

SMAH 对 PA6/ABS 合金的增容作用研究^{*}

张凯舟 秦舒浩 于 杰

(国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要 研究了(苯乙烯/马来酸酐)共聚物(SMAH)对尼龙(PA)6/(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)合金的增容作用。运用红外光谱仪、毛细管流变仪和扫描电子显微镜等手段研究了 SMAH 增容的 PA6/ABS 合金的聚集态结构与性能。结果表明, PA6 和 ABS 的简单共混体系的分散相容易聚集, 断裂面呈岩石层状的脆性断裂形貌。而加入少量 SMAH 后的合金呈典型的“海-岛”结构, 分散相分布均匀, 断面呈现大量塑性变形的韧性断裂特征。

关键词 PA6 ABS 增容剂 相形态

尼龙(PA)6 是发展最早的工程塑料品种, 其综合性能优良, 但存在低温下缺口冲击强度较低, 由于吸水率大而影响尺寸稳定性和电性能等缺陷。PA6 的分子末端含有氨基及羧基, 具有反应活性, 分子之间能形成氢键, 性能易受外力和环境影响而发生变化, 因此 PA6 适宜与其它聚合物配合制备合金。(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)保持了聚苯乙烯(PS)的光泽和加工流动性, 具有橡胶的耐冲击性, 丙烯腈(AN)的引入又增加了其刚性和耐化学药品性, 具有十分优异的综合性能。PA6/ABS 合金将兼具两者的优点, 又克服各自的不足, 是制造汽车车身壳体等汽车零部件的理想材料。但 PA6 是一种结晶性、强极性聚合物, 而 ABS 是一种非结晶性、弱极性聚合物, 二者的溶解度参数相差较大, 相容性很差, 所以引入合适的增容剂改善 PA6 与 ABS 的相容性, 才能得到理想的高性能 PA6/ABS 合金。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: Ube1030B, 日本宇部兴产株式会社;

ABS: PD50S, 聚丁二烯橡胶含量 50%, 由(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)在聚丁二烯橡胶基体上接枝聚合而成, SAN 中的 AN 含量为 24%, 韩国锦湖化学株式会社;

(苯乙烯/马来酸酐)共聚物(SMAH): 粒料, 马来酸酐(MAH)含量为 21%, 中国石化上海石油化工股份有限公司。

1.2 仪器、设备

同向双螺杆挤出机: TE-40 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: CJ80MZ-NC II 型, 震德塑料机械厂有限公司;

液晶式摆锤冲击试验机: 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, 中科院仪器厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: NEXUS670 型, 美国 Thermo Nicolet 公司;

高压毛细管流变仪: RHEOFLIXER HF 型, 美国 Thermo Haake 公司。

1.3 试样制备

将干燥后的 PA6、ABS、SMAH 按预定质量比(50/50/0、50/50/1、50/50/4、50/50/7、50/50/10、50/50/13)在高速混合机中混合均匀, 然后在挤出机上挤出、水冷、造粒得到 PA6/ABS 粒料。挤出机的主机螺杆转速为 200 r/min, 1 至 7 段温度分别为 200、210、220、230、240、250、245℃。PA6/ABS 合金粒料经干燥后, 用注塑机注塑成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 ISO 527/2-1993 测试, 拉伸速率为 50 mm/min。

悬臂梁缺口冲击强度按 ISO 180-2000 测试, 实验温度为 23℃。

SEM 观察: 将试样放入液氮中, 热平衡后迅速取出脆断, 断口在四氢呋喃(THF)中常温浸泡 4 h 刻蚀掉表面的 ABS 粒子, 真空干燥、表面喷金后用 SEM 观察并拍照。缺口冲击试样断面喷金后用 SEM 观察试样断面形态。

FTIR 分析: 合金粉末用溴化钾压片后在 FTIR 上测试。

^{*} 贵州省“十一五”重大专项(黔科合重大专项字[2006]6033)

收稿日期: 2007-09-19

毛细管流变仪测试:干燥后的合金在高压毛细管流变仪中进行稳态流变行为测试,毛细管长径比 L/D 为 40,剪切速率为 $35 \sim 1500 \text{ s}^{-1}$,温度 250°C 。

