

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.09.022

SMA 含量对 PMMA/ASA/SMA 三元合金材料性能的影响

林明华¹, 郑斌¹, 郭建兵², 王华¹

[1. 康命源(贵州)科技发展有限公司, 贵州安顺 561100; 2. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014]

摘要: 为了提升聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的综合性能并拓宽其在抗冲击和高温环境下的应用范围,采用苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)和丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯三元共聚物(ASA)作为改性剂,通过熔融共混技术,制备了 PMMA/ASA/SMA 三元合金材料。在 SMA 和 ASA 总质量分数固定为 30% 的情况下,研究了 SMA 含量变化对合金材料力学性能、耐热性能以及组分相容性的影响。结果表明,添加 SMA 和 ASA 可显著提升 PMMA 的断裂伸长率和缺口冲击强度,随着 SMA 含量的增加,合金材料的拉伸强度和弯曲强度逐渐提升,断裂伸长率先升高后降低,当 SMA 质量分数为 5% 时达到最高,较未添加 SMA 的材料提高 32.1%,缺口冲击强度下降,但仍远高于纯 PMMA。此外,合金材料的热变形温度与 SMA 含量成正相关关系,每增加质量分数 1% 的 SMA,热变形温度约提高 0.36 °C,在 SMA 质量分数为 20% 时,热变形温度可提升至 103.9 °C。SMA 的加入有效提高了合金材料的玻璃化转变温度(T_g),与未添加 SMA 的材料相比,添加质量分数 20% SMA 的合金材料的 T_g 从 122.50 °C 提升至 133.01 °C,增幅达 10.51 °C。此外,合金材料的损耗因子呈现出单一峰值,表明 PMMA/ASA/SMA 体系具有良好的相容性。

关键词: 苯乙烯-马来酸酐共聚物;聚甲基丙烯酸甲酯;丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯三元共聚物;合金材料;耐热性能;力学性能

中图分类号: TQ325.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)09-0149-05

Effects of SMA contents on properties of PMMA/ASA/SMA ternary alloy materials

LIN Minghua¹, ZHENG Bin¹, GUO Jianbing², WANG Hua¹

[1. Kangmingyuan (Guizhou) Technology Development Co., Ltd., Anshun 561100, China;

2. Guizhou Institute of Materials Industry Technology, Guiyang 550014, China]

Abstract : In order to improve the comprehensive properties of polymethyl methacrylate (PMMA) material and expand its application in impact resistance and high temperature environment, taking styrene-maleic anhydride copolymer (SMA)/acrylonitrile-styrene-acrylate terpolymer (ASA) as modification agents, PMMA/ASA/SMA ternary alloy materials were prepared by melt blending modification. The total mass fraction of SMA and ASA is fixed at 30%, and the effects of the change of SMA content on the mechanical properties, heat resistance and component compatibility of the alloy materials were studied. The results show that the addition of SMA and ASA can significantly improve the elongation at break and notched impact strength of PMMA. With the increase of SMA content, the tensile strength and bending strength of the alloy materials gradually increase, and the elongation at break first increases and then decreases, reaching the maximum when the mass fraction of SMA is 5%, which is 32.1% higher than that of the material without SMA, the notched impact strength decreases, but it is still much higher than that of pure PMMA. The thermal deformation temperature of the alloy material is positively correlated with the SMA content. When the mass fraction of SMA is increased by 1%, the thermal deformation temperature can be increased by 0.36 °C, and when the mass fraction of SMA is 20%, the thermal deformation temperature increases to 103.9 °C. SMA can effectively increase the glass transition temperature (T_g) of the alloy materials. Compared with the materials without SMA, the T_g of the alloy materials with 20% of SMA mass fraction is increased from 122.50 °C to 133.01 °C, which is an increase of 10.51 °C. In addition, the loss factor of the alloy material shows a single peak, which indicates the compatibility of PMMA/ASA/SMA system is good.

Keywords : styrene-maleic anhydride copolymer ; polymethyl methacrylate ; acrylonitrile-styrene-acrylate terpolymer ; alloy material ; heat resistance ; mechanical property

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合平台人才-ZZSG[2024]015、黔科合中引地[2024]020)

通信作者: 王华,高级工程师,研究方向为高性能复合材料研究及应用

收稿日期: 2024-06-26

引用格式: 林明华,郑斌,郭建兵,等.SMA 含量对 PMMA/ASA/SMA 三元合金材料性能的影响[J].工程塑料应用,2024,52(9):149-153.

