

共混工艺对 SMAH 增容 ABS/PA6 共混物形态和力学性能的影响^{*}

郭建兵^{1,2} 于 杰² 姜岩世¹ 罗 筑¹ 朱 红¹

(1. 贵州大学材料科学与冶金工程学院, 贵阳 550003; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要 以(苯乙烯/马来酸酐)共聚物(SMAH)为增容剂,研究了共混工艺对(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物/尼龙 6(ABS/PA6)共混物聚集态结构和力学性能的影响。结果表明,ABS 与 PA6 直接共混时相容性差;加入增容剂 SMAH 后,分散相尺寸变小且易均匀分散,显著改善了 ABS/PA6 共混物的力学性能。当 ABS 为连续相、PA6 为分散相时,共混物的聚集态结构强烈地受共混工艺的影响,(ABS/SMAH)/PA6 共混物的分散相尺寸最小、力学性能最优;当 PA6 为连续相、ABS 为分散相时,共混物的聚集态结构基本不受共混工艺的影响。

关键词 ABS PA6 共混工艺 聚集态结构 增容

聚合物共混改性技术是利用溶解度参数相近和反应共混的原理将两种或两种以上的聚合物及助剂通过机械共混而形成一种宏观上均相、微观上分相的新材料。共混物的性能主要取决于共混组分的相容性及其相对含量、分散相的尺寸及两相界面的相互作用。聚合物分散相的尺寸及两相界面的相互作用不仅与共混组分有关,而且与共混工艺有关。(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)、尼龙 6(PA6)是重要的通用工程塑料。国内外已对 ABS/PA6 共混物的性能进行了大量研究^[1-3],然而对其共混工艺的研究则较为少见。通过合理选择共混工艺往往可以增加组分相容性,改变分散相尺寸、分布和相界面强度,从而达到较好的共混改性效果。

笔者采用一种商品化的(苯乙烯/马来酸酐)共聚物(SMAH)对 ABS/PA6 共混物进行改性,研究了不同共混工艺对共混物聚集态结构与力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

ABS: PA747, 台湾省奇美公司;

PA6: 1013B, 日本宇部公司;

SMAH: MAH 含量为 18%, 上海石化公司。

1.2 仪器及设备

真空干燥烘箱: DZF-6050 型, 上海一恒科技有限公司;

高速混合机: SHR-10A 型, 江苏白熊机械有限公司;

同向双螺杆挤出机: TSE-40A 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: CJ80MZ-NCII 型, 震德塑料机械有限

公司;

摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

微机控制电子万能试验机: WDW-10C 型, 上海华龙测试仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): KYKY-2800B 型, 北京中科科仪技术发展有限责任公司。

1.3 试样制备

将 PA6 于 80℃ 真空干燥烘箱中干燥 24 h, ABS、SMAH 分别在 80、100℃ 烘箱中干燥 12 h。将干燥后的 ABS、PA6、SMAH 按质量比 60/40/6 或 40/60/6 在高速混合机中以 3 种不同工艺混合均匀, 然后在同向双螺杆挤出机上挤出造粒, 主机螺杆转速为 200 r/min, 1 至 7 段温度分别为 200、210、220、230、240、250、245℃。共混粒料经干燥后, 用注塑机制成标准试样。

共混工艺 I 为先将 ABS 与 SMAH 共混, 然后再加入 PA6 共混, 所得共混物记为 (ABS/SMAH)/PA6; 共混工艺 II 为先将 PA6 与 SMAH 共混, 然后再加入 ABS 共混, 所得共混物记为 (PA6/SMAH)/ABS; 共混工艺 III 为将 ABS、PA6 与 SMAH 同时共混挤出, 所得共混物记为 ABS/PA6/SMAH。

1.4 性能测试

力学性能: 悬臂梁冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试, 每组测试 5 根试样; 拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试。

聚集态结构: 将试样用液氮脆断, 断口分别在

^{*} 贵州省科技计划项目(GY-2005-3036)

收稿日期: 2006-12-29

甲酸中常温浸泡 4 h 刻蚀掉表面的 PA6 粒子和在四氢呋 中常温浸泡 24 h 刻蚀掉表面的 ABS 粒子, 真空干燥、表面喷金后用 SEM 观察分散相在共混物中的分散状态, 用 Image-pro 图形处理软件分析 SEM 照片, 定量测得分散相数均直径。