2 结果与讨论

2.1 接枝反应判定

反应增容剂是一种含有至少能与合金中的一种组分反应的官能团的物质,共混时反应增容剂能与合金的至少一种组分发生反应,原位生成接枝或嵌段共聚物聚集在两相界面产生增容作用。C. Scott 等^[1] 研究表明,共混时 SMAH 的酸酐官能团与 PA6 的端氨基反应生成含环状结构的 PA6-g-SMAH。环状结构的 PA6-g-SMAH 具有较好的热稳定性,会自动聚集在 PA6 与 ABS 两相的界面起增容作用。

将 SMAH、PA6、PA6/SMAH 进行 FTIR 测试,结果见图 1。由图 1 可见,SMAH 在 $1781、1857 \text{ cm}^{-1}$ 处有两个吸收峰,这两个吸收峰是 SMAH 所含 MAH 的羰基特征吸收峰,PA6/SMAH 的 FTIR 谱图上 $1781、1857 \text{ cm}^{-1}$ 处这两个吸收峰消失,而在 1771 cm^{-1} 附近出现了一个吸收峰,这是 SMAH 的酸酐基团与 PA6 端氨基反应生成的环状酰亚胺基团的特征吸收峰^[1]。这表明 SMAH 中的酸酐与 PA6 反应生成了 PA6-g-SMAH 接枝共聚物。

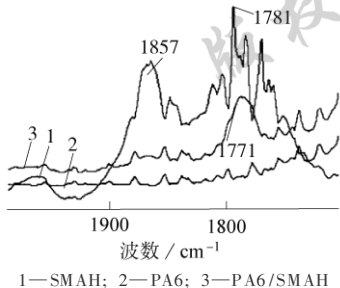


图1 SMAH、PA6 和 PA6/SMAH 的 FTIR 谱图

图 2 为采用毛细管流变仪测得的 SMAH、PA6、ABS、PA6/ABS、PA6/ABS/SMAH 在 250°C 的剪切粘度 - 剪切速率的关系曲线。由图 2 可知,所有的聚

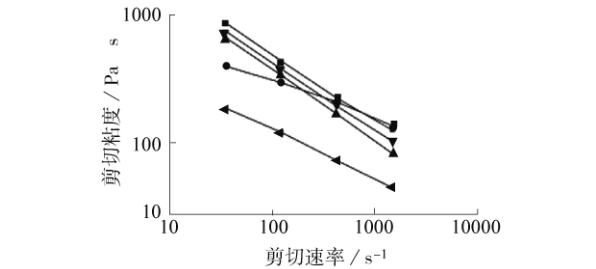


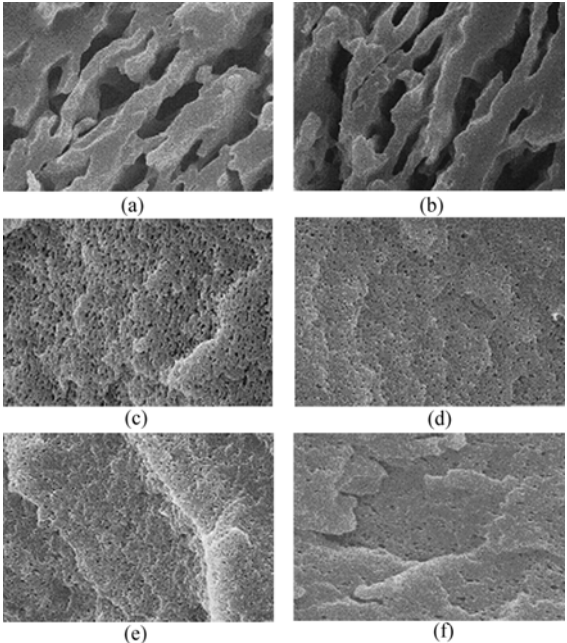
图2 250°C 时 ABS、PA6、PA6/ABS、PA6/ABS/SMAH 和 SMAH 的剪切粘度与剪切速率的关系曲线