LIN Minghua, ZHENG Bin, GUO Jianbing, et al. Effects of SMA contents on properties of PMMA/ASA/SMA ternary alloy materials[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(9): 149-153.

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)因其具有优越的透明性、光泽度、力学性能和耐刮擦性,在光学、建筑、航空航天等领域得到了广泛应用。然而,PMMA韧性和耐热性的不足限制了其在高冲击和高温环境下的应用潜力^[1-2]。为克服这些局限性,研究者们进行了大量工作以提升PMMA的韧性和耐热性^[3-5]。徐慧琴等^[5]通过引入丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(ASA)和高胶粉,成功制备了具有高冲击强度的PMMA基复合材料。张浩等^[6]则采用 α -甲基苯乙烯(AMS)作为耐热改性剂,合成了PMMA的嵌段共聚物,显著提高了PMMA的玻璃化转变温度。此外,苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)也被证实能够提升PMMA的耐热性,研究表明,加入SMA的质量分数每增加10%,PMMA的热变形温度可提高2.5℃^[7]。

由于ASA与PMMA具有相似的溶解度参数,它们之间具有良好的相容性^[8]。同时,SMA中的马来酸酐(MA)单元与PMMA单元之间存在强烈的放热相互作用,这也有助于SAM与PMMA形成良好的相容性^[9]。因此,ASA和SMA可用于PMMA的改性。然而,关于将ASA和SMA共同加入PMMA中,研究两者对PMMA性能综合影响的文献报道还相对较少。

笔者利用PMMA,ASA和SMA三元组分的良好相容性,结合ASA的优异柔韧性和耐候性^[10],以及SMA提升聚合物热稳定性的能力^[11],构建了PMMA/ASA/SMA三元合金材料体系。在ASA和SMA总含量不变的条件下,探讨了SMA含量对三元合金材料体系相容性、力学性能和耐热性能的影响。通过改善PMMA的韧性和耐热性,旨在扩大PMMA在抗冲击和高温环境需求领域的应用范围,例如汽车灯盖板和散热格栅等部件,从而降低成本并减少电镀和喷涂工艺带来的环境污染^[12]。

1 实验部分

1.1 主要原料

PMMA:Altuglas V040,法国阿科玛化工有限公司;

ASA:LI970,韩国LG(乐金)集团;

甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS):EM500A,韩国LG(乐金)集团;

SMA:SMA-725,MA质量分数为25%,嘉兴华菱化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

数字鼓风干燥箱:DHG-9070,上海一恒科学仪器有限公司;

双螺杆挤出机:CTE-20,科倍隆科亚(南京)机械有限公司;

塑料注射成型机:PL860/260,无锡海天机械有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):FEG250,美国FEI公司;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA Q800,美国TA仪器公司;

电子万能试验机:CMT6104,美特斯工业系统(中国)有限公司;

简支梁冲击试验机:ZBC1400-B,美特斯工业系统(中国)有限公司;

热变形/维卡软化点测定仪:ZWK1302-B,美特斯工业系统(中国)有限公司。

1.3 PMMA/ASA/SMA三元合金材料的制备

将各组分原料置于80℃的鼓风烘箱中干燥2h,根据表1配方按比例混合后(MBS用作冲击改性剂),投入到平行双螺杆挤出机中共混造粒,螺杆转速为350 r/min,挤出温度范围为200~220℃。水冷切粒后,将所得的样料在80℃的鼓风烘箱中干燥2h,制得PMMA/ASA/SMA三元合金材料。将所得合金材料投入到塑料注射成型机上注塑成标准试样用于性能测试,注塑温度为220~235℃。根据SMA的含量(见表1),将样品分别命名为SMA0,SMA5,SMA10,SMA15和SMA20。

表1 PMMA/ASA/SMA三元合金材料配方(质量分数)

Tab. 1 Formula of PMMA/ASA/SMA ternary alloy materials (mass fraction)

Samples					%
	SMA	ASA	PMMA	MBS	
SMA0	0	30	60	10	
SMA5	5	25	60	10	
SMA10	10	20	60	10	
SMA15	15	15	60	10	
SMA20	20	10	60	10	

1.4 性能测试与结构表征

冲击性能测定:按照GB/T 21189-2007制成V形缺口样条,采用简支梁冲击试验机进行冲击试验,测试样条的缺口冲击强度,采用5.5 J的摆锤,冲击试验环境温度为(25±2)℃,湿度为(50±5)%。

