

尼龙6粘度对增韧剂增韧效果的影响

陆波

马英男 朱世一

(沈阳化工大学材料科学与工程学院,沈阳 110142) (上海大赛璐塑料工业有限公司,上海 201601)

摘要 采用不同增韧剂对4种粘度的尼龙(PA)6进行增韧,研究了PA6粘度对增韧效果的影响。结果表明,随着增韧剂含量的增加,PA6的悬臂梁冲击强度增大,拉伸及弯曲强度有所降低,PA6粘度越高增韧效果越好,在PA6 YH3400中增韧剂B质量分数为20%时,PA6的缺口冲击强度最高,达到840 J/m。

关键词 尼龙6 粘度 增韧

尼龙(PA)以其强韧、耐热、耐磨、自润滑、耐蚀、优良的阻隔性能、优良的流动加工性能和很高的化学活性得到广泛的应用。它的缺点在于干态和低温抗冲击强度较低。为克服这一弊端,人们开展了超韧PA的研究。添加“核-壳”型增韧剂是PA增韧的一个重要的方向。通常“核-壳”增韧剂是以低交联聚丁二烯或丙烯酸丁酯橡胶为核,以接枝到核上的具有较高玻璃化温度的甲基丙烯酸甲酯为壳,壳层往往含有反应性基团。在与PA共混过程中,壳层一方面起到保护核的作用,使得核在共混前后基本保持原来的形态和大小,弹性体粒子的尺寸分布较均匀;另一方面,壳层与基体作用,起到连接核与基体的作用,使弹性体粒子充分地分布于基体中,达到增韧的目的^[1]。采用“核-壳”型增韧剂增韧PA的优点是可控性强,这种“核-壳”结构使得增韧剂可作为单独的粒子分散在PA基材中,粒子的直径可以控制在 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ ^[2],受加工条件的影响小,因此增韧效果显著。而采用EPDM类弹性体增韧PA,其分散相粒径主要由加工条件决定,加工条件对增韧效果的影响很大。Lu M等^[3]研究发现,在PA6/EXL3300共混体系中加入(苯乙烯/马来酸酐)共聚物后,可使共混物的冲击强度提高十几倍。笔者采用2种“核-壳”结构增韧剂对不同粘度的PA6进行增韧,比较了其增韧效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: YH3400,特性粘度为3.4 dL/g,岳阳巴陵石化化工化纤有限公司;

PA6: YH800,特性粘度为2.85 dL/g,岳阳巴陵石化化工化纤有限公司;

PA6: 1013B,特性粘度为2.65 dL/g,日本宇部兴产株式会社;

PA6: M2500,特性粘度为2.45 dL/g,广东新会

美达锦纶股份有限公司;

增韧剂A (EPDM-g-MAH): 国产,市售;

增韧剂B: “核-壳”结构,壳层官能化,进口,市售;

抗氧剂1010、润滑剂EBS: 汽巴精化(中国)有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: TEX30XSST型, L/D = 36, 印度JSW公司;

注塑机: J100E-C5型, 印度JSW公司;

熔体流动速率(MFR)测定仪: L242-253Z型, 美国SEVEN公司;

电子万能试验机: AGS-J型, 日本岛津公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM): S-4800, 日本日立公司。

1.3 试样制备

将PA6与增韧剂、抗氧剂、润滑剂按一定质量比混合后用双螺杆挤出机熔融共混挤出, 螺杆转速为260 r/min, 经冷却、切粒后, 在80℃下鼓风干燥12 h, 再由注塑机注塑成标准试样。

1.4 测试与表征

拉伸强度按ASTM D638测试, 拉伸速度5 mm/min;

弯曲强度按ASTM D790测试;

悬臂梁缺口冲击强度按ASTM D256测试;

MFR按ASTM D1238测试, 235℃, 2160 g;

形态结构分析: 将缺口冲击试样断面经喷金后, 用SEM观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 增韧剂对PA6冲击强度的影响