2 结果与讨论

2.1 共混工艺对聚集态结构的影响

SMAH 作为 ABS 基共混物的增容剂已得到广泛研究^[1-6], 它一方面与 ABS 中的(苯乙烯/丙烯腈) 无规共聚物(SAN) 相有良好的相容性, 同时其马来酸酐官能团可与 PA6 在熔融状态下发生反应, 形成接枝共聚物 PA6-g-SMAH, 这种接枝共聚物与 ABS 及 PA6 都有良好的相容性, 因此选用 SMAH 作为 ABS/PA6 共混物的增容剂。但 ABS、PA6、SMAH 熔融共混时, 不同的共混顺序会造成 ABS 与 PA6 间界面状况的差异。

图 1 示出 ABS、PA6、SMAH 质量比为 60/40/6 (PA6 为分散相) 时, 不同共混工艺制备的共混物试样低温脆断后经甲酸刻蚀掉 PA6 后的 SEM 照片。其中分散相尺寸如表 1 所示; 分散相尺寸的累积频率如图 2 所示。由图 1、图 2 及表 1 可见, 共混工艺 I 制备的三元共混物中分散相尺寸最小, 分布也最均匀。这是因为共混工艺 I 首先将 ABS 与 SMAH 共混, 非常有利于 SMAH 均匀分散在 ABS 中, 因此有利于反应生成的 PA6-g-SMAH 处于 ABS 与 PA6 的界面, 使得 PA6 分散相尺寸最小, 分散最均匀; 共混工艺 II 首先将 PA6 与 SMAH 共混, 非常有利于 PA6 与 SMAH 间发生接枝反应, 将导致 PA6 粘度增加而更接近 ABS 相的粘度, 但 SMAH 仍将在 PA6 中

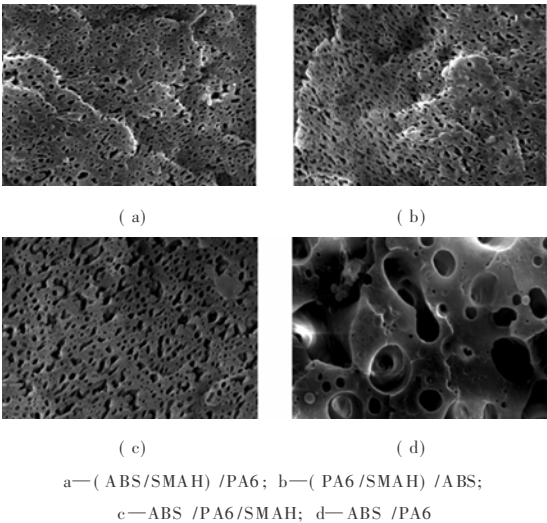


图 1 共混物刻蚀掉 PA6 后的 SEM 照片

表 1 不同共混工艺制备的共混物中 PA6 分散相的尺寸 μm

(ABS/SMAH) /PA6	(PA6/SMAH) /ABS	ABS /PA6/SMAH	ABS/PA6
0.38	0.52	0.78	2.70

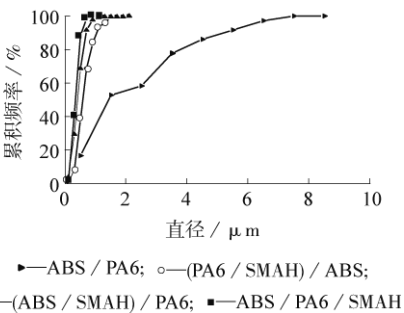


图 2 PA6 分散相尺寸的累积频率

形成第二相, 当将 PA6/SMAH 共混物添加到 ABS 中时, PA6-g-SMAH 倾向于聚集在分散相 PA6 中^[7], 两者综合作用的结果使得共混效果不如共混工艺 I; 共混工艺 III 的共混效果较差。由于 ABS 与 PA6 为不相容体系, 当不加入增容剂时, 分散相尺寸最大, 直径约为 2.70 μm , 分散也最不均匀。

图 3 为 PA6、ABS、SMAH 质量比 60/40/6 (ABS 为分散相) 时, 不同共混工艺制备的共混物试样低温脆断后经四氢呋 刻蚀掉 ABS 后的 SEM 照片。其中分散相尺寸如表 2 所示; 分散相尺寸的累积频率如图 4 所示。由图 3、图 4 及表 2 可以看出, 3 种共混工艺下制得共混物中 ABS 分散相的尺寸基本相同, 而不加入增容剂时, 分散相尺寸最大, 直径约为 4.29 μm , 分散也最不均匀。

