

永久抗静电 PA6/ABS 材料的制备

杨小燕

项 军 柴振中 吴小龙

(南京化工职业技术学院,南京 210048) (上海日之升新技术发展有限公司,上海 201109)

摘要 采用双螺杆挤出的方法将永久型抗静电母粒与尼龙(PA)6、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)熔融共混,制得永久型抗静电 PA6/ABS 材料。研究表明,适量马来酸酐接枝 ABS 的加入,可以显著提高 ABS 和 PA6 的相容性;随着永久型抗静电母粒用量的增加,PA6/ABS 合金材料的表面电阻率明显下降,20%~30% 的抗静电母粒可使 PA6/ABS 材料的表面电阻率达到 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8 \Omega$,一年之后仍保持为 $1 \times 10^8 \Omega$,具有永久抗静电性能;抗静电 PA6/ABS 材料具有优异的可染色性。

关键词 永久 抗静电 增容剂 PA6/ABS

尼龙(PA)6/(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)材料性能优异,已在工业领域得到广泛应用。PA6/ABS 材料的表面电阻率一般为 $10^{13} \sim 10^{14} \Omega$ 数量级,属于绝缘材料,当与其它材料接触或摩擦时易产生静电并不断积累,从而产生静电危害。因此,有必要对 PA6/ABS 材料进行抗静电改性,赋予其较低的表面电阻率,消除静电危害。目前市场上主要有传统型和永久型两种抗静电 PA6 母粒。传统型抗静电母粒所制备的 PA6/ABS 材料的抗静电性能会随着时间推移而降低,而永久型抗静电母粒则不会出现上述问题。另外,市面上某些永久型抗静电母粒采用炭黑体系,只能用来制备黑色制品。笔者利用本色永久型抗静电 PA6 母粒制备了永久型抗静电 PA6/ABS 材料。目前该材料已成功应用制备电子电器产品中具有抗静电、防尘效果的功能部件,如复印机、传真机等传递纸张机构、IC 片支座等。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: M1013B,江苏瑞美福实业有限公司;

ABS: 180F,韩国锦湖石油化学株式会社;

马来酸酐接枝 ABS(ABS-g-MAH): S601N,日本 UMG-ABS 株式会社;

永久型抗静电 PA6 母粒: 市售;

其它助剂: 市售。

1.2 仪器、设备

双螺杆挤出机: KS36 型,昆山科信橡塑机械设备有限公司;

注塑机: HTF80X1 型,宁波海天注塑机厂;

电子万能拉力试验机: CMT4204 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: XCJ-4 型,河北承德试验机厂;

表面电阻率测试仪: Model 385 型,美国 ACL Staticide 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q10 V7.3 型,美国 TA 公司;

热重(TG)分析仪: F209 型,德国耐驰公司。

1.3 试样制备

将 PA6、ABS、抗静电母粒和 ABS-g-MAH 增容剂等按一定的比例放入混合机中混合均匀,然后通过双螺杆挤出机挤出造粒,干燥,注射成型标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 ASTM D 638-1999 测试,拉伸速率为 5 mm/min;

弯曲性能按 ASTM D 790-2003 测试,拉伸速率为 2 mm/min;

冲击性能按照 ASTM D 256-2006 测试;

DSC 测试: 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 30°C 升至 250°C ,然后再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率从 250°C 降至 30°C ,记录结晶和熔融过程;

TG 测试: 以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 30°C 升至 600°C ,记录材料分解过程。

2 结果与讨论

2.1 PA6 用量对 PA6/ABS 材料力学性能的影响

固定 ABS-g-MAH 增容剂的用量为 PA6、ABS 总质量的 5%,考察 PA6 用量对 PA6/ABS 材料力学性能的影响,结果见图 1。从图 1 可以看出,随着 PA6 用量的增加,PA6/ABS 材料的缺口冲击强度呈先提高后降低趋势,而其弯曲强度逐渐提高。当 PA6 质量分数为 60% 时,材料的冲击强度出现最大值,