图1示出增韧剂对PA6冲击强度的影响。从

图 1a 可以看出,随增韧剂 A 含量的增加,4 种粘度 PA6 的冲击强度增加。当增韧剂 A 质量分数在 5% 以内时,4 种粘度的 PA6 缺口冲击强度接近;当增韧剂 A 质量分数为 10% 时对 PA6 YH3400 的增韧效果好于其它 3 个粘度的 PA6,大约高 1 倍;当增韧剂 A 质量分数为 15% ~ 20% 时,PA6 1013B 和 M2500 的缺口冲击强度在 520 ~ 540 J/m, YH3400 和 YH800 的缺口冲击强度在 390 ~ 440 J/m;但当增韧剂 A 质量分数为 25% 时,1013B 和 M2500 的冲击强度又下降,此时 4 种粘度 PA6 的冲击强度为 420 ~ 450 J/m。

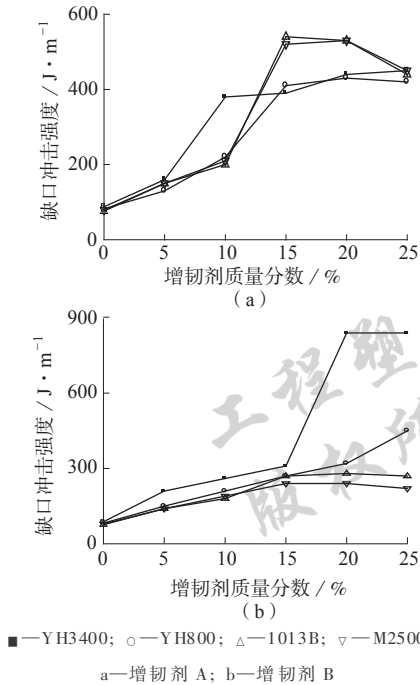


图 1 增韧剂对 PA6 冲击强度的影响

从图 1b 可以看出,随增韧剂 B 含量的增加,4 种粘度 PA6 的冲击强度均先增加,当增韧剂 B 质量分数为 5% ~ 15% 时,冲击强度差别不明显,当增韧剂 B 质量分数为 20% 时,对 PA6 YH3400 的增韧效果最好,冲击强度达到 840 J/m,是未加入时的 9.5 倍左右;其它粘度 PA6 在增韧剂 B 质量分数达 20% 时,缺口冲击强度增加不大,在 240 ~ 320 J/m 之间,也比添加增韧剂 A 时相应低;当增韧剂 B 质量分数为 25% 时,随 PA6 粘度的增大,冲击强度从 220 J/m 依次提高到 270、450、840 J/m,说明 PA6 的粘度对增韧效果有比较大的影响,相对粘度大的 PA6 有助于增韧剂的分散。

2.2 增韧剂对 PA6 拉伸强度和弯曲强度的影响

图 2、图 3 分别示出增韧剂对 PA6 拉伸强度和

弯曲强度的影响。从图 2、图 3 可以看出,随着增韧剂含量的增加,增韧 PA6 的拉伸强度和弯曲强度下降。这是因为增韧剂的弹性模量远低于 PA6 的弹性模量,从而降低了增韧 PA6 的拉伸强度和弯曲强度。加入增韧剂 B 时拉伸强度和弯曲强度的分散性较增韧剂 A 大,这可能是由于增韧剂 B 是粉状的,与粒状的 PA6 不容易混合均匀造成的。

