

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.03.002

PA6/PBT 合金的制备与性能^{*}

严文,高山俊,唐晨

(武汉理工大学材料科学与工程学院,武汉 430070)

摘要:将乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐(POE-g-MAH)和乙烯-辛烯共聚物接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(POE-g-GMA)复配作为增容剂,采用熔融共混的方法制备尼龙(PA)6/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)合金。通过扫描电子显微镜、力学性能和吸湿性研究了PA6/PBT配比和增容剂用量对合金性能的影响。研究表明,增容剂的加入能改善PA6/PBT合金的相容性,PBT和增容剂的加入能有效地抑制PA6的吸水率。添加15份增容剂可使合金的缺口冲击强度达到15.5 kJ/m²,相比未加入增容剂提高385.9%。

关键词:尼龙6/聚对苯二甲酸丁二酯合金;乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐;乙烯-辛烯共聚物接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯;增容剂

中图分类号:TQ323.6 文献标识码:A 文章编号:1001-3539(2017)03-0005-05

Preparation and Performance of PA6/PBT Alloy

Yan Wen, Gao Shanjun, Tang Chen

(School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Polyamide(PA)6 / poly (tetramethylene terephthalate (PBT) alloy was prepared with ethylene-octene copolymer grafted by maleic anhydride (POE-g-MAH) and ethylene-octene copolymer grafted by glycidyl methacrylate (POE-g-GMA) as compatibilizer through melt-blending. The effects of PA6 / PBT ratio and compatibilizer content on the properties of PA6 / PBT alloy were studied by scanning electron microscopy, mechanical properties and hygroscopic properties tests. The results show that the compatibilizer can improve the compatibility of PA6 / PBT alloy. The addition of PBT and compatibilizer can effectively inhibit the water absorption of PA6. When compatibilizer content reaches 15 phr, the Izod notched impact strength of alloy is 15.5 kJ/m² and increases by 385.9% compared with that without compatibilizer.

Keywords: polyamide 6 / poly (tetramethylene terephthalate) alloy ; ethylene-octene copolymer grafted by maleic anhydride ; ethylene-octene copolymer grafted by glycidyl methacrylate ; compatibilizer

尼龙(PA)6具有力学性能良好、耐磨性和自润滑性好等优点,广泛地应用在汽车、电子和机械等方面,但由于分子主链含有酰胺基团导致PA6吸水率大,同时PA6具有干态冲击性能差和成型收缩率高的缺点^[1],导致其使用受到限制。而聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)具有力学性能、耐疲劳性能和化学稳定性优良,特别是吸水率低和尺寸稳定性好的优点^[2]。

将PA6与适量的PBT共混可制备性能优异的PA6/PBT合金,兼具两者的优异性能,可有效改善PA6的应用限制,虽然共混物在熔融共混时能发生酯-酰胺交换反应,但反应程度很小,且PA6与PBT溶解度参数相差大,属于热力学不相容体系,因此需要通过加入增容剂改善相容性^[3-6]。近年来,国内外学者研究发现选用合适的增容剂(如乙烯-乙酸乙烯酯接枝马来酸酐(EVAC-g-MAH)^[7]、二恶

唑^[8]和环氧树脂^[9]) 在熔融共混时与PA6/PBT的端氨基和端羧基等反应性官能团发生反应,在聚合物界面形成共聚物以起到增容效果,改善共混物的性能。而笔者选用乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐(POE-g-MAH)和乙烯-辛烯共聚物接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(POE-g-GMA)复配作为增容剂,通过熔融共混制备PA6/PBT合金,并对合金的性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: TP-4208, 台湾集盛实业有限公司;

PBT: TH-6080, 新疆蓝山河屯化工有限公司;

^{*} 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-12-0912)

联系人: 高山俊, 教授, 主要从事塑料加工改性、阻燃剂的合成及应用、生物大分子的功能化研究

收稿日期: 2016-12-11

POE-g-MAH: 美国陶氏化学(中国)有限公司;