合物熔体均呈现假塑性流动特征,其流动皆符合幂律流动规律。

SMAH 对 PA6/ABS 合金的影响有以下几方面^[2]:①相结构的变化;②PA6 分子量的增加与界面摩擦的增加;③未反应的 SMAH 对 ABS 有增塑作用。当 SMAH 中 MAH 的含量与 SAN 中 AN 的含量相差不大时,SMAH 与 SAN 是相容的^[3-5],因此当 SMAH 加入 PA6/ABS 合金时,合金的粘度似乎应该变小。但有趣的是,PA6/ABS/SMAH 合金的粘度要大于 PA6/ABS 的粘度(如图 2 所示),显然,这是由于 PA6-g-SMAH 接枝共聚物的生成增加了 PA6 的分子量及 PA6 与 ABS 分子链段的缠结与摩擦,最终导致 PA6/ABS 合金的粘度增加。

2.2 PA6/ABS 合金的相形态

图 3 为 PA6/ABS 合金试样液氮脆断并经 THF 刻蚀后的 SEM 照片。其中空隙是被刻蚀掉的 ABS 相。从图 3a、图 3b 可见,不含 SMAH 与 SMAH 含量为 1 份的合金中,PA6 与 ABS 为相互交替的连续相结构,ABS 的相区尺寸约为 $4 \sim 5 \mu\text{m}$,这与 B. Majumdar 等^[5] 的研究结果相同。当 SMAH 含量增加到 4 份以后,合金呈现典型的“海-岛”结构,随着 SMAH 含量的增加,ABS 相区尺寸变小且分布更为均匀(如图 3c ~ 图 3f 所示)。ABS 相区尺寸与 SMAH 含量的关系如图 4 所示。研究发现^[6],熔融



a-0 份 SMAH; b-1 份 SMAH; c-4 份 SMAH; d-7 份 SMAH; e-10 份 SMAH; f-13 份 SMAH

图3 不同 SMAH 含量的 PA6/ABS 合金的 SEM 照片

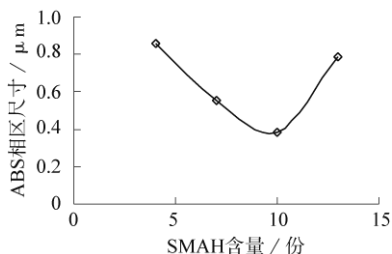


图4 SMAH 含量与 ABS 相区尺寸的关系

共混体系中,当剪切速率、基体与分散相粘度比不变的时候,分散相尺寸与分散相/基体之间的界面张力呈线性关系。随着 SMAH 含量的增加, SMAH 与 PA6 反应生成的 PA6-g-SMAH 也越来越多。PA6-g-SMAH 作为一种界面增容剂降低了基体与分散相之间的界面张力。因此,随着 SMAH 含量的增加分散相尺寸变小,当 SMAH 含量为 10 份时达到最小值,当 SMAH 含量超过 10 份后,分散相尺寸又会增加,这是因为 PA6-g-SMAH 的浓度在界面达到“饱和”后会扩散到基体中形成“微胶束”^[7],“微胶束”的形成一方面降低了界面增容剂的浓度,另一方面使基体粘度增加,二者综合作用的结果使得 ABS 相尺寸增大。

2.3 PA6/ABS 合金的力学性能

图5为常温下 SMAH 含量与 PA6/ABS 合金的拉伸强度和缺口冲击强度的关系。由图5可以看出,拉伸强度随 SMAH 含量的增加而缓慢提高,在 SMAH 含量达 10 份时达到最大值,后略有下降。缺口冲击强度随 SMAH 含量的增加也逐渐提高,在 SMAH 含量超过 4 份时,缺口冲击强度迅速提高,也在 SMAH 含量为 10 份时达到最大值,后略有下降。

