(1) 转矩流变仪分析。

将一定量开炼机预混合并破碎成直径约为 2 mm 的颗粒加入转矩流变仪的密炼室中进行熔融密炼。记录扭矩、料温与时间的关系数据,通过扭矩-时间和温度-时间关系曲线分析反应的完全程度。

(2) DSC 分析。

在氮气氛围 (50 mL/min) 下,先将熔融密炼后的 PA6/NBR 共混物以 20℃/min 升至 250℃,恒温 5 min 以消除热历史,然后以 10℃/min 降至 20℃,再以 10℃/min 升至 250℃,记录热流与温度的关系数据。以熔融峰峰值作为熔融温度,以结晶峰峰值作为结晶温度,结晶度按照式 (1) 进行计算:

$$X_c = \frac{\Delta H_{PA6}}{W_{PA6} \Delta H_{PA6,100\%}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c ——结晶度;

ΔH_{PA6} ——PA6 的表观结晶焓, J/g ;

W_{PA6} ——PA6 在共混组分中的质量分数, % ;

$\Delta H_{PA6,100\%}$ ——PA6 结晶度为 100% 时的结晶焓,其值为 230 J/g^[13]。

(3) 偏光显微镜分析。

将熔融密炼后的 PA6/NBR 共混物在热台上于 240℃ 熔融压制成透明薄膜,然后在 175℃ 下等温结晶 5 min,用偏光显微镜放大 400 倍观察。

(4) 力学性能分析。

拉伸性能按 GB/T 528-2009 测试,拉伸速率为 50 mm/min,每种试样均测试 5 次,取其平均值。

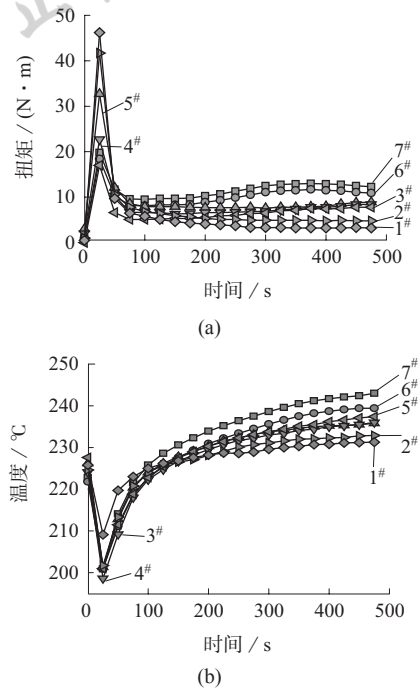
(5) 耐溶剂性能分析。

按 GB/T 1690-2006 进行测试,将甲苯与 93[#] 汽油混合 (体积比为 30:70) 作为溶剂,使熔融密炼的 PA6/NBR 共混物在 (23±2)℃ 条件下浸于溶剂中 48 h 后,计算其体积变化率。

2 结果与讨论

2.1 转矩流变仪分析

图 1 是 PA6/NBR 共混物的扭矩、温度与时间的关系曲线,表 2 是 PA6/NBR 共混物的平衡扭矩值和最终密炼温度。



a—扭矩-时间曲线; b—温度-时间曲线

图 1 PA6/NBR 共混物的扭矩、温度与时间的关系曲线

表 2 PA6/NBR 共混物的平衡扭矩值和物料温度

项目	试样编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
平衡扭矩 / (N·m)	3.2	4.8	7.8	8.4	8.9	10.9	12.3
最终密炼温度 / °C	231.3	232.9	235.8	236.0	237.4	239.4	243.0

