

新型尼龙增韧剂对尼龙 6 增韧的研究

吕通建 沈燕侠 安丽平

王艳秋

(辽宁大学化学科学与工程学院, 沈阳 110036) (沈阳四维高聚物塑胶有限公司, 沈阳 110141)

摘要 采用新型双官能化增韧剂 SWR-3C 对尼龙(PA)6 进行增韧研究。结果表明,随着 SWR-3C 用量的增加,PA6 的冲击强度显著提高,当室温下 SWR-3C 的质量分数为 20% 时,PA6 的冲击强度达 94.5 kJ/m^2 ,接近纯 PA6 的 10 倍,达到了超韧 PA 的性能指标,而且在改善其冲击强度的同时,材料的其它力学性能降低较小;并与国内外其它 PA 增韧剂进行了性能比较。

关键词 双官能 尼龙 6 增韧剂 韧性

尼龙(PA)作为一种工程塑料具有良好的物理性能,耐磨、自润滑性好,耐化学药品,对酸碱盐稳定,耐油性和耐溶剂性能也很好,被广泛应用于交通运输、电子电气、机械等行业^[1]。但由于 PA 尤其是 PA6 含有极性基团,吸水性较大,易引起弹性模量及强度降低,影响尺寸稳定性^[2]。同时 PA 在低温和干燥状态下易脆化、冲击性能差。因此提高 PA 在干态及低温下的冲击强度一直是人们关注的课题。自美国 Du Pont 公司开发 PA 以来,国外许多公司相继开发出韧性 PA。我国于 20 世纪 80 年代也开始了超韧 PA 的开发,其增韧剂多为马来酸酐接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM-g-MAH)和(乙烯/辛烯)共聚物(POE)^[3]。

新型 PA 增韧剂 SWR-3C 是沈阳四维高聚物塑胶有限公司和辽宁大学高分子材料研究所联合研制的马来酸酐和丙烯酸酯双官能化的乙烯类弹性体。由于 SWR-3C 与 PA6 的相容性好,其增韧效果明显优于 EPDM-g-MAH 和 POE。笔者对新型增韧剂 SWR-3C 与美国陶氏化学公司的 DEFB-1373、美国 Du Pont 公司的 MN-493D 及广东柏晨高分子新材料公司的 PC-8 的增韧效果进行了比较。结果表明,SWR-3C 对 PA6 的增韧效果优于 DEFB-1373、MN-493D 及 PC-8,是一种较为理想的 PA 增韧剂。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: 石家庄化纤有限责任公司;

双官能 PA6 增韧剂: SWR-3C, 沈阳四维高聚物塑胶有限公司;

EPDM-g-MAH: MN-493D, 美国 Du Pont 公司;

EPDM-g-MAH: PC-8, 广东柏晨高分子新材料有限公司;

POE-g-MAH: DEFB-1373, 美国陶氏化学公司。

1.2 实验仪器、设备

注塑机: WG-100 型, 无锡格兰机械有限公司;

双螺杆挤出机: TSE-30 型, 南京瑞华机械电子有限公司;

电子万能试验机: WSM-2000 型, 长春市智能仪器设备联合研究所;

悬臂梁冲击试验机: JJ-II 型, 长春市智能仪器设备联合研究所。

熔体流动速率(MFR)测定仪: PXRZ-400C 型, 吉林大学科教仪器厂。

1.3 试样制备

将各种增韧剂分别与 PA6 及助剂按不同的比例经双螺杆挤出机挤出、造粒制得粒料, 用注塑机注塑成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;

悬臂梁冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 SWR-3C 对 PA6 的增韧效果

图 1 示出 SWR-3C 在室温(25℃)和 -20℃ 下对 PA6 的增韧效果。从图 1 可以看出, 随着 SWR-3C 用量的增加, PA6 在室温下的冲击强度明显提高, 当其质量分数达到 20% 时, 材料的冲击强度达 94.5 kJ/m^2 , 接近纯 PA6 的 10 倍, 达到了超韧 PA 的性能指标。纯 PA6 在 -20℃ 下会变脆, 加入 SWR-3C 能不同程度地改善 PA6 的低温冲击性能。这是由于 SWR-3C 的加入改变了 PA6 的断裂机理, 由

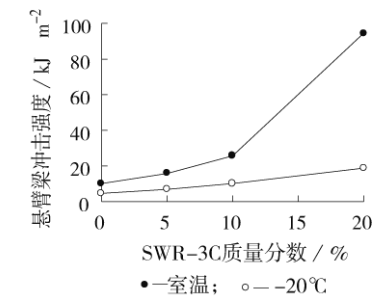


图1 SWR-3C在不同温度下对PA6的增韧效果

塑性形变转变为弹性形变^[4]。作为应力集中点的橡胶粒子在外力作用下本身能吸收部分冲击能,另外还能够引发周围的基质产生大量的银纹和剪切带,吸收大量的冲击能量,从而使PA6的韧性提高^[5,6]。