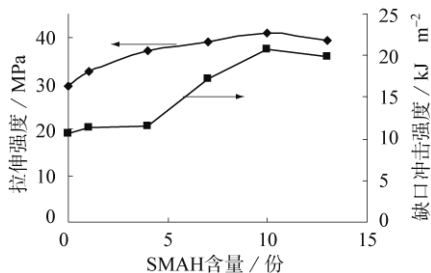


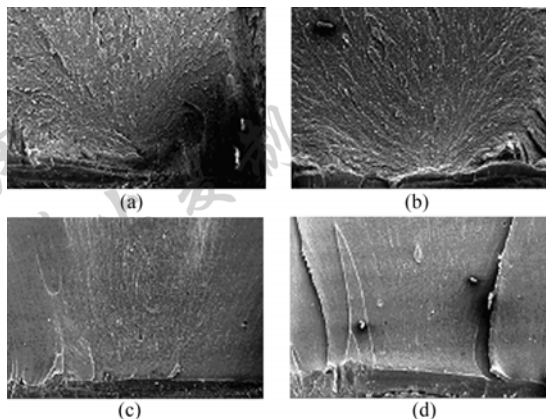
图5 不同 SMAH 含量的 PA6/ABS 合金的拉伸性能和冲击性能

结合图4分析, SMAH 含量小于 10 份时, ABS 相区尺寸下降,拉伸强度和缺口冲击强度都增加, SMAH 超过 10 份时, ABS 相区尺寸反而增加,而拉伸强度和缺口冲击强度下降。这说明分散相越细化拉伸强度和缺口冲击强度越高。但当 SMAH 含量为 13 份时,分散相尺寸明显提高(几乎接近用量为 4 份时的尺寸),但拉伸强度和缺口冲击强度却只是

略有下降。因此,笔者认为材料的强度和韧性不仅与分散相尺寸有关,还与 PA6/ABS 的界面强度有关,当 SMAH 超过 10 份时虽然其分散相尺寸提高,但由于 SMAH 与 PA6 反应生成的 PA6-g-SMAH 较多,其界面强度较高,所以强度和韧性降低不明显。

2.4 PA6/ABS 合金的断面形貌

图6为不同 SMAH 含量的 PA6/ABS 合金常温冲击试样断口的 SEM 照片,由图6可以看出, SMAH 含量为 1 份和 4 份时,试样断面呈岩石层状的脆性断裂形貌。SMAH 含量增加到 7 份时,试样断面出现完全应力发白的塑性变形形貌,呈韧性断裂。即 PA6/ABS 合金在 SMAH 含量为 4 份~7 份之间发生了脆韧转变,对应图5中缺口冲击强度也大幅提高。



a—1 份 SMAH; b—4 份 SMAH; c—7 份 SMAH; d—10 份 SMAH

图6 不同 SMAH 含量的 PA6/ABS 合金冲击试样断口的 SEM 照片 (×40)

3 结论

熔融共混过程中 SMAH 与 PA6 反应生成的 PA6-g-SMAH 接枝物有效地改善了 PA6/ABS 合金的相容性,增加了界面粘结强度,使合金由共连续相结构转变为“海-岛”结构,分散相 ABS 均匀地分布在 PA6 基体中,相区尺寸明显减小。随着 SMAH 含量的增加,合金的拉伸强度及缺口冲击强度逐渐增大,当 SMAH 含量为 10 份时, PA6/ABS 合金的性能最好。随着 SMAH 含量的增加, PA6/ABS 合金发生了脆韧转变。

参考文献

- [1] Scott C, Macosko C J. Model experiments for the interfacial reaction between polymers during reactive polymer blending[J]. Polym Sci Part B, 1994, 32: 205-210.
- [2] Chih Rong Chiang, Feng Chih Chang. Polymer blends of polyamide-6 (PA6) and poly(phenylene oxide) (PPO) compatibilized by styrene-maleic anhydride (SMA) copolymer[J]. Polymer, 1997, 38: 4807-4817.

- [3] Majumdar B, Eskkula H K, Paul D R. Morphology of nylon 6 /ABS blends compatibilized by a styrene/maleic anhydride copolymer [J]. Polymer, 1994, 35: 3 164 - 3 172.
- [4] Misra A, Sawhney G, Kumar R A, et al. Structure and properties of compatibilized blends of polyamide 6 and ABS [J]. Polym Sci, 1993, 50: 1 179 - 1 186.
- [5] Majumdar B, Keskkula H, Paul D R. Effect of the nature of the polyamide on the properties and morphology of compatibilized nylon/acrylonitrile-butadiene-styrene blends [J]. Polymer, 1994, 35: 5 458 - 5 477.
- [6] Triacca V, Keskkula H, Paul D R. Reactive compatibilization of blends of nylon 6 and ABS materials [J]. Polymer, 1991, 32: 1 401 - 1 408.
- [7] Majumdar B, Keskkula H, Paul D R. Control of the morphology of polyamide/styrene-acrylonitrile copolymer blends via reactive compatibilizers [J]. Polymer, 1994, 35: 4 263 - 4 279.