POE-g-GMA: 浙江三创塑业有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: SHJ-30 型, 南京杰恩特机电有限公司;

注塑机: M-1400 型, 武汉启恩科技发展有限公司;

万能材料试验机: WDT-10 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

塑料摆锤冲击试验机: ZBC-1400 型, 美斯特工业系统有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC2910 型, 德国 Netzsch 公司;

场发射扫描电子显微镜 (FESEM): S-4800 型, 日本 Hitachi 公司。

1.3 试样制备

将 PA6, PBT 于 100℃ 下干燥 12 h, 将 POE-g-MAH 和 POE-g-GMA 按质量比 1 : 1 复配混合作为增容剂, 然后将 PA6, PBT 和增容剂按照一定配比在双螺杆挤出机上挤出造粒, 挤出机喂料转速为 80 r/min, 螺杆转速为 110 r/min, 螺杆各段温度为 230, 235, 235, 240, 240, 240, 245℃。然后将挤出料干燥后在注塑机上制样。具体配方见表 1。

试样热处理: 将所制样条在 100℃ 下保温 6 h 进行退火处理。

表 1 PA6/PBT 合金的配方

样品编号	PA6	PBT	POE-g-MAH	POE-g-GMA
P1	100	0	0	0
P2	90	10	0	0
P3	80	20	0	0
P4	70	30	0	0
P5	60	40	0	0
P6	80	20	1	1
P7	80	20	2	2
P8	80	20	3	3
P9	80	20	4	4
P10	80	20	5	5
P11	80	20	7.5	7.5

1.4 性能测试及结构表征

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率为 20 mm/min。

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试, 试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm, 缺口厚度为 2 mm, 摆锤能量为 4 J。

吸水率测试: 将样品在真空干燥烘箱中于 90℃ 下干燥 24 h 后称量 (W_1); 再将样品置于 23℃ 的恒

温蒸馏水中浸泡 24 h, 取出样品并用滤纸吸干表面水分并称量 (W_2); 最后把样品在真空干燥烘箱中于 90℃ 条件下干燥 24 h 后称量 (W_3), 其吸水率 (H) 用下式计算:

$$H = (W_2 - W_3) / W_1$$

DSC 分析: 称取 5 ~ 8 mg 试样, 在氮气保护下以 10℃/min 的速率从室温升温至 240℃, 平衡 5 min, 再将样品降温至室温, 然后再以 10℃/min 的速率升温至 240℃。

SEM 分析: 将试样在液氮中冷却 20 min, 取出后淬断, 然后进行表面喷金处理, 观察断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 增容剂的用量对合金力学性能的影响

保持 PA6/PBT 配比为 80/20, 改变增容剂的添加量, 图 1 为 PA6/PBT 合金拉伸强度和缺口冲击强度随增容剂加入量的变化曲线。由图 1 可知, 随着增容剂含量的增加, 材料的拉伸强度下降, 且在开始阶段下降并不明显, 在加入 4 份增容剂时, 合金的拉伸强度由 61.4 MPa 降为 58.7 MPa, 但继续加入增容剂, 合金的拉伸强度急剧下降, 可能是由于在熔融条件下 POE-g-MAH 中的酸酐基团能与 PA6 的端胺基发生反应, 而 POE-g-GMA 的环氧基团能与 PBT 的端羧基反应, 且 POE-g-MAH 与 POE-g-GMA 属于结构相近的能够良好互溶的弹性体^[10], 强度较低, 在共混时均匀地分散在两相界面, 使合金的拉伸强度降低。

