

吸水率对尼龙 66 力学性能的影响研究

李 晖 魏莉萍 王湘明 陈以蔚  
(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

**摘要** 通过实验研究了吸水率对尼龙(PA) 66 和改性 PA66 的弯曲强度、拉伸强度、缺口冲击强度等力学性能的影响规律。结果表明, 弯曲强度、拉伸强度随吸水率增大而下降; 缺口冲击强度随吸水率增大而提高。其中, 弯曲强度随吸水率的变化最大, 缺口冲击强度次之, 拉伸强度变化最小。改性 PA66 的力学性能受吸水率的影响程度明显大于未改性的。还对吸水性改变 PA66 力学性能的机理进行了探讨。

**关键词** 吸水率 尼龙 66 力学性能 变化规律

尼龙(PA) 66 是目前广泛应用的一种工程塑料。由于 PA66 分子结构中含有亲水性的酰胺基, 使其不同于聚甲醛、聚碳酸酯、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)类塑料, 而具有很强的吸水性, 并显著影响材料的力学性能。另外, 其各项力学性能还因吸水率的不同而不同。此特性对准确测定 PA66 的各项力学性能带来了极大的干扰和偏差。为获得吸水率对 PA66 的力学性能的影响规律方面的信息和数据, 笔者针对 PA66 和改性 PA66 两种材料进行了实验研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66: 吉牌 PA66 树脂, 白色粒状, 宜兴港欣尼龙厂;  
改性 PA66: SL-008 玻璃纤维(GF)增强超韧 PA66, 黑色粒状, 自制。

1.2 主要设备及仪器

高温注塑机: BA950/500 型, 德国巴登菲尔德公司;  
电子天平: Mettler AT261 型, 瑞士梅特勒-托利多公司;  
热老化试验箱: 401A 型, 上海实验机厂;  
电子拉力试验机: Sintech 2/DL 型, 美国 MTS 公司;  
缺口冲击试验机: X CJ-40 型, 承德试验机责任有限公司。

1.3 试样制备

将 PA66 和改性 PA66 粒料在烘箱中加热预烘 24 h 后, 取出, 立即装入塑料袋中密封, 以免吸潮。采用高温注塑机及相关力学性能标准试样模具, 按表 1 成型工艺条件设置好各段温度, 加热升温。设备达到预定温度后, 将已烘料加入料筒; 设置加料

量、注塑压力、保压时间、冷却时间, 开机成型, 得到各力学性能标准试样。

弯曲强度试样尺寸为 80 mm ×10 mm ×4 mm; 缺口冲击强度试样尺寸为 80 mm ×10 mm ×4 mm, 缺口类型为 C 型缺口; 拉伸强度试样为 I 型大哑铃形状, 总长为 150 mm。

PA66 与改性 PA66 的主要注射成型工艺条件见表 1。

表 1 PA66 与改性 PA66 试样的成型工艺条件

| 工 艺                       | PA66    |         | 改性 PA66   |         |
|---------------------------|---------|---------|-----------|---------|
|                           | 弯曲试样    | 拉伸试样    | 弯曲与缺口冲击试样 | 拉伸试样    |
| 预烘温度 /℃                   | 85      | 85      | 90        | 90      |
| 预烘时间 /h                   | 24 h 以上 | 24 h 以上 | 24 h 以上   | 24 h 以上 |
| 喷嘴温度 /℃                   | 275     | 270     | 275       | 270     |
| 一段温度 /℃                   | 265     | 260     | 265       | 260     |
| 二段温度 /℃                   | 255     | 250     | 255       | 250     |
| 三段温度 /℃                   | 245     | 240     | 245       | 240     |
| 螺杆转速 /r · s <sup>-1</sup> | 70      | 70      | 70        | 70      |
| 注塑压力 /MPa                 | 12      | 12      | 12        | 12      |
| 保压时间 /s                   | 25      | 25      | 25        | 25      |

1.4 力学性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;  
弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试;  
缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试。

