

EPDM-g-MAH 对 PA6/ABS 合金性能的影响

黄伯芬 张国强

王 樱

(南昌大学材料科学与工程学院, 南昌 330031) (南昌工程学院, 南昌 330029)

摘要 通过熔融共混法制备了马来酸酐接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM-g-MAH)增容的尼龙 6/(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(PA6/ABS)合金, 考察了 PA6/ABS 配比和 EPDM-g-MAH 用量对 PA6/ABS 合金力学性能、热学性能及吸湿状态的影响; 观察了 PA6/ABS 合金表面微观结构。结果表明, EPDM-g-MAH 是 PA6/ABS 合金的有效增容剂, 当 PA6/ABS/EPDM-g-MAH 质量比为 90/10/10 时合金综合性能最好, 尤其能显著地改善材料的冲击韧性、耐热性, 降低吸水率。

关键词 PA6/ABS 合金 马来酸酐接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物 增容剂 性能

尼龙 6(PA6) 作为五大工程塑料之一, 具有强度高、耐磨、耐油等优点, 但由于纯 PA6 存在吸水性较强、尺寸稳定性差、韧性及耐热性较差等缺点而使其应用受到一定限制。(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)具有较高的冲击强度、良好的加工稳定性, 将 PA6 与适量的 ABS 共混改性及合金化, 有望改善 PA6 性能的不足。

由于 PA6、ABS 分别为结晶、非结晶性聚合物, 两者相容性不好, 直接共混性能较差, 但可通过加入增容剂的方法来改善 PA6 与 ABS 的相容性, 提高合金材料的综合性能^[1-2]。

笔者采用马来酸酐接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM-g-MAH)作为增容剂, 通过熔融挤出、注塑制备了 PA6/ABS 合金, 并对合金进行了力学、热学等性能测试及显微观察分析, 研究了 PA6/ABS 配比和 EPDM-g-MAH 用量对 PA6/ABS 合金性能及相容性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6: 切片级, 中国石油化工股份有限公司;
ABS: 747S, 台湾奇美实业股份有限公司;
EPDM-g-MAH: 4700, 法国阿托菲纳公司。

1.2 实验设备、仪器

同向双螺杆挤出机: SHJ-20B 型, 南京杰恩特机电有限公司;

立式注塑机: PS610BM 型, 深圳宝捷信科技有限公司;

哑铃型制样机: 深圳新三思材料检测有限公司;

缺口型制样机: 深圳新三思材料检测有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT4204 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

微机控制热变形维卡软化试验机: ZFK1302-2 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

电子简支梁冲击试验机: XJJD-5 型, 承德金建检测仪器有限公司;

塑料洛氏硬度计: XHR-150 型, 上海材料试验机厂;

高性能金相显微镜: MeF-3 型, 英国剑桥公司。

1.3 试样制备

将干燥后的 PA6、ABS、EPDM-g-MAH 按一定比例混合均匀, 用同向双螺杆挤出机熔融挤出、水冷、造粒。控制挤出机 1~4 段温度分别为 230、235、230、240℃, 机头温度 240℃。

将制得的 PA6/ABS 粒料真空干燥, 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;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

测试;

洛氏硬度按 GB/T 9342-1988 测试;

热变形温度按 GB/T 1634.2-2004 测试;

维卡软化温度按 GB/T 1633-2000 测试;

吸水率按 GB/T 1034-1998 测试。

2 结果与讨论

2.1 增容剂用量的选择

固定 PA6/ABS 质量比为 90/10, 分别向 PA6/ABS 体系中加入 4 质量份(以下简称“份”)、10 份 EPDM-g-MAH 增容剂进行实验, 并与纯 PA6 进行性能对比, 结果见表 1。