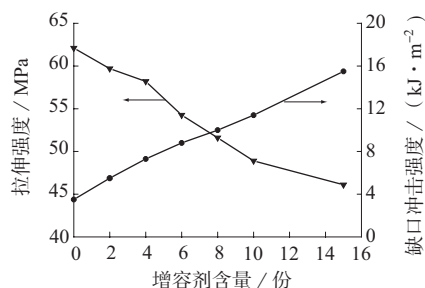


图 1 增容剂用量对合金力学性能的影响

由图 1 可知, 合金的缺口冲击强度随着增容剂的加入逐步增大, 在未加复合增容剂时共混物的缺口冲击强度为 3.2 kJ/m², 加入 4 份增容剂, 合金的冲击强度为 7.8 kJ/m², 相比未加增容剂的缺口冲击强度提高 143.7%, 在增容剂加入的总份数为 15 份时, 合金的缺口冲击强度可达 15.5 kJ/m², 相比未加入增容剂提高 385.9%。这是由于作为弹性体的增容剂通过化学反应改善 PA6/PBT 的相容性,

同时能够均匀分散到材料中,在受到冲击外力作用时能吸收大量的能量,增容剂的增韧效果十分明显。

2.2 PA6/PBT 配比对合金力学性能的影响

根据上述实验,在增容剂含量为 4 份时能确保合金的拉伸强度下降不明显,而冲击强度大幅提高,此时共混物综合力学性能较好,因此固定增容剂含量为 4 份,改变 PBT 在合金中的含量,图 2 和图 3 分别表示不同含量的 PBT 对合金的拉伸性能和冲击性能的影响。由图 2 和图 3 可知,在未加增容剂的 PA6/PBT 合金中,纯 PA6 的拉伸强度和缺口冲击强度分别为 71.3 MPa 和 5.1 kJ/m²,加入 20 份的 PBT,合金的拉伸强度和缺口冲击强度分别降为 62.1 MPa 和 3.2 kJ/m²,继续增加 PBT 的含量,材料的拉伸强度和缺口冲击强度继续变小,这与 PA6 和 PBT 相容性差,在共混时界面粘合不好有关。而加入增容剂与未加增容剂的 PA6/PBT 相比,拉伸强度变小,而冲击强度急剧增加,这说明增容剂的加入对合金起到良好的增韧作用。

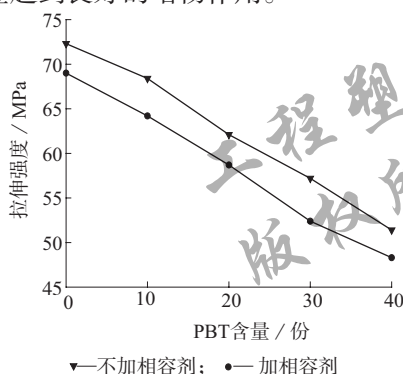


图2 PBT用量对合金拉伸强度的影响

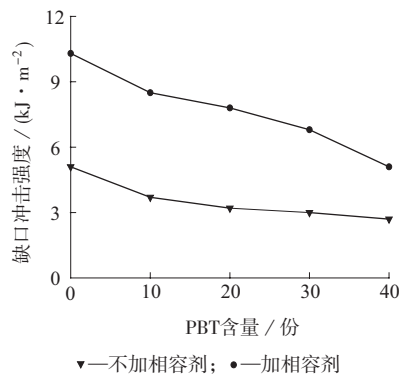


图3 PBT用量对合金缺口冲击强度的影响

2.3 PA6/PBT 配比和增容剂用量对合金吸水率的影响

表 2 为 PA6/PBT 及 PA6/PBT/POE-g-MAH/POE-g-GMA 合金的吸水率。由表 2 可知,PA6/PBT 合金吸水率随着 PBT 含量的增加而减小,纯

PA6 的吸水率为 1.75%,加入 40 份的 PBT 可使合金的吸水率降为 0.86%,相当于纯 PA6 的 49.1%,这是由于一方面 PBT 为吸水率很低的极性分子,PBT 的加入自然会降低 PA6 的吸水率,且共混时 PBT 的极性基团与 PA6 的极性基团相互作用,导致 PA6 与极性的水分子结合变得困难,同时熔融共混时在挤出机螺杆强的剪切作用下 PBT 与 PA6 发生的酯-酰胺交换反应也能进一步降低 PA6 的吸水率^[11]。由表 2 也可知,随着增容剂含量的增加,材料的吸水率呈现变小的趋势,这可能是由于加入的增容剂 POE-g-MAH 和 POE-g-GMA 是疏水分子,同时通过 SEM 观察合金断面形貌,发现增容剂起到的增容作用能够将分散相尺寸变小,让两相结合更紧密,减小两相间的空隙,水分子难以进入,使吸水率变小。