1.5 吸水处理

为得到不同吸水率的试样, 笔者以原始试样为基准, 采用水浸泡、沸水煮、烘箱烘干的方法, 对 PA66 和改性 PA66 试样分别进行了 9 个条件下的吸水处理, 得到 10 批不同吸水率的试样。吸水率实验处理条件及试样编号如表 2 所示。

根据处理前后试样的质量计算出各试样的相对吸水率, 计算公式为:

| 表2 PA66与改性PA66的吸水率实验处理条件 |                    |                    |
|--------------------------|--------------------|--------------------|
| 编号                       | PA66               | 改性PA66             |
| 0                        | 原始不处理样             | 原始不处理样             |
| 1                        | 水浸泡24 h后85℃烘24 h   | 水浸泡24 h后90℃烘24 h   |
| 2                        | 水浸泡24 h后85℃烘48 h   | 水浸泡24 h后90℃烘48 h   |
| 3                        | 水浸泡24 h            | 水浸泡24 h            |
| 4                        | 水浸泡48 h后85℃烘24 h   | 水浸泡48 h后90℃烘24 h   |
| 5                        | 水浸泡48 h后85℃烘48 h   | 水浸泡48 h后90℃烘48 h   |
| 6                        | 水浸泡48 h            | 水浸泡48 h            |
| 7                        | 沸水煮30 min后85℃烘24 h | 沸水煮30 min后90℃烘24 h |
| 8                        | 沸水煮30 min后85℃烘48 h | 沸水煮30 min后90℃烘48 h |
| 9                        | 沸水煮30 min          | 沸水煮30 min          |

相对吸水率 =  $\frac{\text{处理后试样质量} - \text{原始试样质量}}{\text{原始试样质量}} \times 100\%$

2 结果与讨论

2.1 吸水率对纯PA66力学性能的影响

对以上不同吸水率的PA66试样进行力学性能测试,得到PA66的弯曲强度、弯曲弹性模量及拉伸强度随吸水率变化的实验数据,结果如表3所示。

| 表 3 吸水率对 PA66 力学性能的影响 |         |          |            |          |
|-----------------------|---------|----------|------------|----------|
| 编号                    | 吸水率/%   | 弯曲强度/MPa | 弯曲弹性模量/GPa | 拉伸强度/MPa |
| 0                     | 0       | 83.4     | 2.63       | 84.2     |
| 1                     | 0.060 7 | 84.9     | 2.64       | 84.4     |
| 2                     | 0.107 1 | 84.5     | 2.61       | 86.3     |
| 3                     | 0.166 2 | 84.2     | 2.65       | 84.3     |
| 4                     | 0.206 9 | 84.4     | 2.66       | 81.3     |
| 5                     | 0.434 4 | 78.4     | 2.52       | 74.9     |
| 6                     | 0.524 3 | 75.4     | 2.32       | 75.7     |
| 7                     | 0.852 4 | 59.5     | 1.90       | 73.2     |
| 8                     | 0.975 6 | 54.1     | 1.72       | 66.9     |
| 9                     | 1.694 3 | 36.2     | 1.18       | 60.6     |

采用一次或二次数学方程分析拟合表3数据后,可得PA66的弯曲强度、弯曲弹性模量及拉伸强度与材料吸水率的关系方程及其相关系数。

PA66的弯曲强度与吸水率的关系:  
 $y = -31.056x + 88.096 \quad R = 0.9845$   
PA66的弯曲弹性模量与吸水率的关系:  
 $y = -0.9419x + 2.756 \quad R = 0.9821$   
PA66的拉伸强度与吸水率的关系:  
 $y = 3.8685x^2 - 21.605x + 86.058 \quad R = 0.9769$

从3个关系方程的相关系数显然可见,PA66的弯曲强度、弯曲弹性模量和拉伸强度均随着材料吸水率的增大而下降,并且相关性很强。弯曲强度的变化幅度大于拉伸强度,弯曲弹性模量的变化幅度最小。弯曲强度和弯曲弹性模量的变化表现为一次曲线,拉伸强度的变化表现为二次曲线。