表 1 PA6/ABS 合金与纯 PA6 性能对比

PA6/ABS/ EPDM-g-MAH	弯曲强度 /MPa	拉伸强度 /MPa	缺口冲击 强度/ kJ·m ⁻²	热变形温 度/℃	维卡软化 点/℃	吸水 率/%	洛氏 硬度 (HRL)
100/0/0	56.33	54.98	3.41	48.3	190.6	1.90	95
90/10/4	50.84	45.12	7.38	59.3	179.1	0.94	92
90/10/10	55.60	52.93	10.51	81.1	166.6	0.92	90

从表 1 可以看出,与纯 PA6 相比,PA6/ABS 合金的简支梁缺口冲击强度、热变形温度均有明显提高;吸水率则有明显的下降;且当 EPDM-g-MAH 用量为 10 份时其综合性能比 4 份时好。由此可以得出 EPDM-g-MAH 用量较大时,对合金性能有较好作用。为此确定加入 10 份 EPDM-g-MAH。

2.2 PA6/ABS 配比对 PA6/ABS 合金性能的影响

固定增容剂 EPDM-g-MAH 的用量为 10 份,考察 PA6/ABS 配比为 90/10、80/20、70/30、60/40 时 PA6/ABS 合金的性能。

(1) 弯曲强度和拉伸强度

图 1 为 PA6/ABS 配比对 PA6/ABS 合金弯曲强度和拉伸强度的影响。从图 1 可知,与纯 PA6 相比,PA6/ABS 合金的弯曲强度和拉伸强度有所降低,但当 PA6 的质量分数超过 90% 时变化不大。由于聚合物的强度与分子链内的化学键断裂、分子间的范德华力或氢键的断裂有关,聚合物的实际强度主要是部分氢键或范德华力的破坏^[3],由于加入 EPDM-g-MAH 和 ABS 后,EPDM-g-MAH 中的酸酐与 PA6 中的胺基作用或与酰胺基团发生替代反应生成酰亚胺和短分子链 PA,使 PA6 分子链的规整度受到破坏,使卷曲的分子链内及分子链之间的氢键数量减少,所以分子间的作用力减小,降低了结晶度;同时当 ABS 含量较多时不能与 PA6 很好地相容,表现为合金的弯曲、拉伸强度降低。

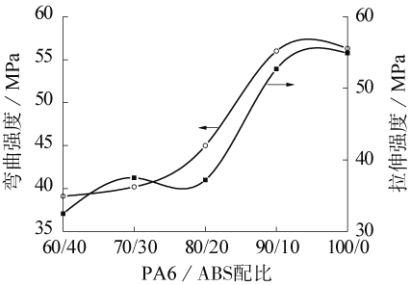


图 1 PA6/ABS 配比对合金弯曲强度和拉伸强度的影响

(2) 冲击性能

图 2 为 PA6/ABS 配比对 PA6/ABS 合金简支梁缺口冲击强度的影响。从图 2 可以看出,ABS 和

EPDM-g-MAH 的加入很好地改善了 PA6/ABS 合金的韧性,比纯 PA6 有了较大的提高,尤其当 PA6 的质量分数为 90% 时,其缺口冲击强度达到 10.51 kJ/m²,约为纯 PA6 的 3 倍。这是由于 ABS 中的丁二烯及 EPDM-g-MAH 中的 EPDM 共同作用的结果。

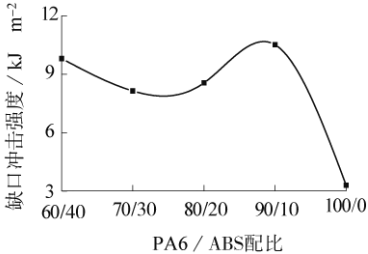


图 2 PA6/ABS 配比对合金缺口冲击强度的影响

(3) 热性能

图 3 为 PA6/ABS 配比对 PA6/ABS 合金热性能的影响。从图 3 可知,ABS 和 EPDM-g-MAH 的加入使 PA6/ABS 合金的热变形温度急剧升高,当 PA6/ABS/EPDM-g-MAH 质量比为 90/10/10 时达到峰值 81.1℃,比纯 PA6 提高了约 33℃;但其维卡软化温度呈下降趋势。这是由于一方面 ABS 具有较 PA6 高的热变形温度,随着 ABS 含量的增加,苯乙烯含量增加,由于苯乙烯具有一定的刚性,起到了骨架支撑作用,不易变形,所以合金的热变形温度相应提高;但另一方面,随着 ABS 含量的增加,丁二烯含量增加及其与 EPDM-g-MAH 中的 EPDM 的共同作用,使合金容易软化,表现为维卡软化温度随 ABS 含量的增加而降低。