表 2 PA6/PBT 及 PA6/PBT/POE-g-MAH/POE-g-GMA

	合金的吸水率									%
样品编号	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P8	P10	P11	
H	1.75	1.24	1.04	0.93	0.86	0.99	0.91	0.84	0.73	

2.4 DSC 分析

图 4 和图 5 分别是 PA6/PBT/POE-g-MAH/POE-g-GMA 合金的熔融曲线和结晶曲线图。从图 4 的升温曲线可知,加入增容剂后合金的熔融温度降低,未加增容剂时,合金的熔融温度为 223.71℃,当增容剂的总份数为 2 份时,合金的熔融温度下降为 223.22℃,且随着增容剂含量的增加,合金的熔融温度稍有下降,但是变化不大,由于增容剂的加入影响了 PA6 的结晶过程,使晶体的尺寸发生变化^[12]。由图 5 降温曲线可知,添加复合增容剂后,合金中 PA6 的结晶温度要低于不添加增容剂的组分,且随着增容剂加入量的增多,PA6 结晶温度继续下降,且结晶峰逐渐变小变宽。可能是因为增容剂中的酸酐基团与 PA6 中的端氨基反应,使 PA6 分子链变长,在等速降温过程中 PA6 分子链段运动受到限制,无法及时排列到 PA6 晶体结构中,使结晶受限,结晶温度下降^[13-14]。

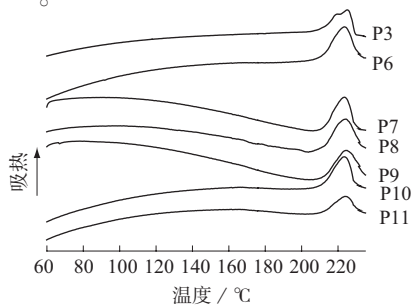


图4 PA6/PBT/POE-g-MAH/POE-g-GMA 合金的 DSC 熔融曲线

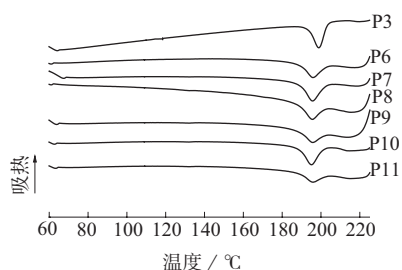
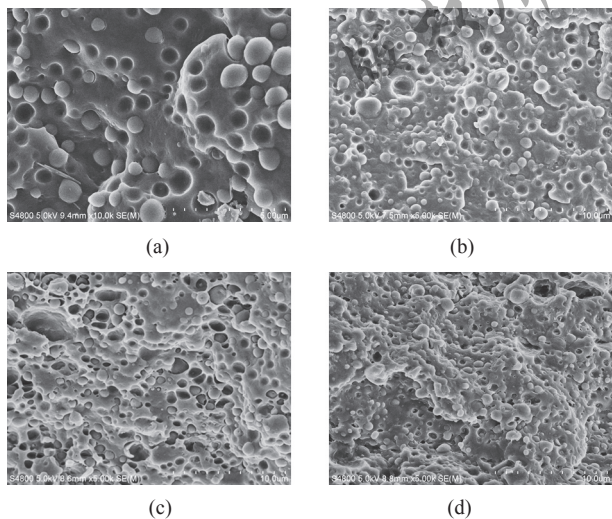