2.2 吸水率对改性PA66力学性能的影响

对各不同吸水率的改性PA66试样进行力学性

能测试,得到改性PA66的缺口冲击强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率随吸水率变化的实验数据,结果如表4所示。

| 表4 吸水率对改性PA66各力学性能的影响 |         |                           |          |            |          |         |
|-----------------------|---------|---------------------------|----------|------------|----------|---------|
| 编号                    | 吸水率/%   | 缺口冲击强度/kJ·m <sup>-2</sup> | 弯曲强度/MPa | 弯曲弹性模量/GPa | 拉伸强度/MPa | 断裂伸长率/% |
| 0                     | 0       | 15.5                      | 228      | 8.59       | 172      | 3.02    |
| 1                     | 0.011 6 | 16.0                      | 224      | 8.34       | 165      | 2.76    |
| 2                     | 0.036 9 | 16.1                      | 223      | 8.48       | 164      | 2.52    |
| 3                     | 0.055 3 | 16.3                      | 225      | 8.67       | 168      | 2.66    |
| 4                     | 0.069 5 | 15.9                      | 228      | 8.75       | 171      | 3.02    |
| 5                     | 0.159 4 | 16.9                      | 220      | 8.49       | 162      | 2.56    |
| 6                     | 0.175 5 | 15.8                      | 210      | 8.17       | 165      | 3.22    |
| 7                     | 0.381 8 | 17.0                      | 195      | 7.11       | 155      | 3.00    |
| 8                     | 0.431 8 | 18.3                      | 192      | 7.48       | 151      | 3.30    |
| 9                     | 0.875 8 | 18.3                      | 153      | 5.98       | 137      | 3.24    |

采用一次或二次数学关系分析拟合表4试验数据后,得到改性PA66的5项力学性能与材料吸水率的关系方程及其相关系数。

改性PA66的缺口冲击强度与吸水率的关系:  
 $y = -3.0346x^2 + 5.6838x + 15.714 \quad R = 0.8998$   
改性PA66的弯曲强度与吸水率的关系:  
 $y = -86.03x + 228.71 \quad R = 0.9913$   
改性PA66的弯曲弹性模量与吸水率的关系:  
 $y = -3.1205x + 8.6918 \quad R = 0.9659$   
改性PA66的拉伸强度与吸水率的关系:  
 $y = -37.436x + 169.23 \quad R = 0.9660$   
改性PA66的断裂伸长率与吸水率的关系:

$y = -0.7206x^2 + 1.2159x + 2.7467 \quad R = 0.6221$

从5个关系方程的相关系数可见,改性PA66的弯曲强度、弯曲弹性模量和拉伸强度随材料吸水率的增大而下降,而缺口冲击强度和断裂伸长率随材料吸水率的增大而提高。弯曲强度与拉伸强度随吸水率的变化幅度较大;与纯PA66相同,也是弯曲强度的变化幅度大于拉伸强度;而冲击强度和弯曲弹性模量的变化幅度较小。其中弯曲强度、弯曲弹性模量、拉伸强度与吸水率的变化表现为一次曲线,缺口冲击强度和断裂伸长率与吸水率的关系可用二次曲线来表征,从相关系数看,改性PA66弯曲强度、弯曲弹性模量和拉伸强度随吸水率变化的规律性较强,缺口冲击强度随吸水率的变化规律性较弱;而断裂伸长率与吸水率关系的规律性已不很明显。