比纯 PA6 提高 10 倍。由图 1 可看出, 当 PA6 质量分数为 50% ~70% 时, PA6/ABS 的冲击强度和弯曲强度均处于较高的水平。

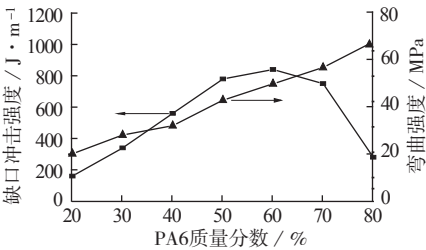


图 1 PA6 用量对 PA6/ABS 材料力学性能的影响

2.2 ABS-g-MAH 用量对 PA6/ABS 材料力学性能的影响

在一定的范围内, 共混物各组分之间的相容性越好, 分散相粒径越小, 聚集程度越低, 形状越不规则, 共混物的冲击强度越大。增容剂可有效降低各组分之间的界面能, 促进相分散, 提高各组分之间相容性。PA6、ABS 分别属于结晶和非结晶聚合物, 两者之间的相容性和结合力较差。笔者利用 ABS-g-MAH 增容剂来提高两者之间的相容性。图 2 示出 ABS-g-MAH 用量对 PA6/ABS 材料缺口冲击强度和拉伸强度的影响。

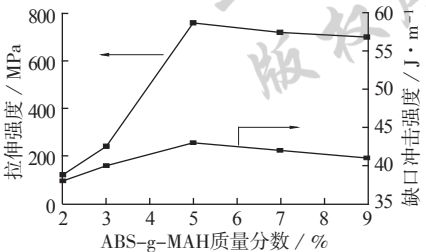


图 2 ABS-g-MAH 对 PA6/ABS 材料的冲击强度和拉伸强度影响

从图 2 可以看出, 随着 ABS-g-MAH 用量的增加, PA6/ABS 材料的拉伸强度、缺口冲击强度均呈先提高后略有降低的趋势, 当 ABS-g-MAH 质量分数为 5% 时, 两者均达到最高值, 此时材料的综合性能最好。这可能是因为 ABS-g-MAH 不仅与 PA6 发生了官能团偶联反应, 而且在 PA6 与 ABS 的界面之间形成了偶联物, 有效改善了两相间的界面粘结力, 降低了分散相尺寸, 从而使冲击性能与拉伸性能提高。继续增加 ABS-g-MAH 的用量, PA6 由连续相变为不连续相分布在 ABS 与 ABS-g-MAH 的联合连续相中, 从而导致拉伸强度、缺口冲击强度下降^[1-2]。试验还发现, 没有添加 ABS-g-MAH 时, PA6、ABS 在直接共混挤出过程中出现明显分层, 此时材料的力学性能很差, 基本没有使用价值。当加入少量的

ABS-g-MAH 后, 材料的外观良好, 无明显分层。

2.3 抗静电母粒用量对 PA6/ABS 材料抗静电性能的影响

传统型抗静电剂由小分子表面活性剂组成, 含有亲水基团和亲油基团。由于它与聚合物不完全相容, 因此可由聚合物内部迁移至聚合物表面, 从而疏导静电荷, 降低材料的表面电阻率。在一定的湿度条件下, 传统型抗静电剂不断从聚合物中析出, 直至完全消耗, 因而其作用效果仅在一定时间范围内有效^[3]。

永久型抗静电剂通过混炼的方法加入到聚合物中, 在聚合物内部形成一个具有导电能力的渗滤网络, 从而导出聚合物表面及内部的静电荷, 降低电阻率^[4]。与传统型抗静电剂相比, 其抗静电效果持久, 无诱导期, 不受擦拭和洗涤等条件影响; 其导电性能对空气相对湿度的依赖性小; 对制品的力学性能和耐热性能影响不大; 存在的缺点是添加量较大, 价格偏高。