STUDY ON COMPATIBILIZATION OF STYRENE-MALEIC ANHYDRIDE(SMAH) TO POLYMER BLENDS OF POLYAMIDE-6 AND ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE(ABS)

Zhang Kaizhou, Qin Shuhao, Yu Jie

(National Engineering Research Center for Modified Polymer Material, Guiyang 550014, China)

ABSTRACT The compatibilization of SMAH on PA6/ABS blends were investigated. The morphology and mechanical properties of PA6/ABS/SMAH blends were investigated by SEM, FTIR and capillary viscometer. The results showed that the dispersed phase of PA6/ABS simple crossblend system congregated easily, the fracture surface exhibited rock sandwich, it was typical appearance of brittle fracture. By adding little amount of SMAH, the blends showed a typical "sea - island" morphology, and the dispersed phase dispersed uniformly, the fracture surface showed the characteristic of ductile fracture.

KEYWORDS PA6, ABS, compatibilizer, morphology

新型聚丙烯管材领跑国内高端市场

最近由扬子石化公司自主研发的高性能无规共聚聚丙烯(PP-R)管材专用料成功实现了工业化试生产,这种新命名为YP-R503的管材专用料性能超过了国外同类产品,成为国内市场上聚丙烯管材专用料的领跑者。该产品兼有良好的刚性与韧性,而且加工性能优异,能满足63 mm以上的大口径给水管道生产需要。中试生产的R503产品经过国家建材测试中心的检测,通过了1 000 h以下的短期静液压试验和8 760 h长期热稳定性标准。

(中聚网)

全球塑料添加剂市场红火

塑料树脂产能的扩张以及日趋严格的环保法规正促使塑料添加剂市场健康快速增长。总部位于休斯敦的Townsend聚合物服务及信息公司指出,当前全球塑料添加剂市场的份额约为240亿美元,并正在以年均4%的速度增长,这一增速有望在未来5年保持稳定。

亚洲将继续成为全球塑料添加剂需求增速最快的地区,其中中国起到引领作用。据Townsend公司称,未来5年中国塑料添加剂市场需求将以年均8%~10%的速度快速增长,印度增速将达到年均6%~8%,而日本、美国和西欧的年均增速为2%~3%。

近期宣布扩能的塑料添加剂生产商包括:汽巴特种化学品公司计划投资1.102亿美元在新加坡新建一套抗氧化剂装置,该装置初始设计能力为3万t/a。汽巴公司同时表示,公司正在南京新建一套高性能颜料装置。阿科玛公司表示,公司计划在2008年第一季度前将位于北京的锡基热稳定剂装置产能扩大一倍至1.2万t/a,该装置将成为亚洲最大的锡基热稳定剂装置。总部位于韩国汉城的Songwon工业公

司表示,公司正在投资1.2亿美元分两个阶段扩大位于韩国蔚山附近的Maecam工厂抗氧化剂产能,目前已完成了第一阶段扩能,抗氧化剂产能从3.5万t/a扩大至5.5万t/a。

越来越严格的环保要求也是塑料添加剂增长的一个原因。由于消防和环保要求的提高,2011年前美国阻燃剂市场需求将以年均3%的速度增长,而2001~2006年间美国阻燃剂市场需求增速仅为年均1%,这也促使塑料添加剂供应商继续在美国进行投资。科聚亚公司今年1月份对位于美国路易斯安娜州Taft的环氧增塑剂装置扩能15%,装置扩能后的具体产能数据并没有对外透露。Albemarle公司在今年早些时候将位于奥地利Breitenau的高纯度氢氧化镁阻燃剂装置扩能至2万t/a,公司还计划对位于美国阿肯色州的溴系阻燃剂产能扩大近20%。

(中化报)

美国企业开发新型透明PA

据悉,美国尼龙公司目前已开发出一种名为Nycotrans的新型透明尼龙(PA)产品。这种材料适用于接触有机溶剂的应用领域,而聚碳酸酯和聚苯乙烯等透明塑料不能在其环境下使用。该材料的典型应用领域包括过滤器外壳、安全玻璃、观察镜等。Nycotrans牌号可以使用通用型螺杆在低到中产产量速度下注射成型。

(中色网)

求购膜用母料配方

求购能够提供生产抗静电、防粘连、珠光等母料的成熟配方和生产工艺,价格面议。

单位:威海市联桥新材料科技有限公司

联系人:郭燕清

电话:0631-5689967

E-mail: xcl@lianqiao.net