2.3 PA66与改性PA66的力学性能及受吸水率的影响程度比较

从弯曲强度、弯曲弹性模量和拉伸强度的数值

可以看出, PA66 经 GF 增强改性后, 各项力学性能均大幅度提高(约 2.1 ~3.3 倍)。另外, 在同样吸水处理条件下, 改性 PA66 的吸水率较未改性 PA66 明显降低。但在受吸水率的影响方面, 改性 PA66 受材料吸水率的影响而发生的力学性能变化也明显大于 PA66, 前者随吸水率的变化速率约是后者的 2.5 ~3.3 倍。为考察吸水率对 PA66 和改性 PA66 力学性能的影响程度究竟有多大, 现将吸水率变化 1% 时, 两种材料力学性能的平均改变量, 单位力学性能值变化对应的平均吸水率变化进行分析, 分析结果如表 5、表 6 所示。

表 5 PA66 力学性能随材料吸水率的平均变化值分析

| 项 目                 | 弯曲强度 /<br>MPa | 弯曲弹性模量 /<br>GPa | 拉伸强度 /<br>MPa |
|---------------------|---------------|-----------------|---------------|
| 吸水率变化 1% 时性能值的平均改变量 | 27.86         | 0.86            | 13.93         |
| 单位力学性能值变化对应的平均吸水率变化 | 0.0359        | 1.1685          | 0.0718        |

表 6 改性 PA66 力学性能随材料吸水率的平均变化值分析

| 项 目                 | 弯曲强度 /MPa | 弯曲弹性模量 /GPa | 拉伸强度 /MPa | 缺口冲击强度 /kJ·m <sup>-2</sup> | 断裂伸长率 /% |
|---------------------|-----------|-------------|-----------|----------------------------|----------|
| 吸水率变化 1% 时性能值的平均变化量 | 85.62     | 2.98        | 39.95     | 3.20                       | 0.251    |
| 单位力学性能值变化对应的平均吸水率变化 | 0.0117    | 0.3356      | 0.0250    | 0.3129                     | 3.9818   |

由表 5、表 6 可知, 吸水率的增加会使 PA66、改性 PA66 的弯曲强度和拉伸强度产生显著的下降。吸水率增加 1% 时, PA66 的弯曲强度下降 27.86 MPa, 弯曲弹性模量下降 0.86 GPa, 拉伸强度下降 13.93 MPa; 改性 PA66 的弯曲强度下降 85.62 MPa, 弯曲弹性模量下降 2.98 GPa, 拉伸强度下降 39.95 MPa, 缺口冲击强度提高 3.20 kJ·m<sup>-2</sup>。而 PA66、改性 PA66 的弯曲强度改变 1 个单位值, 只需吸水率发生 0.04% 和 0.02% 的改变。因此可以说, 吸水率对 PA66 类材料的力学性能影响是非常大的。因此在有关 PA66 产品的科研和生产中, 应密切关注材料吸水率所带来的影响。

2.4 PA66 类材料力学性能受其吸水性影响的机理

PA66 是由己二胺和己二酸脱水缩合而成的产物, 水解则是该反应的逆过程, 缩聚与水解是 PA66

的一对平衡反应, 其反应式可表示如下:

$$n\{ \text{NH}_2 ( \text{CH}_2 )_6 \text{NH}_2 + \text{HOOC} ( \text{CH}_2 )_6 \text{COOH} \}$$
$$[ \text{NH} ( \text{CH}_2 )_6 \text{NH} \text{CO} ( \text{CH}_2 )_6 \text{CO} ]_n + n \text{H}_2 \text{O}$$

材料中水的存在使上述平衡反应向左边移动, 导致 PA66 分子产生降解。当材料的吸水率增大时, 其分子的降解程度也随之增大。分子降解的直接结果是聚合物分子量下降。因此, 聚合物分子量下降应是 PA66 因吸水而产生材料弯曲强度和拉伸强度下降的化学原因。另一方面, 从 PA66 的凝聚态结构上看, PA66 链段中重复出现的酰胺基团是一个带极性的基团, 其上的氢原子能与另一个酰胺基团上的给电子的羰基( C=O )结合形成很强的氢键, 而使聚合物的结晶程度增大。但当材料中含水后, 由于链段中的部分羰基( C=O )将与胺基中氢脱离而与水分子形成氢键, 加之分子量的下降, 都使 PA66 的结晶度下降, 从而使弯曲强度和拉伸强度下降。这是 PA66 因吸水而导致材料弯曲强度和拉伸强度下降的物理原因。但缺口冲击强度它表征的是材料的韧性, 材料的结晶度越低, 无定形部分含量越高, 材料的冲击韧性就越好。所以, 就出现了 PA66 缺口冲击强度随材料吸水率增大而增大的现象。