拉伸性能测定:按照GB/T 1040.2-2006制成哑

铃形样条,采用万能试验机进行拉伸试验,测试样条拉伸强度以及断裂伸长率,拉伸速率为20 mm/min。

弯曲性能测定:按照GB/T 9341-2008制成80 mm×10 mm×4 mm的样条,采用万能试验机进行弯曲试验,测试样条弯曲强度以及弯曲模量,测试速率为2 mm/min。

SEM表征:对进行缺口冲击试验后的试样断面进行喷金处理,用SEM对试样缺口微观形貌进行观察,加速电压25 kV。

热变形温度(HDT)测定:按照GB/T 1634.2-2004,将样品注塑成80 mm×10 mm×4 mm的样条,在压力0.45 MPa、升温速率2 °C/min条件下测试HDT。

动态力学性能测试:使用DMA仪,采用双悬臂模式进行动态力学性能测试,频率为1 Hz,振幅为5 μm,以3 °C/min从室温升温至150 °C,样条尺寸为50 mm×10 mm×4 mm。

2 结果与讨论

2.1 SMA含量对三元合金材料力学性能的影响

SMA含量对PMMA/ASA/SMA三元合金材料力学性能的影响如图1所示。从图1a可以看出,随着SMA含量的增加,合金材料的拉伸强度呈现出持续上升的趋势。当SMA质量分数达到20%时,拉伸强度达到了58.07 MPa,相较于未添加SMA的56.37 MPa有了一定的提升。然而,断裂伸长率则呈现先增后降的趋势,在SMA质量分数为5%时达到了最大值23.72%,相较于未添加SMA时提高了32.1%,与纯PMMA的断裂伸长率(6%)相比,涨幅达到了近295%。进一步观察图1b可以发现,随着SMA含量的增加,PMMA/ASA合金材料的弯曲强度有所提升,增幅约为5.4%。然而,缺口冲击强度却随着SMA含量的增加有所下降,从未添加SMA时的8.20 kJ/m²降至SMA20的7.43 kJ/m²,减少了9.8%。尽管如此,与纯PMMA基体的缺口冲击强度(1.4 kJ/m²)相比,合金材料的缺口冲击强度仍然有显著提高。SMA和ASA的引入对PMMA起到了显著的增韧作用。这主要归功于ASA的引入提高了整个合金材料的冲击强度,以及SMA分子结构中的极性酸酐基团形成了分子间氢键作用,增强了分子间作用力。然而,当SMA含量过高时,会导致SMA树脂在合金材料中分散不均,同时使材料体系的刚性

增大;另一方面,起到提高韧性作用的ASA含量过低,进而导致材料的断裂伸长率和缺口冲击强度降低^[13]。

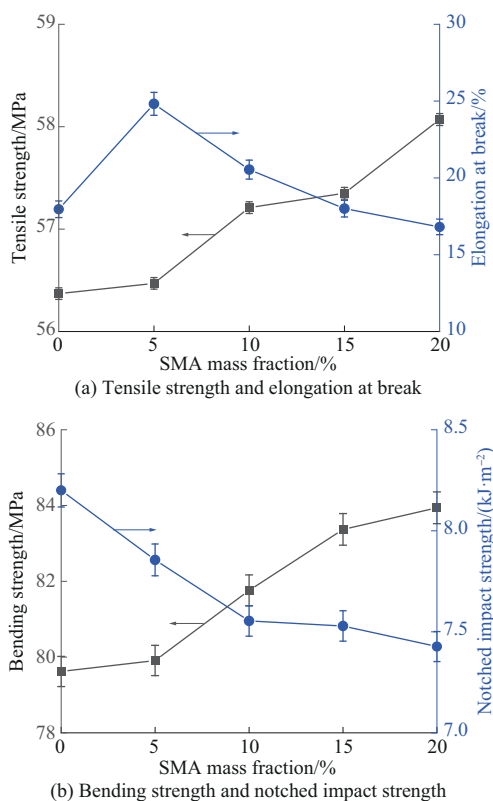


图1 SMA含量对三元合金材料力学性能的影响

Fig. 1 Effects of SMA contents on mechanical properties of ternary alloy materials