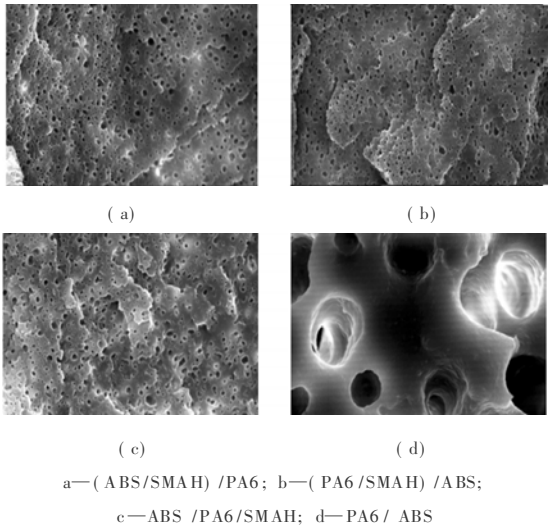


图 3 共混物刻蚀掉 ABS 后的 SEM 照片

表 2 不同共混工艺下制备的共混物中 ABS 分散相的尺寸 μm

(ABS/SMAH) /PA6	(PA6/SMAH) /ABS	ABS/PA6/SMAH	PA6/ABS
0.31	0.33	0.36	4.29

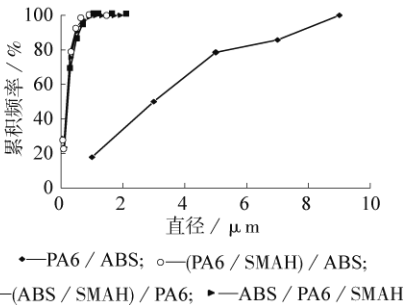


图4 ABS分散相尺寸的累积频率

2.2 共混工艺对共混物力学性能的影响

由于ABS与PA6相容性差,故ABS/PA6共混物的力学性能较差。加入SMAH后,熔融共混时生成的PA6-g-SMAH改善了ABS与PA6两相的相容性,增强了两相间的界面粘接,使共混物的拉伸强度与冲击强度都有较大的提高。表3、表4示出通过不同共混工艺制备的共混物的力学性能。由表3可知,当PA6为分散相时,增容剂SMAH能有效地提高共混物的力学性能,但是不同的共混工艺所制共混物的性能有较大的差异,(ABS/SMAH)/PA6共混物的拉伸与冲击性能最优,(PA6/SMAH)/ABS共混物次之,而ABS/PA6/SMAH共混物最差。由表4可知,ABS为分散相时,增容剂SMAH也能有效地提高共混物的力学性能,但是不同的共混工艺所制共混物的力学性能基本没有差异。

表3 PA6为分散相时共混物的力学性能

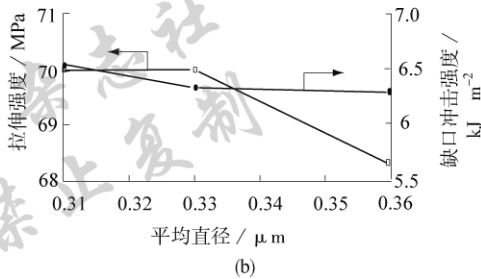
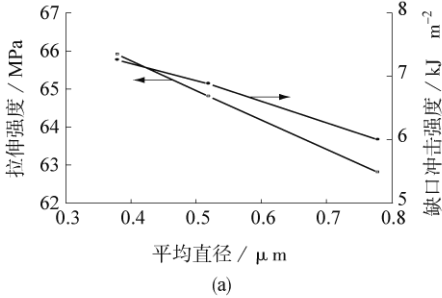
材料	拉伸强度 / MPa	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	冲击强度 / kJ · m ⁻²
ABS/PA6	56.2	4.85	23.88
(PA6/SMAH) /ABS	64.8	6.88	101.95
(ABS/SMAH) /PA6	65.9	7.25	106.30
ABS /PA6/SMAH	62.8	6.00	95.09

表4 ABS为分散相时共混物的力学性能

材料	拉伸强度 / MPa	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	冲击强度 / kJ · m ⁻²
PA6/ABS	62.9	4.66	48.82
(PA6/SMAH) /ABS	70.0	6.54	107.90
(ABS/SMAH) /PA6	70.0	6.32	102.30
ABS/PA6/SMAH	68.3	6.28	110.60

共混体系中起增容作用的PA6-g-SMAH由聚苯乙烯(PS)主链及PA6长支链组成,当ABS、PA6质量比为60/40,即ABS为连续相而PA6为分散相,PA6-g-SMAH即将扩散到两相界面时,PA6长支链的空间位阻效应会阻碍PA6-g-SMAH的扩散,不同的共混工艺使得PA6-g-SMAH在两相界面分布状况不同,显然,(ABS/SMAH)/PA6共混物中PA6-g-SMAH的扩散阻力最小,故增容效果最好。