2.2 不同含量的SWR-3C对PA6其它力学性能的影响

表1列出不同含量的SWR-3C对PA6其它力学性能的影响。由表1可知,随着SWR-3C用量的增加,PA6的其它力学性能受到不同程度的影响,其拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量均逐渐降低,但降幅不大。这是由于随着SWR-3C用量的增加,其中的弹性橡胶粒子增加的缘故^[7]。

表1 SWR-3C不同含量下PA6的其它力学性能

SWR-3C 质量分数 / %	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa
0	69.3	90.5	2.21
5	61.1	84.4	2.04
10	56.0	80.3	1.98
20	50.3	74.0	1.76

2.3 不同含量的SWR-3C对PA6流动性的影响

图2示出不同含量的SWR-3C对PA6流动性的影响。从图2看出,随着SWR-3C用量的增加,PA6体系的MFR逐渐降低,当SWR-3C质量分数为10%以上时,PA6的MFR降低趋于平缓。

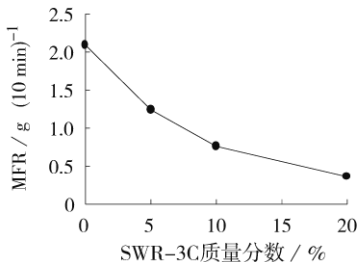


图2 不同含量的SWR-3C对PA6流动性的影响

2.4 SWR-3C与国内外其它增韧剂的性能比较

表2列出SWR-3C与国内外其它增韧剂对PA6的增韧效果比较。

表2 SWR-3C与国内外其它增韧剂¹⁾对PA6的增韧效果比较

增韧剂	悬臂梁冲击 强度 / kJ·m ⁻²	拉伸强度 / MPa	断裂伸 长率 / %	弯曲强 度 / MPa	弯曲弹性 模量 / GPa
无	10.1	69.3	322.3	90.5	2.21
MN-493D	18.4	52.9	232.9	83.8	2.04
DEFB-1373	14.0	49.6	217.0	77.4	1.94
PC-8	17.0	59.5	210.0	82.8	1.95
SWR-3C	25.7	56.0	252.3	80.3	1.98

注:1) 添加的增韧剂质量分数均为10%。

从表2可知,各种增韧剂对PA6都具有一定的增韧效果。相对而言,双官能化PA增韧剂SWR-3C的增韧效果明显优于其它增韧剂,这是由于SWR-3C含有双功能活性基团,其中丙烯酸酯基团赋予其柔韧性,马来酸酐基团赋予其极性^[8],因而SWR-3C与PA6相容性好,在PA6中能均匀分散,故而其增韧效果明显。

3 结论

(1) SWR-3C的加入,可使尼龙6的冲击强度明显提高,在室温下当其质量分数为20%时,冲击强度大幅度提高,接近纯尼龙6的10倍,达到了超韧尼龙的性能指标;在-20℃下,SWR-3C的加入能不同程度地改善尼龙6低温变脆的性质。

(2) SWR-3C的加入会使尼龙6的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量降低,但降幅不大。

(3) 随着SWR-3C用量的增加,尼龙6体系的熔体流动速率逐渐降低。

(4) SWR-3C对尼龙6的增韧效果明显优于国内外其它增韧剂。

参考文献

1 于中振,欧玉春,冯宇鹏.超韧尼龙6体系的流变与力学行为.高分子材料科学与工程,2000,16(6):102

2 汪晓东,金日光.尼龙6超韧化.合成树脂及塑料,1996,13(4):49

3 赵永红.尼龙6增韧研究进展.塑料工业,2003,31(8):1

4 黄俊辉,刘建伟,田国锋,等.新型增韧剂在尼龙6上的应用.塑料工业,2003,31(8):49

5 郑现国,李馥梅,余卫勋.高韧性尼龙6的研究与应用.中国塑料,2002,16(9):17

6 Broggreve R J B, Gaymans R J, Eichenwald H M. Impact behavior of nylon-rubber blends: 6. Influence of structure on voiding processes, toughening mechanism. Polymer, 1987, 30(1): 87

7 李小梅,武德珍,吴立峰.PA6/POE/EAA共混体系的相态与性能的研究.中国塑料,2002,16(8):27

8 宋宏,孟跃中.(PE-MA)-g-PA6对PA6/EPDM的共混增容以及形态结构与性能的影响.高分子材料科学与工程,1993,9(5):106

STUDY ON NYLON 6 TOUGHENED BY NEW TOUGHENING AGENT

LüTongjian, Shen Yanxia, An Liping

(Institute of Chemical Science and Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Wang Yanqiu

(Shenyang Siwei Polymer Plastics Co. Ltd., Shenyang 110141, China)

ABSTRACT The new dual-functional toughening agent SWR-3C was used to toughen nylon(PA) 6. The results indicated that the impact strength enhanced obviously with the increasing of SWR-3C content. And when SWR-3C content was 20%, the impact strength reached 94.5 kJ/m^2 , which was about 10 times of that of pure PA6. It accorded with the requirements of ultra-toughened PA. When the impact strength of PA6 was improved by the addition of SWR-3C, other mechanical properties decreased only a little. And SWR-3C was compared with other toughening agents for PA6 at home and abroad.