2.2 SMA含量对三元合金材料耐热性能的影响

图2展示了PMMA/ASA/SMA三元合金材料的HDT随SMA含量增加的变化趋势。从图2可以明显看出,引入SMA显著提升了合金材料体系的HDT。特别是在SMA质量分数为20%时,HDT达到103.9 °C,较未添加SMA的合金材料提高了7.2 °C。由图2还可得出,每增加质量分数1%的SMA,合金材料体系的HDT大约提升0.36 °C,这一提升效果优于文献中报道的0.25 °C^[7]。

合金材料耐热性能的增强,主要归因于ASA和SMA分子结构中的苯环所带来的空间位阻效应,这限制了热作用下分子链段的运动。随着SMA含量的增加,马来酸酐五元环的刚性链结构进一步抑制了分子链的内旋和反转运动。此外,马来酸酐基团的强极性也有助于增强合金材料分子间的作用力。这些因素共同作用,使得分子链段的运动受到阻碍,且SMA含量越高,这种阻碍作用越显著,从而提升了合金材料的耐热性能^[14]。

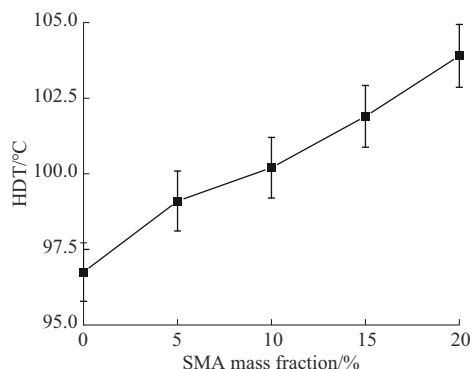


图2 SMA含量对三元合金材料HDT的影响

Fig. 2 Effects of SMA contents on HDT of ternary alloy materials

2.3 SMA含量对三元合金材料断面形貌的影响

采用SEM对三元合金材料的冲击断面形貌进行了观察,结果如图3所示。从图3a和图3c可以观察到,无论是SMA0还是SMA20试样,其断面花纹都沿着冲击力的方向呈现出波纹状的发展,整体表面较为平滑,显示出明显的脆性断裂特征。在高倍放大下,SMA0试样的断面揭示了层状撕裂的纹理,这表明合金材料在冲击断裂过程中包含了一定的韧性断裂机制。根据银纹剪切带理论,材料在冲击过程中通过形成剪切带和银纹来吸收能量。对比图3c和图3d中的SMA20试样断面,其表面更为光滑,这表明基体材料对冲击能量的吸收能力较差,脆性断裂的特征比SMA0更为显著^[15],这与缺口冲击强度测试的结果一致。SMA分子的加入,虽然通过氢键作用增加了体系的整体刚性,但这些结合力较弱的氢键在冲击作用下容易被破坏,从而导致合金材料的缺口冲击强度降低。