此外, 笔者所用改性 PA66 含有约质量分数 30% 的 GF。GF 也具有吸水性, 并且 GF 吸水后, 其强度也随之下降。因而产生了改性 PA66 受吸水率影响其力学性能下降的幅度远大于未改性 PA66。

3 结论

- (1) 吸水率对 PA66 和改性 PA66 材料的弯曲强度、拉伸强度、缺口冲击强度均有显著影响, 并呈现良好规律性。其中弯曲强度和拉伸强度均随吸水率增大而下降, 而缺口冲击强度随吸水率增大而提高。
- (2) 在同样处理条件下, 改性 PA66 的吸水率明显低于未改性 PA66, 但改性 PA66 的力学性能受吸水率的影响程度远大于未改性 PA66。
- (3) 吸水率对 PA66 材料力学性能的影响, 既有化学结构方面的原因, 也有材料凝聚态物理方面的原因。

参 考 文 献

[1] 黄德余. 塑料性能评定[ M ]. 中国标准出版社, 1990: 12 - 14.

**ABSTRACT** The influences patterns of water absorption to the mechanical properties such as bending strength, tension strength and impact strength of PA66 and modified PA66 materials were investigated and analyzed through the experiments. The conclusion were obtained that the bending strength and tension strength decreased with the increasing of water absorption, but the impact strength increased with the increasing of water absorption. Among that, the change ratio of bending strength was the most, impact strength was less, and tension strength was the least. The mechanical properties of the modified PA66 were easier to be influenced than the unmodified PA66. The mechanism of the water absorption changing the mechanical properties of PA66 materials was also discussed.

**KEYWORDS** water absorption, PA66, mechanical properties, change patterns

## 新型包装材料替代厚壁玻璃容器

塑料加工机械制造商 Uniloy Milacron (美国) 和 Kortec GmbH (德国), 以及美国材料制造商——GE 先进材料公司之间的合作项目启动旨在开发用于医疗、药物和化妆领域的创新共注射系统。合作伙伴们宣布它们的新型机械能够用聚碳酸酯(PC)和聚酰胺(PA)生产多层容器, 并且提供高气态阻隔性和透明性。项目的最终目的是用这种新型包装材料替代厚壁玻璃容器。

(中塑网)

## 高效吸水母粒帮忙解决塑料回收难题

最近在改性塑料新技术、新产品培训班上, 北京聚英慧点塑料科技有限公司推出了高效吸水母粒。

据介绍, 采用该母粒可降低塑料回收利用中微量水给塑料制品带来的不利影响, 即可消除水分引起的气泡、云纹、裂纹、斑点, 且对制品力学性能不会产生不良影响。该母粒可直接加入原材料中, 无需对产品生产工艺进行任何调整, 塑料回收过程省电省时。该产品无毒、无异味、无腐蚀性, 为环保产品。

据了解, 大多数回收塑料中都含有水分, 只有烘干后才能使用。由于塑料内部水分很难完全烘干, 残留水会导致回收塑料制品表面光泽度下降、密度降低, 有时还可能在内部出现气泡, 导致力学性能大幅降低。

(中塑网)