KEYWORDS dual-function, nylon 6, toughening agent, toughness

科技推进聚乙烯管材新品迭出

聚乙烯(PE)管材因其质量轻、耐腐蚀、易加工等优良性能而得到了广泛的应用。尤其是在我国燃气气源将由煤气、液化石油气向天然气为主的方向发展,很多城市都面临着输气管网改建扩建的时期,PE管材的崛起为人们提供了更大的选用空间。广阔的市场不仅吸引了众多的生产厂家,也激发了国内外相关科研开发单位的积极性,性能更加优良、用途更为广泛的PE管材不断涌现。

我国扬子石化研究院不久前推出了一种高性能的PE管材专用料,并经工业化试验获得成功。这种管材专用料具备良好的物理力学性能和优异的加工性能,特别是具有优良的耐环境应力开裂性能,可用于各类管材的生产,如给排水管、燃气管、工业用管、钢塑复合管等,也可用于防渗片材的挤出生产。熟悉世界PE管材发展情况的专家认为,该专用料的性能基本上达到了国际上炙手可热的PE100的水平。PE100具有PE目前所有的优良性能,而其力学性能明显提高,又使其具有许多特殊优点。该材料的结构为双峰分子量分布,从而使得树脂具有极好的物理性能,同时保留了较好的工艺性,达到抗蠕变性、耐龟裂性和良好加工性的完美结合。在20℃使用条件下,PE100管材在50年后仍能保持其必需强度。用这种管材制作的管道能保证在极高的压力下的安全可靠,从而增强管道的输送能力。正因为其有诸多优良性能,PE100自问世以来很快在世界各地被广泛应用,尤其是在欧洲应用更加广泛。我国部分油田将PE100管用作输油管。一些城市的引水项目如深圳某海水养殖厂的海水引引工程也使用了PE100管。

但是性能优良的PE管道在地下铺设,给安装和维修工作带来了不便,如何能简单地探明它的确切位置成为各国研究开发的一个重点。现在美国一家研究所正在开发一种磁性PE管,研究人员已经成功地展示了制造磁性PE管材的可行性。以往为探明塑料管道在地下的位置,需要在管道中安装金属跟踪线,而磁性PE管则不需要金属跟踪线,不仅节省了安装费,而且探测起来更加容易。为了适应在特殊条件下管道安装的需要,该研究所还在研究一种新型材料,通过特殊处理可改变PE的结构,使其强度更高,而且可以耐

90℃的高温,用其制作的管道可以在高温条件下铺设在多岩石的土壤中,甚至无沟铺设。

PE管件的另一个开发方向是使其耐高温。我国在开发耐高温PE管材方面也有进展。山东一家科技发展公司前不久推出一种地板采暖新型热水管材是一种采用特殊的分子设计和合成工艺生产的PE产品,不仅耐高温、耐高压,而且柔软性好,便于加工安装,又有良好的导热性,适用于采暖系统。通过不断的研究开发,未来的PE管材将更方便、更安全,具有更加优良的性能。

(耀富)

我国PP/EPDM合金市场大

与我国的经济发展前景相适应,我国的PP/EPDM合金市场发展空间广阔。

据了解,PP/EPDM合金在电线电缆上的消费潜力很大,预计未来5~10年PP/EPDM合金在该领域的年需求量将超过3万t。PP/EPDM合金的密封制品使用寿命长,主要用作高档建筑物的铝合金门窗和火车、船舶、飞机门窗的密封条,还可用于国际运输使用的集装箱的密封,年需求量可达2万t。家用电器中,仅洗衣机生产所消耗的丙烯共聚物就有6万~7万t,现绝大部分依赖进口,如能用PP/EPDM合金替代50%,每年的需求量将达到3万t。

(郑兴东)

医用聚丙烯应用空间大

上海石化股份公司研制成功的医用聚丙烯近日通过了技术鉴定。该系列产品主要用于医用输液瓶、针筒注射器等。聚丙烯医用专用料投放市场后,获得了下游生产商的好评和肯定,特别是产品的质量、价格与国外同类产品相比具有一定的优势。

自卫生部发布关于推广使用一次性塑料注射器、输液器、输血器的通知以来,上海石化公司加快了对聚丙烯医用技术的研究开发。2003年该公司已经将6000t左右的聚丙烯医用专用料投放市场,取得了较好的社会效益和经济效益。

目前我国医用聚丙烯专用料与国外相比较为落后,人均消费水平也大大低于发达国家,许多医用专用料仍需进口,因此,开发医用聚丙烯专用料具有很大的发展空间,发展前景看好。

(华信)