从图 1 和表 2 可以看出: (1) 预混合 PA6/NBR 共混物加入密炼室后扭矩值急剧上升。这是因为引入了未熔融的 NBR/PA6 共混物; 随后扭矩值逐渐下降, 达到平衡扭矩。这是因为在温度和剪切的共同作用下, NBR/PA6 共混物开始塑化熔融。(2) 纯 PA6 的平衡扭矩值较低, 随着 NBR 含量的增加, 平衡扭矩值逐渐增大。这是因为 PA6 为半结晶聚合物, 熔融时熔体黏度低, 当加入熔体黏度高的无定形 NBR 后, 共混物体系的黏度增大, 且 NBR 含量越高, 熔体黏度增加越明显。(3) 预混合 PA6/NBR 共混物加入密炼室后, 由于共混物的熔融吸热而使温度先降低, 随后由于共混物的剪切摩擦生热导致密炼室温度升高; 随着 NBR 含量的增加, 熔体黏度增大, 剪切摩擦生热越高, 密炼室温度也越高。当 PA6 与 NBR 的配比为 20:80 时, PA6/NBR 共混物的扭矩和最终密炼温度最大, 分别达到 12.3 N·m 和 243.0℃, 过高的扭矩和最终密炼温度不利于共混物的成型加工和最终性能。

2.2 DSC 分析

图 2 为 PA6/NBR 共混物的 DSC 曲线, 由图 2 整理得到的 DSC 结晶熔融参数见表 3。由于 3[#] 试样与 2[#] 试样及 6[#] 试样与 5[#] 试样的 DSC 曲线基本吻合, 故图 2 及表 3 中未列出 3[#], 6[#] 试样。

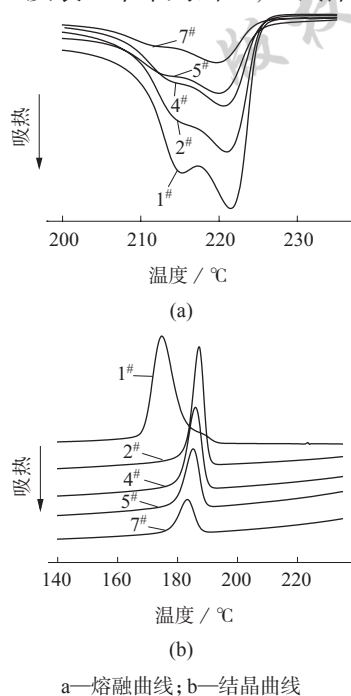


图 2 PA6/NBR 共混物的 DSC 曲线

由图 2a 可见, 在程序升温的过程中, 纯 PA6 出现了 2 个熔融吸热峰, 其中 220℃ 附近的熔融峰对

表 3 PA6/NBR 共混物的 DSC 结晶熔融参数

试样编号	α 结晶熔融温度 / °C	γ 结晶熔融温度 / °C	结晶温度 / °C	结晶度 / %
1 [#]	221.50	215.50	175.68	29.30
2 [#]	221.00	214.52	188.83	27.18
4 [#]	220.87	213.96	186.44	25.85
5 [#]	220.67	213.12	185.52	18.20
7 [#]	220.50	212.54	183.24	15.21

应 PA6 的 α 结晶, 215℃ 左右的熔融峰对应 PA6 的 γ 结晶^[13]; 随 NBR 含量的增加, PA6/NBR 共混物中 PA6 的熔融峰逐渐变平缓, 并且有向低温方向移动的趋势。这可能是由于无定形的 NBR 加入后, PA6 的结晶变得不完善, 导致熔融峰变宽。

纯 PA6 是一种比较容易自身结晶的半结晶聚合物, 容易结晶生成均相晶核。从图 2b 和表 3 可以看出, 加入 NBR 后, PA6 的结晶峰均向高温方向移动, 结晶温度较纯 PA6 提高了 10℃ 左右; 随着 NBR 含量的增加, PA6 的结晶峰逐渐向低温方向移动, 且峰面积逐渐降低。这表明 NBR 在 PA6 结晶中起到异相成核的作用, 但增大 NBR 含量会导致 PA6 的结晶度逐渐减小, 当 NBR 含量增大到 80 份时, 结晶度由纯 PA6 的 29.30% 降至 15.21%, 且结晶温度有所降低。这是因为 NBR 含量增加会限制 PA6 分子链段的运动, 减弱了塑料相分子链段的有序性, 致使 PA6 的结晶能力降低。

