

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.06.008

低光泽 PA6 / ABS 合金的影响因素

陈健^{1,2,3}

(1. 中煤科工集团重庆研究院有限公司, 重庆 400037; 2. 重庆科聚孚工程塑料有限责任公司, 重庆 401332;
3. 重庆市高性能工程塑料工程技术研究中心, 重庆 401332)

摘要:以苯乙烯-丙烯腈-马来酸酐三元无规共聚物 (SAM) 为增容剂, 研究了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 含量、SAM 和 Blendex BMAT 消光剂对聚酰胺 6 (PA6) / ABS 合金光泽度和力学性能的影响。结果表明, 当 ABS 含量为 20~30 份时, PA6 / ABS 合金的光泽度相比纯 PA6 明显下降, 且当 ABS 含量为 30 份时, 合金的韧性大幅提高, 缺口冲击强度为 77.4 kJ/m²; SAM 能有效提高 PA6 和 ABS 的相容性, 使分散相尺寸变小, 提高了合金的拉伸强度和缺口冲击强度, 但合金的光泽度有轻微上升; Blendex BMAT 消光剂能够有效降低合金的光泽度, 随着加入量的增加, 合金的缺口冲击强度下降, 当添加量为 3 份时, 合金具有较好的力学性能和较低的光泽度, 拉伸强度为 46.5 MPa, 缺口冲击强度为 61.2 kJ/m², 表面光泽度为 11.2%。

关键词:聚酰胺 6 / 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料合金; 低光泽; 消光剂; 苯乙烯-丙烯腈-马来酸酐三元无规共聚物

中图分类号: TQ323.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2019)06-0043-05

Influence Factors of Low Gloss PA6 / ABS Alloys

Chen Jian^{1,2,3}

(1. China Coal Technology Engineering Group Chongqing Research Institute, Chongqing 400037, China;

2. Chongqing Copolyforce Engineering Plastics Co., Ltd., Chongqing 401332, China;

3. Chongqing Engineering Technology Research Center of High Performance Engineering Plastics, Chongqing 401332, China)

Abstract : The effects of ABS content, styrene-acrylonitrile-maleic anhydride terpolymer (SAM) and flattening agent (Blendex BMAT) on the glossiness and mechanical properties of PA6 / ABS alloys were studied with SAM as compatibilizer. The results show that when ABS content is 20~30 phr, the glossiness of PA6 / ABS alloy decreases obviously compared with pure PA6, and when ABS content is 30 phr, the toughness of the material increases greatly, the notched impact strength is 77.4 kJ/m². SAM can effectively improve the compatibility of PA6 and ABS, make the size of dispersed phase smaller, improve the tensile strength and notched impact strength of the alloy, but the glossiness increases slightly. The flattening agent can effectively reduce the glossiness of the alloy. With the increase of the flattening agent amount, the notched impact strength of the alloy is decreased. When the addition amount of flattening agent is 3 phr, the alloy has better mechanical properties and lower glossiness. The tensile strength is 46.5 MPa, the notch impact strength is 61.2 kJ/m², and the surface glossiness is 11.2%.

Keywords : polyamide 6 / acrylonitrile-butadiene-styrene plastic alloy ; low gloss ; flattening agent ; styrene-acrylonitrile-maleic anhydride terpolymer

聚酰胺 (PA) 具有优良的力学性能、自润滑性、耐磨性和电绝缘性等, 是最重要的工程塑料之一。但其存在吸水率高、尺寸稳定性差、低温和干态冲击强度低等缺点, 限制了其在工业领域的应用^[1-3]。孟山都公司最先开发出 PA / 丙烯腈-丁二烯-苯乙

烯塑料 (ABS) 合金, 具有极高的冲击强度和优良的综合性能, 引起了广泛的注意^[4]。与 PA 相比, PA / ABS 合金在保持自身化学稳定性和耐热性基础上, 耐水性、尺寸稳定性、冲击强度得到大幅提升, 可以广泛地应用在汽车领域, 尤其是 PA / ABS 合金的光

通讯作者: 陈健, 硕士, 助理研究员, 主要从事改性工程塑料的研究 E-mail: chenjian2086@163.com

收稿日期: 2019-03-18

引用格式: 陈健. 低光泽 PA6 / ABS 合金的影响因素 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(6): 43-47.