笔者考察了本色永久型抗静电 PA6 母粒用量对 PA6/ABS 材料表面电阻率的影响, 结果见表 1。

表 1 抗静电母粒用量对 PA6/ABS 材料表面电阻率的影响					
母粒质量分数 / %	10	20	30	40	50
表面电阻率 / Ω	1×10^{10}	1×10^8	1×10^7	1×10^6	1×10^6

由表 1 可以看出, 随着抗静电母粒用量的增加, PA6/ABS 材料的表面电阻率先下降然后逐渐趋于稳定。当抗静电母粒质量分数为 20% ~30% 时, 材料的表面电阻率可达到 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8 \Omega$, 具有很好的抗静电效果。另外, 由于此种抗静电母粒价格较高, 为控制成本, 得到性价比较高的材料, 抗静电母粒质量分数以 20% ~30% 为宜。

2.4 抗静电 PA6/ABS 材料的长效性和全色效果

表 2 列出 PA6/ABS 材料的表面电阻率随时间的变化情况。

表 2 PA6/ABS 表面电阻率随时间的变化情况 Ω				
材料	时间 / 月			
	1	3	6	12
永久型	1×10^7	1×10^7	1×10^8	1×10^8
传统型	1×10^7	1×10^8	1×10^{10}	1×10^{13}

从表 2 可以看出, 采用永久型抗静电母粒所制备的 PA6/ABS 材料, 其表面电阻率随着时间的推移而略有提高, 但仍保持在 $1 \times 10^8 \Omega$, 具有很好的抗静电性能。而采用传统型抗静电母粒所制备的 PA6/ABS 材料, 其表面电阻率在一个月同采用永久型抗静电母粒时相当。但随着时间的推移, 其表

面电阻率迅速提高,到6个月以后,达到 $1 \times 10^{10} \Omega$,一年以后甚至达到 $1 \times 10^{13} \Omega$,基本失去抗静电性能。这说明采用永久型抗静电母粒所制备的 PA6/ABS 材料具有永久的抗静电性能。

另外,笔者采用的永久性抗静电母粒外观为 PA6 的本色,采用此种抗静电母粒生产的 PA6/ABS 材料具有非常好的可染色性,可用于各种颜色制品的制备。

2.5 DSC 分析

图3示出抗静电母粒质量分数分别为20%、30%的PA6(分别标记为PA6-1、PA6-2)及PA6/ABS材料(抗静电母粒、ABS-g-MAH质量分数分别为30%、5%)的DSC曲线。由图3a可知,加入抗静电母粒后,PA6的熔融峰温度基本未变,仍保持在228℃左右。这是由于所采用的抗静电母粒基体是PA6,所以熔融峰并没有发生移动。而加入ABS后,由于PA6和ABS不相容,因此PA6/ABS的DSC曲线出现两个特征熔融峰(217.2、228℃),分别对应于ABS、PA6的特征熔融峰。这也说明尽管ABS-g-MAH改善了PA6和ABS的相容性,提高了材料的综合性能,但PA6/ABS微观上仍为分相结构,并没有达到分子级的混合。

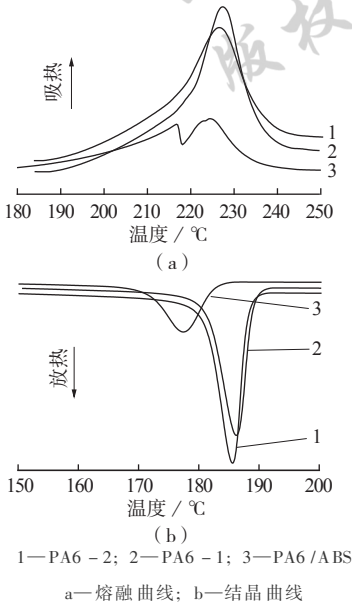


图3 PA6-1、PA6-2和PA6/ABS的DSC曲线

由图3b可知,PA6-1、PA6-2和PA6/ABS的结晶峰温度分别为186.4、185.6℃和177.3℃。比较PA6-1、PA6-2的曲线可知,抗静电母粒用量的增加导致了PA6结晶温度的下降,这可能是由于抗静电母粒中含有的低分子物影响了体系的结晶状