2.3 偏光显微镜分析

图 3 是 PA6/NBR 共混物在 175℃ 下等温结晶放大 400 倍的偏光显微镜相片。

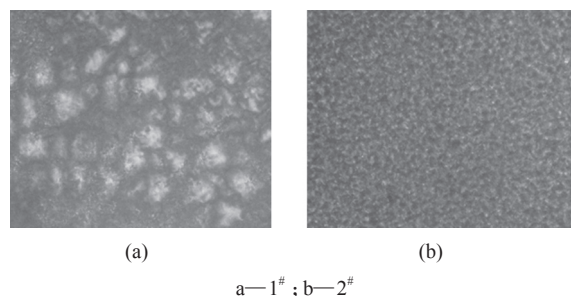


图 3 PA6/NBR 共混物的偏光显微镜相片(放大 400 倍)

从图 3 可以看出, 纯 PA6 的结晶呈现出四叶瓣状球晶衍射图案, 其球晶尺寸较大; 而加入 NBR 后, 偏光显微镜照片为密集的亮点, 结晶尺寸明显减小。这主要是因为加入 NBR 后, 体系的晶核增多, NBR 对 PA6 结晶起到异相成核的作用, 结晶形态由大球晶变为细小而密集的晶粒。

2.4 力学性能分析

图 4 为 PA6 与 NBR 配比对 PA6/NBR 共混物

拉伸强度和断裂伸长率的影响。

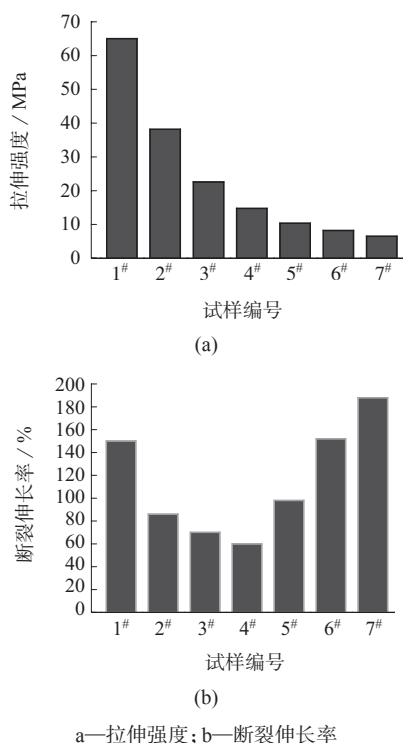


图4 PA6与NBR配比对PA6/NBR共混物拉伸强度和断裂伸长率的影响

从图4可以看出:(1)随着NBR含量的增加,PA6/NBR共混物的拉伸强度逐渐下降。这是因为共混物的拉伸强度主要由PA6含量和结晶度决定。随着NBR含量的增大,PA6的连续性被破坏,同时结晶度逐渐下降,导致共混物的抗拉伸破坏能力下降。(2)随着NBR含量的增加,PA6/NBR共混物的断裂伸率先降低后增加。这是因为NBR与PA6的界面粘接强度差,无定型的NBR分子链很难与结晶性PA6界面形成分子链缠结^[8],NBR含量小于50份时,随着NBR含量的增加,NBR与PA6的相容性变差,致使共混物拉伸时易断裂;当NBR含量大于50份时,随着NBR含量的增加,NBR逐渐变为连续相,PA6结晶度下降,非结晶PA6的比例增大,与NBR间的分子缠结程度增大,界面粘结强度提高,相容性增大,从而使断裂伸长率增大。

2.5 耐油性分析

图5为PA6与NBR配比对PA6/NBR共混物体积溶胀率的影响。

从图5可以看出,随着NBR含量的增加,PA6/NBR共混物的溶胀体积逐渐增大,表明PA6/NBR共混物的耐油性能逐渐减弱。这是因为PA6/NBR共混物的耐油性能主要受PA6结晶度和

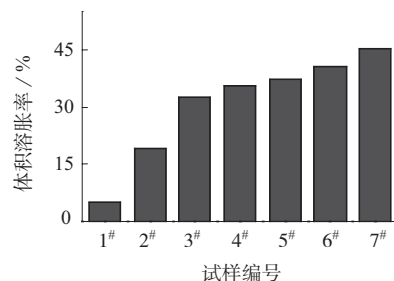


图5 PA6与NBR配比对PA6/NBR共混物体积溶胀率的影响

NBR的影响。纯PA6由于具有较高的结晶度,分子链排列规整,具有良好的耐溶剂性能;随着NBR含量的增加,PA6的结晶受NBR分子链的影响而受到抑制,PA6结晶度下降,结晶排列不够紧密,分子链段有序性降低,同时NBR与结晶性PA6界面较难形成分子链缠结,有效阻止溶剂渗入的能力降低,致使溶胀体积增大,耐油性能变差。