Chen Jian. Influence factors of low gloss PA6 / ABS alloys[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6): 43-47.

泽度远低于聚碳酸酯(PC)/ABS合金,特别适用于汽车内饰件,如空调出风口、仪表盘等汽车腰线以上的零部件。这些零部件要求材料光泽度尽可能低,以减弱光线反射,缓解驾驶员视觉疲劳。因此,低光泽PA/ABS合金的开发和研究有着重要的实际应用需求。

目前,研究低光泽度PA6/ABS合金的文献较少,杜赏等^[5]在研究PA6/ABS合金的断裂形态和性能时发现,矿物粉的加入使得合金具有较优的哑光效果,然而合金的缺口冲击强度明显下降。基于此,笔者对低光泽PA6/ABS合金的性能进行详细探讨,拟通过添加增容剂苯乙烯-丙烯腈-马来酸酐三元无规共聚物(SAM)以及消光剂(BMAT)的共同作用,在保证高力学性能的情况下,有效降低合金的光泽度。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6:M2400,广东新会美达锦纶股份有限公司;

ABS:ERMA 151B,韩国锦湖石油化学公司;

SAM:800,嘉兴华雯化工有限公司;

消光剂:Blendex BMAT,美国加拉塔化工公司;

硅油:1000#,市售;

抗氧剂:1010,168,市售。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机:SHR-100型,张家港亿利机械有限公司;

双螺杆挤出机:TE-35型,江苏科亚化工装备有限公司;

注塑机:SZ-90型,广东东华机械有限公司;

电子拉力试验机:XLD-20型,承德金建检测仪器有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJU-5.5型,承德金建检测仪器有限公司;

光泽度仪:GM-268 plus型,日本柯尼卡美能达株式会社;

工业检测显微镜:MA2001型,重庆光电仪器有限公司。

1.3 样品制备

按表1的配方称取PA6、ABS、增容剂SAM、消光剂、抗氧剂和硅油等实验原材料和助剂,在高速混合机中混合均匀,用双螺杆挤出机熔融挤出造粒,挤出机各段温度为230~250℃,螺杆转速为350 r/

min;所得粒料在90℃干燥箱中干燥4 h,将干燥好的粒料加入注塑机注塑成标准测试样品,注塑温度为230~250℃。样品在室温下放置24 h后进行各项性能测试。

表1 低光泽PA6/ABS合金配方

材料	样品编号								
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
PA6	70	70	70	70	80	60	70	70	70
ABS	30	30	30	30	20	40	30	30	30
SAM	-	3	5	8	5	5	5	5	5
消光剂	-	-	-	-	-	-	1	3	5
抗氧剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
硅油	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

注:抗氧剂1010和168的配比为1:2。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040.2-2006测试,拉伸速率为50 mm/min;

缺口冲击强度按GB/T 1843-2008测试,缺口为A型缺口;

光泽度按GB/T 8807-1988测试,测试角度为60°;

光学显微镜测试:将材料注塑成直径10 cm的圆片,观察中心点附近表面形貌,放大倍数为800倍。

2 结果与讨论

2.1 ABS含量对PA6/ABS合金性能的影响

在PA6/ABS合金中,在很大的共混比例范围内,PA都是作为连续相存在,ABS作为分散相分散在PA6基体中^[6],蔡绪福等^[7]研究了ABS/PA6/苯乙烯-马来酸酐(SMA)共混体系的结构和性能,认为ABS/PA6体系中加入SMA作为增容剂,ABS与PA6仍只能在某一配比范围内才会有较好的相容性,从而形成均匀分散的微观形态。不同ABS含量的PA6/ABS合金的拉伸强度和缺口冲击强度如图1所示。