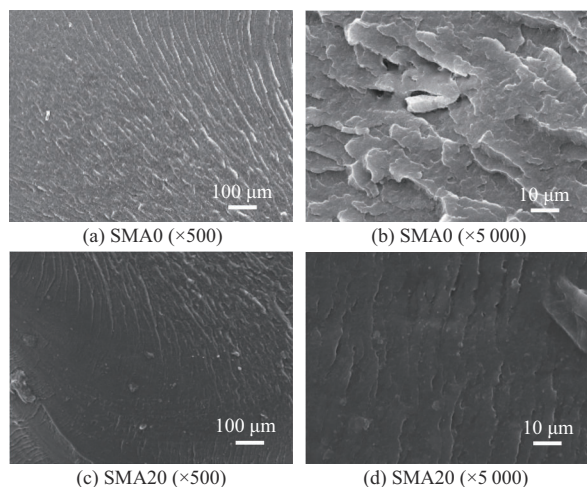


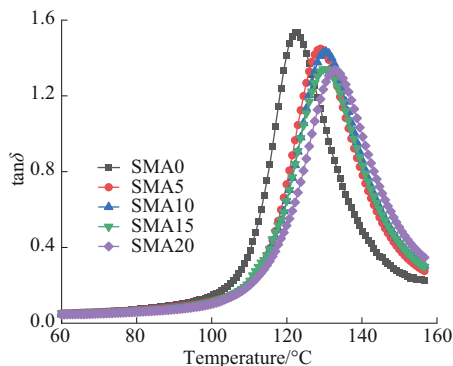
图3 三元合金材料的冲击断面形貌

Fig. 3 Impact fracture surface morphology of ternary alloy materials

2.4 SMA含量对三元合金材料动态力学性能的影响

图4展示了PMMA/ASA/SMA三元合金材料体

系在DMA中的损耗因子($\tan\delta$)随温度变化的曲线,表2详细列出了 $\tan\delta$ 的峰值及其对应的玻璃化转变温度(T_g)。 $\tan\delta$ 值是评估聚合物 T_g 的关键指标。从图4可以观察到,合金材料的 $\tan\delta$ 曲线均呈现出单一峰值,这一现象反映了PMMA,ASA和SMA三元组分的良好相容性^[16]。此外,随着SMA含量的增加, $\tan\delta$ 的峰值对应温度逐渐升高,从SMA0的122.5 °C增加至SMA20的133.01 °C,提升了10.51 °C,这表明三元合金材料体系的 T_g 有所提升^[17],从而进一步验证了SMA/ASA的引入显著增强了合金材料的耐热性能。这一改善主要归功于ASA/SMA分子中的苯环结构以及SMA分子中的五元环等大位阻基团的引入,这些结构限制了合金材料分子链段的运动空间。在震荡力的作用下,分子链段的运动受到阻碍会导致分子链段对外力变化的构象重排滞后,进而使得 $\tan\delta$ 的峰值温度提高^[18]。

图4 三元合金材料DMA测试中的 $\tan\delta$ 值Fig. 4 $\tan\delta$ values in DMA test of ternary alloy materials表2 三元合金材料的 $\tan\delta$ 峰值及对应的 T_g Tab. 2 Peak value of $\tan\delta$ and corresponding T_g of ternary alloy materials

Items	Sample				
	SMA0	SMA5	SMA10	SMA15	SMA20
$\tan\delta$	1.538	1.449	1.427	1.344	1.336
$T_g/^\circ\text{C}$	122.50	128.96	129.91	130.32	133.01

3 结论

通过共混改性技术制备了PMMA/ASA/SMA三元合金材料,并在SMA和ASA总含量不变的情况下,探讨了SMA含量对三元合金材料力学性能和耐热性能的影响,得出以下主要结论。

(1) SMA/ASA的引入显著提升了PMMA基体的力学性能。与纯PMMA相比,合金材料的断裂伸长率和缺口冲击强度均得到了显著提高。随SMA含量增加,合金材料的拉伸强度和弯曲强度提升,

断裂伸长率先上升后下降,缺口冲击强度下降。

(2)合金材料的HDT随SMA含量的增加而升高,每增加质量分数1%的SMA,HDT约提高0.36℃。当SMA质量分数达到20%时,HDT可提升至103.9℃。

(3)PMMA/ASA/SMA体系展现了良好的相容性,SMA有效地提高了合金材料体系的 T_g 。在SMA质量分数为20%时, T_g 达到133.01℃,较SMA0提高了10.51℃。

