

EPDM 接枝马来酸酐增韧聚酰胺 6 的性能及冲击断面形态

曾幸荣, 赵建青, 庞 纯, 龚克成

(华南理工大学 高分子材料科学与工程系, 广东 广州 510640)

摘要: 研究了 EPDM 接枝马来酸酐(EPDM-g-MAH)用量对聚酰胺 6(PA6)性能的影响及 PA6/EPDM-g-MAH 共混物的冲击断面形态。结果表明: EPDM-g-MAH 分散相颗粒与 PA6 基体能形成牢固的结合, 对 PA6 具有显著的增韧改性作用; 当 PA6/EPDM-g-MAH 的用量比为 90/10 时, 共混物的综合性能最理想, 其常温(25℃)及低温(-20℃)下的冲击强度分别比纯 PA6 增大 64.8% 和 106.6%, 而且具有良好的挤出和注射成型加工性能。

关键词: 聚酰胺 6; EPDM 接枝马来酸酐; 共混物; 增韧; 力学性能; 扫描电子显微镜

中图分类号: TQ330.1⁺2; TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2002)03-0142-04

聚酰胺 6(PA6, 俗称尼龙 6)具有强度高、耐热、耐磨、自润滑、耐腐蚀、耐油、抗震和易成型加工等优良性能, 在汽车、机械、电子、电气以及日常生活等领域广泛应用。但 PA6 也存在低温条件下冲击强度急剧下降、使用寿命大大缩短、吸湿性强、尺寸稳定性差等缺点, 使其在某些领域的应用受到一定限制^[1~3]。

多年来, 人们采用共混、共聚、填充、增强、分子复合等改性手段改进和提高 PA6 的性能, 其中共混改性以投资少、见效快的特点成为近十多年发展最为迅速的方法之一^[2~4]。

本研究采用 EPDM 接枝马来酸酐(EPDM-g-MAH)作 PA6 的增韧改性剂, 制备了 PA6/EPDM-g-MAH 共混物, 并研究了其性能及冲击断面形态, 现将具体情况介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料

PA6, Zytel 7331F 型, 美国杜邦公司产品; EPDM-g-MAH, 工业品, 市售。

作者简介: 曾幸荣(1962-)男, 广东连平人, 华南理工大学高分子材料科学与工程系教授, 工学博士, 主要从事橡胶塑料加工与改性、功能高分子材料、高分子材料近代测试与表征等方面的科研和教学工作。

1.2 共混物的制备工艺及试样制备

将 PA6 放在 90℃ 的烘箱中干燥 12 h, EPDM-g-MAH 放在 80℃ 的烘箱中干燥 4 h, 再将这两种材料高速混合后送入 SJSH-Z-30 型双螺杆挤出机, 并在一定条件下进行熔融共混挤出造粒。

将所得共混物粒料在 85℃ 的烘箱中干燥 12 h, 然后在一定条件下采用 TTI-160F Φ45 型注塑机注射成型, 制成供各种力学性能测试使用的标准试样。

1.3 性能测试

(1) 力学性能

拉伸强度和扯断伸长率采用英国 INSTRON 1122 型万能试验机按 GB/T 1042—92 进行测试; Izod 缺口冲击强度采用 UJ-4 型 Izod 悬臂梁冲击试验机按 GB 1043—80 进行测试。

(2) 热变形温度

采用针入试验法, 在载荷为 10.0 N 及升温速率为 5℃·min⁻¹ 下用 XWJ-500A 型热机分析仪测量试样的变形, 取试样开始出现明显变形时对应的温度作为该试样的热变形温度。

1.4 冲击断面的形态

冲击试样断面在真空中喷镀一层金膜后, 用日本日立公司制造的 S-550 型扫描电子显微镜(SEM)观察冲击断面形态。

2 结果与讨论

2.1 EPDM-g-MAH 用量对共混物性能的影响

EPDM-g-MAH 用量对共混物性能的影响如表 1 所示。

表 1 EPDM-g-MAH 用量对共混物性能的影响

性 能	PA6/EPDM-g-MAH 用量比				
	100/0	96/4	93/7	90/10	85/15
拉伸强度/MPa	67.5	57.6	55.2	51.8	46.4
扯断伸长率/%	44.0	47.2	50.2	55.1	63.6
冲击强度/(kJ·m ⁻²)					
25℃	8.8	10.4	12.7	14.5	18.3
-20℃	6.1	8.1	10.3	12.6	16.0
热变形温度/℃	176.6	161.4	158.1	154.8	154.6