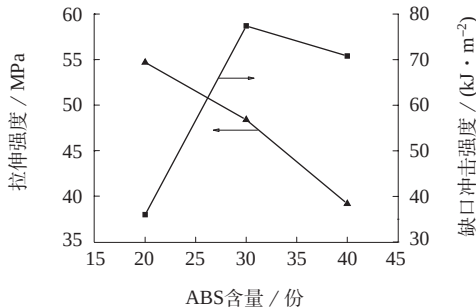


图1 不同ABS含量的PA6/ABS合金的拉伸强度和缺口冲击强度

由图1可以看出,当ABS含量为20份时,PA6/ABS合金的拉伸强度为54.7 MPa,随着ABS含

量的增加,合金的拉伸强度不断降低,当 ABS 含量增加至 40 份时,拉伸强度已降至 39.2 MPa。这是因为在以 PA6 为连续相的 PA6 / ABS 合金中,增加弹性模量较小的 ABS 的含量,使得合金在受到拉伸应力时产生了应力集中,引起整个体系拉伸性能的降低。而缺口冲击强度随着 ABS 含量的增加先上升后下降,在 ABS 含量达到 30 份时达到最大值,为 77.4 kJ/m²。这是由于随着 ABS 含量的增加,合金在受到冲击时丁二烯橡胶颗粒作为应力集中点,诱发基体产生大量银纹和剪切带,消耗大量能量,从而使合金的韧性迅速增加,而当 ABS 含量增加到一定程度,与 PA6 的相容性下降,宏观上表现为合金的冲击强度下降。

物体表面光泽和物体表面的粗糙程度紧密相关,表面粗糙度越高,则光泽度越低。不同 ABS 含量的 PA6 / ABS 合金表面的光泽度列于表 2,相应的微观形貌如图 2 所示。

表 2 不同 ABS 含量的 PA6 / ABS 合金表面的光泽度

样品编号	ABS 含量 / 份	光泽度 / %
纯 PA6	0	84.3
5 [#]	20	15.4
3 [#]	30	17.7
6 [#]	40	49.7



(a) (b) (c)

a—5[#]; b—3[#]; c—6[#]

图 2 不同 ABS 含量的 PA6 / ABS 合金的表面形貌

由表 2 可知,纯 PA6 的光泽度是 84.3%,加入 20 份 ABS 后 PA6 / ABS 合金的光泽度迅速下降至 15.4%。PA6 / ABS 合金的表面光泽度主要取决于样品表面的平整度,由于 PA6 和 ABS 的相容性差,ABS 作为分散相在 PA6 连续相中的粒径较大,合金表面较粗糙(见图 2a),所以光泽度降低;继续增加 ABS 含量至 30 份,PA6 / ABS 合金中连续相和分散相结构未发生改变(见图 2b),光泽度轻微上升至 17.7%。当 ABS 含量为 40 份时,PA6 / ABS 合金的光泽度上升至 49.7%。这可能是由于当 ABS 含量增加到一定程度时,发生聚合物间的相转变而形成双连续结构^[8-10],使得两相界面模糊,导致合金的表面由粗糙变得光滑(见图 2c),使合金的光泽度增大。