参考文献

- [1] 曾鑫志,师俊峰,关静,等.改性PMMA树脂本体聚合反应及拉挤工艺应用[J].工程塑料应用,2024,52(6):144-150.
ZENG Xinzhi, SHI Junfeng, GUAN Jing, et al. Bulk polymerization reaction and pultrusion process application of modified PMMA resin[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(6):144-150.
- [2] 魏树立,邹杰,海舰航,等.光学PMMA/ZIF-8混合基质膜的制备及性能表征[J].光通信研,2024(6):50-56.
WEI Shuli, ZOU Jie, HAI Jianhang, et al. Preparation and optical properties characterization of PMMA/ZIF-8 mixed matrix membrane[J]. Study on Optical Communications, 2024(6):50-56.
- [3] 徐晶晶,周景晖,张益豪,等.ABS高胶粉增韧PMMA的研究[J].塑料工业,2023,51(12):43-47,124.
XU Jingjing, ZHOU Jinghui, ZHANG Yihao, et al. Study on rubber-like ABS toughened PMMA[J]. China Plastics Industry, 2023, 51(12):43-47, 124.
- [4] 田统帅,刘够生.耐阻燃透明PMMA浇铸板材料制备及阻燃性能研究[J].高分子通报,2022(10):63-73.
TIAN Tongshuai, LIU Gousheng. Preparation and flame retardant property studies of transparent flame-retardant polymethyl methacrylate casting plate with enhanced thermal property[J]. Polymer Bulletin, 2022(10):63-73.
- [5] 徐慧琴,李莉萍,王莉.高韧高光泽PMMA复合材料的制备及性能研究[J].塑料科技,2021,49(4):39-42.
XU Huiqin, LI Liping, WANG Li. Preparation and properties of high toughness and high gloss PMMA composites[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49(4):39-42.
- [6] 张浩,梁帅,张志彬,等.利用 α -甲基苯乙烯增强PMMA树脂的耐热性研究[J].中国塑料,2019,33(8):12-17.
ZHANG Hao, LIANG Shuai, ZHANG Zhibin, et al. Study on enhancement of heat resistance for PMMA resin with α -methylstyrene[J]. China Plastics, 2019, 33(8):12-17.
- [7] 王亮,郭涛,邹声文,等.透明PMMA/SMA合金制备及其性能研究[J].塑料工业,2019,47(4):43-46.
WANG Liang, GUO Tao, ZOU Shengwen, et al. Preparation and properties of transparent PMMA/SMA alloy[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(4):43-46.
- [8] SCHEIRS J, PRIDDY D. Modern styrenic polymers: Polystyrenes and styrenic copolymers[M]. West Sussex: Jon Wiley & Sons, Ltd, 2003:341.
- [9] 余敏强,周持兴,陈德铨. SMA与PMMA共混物相容性的分子模拟研究[J].计算机与应用化学,2000(3):198-204.
YU Minqiang, ZHOU Chixing, CHEN Dequan. The molecular simulation study of miscibility of SMA/PMMA blends[J]. Computers and Applied Chemistry, 2000(3):198-204.
- [10] 吴玥,蒋晓峰,周中玉,等. PC/ASA合金材料气味和散发性能[J].工程塑料应用,2021,49(3):38-41,46.
WU Yue, JIANG Xiaofeng, ZHOU Zhongyu, et al. Odor and volatile properties of PC/ASA alloys[J]. Engineering plastic application, 49(3):38-41, 46.
- [11] 谷晓杰,冉敏,朱春龙,等. PMMA含量对ASA/PMMA合金材料的影响[J].塑料工业,2020,48(11):51-54.
GU Xiaojie, RAN Min, ZHU Chunlong, et al. Effects of PMMA contents on ASA/PMMA alloy materials[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(11):51-54.
- [12] 陶永亮,黄登懿,陈曦. PMMA/ASA合金材料在汽车零件中的应用[J].上海塑料,2020(1):41-45.
TAO Yongliang, HUANG Dengyi, CHEN Xi. Application of PMMA/ASA alloy material in automobile parts[J]. Shanghai Plastics, 2020(1):41-45.
- [13] 熊煦,陈晓松,马立波,等.增容改性对ABS/亚克力人造石废粉复合材料力学性能的影响[J].塑料科技,2020,48(3):111-114.
XIONG Xu, CHEN Xiaosong, MA Libo, et al. Effects of compatibilizing modification on mechanical properties of ABS/Yakeli artificial stone waste power composites[J]. Plastics Science and Technology, 2020, 48(3):111-114.
- [14] LI Qifang, TIAN Ming, KIM D. Compatibility and thermal properties of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) copolymer blends with poly(methyl methacrylate) and poly(styrene-co-acrylonitrile) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(13): 2 652 - 2 660.
- [15] 王国全.聚合物共混改性原理与应用[M].北京:中国轻工业出版社,2007:117-118.
WANG Guoquan. Principle and application of polymer blending modification[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007: 117-118.
- [16] FOWLER M, BARLOW J, PAUL D. Kinetics of adhesion development at PMMA-SAN interfaces[J]. Polymer, 1987, 28(12): 2 145-2 150.
- [17] 王琼生,王世铭,孙燕丽,等. MoS₂/PMMA纳米复合材料动态力学性能[J].福建师范大学学报(自然科学版),2014,30(4):48-54.
WANG Qiongsheng, WANG Shiming, SUN Yanli, et al. Dynamic mechanical property of MoS₂/PMMA nano composites[J]. Journal of Fujian Normal University(Natural Science Edition), 2014, 30(4):48-54.
- [18] 楼倩,郑焕军.动态热机械分析法测量PCB玻璃化转变温度的研究[J].电子产品可靠性与环境试验,2019,37(4):73-76.
LOU Qian, ZHENG Huanjun. Study on measurement of glass transition temperature of PCB by dynamic mechanical analysis[J]. Electronic Product Reliability and Environmental Testing. 2019, 37(4):73-76.