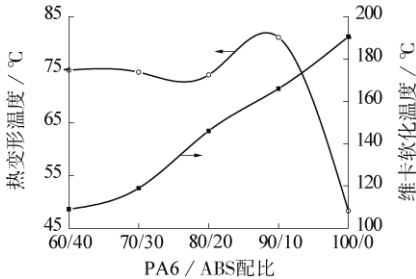


图 3 PA6/ABS 配比对合金热性能的影响

(4) 硬度和吸水率

图 4 为 PA6/ABS 配比对 PA6/ABS 合金洛氏硬度和吸水率的影响。图 4 表明,PA6/ABS 合金的洛氏硬度随着 PA6 用量的减少而有所降低,而吸水率得到明显改善,较纯 PA6 降低。这是由于随着 PA6 用量的减少,体系中橡胶相成分增大,因此洛氏硬度有所下降;由于 ABS 的吸水率仅为 0.3%,远远低于 PA6 的吸水率,同时 EPDM-g-MAH 中的 MAH 基团与 PA6 中的胺基或酰胺基团发生作用,降低了分子

的极性,当ABS的质量分数为10%时,吸水率的下降低非常明显,材料的耐水性能得到了明显改善。

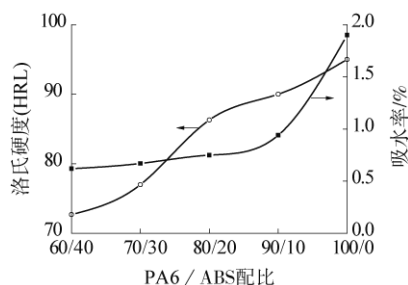


图4 PA6/ABS 对比对合金洛氏硬度和吸水率的影响

2.3 EPDM-g-MAH 用量对 PA6/ABS 合金性能的影响

固定 PA6/ABS 质量比为 90/10, 探讨了增容剂 EPDM-g-MAH 用量对 PA6/ABS 合金性能的影响。

(1) 弯曲强度和拉伸性能

图5为EPDM-g-MAH用量对PA6/ABS合金弯曲强度和拉伸性能的影响。从图5可知,EPDM-g-MAH的加入对合金的弯曲强度和拉伸强度有较大的影响,并呈曲线变化。当EPDM-g-MAH用量为10份时,PA6/ABS合金的弯曲、拉伸强度达到峰值。这是由于加入适量的增容剂时,EPDM-g-MAH中的MAH会与PA6反应,使PA6/ABS体系的表面能降低,界面间作用力增大,使两相相容性得到改善,表现为合金的弯曲强度和拉伸强度增大;当增容剂用量为10份时刚好达到平衡状态;当超过10份时,多余的EPDM-g-MAH在合金中自成一相,在一定程度上影响了合金的相容性,故而使合金的弯曲强度、拉伸强度下降较大。

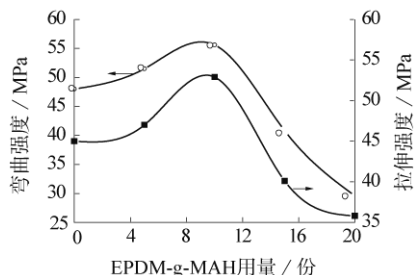


图5 EPDM-g-MAH 用量对 PA6/ABS 合金弯曲强度和拉伸强度的影响

(2) 冲击性能

图6为EPDM-g-MAH用量对PA6/ABS合金简支梁缺口冲击强度的影响。由图6可知,随着EPDM-g-MAH用量的增加,合金的缺口冲击强度明显增大。这是由于随着EPDM-g-MAH用量的增加,合金中的橡胶成分增加,容易吸收一部分冲击能量,起