2.2 增容剂含量对 PA6 / ABS 合金性能的影响

增容剂 SAM 与 ABS 结构相似,具有很好的相

容性,又因马来酸酐基团的存在,能与端氨基发生反应,因此能用于 PA6 / ABS 合金中改善共混物的相容性^[11-15]。

图 3 是不同 SAM 含量的 PA6 / ABS 合金的拉伸强度和缺口冲击强度。

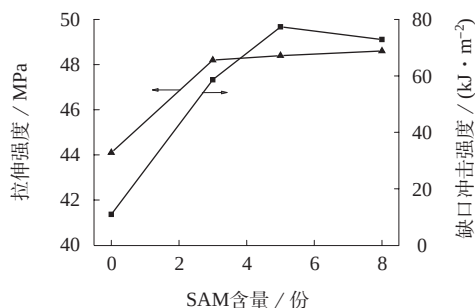


图 3 不同 SAM 含量的 PA6 / ABS 合金拉伸强度和缺口冲击强度

由图 3 可看出,随着 SAM 含量的增加,PA6 / ABS 合金的拉伸强度呈上升趋势,未添加 SAM 的 PA6 / ABS 合金的拉伸强度只有 44.1 MPa,添加 3 份 SAM 后合金的拉伸强度迅速增加到 48.2 MPa,当 SAM 增加到 5 份时,合金的拉伸强度为 48.4 MPa,比未添加 SAM 的合金拉伸强度提高 9.8%;而 PA6 / ABS 合金的缺口冲击强度随着 SAM 含量的增加而增大,未添加 SAM 的合金的缺口冲击强度为 10.9 kJ/m²,当 SAM 含量为 5 份时,合金的缺口冲击强度达到最大值,为 77.4 kJ/m²,比未添加 SAM 时合金缺口冲击强度提高了 6 倍,继续增加 SAM 含量,缺口冲击强度有所下降。这是由于未加入 SAM 时,ABS 分散相在 PA6 基体中分散不均匀,颗粒尺寸较大;加入增容剂 SAM 后,ABS 分散相尺寸减小,PA6 和 ABS 两相界面结合力增强,导致合金的强度和韧性增加。而当 SAM 含量继续增加至临界值后,部分 SAM 在 PA6 和 ABS 的相界面处团聚,形成 PA6 / SAM 的接枝胶束聚集体^[13,15-17],使得合金的冲击性能下降。

因此,PA6 / ABS 质量比为 70 / 30 的共混体系中,SAM 含量为 5 份时既有较高的强度,又有较好的韧性,综合性能最佳。

表 3 是加入不同含量增容剂 SAM 的 PA6 / ABS 合金表面的光泽度。

表 3 不同含量增容剂 SAM 的 PA6 / ABS 合金表面的光泽度

样品编号	SAM 含量 / 份	光泽度 / %
1 [#]	0	13.7
2 [#]	3	14.2
3 [#]	5	17.7
4 [#]	8	57.7

由表3可见,随着增容剂SAM的加入,PA6/ABS合金的光泽度不断增大,当SAM含量增加到8份时,PA6/ABS合金的光泽度已高达57.7%,说明SAM的加入改善了PA6和ABS的相容性,降低了ABS分散相的尺寸,同时使得两相界面模糊,宏观上表现为材料表面光滑,光泽度提高。

图4是不同SAM含量的PA6/ABS合金的微观形貌。

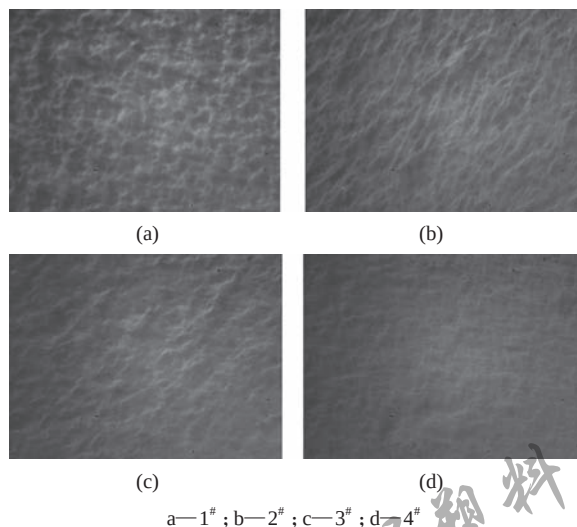


图4 不同SAM含量的PA6/ABS合金的表面形貌

由图4可以看出,不加SAM的PA6/ABS合金表面最粗糙(1[#]样品),呈密集的蜂窝状结构,加入SAM后合金表面变为沟壑状结构(2[#]样品),并随着SAM含量的增加,合金表面沟壑深度不断变浅(3[#],4[#]样品),趋于光滑,这与表3的光泽度数据变化趋势一致。

2.3 消光剂含量对PA6/ABS合金性能的影响

Blendex BMAT消光剂是交联苯乙烯-丙烯腈聚合物,分子量较大,在PVC,ABS及苯乙烯类热塑性树脂中有很好的相容性,可制备优异的亚光制品,同时不影响物理和力学性能。不同Blendex BMAT消光剂含量的PA6/ABS合金的光泽度列于表4。

表4 不同消光剂含量的PA6/ABS合金的光泽度

试样编号	消光剂含量/份	光泽度/%
3 [#]	0	17.7
7 [#]	1	15.8
8 [#]	3	11.2
9 [#]	5	5.4

由表4可看出,随着消光剂含量的增加,PA6/ABS合金的光泽度不断下降,说明消光剂有效降低PA6/ABS合金的光泽度,当其用量为5份时,合金(9[#]样品)的光泽度已不到3[#]样品的1/3。