况,从而导致结晶温度有所下降。比较PA6-2、PA6/ABS的曲线可知,PA6/ABS的结晶峰出现在更低的温度区域,这是由于体系中加入的ABS严重破坏了PA6分子链的规整性,使结晶难度加大,故结晶温度明显下降。

结晶峰的半峰宽可以表征晶体的均匀性和晶粒分布,半峰宽越大,晶体的均匀性越差,晶粒分布越宽,结晶速率越慢^[5]。由图3b可知,PA6-1、PA6-2和PA6/ABS材料的半峰宽分别为4.52、4.05和6.67,这表明PA6-2的结晶速率最快,PA6-1次之,PA6/ABS最慢。抗静电母粒尽管略微降低了PA6的结晶温度,但却提高了其结晶速率,这可能是由于抗静电母粒中的某些低分子物起到了结晶成核作用,从而提高了其结晶速率。而ABS使PA6的结晶速率大幅下降的原因可能与PA6和ABS为分相、两者不相容有关。

2.6 TG 分析

表3列出PA6-1、PA6-2及PA6/ABS(抗静电母粒、ABS-g-MAH质量分数分别为30%、5%)的TG曲线数据。由表3可知,3种材料的质量保持率均随温度的升高而降低。与PA6-1相比,PA6-2的质量保持率略低,这是因为PA6-2中抗静电母粒的含量较高,而母粒含量越高,其中所含的低分子物越多,质量损失也就越大。从表3还可看出,PA6/ABS材料的初始分解温度最低,其质量保持率在不同温度下均最低。

表3 PA6-1、PA6-2和PA6/ABS的TG曲线数据

材料	质量保持率/%				初始分解温度/℃
	100℃	200℃	250℃	300℃	
PA6-1	99.78	99.06	98.76	98.51	417.2
PA6-2	99.69	98.79	98.45	98.24	412.3
PA6/ABS	99.65	98.51	98.24	97.67	406.4

3 结论

(1) ABS-g-MAH能有效改善PA6与ABS的相容性,当ABS-g-MAH质量分数为5%时,PA6/ABS材料的综合性能最好。

(2) 永久型抗静电母粒能够赋予PA6/ABS材料良好的抗静电性能,其质量分数以20%~30%为宜,此时材料的表面电阻率可达到 $1 \times 10^8 \Omega$ 以下,且具有永久抗静电性能,一年之后表面电阻率仍保持在 $1 \times 10^8 \Omega$ 。

(3) 所研制的抗静电PA6/ABS材料具有优异的可染色性,可以制备各种颜色的制品。目前该材料已成功用于制备电子电器产品中具有抗静电、防

尘效果的功能部件,如复印机、传真机等的传递纸张机构、IC 片支座等。

参 考 文 献

[1] 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.
[2] 王玮,王荣伟.PA/ABS 合金及其增容剂的应用[J].塑料工业,

2004,32(4):52-53.
[3] 邓如生.共混改性工程塑料[M].北京:化学工业出版社,2003:112,290.
[4] 李书娟,冯纳,张志永.永久型抗静电剂的研究进展[J].塑料工业,2006,34(z1):29-32.
[5] 柴振中,郭绍辉,冯嘉春,等.稀土β成核剂对PPR非等温结晶动力学影响[J].现代塑料加工应用,2007,19(2):40-44.

PREPARATION OF PERMANENT ANTI-STATIC PA6/ABS ALLOY

Yang Xiaoyan

(Nanjing College of Chemical Technology, Nanjing 210048, China)

Xiang Jun, Chai Zhenzhong, Wu Xiaolong

(Shanghai Sunny New Technology Development Co. Ltd., Shanghai 201109, China)

ABSTRACT The permanent anti-static PA6/ABS alloy mainly consisted of nylon(PA)6, anti-static master batch and ABS is prepared by twin-screw extrusion method. The results show that MAH grafted ABS is an effective compatibilizer in PA6/ABS blends, which can significantly increase the compatibility of ABS and PA6. With increasing the amount of anti-static master batch, the surface apparent resistance of PA6/ABS alloy materials declines. When adding 20% - 30% anti-static master batch, the surface apparent resistance can achieve $1 \times 10^7 - 1 \times 10^8 \Omega$, and the value of it remains $1 \times 10^8 \Omega$ after one year, which indicates that the anti-static PA6/ABS blends have permanent anti-static properties. At the same time the blends can be colorated easily.