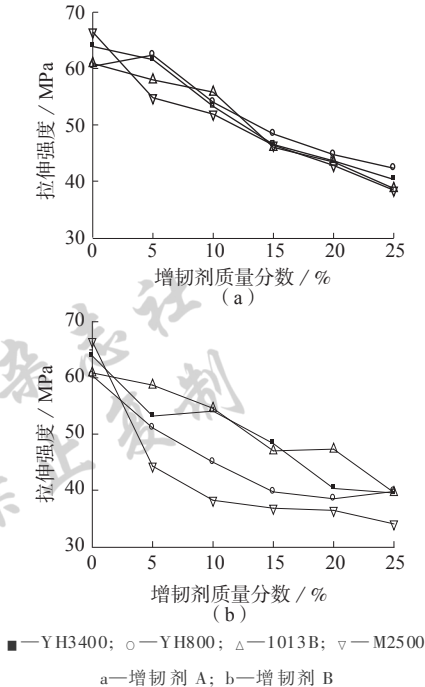


图 2 增韧剂对 PA6 拉伸强度的影响

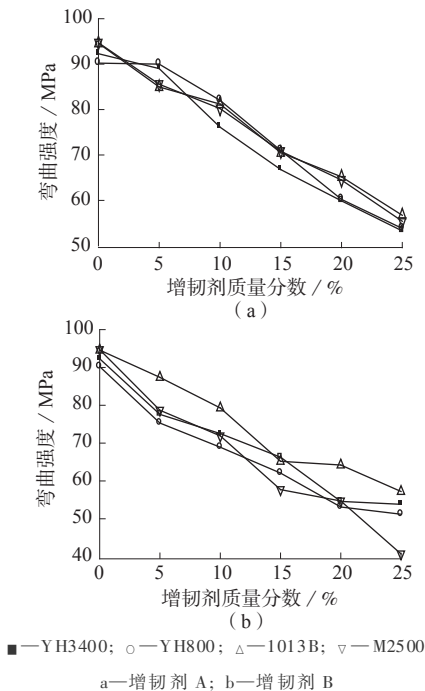


图 3 增韧剂对 PA6 弯曲强度的影响

2.3 增韧剂对 PA6 MFR 的影响

图4示出增韧剂对PA6 MFR的影响。从图4可看出,随增韧剂含量的增加,PA6的MFR迅速降低。比较图4a和4b,随增韧剂含量的增加,用增韧剂A比增韧剂B增韧的PA6的MFR小,增韧剂A比增韧剂B使共混物的MFR降低幅度大些,这由于增韧剂A的粘度大于增韧剂B的粘度,而特性粘度小的PA6较特性粘度大的PA6共混物的MFR降低幅度大。

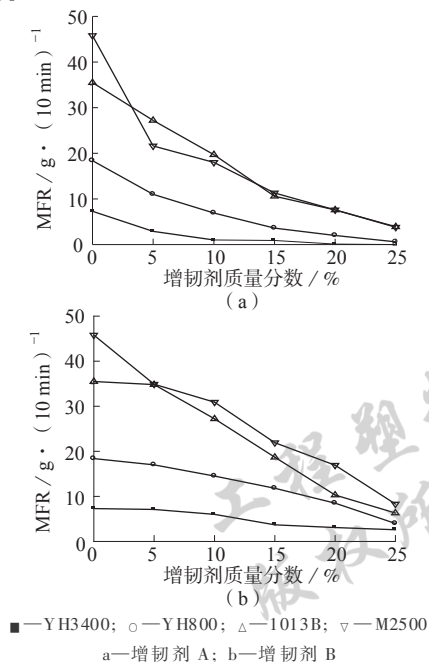
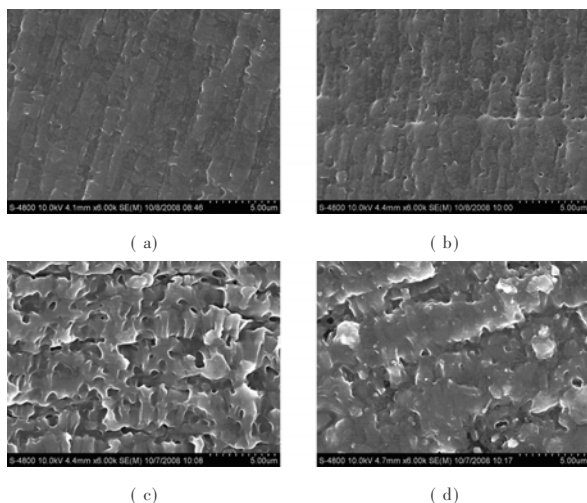