从表 1 可以看出,随着 EPDM-g-MAH 用量的增大,共混物的拉伸强度和热变形温度逐渐下降,其原因在于 EPDM-g-MAH 的分子主链是 EPDM,支链上的马来酸酐(MAH)的含量不高,基本保留着 EPDM 的性能,其拉伸强度比 PA6 小,耐热性也比 PA6 差,因此,在 PA6 中加入 EPDM-g-MAH 会导致拉伸强度和耐热性下降。

随着 EPDM-g-MAH 用量的增大,共混物的冲击强度和扯断伸长率均逐渐增大,当 EPDM-g-MAH 用量增至 15 份时,共混物在常温(25℃)下的冲击强度和扯断伸长率分别比纯 PA6 提高 107.9%和 44.5%,表明 EPDM-g-MAH 对 PA6 有良好的增韧作用。

在-20℃的低温条件下,纯 PA6 及 PA6/EPDM-g-MAH 共混物的冲击强度均比常温下有所下降,其中纯 PA6 的下降幅度为 30.7%;而 EPDM-g-MAH 加入量为 4,7,10 和 15 份时共混物的下降幅度分别为 22.1%,18.9%,13.1%和 12.6%,可见 EPDM-g-MAH 在低温下对提高 PA6 的冲击强度效果更好,而且随着 EPDM-g-MAH 用量的增大,其低温增韧效果更明显。

由于 EPDM-g-MAH 中的 EPDM 具有高弹性,而其支链上的马来酸酐基团又具有较高的反应活性,在高温混炼时可与 PA6 分子链末端的氨基发生化学反应,形成牢固的共价键^[5,9],从而使 PA6 的冲击强度得到显著提高。同时,由于 EPDM 具有非常优异的低温柔韧性,因此,在低温下 EPDM-g-MAH 对 PA6 的增韧效果更加突

出。

在试验过程中还发现,共混物的挤出情况都非常稳定,料条表面光滑,注射成型加工的试样表面平整光滑,易脱模,这进一步说明 EPDM-g-MAH 与 PA6 有良好的相容性,共混物具有良好的成型加工性能。

但当 EPDM-g-MAH 用量为 15 份时,共混物注射成型时的注射压力应适当提高,主要是 EPDM-g-MAH 的相对分子质量及熔融粘度比 PA6 高,用量较大时共混物的流动性变差的缘故。

综合考虑,EPDM-g-MAH 用量为 10 份时,共混物的综合性能较为理想,其常温及低温冲击强度分别比纯 PA6 提高 64.8%和 106.6%;拉伸强度和热变形温度分别下降 23.3%和 12.3%,但仍保持相当高的水平,可满足大多数领域的使用要求。

2.2 冲击断面的 SEM 观察

试样在-20℃低温下的冲击断裂表面 SEM 照片见图 1。

从图 1(a)可以看出,纯 PA6 样品的冲击断裂表面凹凸起伏较小,过渡比较平缓。

从图 1(b)可以看出,当 EPDM-g-MAH 用量为 4 份时,PA6 连续相基体中含有一些 EPDM-g-MAH 分散相颗粒,经过冲击作用后分散相颗粒仍牢牢地包埋在连续相基体中,并没有发生脱粘空化,说明 EPDM-g-MAH 与 PA6 的相界面结合力较强,对 PA6 起到了有效的增韧作用。

从图 1(c)可以看出,当 EPDM-g-MAH 用量为 10 份时,共混物冲击断面形态呈现出较多的大小不一、形状不规则的“鳞片”状结构,在冲击过程中的形成和发展需要耗散较多的能量,因此试样具有较高的冲击强度。

从图 1(d)可以看出,当 EPDM-g-MAH 用量增大到 15 份时,共混物冲击断面呈现形状复杂、表面粗糙的“蜂窝”状结构,是在冲击能作用下分散相 EPDM-g-MAH 颗粒与 PA6 基体产生相分离时形成的。由于 EPDM-g-MAH 和 PA6 的相界面结合力较大,要形成这种“蜂窝”状结构需要耗散大量的冲击能,因此试样具有较高的冲击强度。



(a) PA6/EPDM-g-MAH 的用量比为 100/0



(b) PA6/EPDM-g-MAH 的用量比为 96/4



(c) PA6/EPDM-g-MAH 的用量比为 90/10



(d) PA6/EPDM-g-MAH 的用量比为 85/15

图1 试样在 -20°C 低温下的冲击断裂表面 SEM 照片

通过观察可发现, EPDM-g-MAH 在 PA6 基体中的分散不均匀, 尤其是 EPDM-g-MAH 用量较大时, 其“蜂窝”状结构尺寸较大, 这是由于 PA6 和 EPDM-g-MAH 的相对分子质量及熔融粘度差别较大, 不易混炼均匀造成的。但是, EPDM-g-MAH 仍能对 PA6 起到良好的增韧作用。