KEYWORDS permanent, anti-static, compatibilizer, PA6/ABS

利安德巴塞尔研发出新型耐热聚乙烯树脂

利安德巴塞尔工业公司推出一款新型耐热聚乙烯树脂 Hostalen4731B(PE-RT)该树脂具有卓越的长期抗蠕变性能和热稳定性,因此可应用于管道行业。由于其良好的抗蠕变性,这种树脂可被用于实心和铝合金复合管,其工作压力可达 1 MPa,并可在高达 70℃ 的环境中正常工作。Hostalen4731B 树脂还可以提供良好的加工性能,其高熔体强度可使挤出成型管材具有极佳的尺寸稳定性。Hostalen4731B 树脂适用于除北美以外的所有地区。(工程塑料网)

山东京博控股打造新型塑料管材基地

山东京博控股发展有限公司近日表示,公司将借助安徽国通高新管业股份有限公司这个上市公司的平台,增加资金投入和科研投入,逐步实现国通管业业绩提升,打造成国内最大的新型塑料管材生产基地。

2008 年 12 月 26 日,山东京博控股联合山东海韵生态纸业通过公开挂牌转让方式,成为国通管业的最大股东。国通管业建于 1993 年,是安徽省重点高新技术企业,也是国内首家专业生产新型塑料管材的上市公司。然而近年来,由于种种原因,国通管业生产不正常,2008 年更是陷入了亏损 1.5 亿元的境地。

山东京博控股发展有限公司董事长马韵升指出,目前,国通管业产品结构单一,产能利用率也非常低,由于资金短缺,无力开展新的项目。山东京博控股将首先改善国通管业现金流量,让企业的正常经营得以开展;然后根据市场需求,计划投资 5 亿元,上马先进生产线,开发新型产品,完善产品结构,使国通管业在 5 年内产量达到 25 万 t,步入行业的第

一集团军行列。同时,山东京博控股在 2008 年实现与国通管业战略合作后,拟对国通管业注入石化优质资产,通过将下属公司山东京博石油化工有限公司的销售业务转移至合肥,加快合肥市循环经济园大化工项目建设。(新华网)

新材料可提高太阳能电池光电转换率

美国芝加哥大学的研究人员日前表示,他们合成的一种新型聚合物材料可在低成本条件下,将太阳能电池的效能大大提高。

据介绍,这项技术的关键在于提高光电转换率,以前同类材料的光电转换率多在 5% ~6% 之间,而新材料的光电转换率已提高到 8%,并且近期还有望提高。这一成果已经被美国加利福尼亚州一家太阳能公司购买,并有望在今年下半年转化为产品。比起传统的硅太阳能电池,这种以聚合物材料为基础的新型太阳能电池成本低、容易制造,因此有着更广阔的市场前景。(工程塑料网)

北航与中国商飞共建民用飞机复合材料制造中心

近日,中国商飞副董事长、总经理金壮龙与北航党委常务副书记谭振亚共同为北航与中国商飞上海飞机制造厂联合共建的“民用飞机复合材料制造技术中心”揭牌。

该中心将通过关键技术攻关,实现复合材料数字化制造和工艺模拟、自动铺放、低成本制造、快速无损检测和修理等技术的突破和工程化应用,支持大型客机研制和 ARJ21 批产,提升我国民用飞机制造技术的水平和能力。北航和上飞厂将以该技术中心为重要载体,在新技术预研、疑难问题攻关、工程应用、高端人才培养、多层次人员继续教育等方面开展全面、深层次的合作。(中聚网)