到阻尼作用,导致体系的缺口冲击强度大幅度增加。当EPDM-g-MAH用量为15份时,合金的缺口冲击强度达到最大值(13.96 kJ/m²),为纯PA6的4倍以上。但其用量超过15份后,合金的缺口冲击强度不再增加而保持相对稳定。

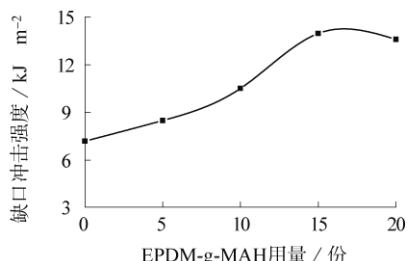


图6 EPDM-g-MAH 用量对 PA6/ABS 合金缺口冲击强度的影响

(3) 热性能

图7为EPDM-g-MAH用量对PA6/ABS合金热性能的影响。图7表明,EPDM-g-MAH用量对PA6/ABS合金的短时耐热性影响很大,合金的热变形温度随EPDM-g-MAH用量的增加而呈曲线变化,但均高于纯PA6;当EPDM-g-MAH用量为10份时,合金的热变形温度达到峰值;但其维卡软化温度随EPDM-g-MAH用量的增加而呈明显的降低趋势。

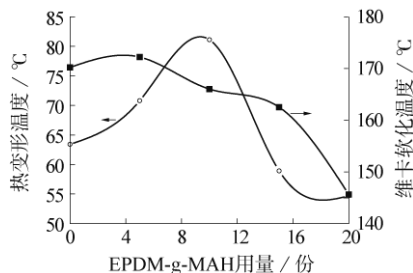


图7 EPDM-g-MAH 用量对合金热性能的影响

(4) 硬度和吸水率

图8为EPDM-g-MAH用量对PA6/ABS合金洛氏硬度和吸水率的影响。从图8可知,EPDM-g-MAH用量较低时,与纯PA6相比,PA6/ABS合金的洛氏硬度变化不大;当EPDM-g-MAH用量超过10份后,洛氏硬度下降较快。这是因为EPDM-g-MAH用量小于10份时,由于反应起到增容作用,合金结构比较密实,硬度较大;而当增容剂用量超过10份后,多余的EPDM-g-MAH在合金中自成一相,由于硬度与合金的组成和结构有关,当合金中橡胶成分增多时,导致合金的硬度随着EPDM-g-MAH用量的增加而降低。从图8还可以看出,EPDM-g-MAH用量变化与合金吸水率的关系近似为一条直线,说明EPDM-g-MAH用量对合金的吸水率影响很小。

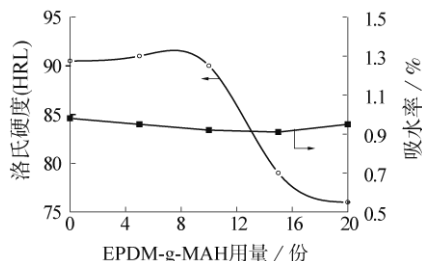
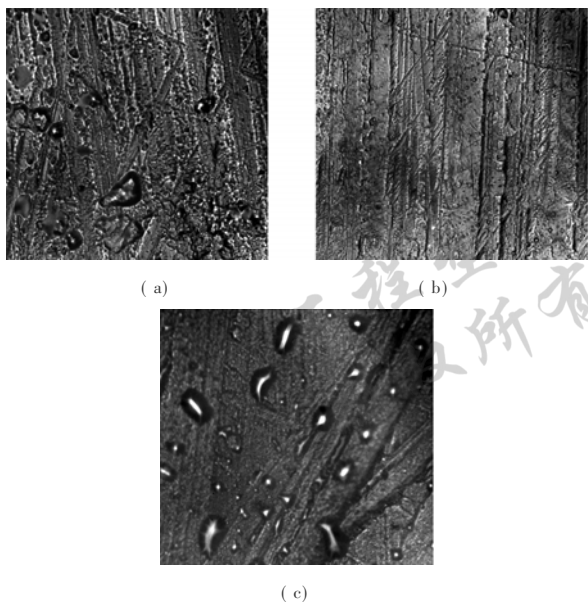