可以设想, 如果选择适当相对分子质量及接枝率的 EPDM-g-MAH 或针对 PA6 及 EPDM-g-MAH 各自的特点, 探索出适宜的共混挤出和成型加工工艺条件以及通过改进双螺杆挤出机和注

塑机的螺杆的结构设计, 制造出更加适宜 PA6 和 EPDM-g-MAH 共混加工的设备, 则可通过调整控制 EPDM-g-MAH 在 PA6 中的相态结构, 尽可能发挥 EPDM-g-MAH 的增韧作用, 从而得到具有较高冲击强度又能基本保持原有拉伸强度和耐热性的高性能 PA6。

3 结论

(1) EPDM-g-MAH 与 PA6 可形成牢固的相界面结合而对 PA6 起到良好的增韧作用。

(2)当 PA6/ EPDM-g-MAH 的用量比为 90/10 时,共混物的综合性能最理想,其常温 and 低温冲击强度分别比纯 PA6 提高 64.8%和 106.6%;拉伸强度和热变形温度分别下降 23.3%和 12.3%,但仍保持相当高的水平。

(3)PA6/ EPDM-g-MAH (用量比为 90/10)共混物挤出、注射成型加工性能良好,具有应用开发价值。

参考文献:

[1] 王学军,周柏阳. 耐低温改性尼龙 6 的研究[J]. 工程塑料应

用, 1994, 22(5): 17-20.

[2] 贺小华,王霞瑜. 聚酰胺 6 共混改性的新进展[J]. 合成树脂及塑料, 2000, 17(1): 58-59.

[3] 钟明强,刘俊华. 尼龙 6 共混改性研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2000, 12(2): 62-64.

[4] Padwa A R. Compatibilized blends of polyamide-6 and polyethylene [J]. Polym. Eng. Sci., 1992, 32(22): 1703-1710.

[5] Chen G X, Liu J J. Effect of compatibilization on the properties of HIPS/PA1010 blends [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2000, 76(6): 799-806.

[6] 张祥福,张隐西,郑海欧,等. 相容剂在三元乙丙橡胶/聚酰胺共混物中的应用[J]. 橡胶工业, 1994, 41(1): 42-46.

收稿日期: 2001-10-04

Properties of PA6 toughened with EPDM-g-MAH and study on its impact fracture surface

ZENG Xing-rong, ZHAO Jian-qing, PANG Chun, GONG Ke-cheng

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The influence of EPDM-g-MAH addition level on the properties of PA6 was studied and the impact fracture surface of PA6/EPDM-g-MAH blend was investigated by SEM. The results showed that the EPDM-g-MAH particles of discontinuous phase were firmly bound to PA6 matrix to give the latter a significant toughening effect; and when the blending ratio of PA6/EPDM-g-MAH was 90/10, the best comprehensive properties of the blend were obtained, its impact strengths at 25 °C and -20 °C were respectively higher than those of PA6 by 64.8% and 106.6%, and moreover, the blend had excellent processibility for extrusion and inject.

Keywords: PA6; EPDM-g-MAH; blend; toughening; mechanical properties; SEM

2, 5-二叔丁基对苯二酚

代号: DBH(或 DBHQ) 分子式: $C_{14}H_{22}O_2$ 相对分子质量: 222.33

规格指标: 外观: 灰白色或微黄色结晶体 熔点: 217~219 °C

质量分数: > 0.98 包装: 内塑袋外纸桶包装。

用途: 用作天然橡胶、合成橡胶及胶乳抗氧化剂,能延缓硫化胶及未硫化胶的氧化及紫外光老化,是一种不污染橡胶制品的、日光照射也不变色的无着色性、非污染性防老剂,抗氧化方面优于通常的防老剂,亦可提高橡胶制品耐热性和耐屈挠龟裂性。本品对胶粘剂的防老化效果亦好。

本品宜用于制造浅色橡胶制品、医疗用品、胶乳制品和胶粘带等。亦可作为油类和合成树脂的抗氧化剂。在塑料工业中可作为聚烯烃和聚甲醛的热、光稳定剂。

山东省微山县化工厂

地址: 山东省微山县城戚城北路 36 号 邮编: 277600

电话: (0537)8224708 传真: (0537)8225708 联系人: 周敬 朱林

http://www.sdwsgh.com E-mail: zhulinlw@sohu.com