图5 PA6/PBT/POE-g-MAH/POE-g-GMA合金的DSC结晶曲线

2.5 SEM分析

图6为未加增容剂与加入增容剂前后材料经液氮淬断后断面的SEM照片。从图6a可以看出,未加增容剂时样品有许多孔洞,且孔洞较平滑,说明两相相容性差。图6b,图6c,图6d分别表示为加入4,6,8份复合增容剂的SEM照片。从图中可以看出,虽然PBT分散相仍从PA6相中拔出^[15],但孔洞的深度相对图6a变浅,且分散相粒径变小,分散相变得更加均匀。图6a中空洞的平均粒径为 $0.81\ \mu\text{m}$,而选用POE-g-MAH和POE-g-GMA为复合增容剂的图6b和图6c以及图6d孔洞的平均粒径分别为 $0.58, 0.54\ \mu\text{m}$ 和 $0.50\ \mu\text{m}$,说明复合增容剂的加入起到了降低分散相尺寸的作用,使合金相容性变好。



样品编号: a—P3; b—P7; c—P8; d—P9

图6 试样的SEM照片

3 结论

(1) POE-g-MAH与POE-g-GMA作为复配增容剂能改善PA6/PBT合金相容性,使共混物的熔融温度和结晶温度下降,增容剂对PA6/PBT合金主要起增韧作用,添加15份复配增容剂使合金的缺口冲击强度提高385.9%。

(2) 随着PBT含量的增加,PA6/PBT合金的拉伸强度和冲击强度都有所下降。

(3) PA6/PBT和PA6/PBT/POE-g-MAH/POE-g-GMA合金的吸水率随PBT和复配增容剂含量的增加而减小,PBT含量为40%时,吸水率相当于纯PA6的49.1%,复配增容剂的加入,能更进一步地降低PA6/PBT合金的吸水率。

参考文献

- [1] 刘欣然,赵海燕,姚艳梅. PA6增韧改性研究进展[J]. 塑料科技, 2010,38(6):87-92.
Liu Xinran, Zhao Haiyan, Yao Yanmei. Research progress in toughening modification of PA6[J]. Plastics Science and Technology, 2010,38(6):87-92.
- [2] 付念,杨运燕,李光辉. 工程塑料PBT增韧改性的研究进展[J]. 塑料工业, 2013,41(4):1-5.
Fu Nian, Yang Yunyan, Li Guanghui. Research progress in toughening modification of engineering plastics PBT[J]. Plastics Industry, 2013,41(4):1-5.
- [3] 张新颖,谢建军,敬波. 酯交换反应对PET/PA6共混体系性能的影响[J]. 中国塑料, 2004,18(5):21-24.
Zhang Xinying, Xie Jianjun, Jing Bo. Influence of ester-amide exchange reaction on properties of PET/PA6 blend[J]. China Plastics, 2004,18(5):21-24.
- [4] 罗筑,慕雪鹏,于杰. PBT/PA6/CYD-011共混体系的力学性能及形态结构的研究[J]. 塑料, 2008,37(5):66-68.
Luo Zhu, Mu Xuepeng, Yu Jie. Morphological and mechanical properties of reactive compatibilization of PBT/PA6 blends[J]. Plastics, 2008,37(5):66-68.
- [5] 黄兴. PA共混改性研究进展[J]. 塑料科技, 2000,136(2):37-40.
Huang Xing. Research progress of the blending modification of polyamide[J]. Plastics Science and Technology, 2000,136(2):37-40.
- [6] 刘决康,罗绍继. PBT/PA6共混体相容性的研究[J]. 合成纤维工业, 1991,14(1):15-21.
Liu Juekang, Luo Shaoji. Study of compatibility of PBT/PA6 blend[J]. Synthetic Fiber Industry, 1991,14(1):15-21.
- [7] Kim S J, Kim D K, Cho W J, et al. Morphology and properties of PBT/nylon6/EVA-g-MAH ternary blends prepared by reactive extrusion[J]. Polym Eng Sci, 2004,43(6):1298-1311.
- [8] Jeziorska R. Studies on reactive compatibilisation of polyamide/polybutylene terephthalate blends by low molecular weight bis-oxazoline[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005,90(4):224-233.
- [9] 聂景辉,戚嵘嵘,高培冬. PBT和PA6共混体系的力学性能和形态研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2005,21(5):197-200.
Nie Jinghui, Qi Rongrong, Gao Peidong. Study on phase structure and mechanical properties of PBT and PA6 blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2005,21(5):197-200.
- [10] 梁惠霞,苗振巍,苑会林. 玻璃纤维增强PA6/PBT低吸湿共混