## 我国碳纤维 PAN 基原丝技术攻关取得重大成果

近日, 由吉林奇峰化纤股份有限公司承担的吉林市 2007 年度重大科技攻关项目“碳纤维原丝开发及中试”通过了省科技厅组织的专家鉴定。据了解, 制约我国碳纤维工业发展的瓶颈技术就是国产的 PAN 基原丝质量不过关, 此次专家鉴定的项目自 2007 年立项以来, 在短短的一年时间里, 通过项目组织单位、项目承担单位及项目协作单位的共同努力, 突破了多项原丝生产的关键技术, 现已形成了年产 100 t PAN 基原丝的生产规模, 其原丝性能指标达到了日本东丽公司 T-300 的水平。与会专家认为, 该项目采用水相悬浮聚合, 引发体系采用氧化还原体系的技术路线, 属国内首创, 吉林奇峰化纤股份有限公司具有多年腈纶生产的实践经验, 具有发展 PAN 基碳纤维原丝的基础, 其目前取得的成果及进一步加以完善后, 将对吉林市工业结构调整和我国碳纤维工业的发展起到积极的推动作用。

(中聚网)

## 茂名乙烯推出大塑料桶中空专用料

中石化茂名乙烯生产出高密度聚乙烯大中空专用料 TR-570 新产品。该产品及用该产品生产的吹塑 200 L 双 L 环

闭口塑料桶, 各项指标均达到国家标准。

据了解, 用该材料生产的 200 L 双 L 环闭口塑料大桶, 具有优异的力学强度、优良的冲击性能及良好的耐环境应力开裂性能, 特别适用于液体类危险化学品包装及运输。现在, 国际上已经普遍采用 200 L 双 L 环桶盛装危险化学品。由于耐酸碱、耐化学药品性能好, 大型中空制品生产的容器正逐步取代金属容器。目前国内大中空专用料产品仅能满足市场需求的 1/3。

(工程塑料网)

## 美国国会通过玩具成分新禁令

据《华盛顿邮报》报道, 美国国会日前通过禁令, 明确列出了玩具中不得含有的几种邻苯二甲酸盐。该禁令象征着美国化学工业抵抗联邦政府干涉的能力减弱, 消费者利益将会受到更多重视。美国众多消费者的家里堆满了有害儿童健康的塑料玩具。

据报道, 儿童摄入有毒物质很容易, 咬嚼一只塑料玩具鸭子就行。研究称, 已在玩具中使用了几十年的邻苯二甲酸盐会危害生殖能力。

该禁令对呼吁政府下令在玩具中禁止邻苯二甲酸盐等毒素的家长和健康专家们来说, 是一次重大胜利。

(慧聪网)

## 我国未来 UP 市场发展前景广阔

有统计资料显示, 在过去 5 年中, 中国的不饱和聚酯(UP)用量以约 20% 的年增长率增长。国产 UP 的总量约 72 万 t, 另外进口约 13 万 t 补充使用。其中 60% 的 UP 用于无增强用途, 如人造石、装饰品、钮扣、腻子 and 家具清漆等。其余部分用于被增强即复合材料用途, 其中缠绕法和手糊法是主要的成型方法。专家预测, 在未来 2 年内, 中国的 UP 总用量将超过 100 万 t, 年增长率预计为 10% ~15%, 然后可能下降到 10% 左右。尽管目前装饰性铸塑是 UP 的一个主要用途, 但是 FRP 复合材料应用方面将有更大幅度的增长, 特别是在建筑和基础设施应用领域。

(中塑网)

## 日本 Polyplastic 推出低氯含量 PPS 树脂

日本 Polyplastics 公司近日宣布推出新型 PPS 树脂 Fortron140A66, 氯含量低, 满足市场对于脱氯脱溴产品的需求。PPS 树脂不含阻燃剂, 阻燃等级可达 UL 94 V-0 级, 适合用作连接器, 开关和其他电子器件。Fortron 内金属离子型杂质少, 可应用于电气特性要求严格的领域, 如用于半导体或测试中的夹具。新型牌号材料有利于产品中的氯含量, Fortron140A6 中的氯含量低于  $900 \times \mu\text{g/g}$ , 同时还保持优异的力学性能和硬度。

(中聚网)