分散相粒径与共混物拉伸强度、缺口冲击强度的关系如图5所示。由图5可见,PA6为分散相时共混物的拉伸强度与缺口冲击强度均随着分散相粒径的增加而降低;ABS为分散相时共混物的力学性能随着分散相粒径的增加变化很小,共混物的力学性能基本不受共混工艺的影响。



a—PA6为分散相;b—ABS为分散相

图5 分散相尺寸与力学性能的关系

3 结论

- (1) 未加入增容剂的ABS/PA6共混物,分散相易聚集,相容性差,力学性能低。加入反应性增容剂SMAH后,分散相尺寸变小且易更均匀分散,改善了ABS/PA6共混物的冲击、拉伸性能。
- (2) 当PA6为分散相时,不同共混工艺所制共混物的聚集态结构与力学性能有较大的差异。(ABS/SMAH)/PA6共混物的分散相尺寸最小、力学性能最优,(PA6/SMAH)/ABS共混物次之,而ABS/PA6/SMAH共混物最差;当ABS为分散相时,在不同共混工艺下所制共混物的聚集态结构与力学性能基本上没有差异。

参考文献

[1] 傅荣政,谢文炳,王芳,等. SMAH在PA6/ABS合金中的相容化作用研究[J]. 工程塑料应用, 1998, 26(2): 23-26.

[2] 朱兆奇,刘慧,周怡. 尼龙/ABS合金的结构与性能[J]. 工程塑料应用, 1996, 24(2): 4-7.

[3] Dedeker K, Groeninckx G, Lnoe T. Reactive compatibilization of A/(B/C) polymer blends[J]. Polymer, 1998, 39: 5 001-5 009.

[4] 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(5): 39-44.

- [5] Triacca V, Keskkula H, Paul D R. Reactive compatibilization of blends of nylon 6 and ABS materials[J]. Polymer, 1991, 32: 1401 - 1413.
- [6] 陈超, 李光吉, 王志. 超韧 PA6/ABS 合金的制备[J]. 塑料工

业, 2005(9): 22 - 25.

- [7] Byung K K. Physical properties of ABS/SMA/nylon-6 ternary blends: Effect of blending sequence[J]. Polymer, 1993, 34: 2075 - 2080.

INFLUENCE OF BLENDING PROCEDURE ON MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF ABS/PA6 COMPATIBILIZED BY STYRENE-MALEIC ANHYDRIDE SMAH

Guo Jianbing^{1,2}, Yu Jie¹, Jiang Yanshi¹, Luo Zhu¹, Zhu Hong¹

(1. College of Materials Science and Metallurgy Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

ABSTRACT Acrylonitrile/butadiene/styrene copolymer (ABS) /nylon 6 (PA6) blends compatibilized with styrene-maleic anhydride (SMAH) was prepared in a corotating twin-screw extruder with different blending procedure. The influences of blending procedure on morphology and mechanical properties of the blends were discussed. The results showed that the compatibility of the blends prepared by pure PA6 and ABS was poor. In case of adding SMAH, the compatibility of PA6 and ABS was improved remarkably. It was noted that a improved interfacial adhesion, reduction in the particle size of dispersed phase and more uniform could be achieved in the blends containing SMAH. When ABS served as the continuous phase and PA6 as the dispersed phase in the blends, the state of aggregation structure was affected by blending procedure remarkably, and ABS/MAH/PA6 blend had minimum dispersed phase size and best mechanical properties. When PA6 served as the continuous phase and ABS as the dispersed phase, blending procedure had tiny effects on the state of aggregation structure.

KEYWORDS acrylonitrile/butadiene/styrene copolymer, nylon 6, blending procedure, morphology, compatibilization

欢迎订阅 2006 年《工程塑料应用》增刊

由中国机械工程学会、中国机械工程学会特种加工分会、全国快速成形技术学术委员会等单位主办, 华南理工大学等单位承办的“第四届全国快速成形与快速制造学术会议”于 2006 年 11 月在华南理工大学召开。应华南理工大学等承办单位的委托,《工程塑料应用》杂志社以 2006 年增刊形式编辑、出版了本次会议的论文专辑。该期刊物编入连续刊号(总第 205 期),已于 11 月 20 日出版。该增刊共收录 39 篇优选会议论文,内容涉及快速成形新工艺、新设备,快

速成形软件与数据处理技术等,定价为 20 元/册。欢迎读者通过邮局或银行汇款订阅。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

银行汇款:

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。

另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿! 投稿时请提供所发布信息真实性证明,并加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址: 山东省济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: 0531 - 85878057 85878278 传真: 0531 - 85947355 85878224 E-mail: epa@epa1973.com