- 物的力学性能[J]. 合成树脂及塑料, 2010, 27(6): 61–64.
- Liang Huixia, Miao Zhenwei, Yuan Huilin. Mechanical properties of glass fiber reinforced PA6 / PBT blend with low moisture absorption[J]. China Synthetic Resin and Plastic, 2010, 27(6): 61–64.
- [11] 许福, 张平, 丁燕怀. PA6 / PTT 共混物的吸水性和力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(2): 73–76.
- Xu Fu, Zhang Ping, Ding Yanhuai. Water absorptivity and mechanical properties of PA6 / PTT blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(2): 73–76.
- [12] Jogia B F, Sawanta M, Brahmankara P K, et al. Study of mechanical and crystalline behavior of polyamide6 / hytrel / carbon nanotubes (CNT) based polymer composites[J]. Procedia Materials Science, 2014, 6: 805–811.
- [13] Bose S, Arup R. Bhattacharyya P V, et al. Fractionated crystallization in PA6 / ABS blend: Influence of a reactive compatibilizer and multiwall carbon nanotubes[J]. Polymer, 2007, 48(1): 356–362.
- [14] Ania F, Balta F J, Flores A, et al. Nanostructure and crystallization phenomena in multilayered films of alternating iPP and PA6 semicrystalline polymer[J]. European Polymer Journal, 2012, 48(1): 86–96.
- [15] 罗筑, 朱红, 于杰. 反应增容 PA6 / PBT 共混体系聚集态结构与力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(6): 107–110.
- Luo Zhu, Zhu Hong, Yu Jie. Morphology and mechanical properties of nylon-6 / PBT blends compatibilized with styrene / maleic anhydride copolymer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(6): 107–110.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性及时效性, 要求技术新颖, 论点明确, 论据可靠, 数据准确, 文字通顺、简练。稿件内容必须真实, 避免抄袭, 请作者文责自负。引用他人成果时, 请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过, 且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文, 请在来稿第一页注明名称及批准号, 本刊将优先刊登。

(1) 题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目, 反映出文章的主题, 一般不超过 20 个汉字。作者姓名在题目下按序排列, 不同工作单位的作者, 应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。联系人信息(包括姓名、学历或职称、主要研究方向)注在第一页下方。

(2) 摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要, 摘要以提供论文的内容梗概为目的, 不加评论和补充解释, 应简明、确切地论述研究目的、原理和结论, 具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求: 中英文摘要均为一段式, 内容比较具体, 一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致, 中文摘要以 200 ~ 300 字为宜, 英文摘要可略详。关键词要求 3 ~ 8 个。

(3) 正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号, 尽量减少层次; 不同层次的数字之间用小圆点相隔, 末位数字不加标点符号。如“1”, “1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4) 图表。图表要设计合理, 简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名, 纵横坐标均要注明物理量及其单位, 线条图要用矢量格式的图, 或将 *.opg, *.dwg, *.eps 等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表, 每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5) 参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限, 不可引用非公开出版或发表的文献, 不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献, 要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量, 研究性论文至少 10 篇。参考文献的著录按文章中引用的顺序依次排列, 中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者, 一律采用姓前名后的形式著录; 作者不超过 3 人时可全部著录, 超过 3 人时, 只著录前 3 位, 其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化, 可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆“工程塑料网”(http://www.epa1973.com), 进入杂志社之页, 点击“网上投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息, 便于通知联系。一般一个月左右可以查询稿件审理意见, 超过 3 个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要, 扩大学术交流渠道, 本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用, 将同时被数据库收录, 作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录, 请在投稿时声明, 否则将视为同意。