图8 EPDM-g-MAH 用量对合金硬度和吸水率的影响

2.4 PA6/ABS 合金的微观形态结构

图9为PA6/ABS合金的金相显微镜照片。从图9a可以看出,未增容的PA6/ABS共混体系中,ABS在PA6中分散很不均匀,粒子粗大,分布较宽,分散相最大尺寸达20 μm以上,ABS、PA6两者的相容性差;由图9b可见,合金结构均匀,纹理方向性



a—PA6/ABS/EPDM-g-MAH = 90/10/0;
b—PA6/ABS/EPDM-g-MAH = 90/10/10;
c—PA6/ABS/EPDM-g-MAH = 60/40/10

图9 PA6/ABS合金的金相显微镜照片

一致且没有明显的相分离现象,两相界面变得模糊,表明合金中EPDM-g-MAH中的MAH基团与PA6中的胺基或酰胺基团发生反应,降低了PA6的极性和结晶性,使分子间间隙变小,两相间结合力变大,相容性得到较大的改善,此时会表现出最佳的综合性能。从图9c可以看出,当合金中ABS含量较多时,显现出大量的白色斑点,界面清晰,分散相尺寸很大,并呈现明显的海-岛相结构,这些白色斑点为ABS颗粒,表明存在明显的相分离现象,从理论分析,此时两者不完全相容,对合金的性能有一定的影响。实验结果也表明,当PA6/ABS/EPDM-g-MAH质量比为60/40/10时,综合性能较差,这与微观分析结果相吻合。

3 结论

(1) 采用熔融共混法将PA6、ABS和EPDM-g-MAH共混制成合金。实验结果表明,EPDM-g-MAH是PA6/ABS合金有效的增容剂。

(2) PA6/ABS配比及EPDM-g-MAH用量对PA6/ABS合金热学性能、力学性能的影响很大。当PA6/ABS/EPDM-g-MAH质量比为90/10/10时,合金的综合性能最好,尤其能显著地改善合金材料的冲击韧性、耐热性,降低吸水率。

(3) PA6/ABS合金的微观结构分析表明,适量的EPDM-g-MAH可有效改善PA6与ABS两相的相容性,ABS粒子在体系中分布均匀,分散粒径变小,无明显相界面。

参考文献

- [1] 陈力,蔡绪福. ABS/PA6共混体系的反应性增容研究[J]. 塑料科技, 2005(10): 39-41.
- [2] 李超,李光吉,王志. 超韧PA6/ABS合金的制备[J]. 塑料工业, 2005, 33(9): 22-23.
- [3] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990: 312-314.

EFFECT OF EPDM-g-MAH ON PROPERTIES OF PA6/ABS ALLOY

Huang Bofen¹, Zhang Guoqiang¹, Wang Ying²

(1. Institute of Material Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

2. Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330029, China)

ABSTRACT PA6/ABS alloy was prepared with EPDM-g-MAH as the compatilizer by melting crossblend. The effects of PA6/ABS composition ratio and EPDM-g-MAH content on the mechanical properties, thermodynamics properties and water absorption of the PA6/ABS alloy were investigated. The surface micro-structure of the PA6/ABS alloy was studied. The results indicated that EPDM-g-MAH was an effective compatilizer for PA6/ABS alloy, the alloy possessed the best comprehensive property when the mass ratio of PA6/ABS/EPDM-g-MAH was 90/10/10, especially on impact toughness, heat distortion temperature and water absorption of the alloy.

KEYWORDS PA6/ABS alloy, EPDM-g-MAH, compatibilizer, property