不同Blendex BMAT消光剂含量的PA6/ABS合金的表面形貌如图5所示。由图5可以看出,未加消光剂的3[#]样品的表面较粗糙,呈浅沟壑状分布,随着消光剂含量的增加,样品表面的沟壑状特征越来越明显,沟槽深度也不断增大(7[#],8[#],9[#]样品),这与表4的光泽度数据相吻合。

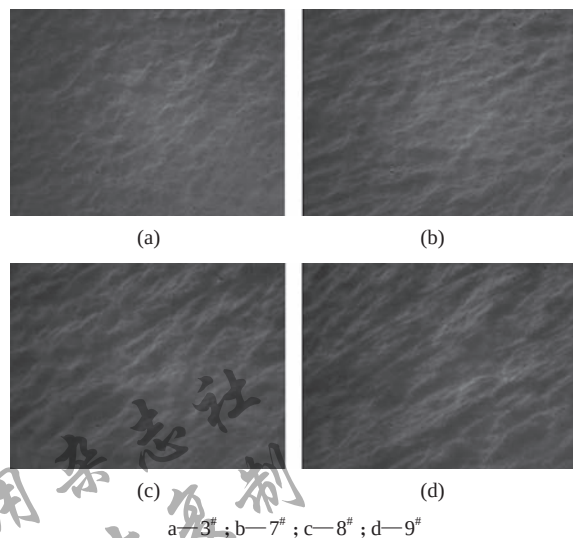


图5 不同消光剂含量的PA6/ABS合金的表面形貌

图6是不同Blendex BMAT消光剂含量的PA6/ABS合金的拉伸强度和缺口冲击强度。

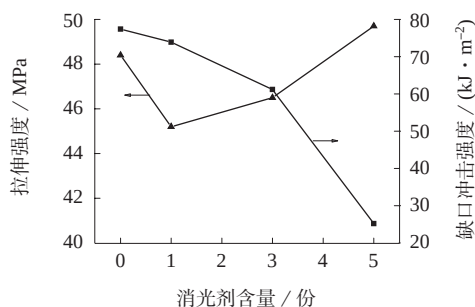


图6 不同消光剂含量的PA6/ABS合金的拉伸强度和缺口冲击强度

从图6可以看出,当消光剂含量增加到1份时,PA6/ABS合金的拉伸强度由未添加时的48.4 MPa降至45.2 MPa;当消光剂含量增加到3份时,拉伸强度增加到46.5 MPa,继续增加BMAT含量,拉伸强度进一步提高。而合金的缺口冲击强度随着消光剂含量的增加呈单调减小的趋势,当消光剂含量增加到3份时,合金的缺口冲击强度由未添加时的77.4 kJ/m²降至61.2 kJ/m²;当消光剂含量增至5份时,缺口冲击强度陡降至25.2 kJ/m²。这可能是因为Blendex BMAT消光剂是一种高分子量的交联苯乙烯-丙烯腈聚合物,加入PA6/ABS合金中相当于加入了拉伸强度较高的树脂,当

加入的消光剂含量较低时,与体系的相容性差占主导,表现为拉伸强度下降,而当消光剂含量较高时,体现出消光剂高强度的特点,导致拉伸强度增大。而韧性变差则是由于消光剂自身脆性大及与体系的相容性差所致。因此,消光剂添加量为 3 份时,PA6 / ABS 合金具有较好的力学性能和较低的光泽度,综合性能较佳。

3 结论

(1) 当 ABS 含量为 30 份时, PA6 / ABS 合金的光泽度相比纯 PA6 下降明显,且冲击韧性大幅提高,缺口冲击强度为 77.4 kJ/m^2 。

(2) 增容剂 SAM 含量为 5 份时,对 PA6 / ABS 合金光泽度影响较小,与未加 SAM 的合金相比,拉伸强度提高 9.8%,缺口冲击强度提高 6 倍。

(3) Blendex BMAT 消光剂用于 PA6 / ABS 合金具有较好的消光效果,当添加量为 3 份时,合金的拉伸强度为 46.5 MPa,缺口冲击强度为 61.2 kJ/m^2 ,表面光泽度为 11.2%。