图4 增韧剂对PA6 MFR的影响

2.4 增韧剂对共混物分散相形态结构的影响

图5为在PA6 YH3400和YH800中加入20%增韧剂时缺口冲击试样断面的SEM照片。从图5可以看出,用增韧剂B增韧的PA6的断面(图5c、5d)粗糙程度要远大于用增韧剂A增韧时(图5a、5b)。特别是PA6 YH3400/增韧剂B的断面粗糙程度最大,相对应的共混物的缺口冲击强度也最大为840 J/m。这是因为PA6 YH3400的粘度大,有利于“核-壳”增韧剂B的分散,同时“核-壳”增韧剂B的壳层具有与PA6基体反应的官能团,增强了两相界面层的强度,有利于外力在相间传递,吸收大量冲击能,缺口冲击强度得到提高^[4-5]。



a—YH3400/增韧剂A; b—YH800/增韧剂A;
c—YH3400/增韧剂B; d—YH800/增韧剂B

图5 缺口冲击试样断面的SEM照片

3 结论

(1) 在PA6 YH3400中增韧剂B质量分数为20%时,断面粗糙程度最大,试样缺口冲击强度达840 J/m,是纯PA6 YH3400的9.5倍,达到了超韧的效果。

(2) 随着增韧剂含量的增加,PA6的拉伸强度和弯曲强度降低。加入增韧剂B较加入增韧剂A的PA6的拉伸强度和弯曲强度的分散性大。

(3) 随着增韧剂含量的增加,PA6的MFR迅速降低,加入增韧剂A比增韧剂B增韧的PA6的MFR小。

参考文献

- [1] 邱宏斌,董丽松.一种新型塑料增韧剂-核壳结构聚合物[J].高分子通报,1997,(3):179-181.
- [2] 邓如生.共混改性工程塑料[M].北京:化学工业出版社,2003:232.
- [3] Lu M, Keskkula H, Paul D R. Toughening of nylon 6 with core-shell impact modifiers: Effect of matrix molecular weight[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 59: 1467-1470.
- [4] Oshinski A J, Keskkula H, Paul D R. Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers: 2. Nylon-66[J]. Polymer, 1992, 33(2): 284-288.
- [5] Borggreve R J M, Gaymans R J, Schuijjer J. Impact behaviour of nylon-rubber blends: 4. Effect of the coupling agent, maleic anhydride[J]. Polymer, 1989, 30(1): 63-66.

INFLUENCE OF NYLON 6 VISCOSITY ON TOUGHENING EFFECT OF TOUGHENING AGENTS

Lu Bo

(Department of Material Science and Engineering., Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Ma Yingnian, Zhu Shiyi

(Shanghai Dasailu Plastics Industrial Co. Ltd., Shanghai 201601, China)

ABSTRACT The influence of nylon 6 viscosity on the mechanical properties of the blends using four nylon 6 materials of different viscosity and two toughening agents was studied. The results showed that with increasing of toughening agent contents, the impact strength was increased, while tensile strength, bending strength and melt flow rate were decreased. Toughening effect was better when viscosity of nylon 6 was higher. The impact strength of nylon 6 blend reached to 840 J/m when 20% (in weight) toughening agent B was added to nylon 6 YH3400.

KEYWORDS nylon 6, viscosity, toughening

我国生物降解塑料时代即将来临

近日于上海召开的第二届中国国际生物降解塑料应用研讨会上,生物降解塑料原料生产企业、改性企业和制品生产企业齐聚一堂。大家普遍感到市场需求尤其是国外市场需求增长明显,并且相信,只要找准定位,生物降解塑料进入百姓家并非遥不可及。

(1) 市场可能比工程塑料还大

金发科技股份有限公司全球销售总监认为,今后生物塑料市场可能要比工程塑料市场还要大。2008年之前很多客户只是在询问了解生物基降解材料,而现在已经直接提出要购买通过某项认证的材料了。在国外,欧洲可降解塑料袋的需求为5万t/a。在国内,金发科技已开始在珠海上马聚丁二酸丁二醇酯(PBS)产业化项目。