3 结论

(1)随着NBR含量的增加,PA6/NBR共混物的熔体黏度增大,平衡扭矩值和密炼温度显著增大。

(2)NBR提高了PA6/NBR共混物中PA6的结晶温度,起到异相成核的作用,且显著降低了结晶尺寸;但PA6的结晶受NBR分子链的影响而受到抑制,共混物的结晶度下降。

(3)随着NBR含量的增加,受PA6结晶度下降的影响,PA6/NBR共混物的拉伸强度下降,断裂伸长率呈现先减小后增大的现象,耐油性能逐渐下降。

参考文献

- [1] Meehrabzadeh M, Delfan N. Thermoplastic elastomers of butadiene-acrylonitrile copolymer and polyamide.VI. Dynamic crosslinking by different systems[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(9):2 057-2 066.
- [2] Chowdhury R, Banerji M S, Shivakumar K. Development of acrylonitrile-butadiene (NBR)/polyamide thermoplastic elastomeric compositions: Effect of carboxylation in the NBR phase[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(2):1 008-1 012.
- [3] Fagundes E C M, Jacobi M A M. Influence of a crosslinked system on the morphology and properties of TPVs based on PA/NBR[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(5):3 072-3 080.
- [4] 孙赫, 鄧羽, 牟洋, 等. 耐油性PA6/NBR共混物的制备与性能研究[J]. 中国塑料, 2011, 25(4):46-49.
Sun He, Gui Yu, Mu Yang, et al. Preparation and properties of polyamide 6/nitrile rubber blends with oil resistance[J]. China Plastics, 2011, 25(4):46-49.
- [5] He Chunjiang, Zou Hua, Zhao Suhe. Effect of the processing molding temperature on the ceystalline structure and peoperties

- of acrylonitrile-butadiene rubber / trnylon thermo-plastic vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(2):1374-1379.
- [6] 刑立华,伍社毛,张立群. 动态硫化法丁腈橡胶 / 尼龙 12 热塑性弹性体的制备及性能 [J]. 合成橡胶工业, 2010, 33(3):207-210.
Xing Lihua, Wu Shemao, Zhang Liqun. Preparation and properties of nitrile rubber / nylon 12 thermoplastic elastomer by dynamic vulcanization[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2010, 33(3):207-210.
- [7] 赵素合,贺春江. 二元聚酰胺对丁腈橡胶 / 三元聚酰胺 TPV 结晶行为及性能的影响 [J]. 中国塑料, 2003, 17(7):31-33.
Zhao Suhe, He Chunjiang. Effects of polyamide66 / 6 on crystallization and properties of NBR / polyamide 6 / 66 / 1010 TPV[J]. China Plastics, 2003, 17(7):31-33.
- [8] Hwang S W, Kim S W, Park H Y, et al. Physical properties of polyamide 6 / HNBR blends and the effects of dynamic vulcanization on them[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(6):3136-3144.
- [9] 夏英,翁伟明,吕泉泉,等. 聚酰胺类 TPV 的研究进展 [J]. 弹性体, 2011, 21(3):75-79.
- Xia Ying, Weng Weiming, Lv Xiaoxiao, et al. Research progress on polyamide TPV[J]. China Elastomerics, 2011, 21(3):75-79.
- [10] 朱建民. 聚酰胺树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
Zhu Jianmin. Polyamide resin and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [11] 马翔,赵素合,刘晓. 丁腈橡胶 / 聚酰胺热塑性弹性体的制备及性能 [J]. 合成橡胶工业, 2005, 28(5):384-387.
Ma Xiang, Zhao Suhe, Liu Xiao. Preparation and properties of nitrile rubber / polyamide thermoplastic elastomer[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2005, 28(5):384-387.
- [12] Gomes A C O, Soares B G, Oliveira M G, et al. Influence of compatibilizer content on PA / NBR blends properties: Unusual characterization and evaluation methods[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(3):2192-2200.
- [13] Arimoto H, Ishibashi M, Hirai M, et al. Crystal structure of the γ -form of nylon 6[J]. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1965, 3(1):317-326.