参考文献

- [1] 李超,李光吉,王志. 超韧 PA6 / ABS 合金的制备[J]. 塑料工业, 2005, 33(9):22-24.
Li Chao, Li Guangji, Wang Zhi. Preparation of super toughened PA6 / ABS blend[J]. China Plastics Industry, 2005, 33(9):22-24.
- [2] 王玮,王荣伟. PA6 / ABS 合金及其增容剂的应用[J]. 塑料工业, 2004, 32(4):52-53.
Wang Wei, Wang Rongwei. Super-toughened PA6 / ABS Alloys with SAM as compatibilizer[J]. China Plastics Industry, 2004, 32(4):52-53.
- [3] Jo E M A, Hage E, Carvalho A J F. Morphological, mechanical and thermal properties of nylon 6 / ABS blends using glycidyl methacrylate-methyl methacrylate copolymers[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(16):4 239-4 246.
- [4] 邱志勇,李松,张增民. PA / ABS 塑料合金的研制[J]. 现代塑料加工应用, 1996(1):1-5.
Qiu Zhiyong, Li Song, Zhang Zengmin. Study and preparation of PA / ABS alloy[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 1996(1):1-5.
- [5] 杜赏. 矿物粉填充 PA6 / ABS 高胶粉合金的断裂形态和性能研究[D]. 上海: 复旦大学, 2012.
Du Shang. Study on fracture morphology and properties of PA6 / ABS high-rubber powder filled with mineral powder[D]. Shanghai:Fudan University, 2012.
- [6] 王忠健,张祥福,周文. PA / ABS 合金的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(9):46-48.
Wang Zhongjian, Zhang Xiangfu, Zhou Wen. Advance in the research of PA / ABS alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2001, 29(9):46-48.
- [7] 蔡绪福,陈力,鲁成祥. ABS / PA6 / SMA 共混体系的结构与性能[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2005, 37(6):81-86.
Cai Xufu, Chen Li, Lu Chengxiang. Study on the structure and properties of ABS / PA6 / SMA blends[J]. Journal of Sichuan University:Engineering Science Edition, 2005, 37(6):81-86.
- [8] Castro L D C, Oliveira A D, Kersch M, et al. Effects of mixing protocol on morphology and properties of PA6 / ABS blends compatibilized with MMA-MA[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(27):DOI:10.1002/app.43612.
- [9] Li Yongjin, Shimizu H. Co-continuous polyamide 6 (PA6) / acrylonitrile - butadiene-styrene (ABS) nanocomposites[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2005, 26(9):710-715.
- [10] Jafari S H, Pötschke P, Stephan M, et al. Multicomponent blends based on polyamide 6 and styrenic polymers:Morphology and melt rheology[J]. Polymer, 2002, 43(25):6 985-6 992.
- [11] 郭建兵,于杰,姜岩世,等. 共混工艺对 SMAH 增容 ABS / PA6 共混物形态和力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(3):27-30.
Guo Jianbing, Yu Jie, Jiang Yanshi, et al. Influence of blending procedure on morphology and mechanical properties of ABS / PA6 compatibilized by styrene-maleic anhydride SMAH[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(3):27-30.
- [12] Triacca V J, Ziaee S, Barlow J W, et al. Reactive compatibilization of blends of nylon 6 and ABS materials[J]. Polymer, 1991, 32(8):1 401-1 413.
- [13] Araújo E M, Jr E H, Carvalho A J F. Morphological, mechanical and rheological properties of nylon 6 / acrylonitrile-butadiene-styrene blends compatibilized with MMA / MA copolymers[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(17):3 515-3 520.
- [14] Araújo E M, Jr E H, Carvalho A J F. Effect of compatibilizer in acrylonitrile-butadiene-styrene toughened nylon 6 blends:Ductile-brittle transition temperature[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 90(10):2 643-2 647.
- [15] Majumdar B, Keskkula H, Paul D R. Mechanical properties and morphology of nylon-6 / acrylonitrile-butadiene-styrene blends compatibilized with imidized acrylic polymers[J]. Polymer, 1994, 35(25):5 453-5 467.
- [16] Ozkoc G, Bayram G, Bayramli E. Effects of olefin-based compatibilizers on the morphology, thermal and mechanical properties of ABS / polyamide-6 blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 104(2):926-935.
- [17] Huang Bofen, Li Dan, Li Zhiyuan, et al. Reactive compatibilization of PA6 / ABS blends by ethylene-acrylate-glycidyl methacrylate copolymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(1):586-592.