2009年全球聚乳酸市场需求在5万~8万t,10年后全球聚乳酸市场将在百万吨以上,甚至可能近千万吨。生物塑料已经成为塑料原料中发展速度最快的一支力量。

生物降解材料在推行低碳经济方面将发挥重要作用。日益严重的石油资源短缺、环境污染等问题,迫切需要寻找利用可再生资源、可降解材料逐步替代石油塑料的有效途径,低碳经济的发展将给生物降解材料带来新的发展机遇,生物降解材料市场的需求将呈爆炸式增长。

(2) 在经济性上做文章

这些年国内生物降解塑料的技术成熟度提高了很多,有些品种还走在了世界前列,产业集中度有所提高,市场开拓也取得了一定进展。但如果价格一直高高在上,将仍然难以进入市场。生物降解塑料一定要在经济性上大做文章。在保证使用性能的前提下,降低材料的消耗;在降低资源消耗的同时,降低产品价格。要让老百姓用得起生物降解塑料,这样市场潜能才能变成现实。

目前生物降解材料的实际产业化和用量与石油塑料相比微乎其微。打破生物降解技术大规模产业化与广泛应用的经济性壁垒,是发展生物降解材料的关键。现在国际上应用最广泛、研究最活跃的生物降解塑料非聚乳酸莫属,究其原因就是聚乳酸早已大规模商业化生产,具有一定的经济竞争力。

国际上普遍认为,可生物降解包装材料单位面积的价格比普通塑料贵30%就可以接受。

(3) 应用推广还须政策支持

尽管目前国家对生物降解塑料的开发和生产已经实行了优惠政策,但马上降低成本还有一定困难,应鼓励市场应

用这种低碳、环境友好型产品。

国家环保部科技标准司副司长指出,生产、流通、消费是一个大系统。过去我们只是从生产自身来考虑,而国外已经开始从原料、产品生产、消费者需求的全过程开始实行绿色设计。

世界各国为了减少固体废弃物,推进可生物降解塑料的应用,纷纷出台了鼓励应用生物降解塑料制品的相关政策。我国虽已实行限塑令,但现在不少地方又开始提供免费塑料袋,新疆等地区已经因为大面积使用不可降解农膜而产生了输水问题。为此,国家应在垃圾袋、购物袋、餐盒、糖果月饼包装等大众消费领域,以及农膜、地膜、土工布等工农业领域出台一些鼓励措施,让可降解塑料这种环境友好、低碳减排的材料,早日“开花结果”。(工程塑料网)

新型手提式塑料挤出焊枪通过鉴定

一种可广泛应用于大口径塑料管道的修补及塑料管道弯头、阴井和公共防水工程、污水池、防水板及工程塑料板材等塑料制品现场施工焊接的新型手提式塑料挤出焊枪,日前在青岛一点塑料焊接设备有限责任公司顺利通过了专家鉴定,并投入规模化生产。该焊枪体积小、质量轻(仅4kg)、便于携带,尤其适合野外现场施工作业,不受季节气候影响。其不仅焊接强度高、密封效果好,宽焊缝,而且焊接时出料量大,一次成型迅速,多项经济技术指标国内领先。该焊机采用热风预热被焊母材表面至焊接温度、材料表面软化流动性增强,同时塑料焊条经送料器自动喂入螺杆内部,经过加热均匀熔化、螺杆的搅拌重新塑形后挤出,被强迫压出至预先已加热的被焊母材表面或凹槽内,塑形均匀的焊料与被焊母体表面依焊嘴形状填充焊缝并重新塑合成一体,使焊接部位的力学强度极接近于被焊母材,且耐腐蚀,无污染,寿命长,受到用户普遍欢迎。(文)

云南先锋化工新技术填补国内空白

日前云南先锋化工有限公司开发的医用塑料制品增塑剂及合成树脂的重要化学原料——均四甲苯及酚类产品技术,填补了国内空白。

医用塑料制品增塑剂是均四甲苯的衍生物均苯四酸(或均苯四酸二酐)与醇直接酯化而得,在医用塑料制品中试用取得了良好的效果。当前一些发达国家已能较大量生产,我国尚属空白。

先锋化工公司还在合成树脂、染料、农药、医药、抗氧化剂、香料和合成维生素E等酚类产品生产上也有较大的技术突破,填补了国内技术空白。(慧)