可食用水瓶研发成功,塑料瓶丢弃问题有望解决

近日,据英国媒体报道,英国研究人员发明出一款可食用的环保水瓶,或许可结束每年数亿个塑料瓶被丢弃的问题。Ooho 水瓶的外观似水母,无味,它使用一种“球化”的技术,该技术可用于珍珠奶茶与仿制鱼子酱。

据报道,伦敦帝国学院的学生为了给水制造像胶膜一样的外层,将球形冰浸入氯化钙溶液中,然后再将球泡入褐藻提取液中,包上另一层膜,以强化结构。

然而, Ooho 制作技术仍有待完善,即它的膜只有水果皮这么厚,在运送时会比正常的水瓶困难。发明该水瓶的英国三名学生表示,要解决这个问题,要有双层容器,就是把 Ooho 水瓶集中放进一个膜更有抵抗力的 Ooho 容器中。

其它的技术挑战包括让水瓶能够二次密封,让水瓶在运送过程中保持干净卫生等。(工程塑料网)

Kortec 公司展出清晰透明 PP 塑料罐

Kortec 公司的最新多层共注射技术可为食品包装提供清晰透明的聚丙烯 (PP) 塑料罐。在德国杜塞尔多夫举行的 2014 Interpack 国际包装展上, Kortec 公司展出了这种新型包装。据介绍,新技术可为水果、蔬菜、汤类、肉类和其它产品提供理想的替代包装。同时,相比金属罐,这种 PP 塑料罐具备许多优势。作为创新共注射系统供应商, Kortec 在今年年初被米拉克龙所收购。

相比金属罐,这种 Klear Can 多层塑料罐具备透明的特性,站在销售的角度,消费者可透过塑料罐直观判断食品的质量。再者,不同于金属罐一旦开启就无法再保存的特征,新产品在开启后可再度密封。三层塑料的堆叠设计 (内外两层 PP,再加一层 EVOH 隔离层) 可使货架期延长至 5 年,且不含双酚 A,可提供多种色彩的内膜标签或标准标签。

此外,现有的金属罐装工厂可轻易转用 Klear Can 塑料罐,无需在下游设备上投资新的投资。

Kortec 销售和市场开发副总裁说道,这些塑料罐所使用的填充、接合、蒸馏和冷却系统都与金属罐相同。对罐头制造商和品牌商而言,无需对现有设施进行大幅调整。此为最大的优势。

对于消费者而言,这种塑料罐的外形十分讨喜。行业和消费者对这种产品的反馈非常热烈。而且,新型塑料罐还具备另一个意想不到的优势: 在一些国家,人们可以将其回收作为饮水杯使用。(工程塑料网)

巴斯夫 Hexamoll DINCH 增塑剂产能翻倍

5 月 12 日,巴斯夫公司路德维希港生产基地 Hexamoll DINCH 非邻苯二甲酸酯增塑剂年产能从 10 万 t 增至 20 万 t,实现产能翻番。随着第二套 Hexamoll DINCH 装置的投产,巴斯夫将更好地满足日益增长的客户需求,在保持优异质量的同时确保全球供应稳定。该装置目前已成功投入运行,新增产能可以全面投入运行。

Hexamoll DINCH 是一种非邻苯二甲酸酯增塑剂,专为人体的接触应用开发。自 2002 年问世以来, Hexamoll DINCH 的市场需求一直稳步增长,产品被广泛用于食品包装、医疗器械和玩具等行业。在过去几年里,地坪和墙面材料等行业对 Hexamoll DINCH 的需求也在不断增加。

巴斯夫全球石油化学品业务部总裁 Rainer Diercks 博士表示,过去几年里,客户对传统邻苯二甲酸酯增塑剂替代产品的需求不断增长,市场逐步转向非邻苯二甲酸酯增塑剂。第二套装置的成功投产,使 Hexamoll DINCH 的产量增加了一倍,将有助于巴斯夫助力客户更好地应对市场变化,顺利过渡到 Hexamoll DINCH 产品。(工程塑料网)