

SMA/蒙脱石纳米复合材料增容 PA6/ABS 共混体系*

陆 昶** 黄新辉 邢艳艳 陈 权 刘继纯 张玉清

(河南科技大学化工与制药学院 高分子科学与纳米技术校重点实验室 洛阳 471003)

摘 要 采用原位插层法制备苯乙烯-马来酸酐交替共聚物/蒙脱石(SMA/MMT)纳米复合材料增容 PA6/ABS 共混体系,并与 SMA 及 MMT 的增容效果进行比较,运用 TEM、SEM、DSC 及 XRD 研究了增容剂 SMA/MMT 及 MMT 的增容机理.结果表明,采用 SMA 做增容剂,体系机械性能下降;MMT 可使体系拉伸强度提高,但冲击强度下降;采用 SMA/MMT 纳米复合材料做为增容剂,可提高共混体系的强度及韧性. TEM、XRD、DSC 及 SEM 研究结果表明,PA6/ABS/(SMA-MMT)体系中 MMT 主要分布于两相界面处,ABS 及 PA6 分子链可进入 MMT 层间,形成类似于共聚物结构,起到增容剂的作用,从而降低分散相粒径,增加两相界面作用力,有利于体系力学性能的提高. PA6/ABS/MMT 体系中 MMT 主要分布于连续相 PA6 中,虽然对分散相粒径影响较小,但增强了 PA6 相强度,使得体系力学性能提高.

关键词 PA6/ABS 共混体系, 蒙脱石, 纳米复合材料, 增容剂, 力学性能

将多种聚合物进行共混改性或复合增强,可获得综合性能优异的高聚物材料,该方法已成为发展高聚物材料的一种经济而卓有成效的途径.但由于绝大部分聚合物不相容,一般需加增容剂增加不相容聚合物之间的相容性.近年来,研究人员发现,无机粒子对不相容共混物也有增容作用,该发现引起了国内外研究人员的广泛关注,大量研究表明^[1~8],无机粒子在不相容聚合物中会以两种不同的形式分布,(1)无机粒子分布于共混物两相中的某一相;(2)无机粒子处于两相界面处.无机粒子分布于两相中一相时,可用来控制共混体系的形态结构,如改变共连续相组成、诱导分散相形成纤维相、影响相反转等.当无机粒子分布于两相界面处时,无机粒子能降低两相界面张力,阻止分散相的凝聚,从而降低分散相的尺寸,增加两相的相容性.虽然无机粒子在两相界面处分布可增容两相不相容聚合物,但较难实现无机粒子在两相界面处的分布,原因在于无机粒子倾向分布于与其亲和力较强的聚合物中^[9].

尼龙6(PA6)是用途十分广泛的工程塑料,具有坚韧、耐磨、耐溶剂和使用温度广等优点,但也存在吸水率大、尺寸稳定性差、低温和干态冲击强度低等不足.采用丙烯腈-丁二胺-苯乙烯共聚物(ABS)与之共混,有望克服 PA6 因吸水性大、尺寸稳定性差而导致的干态时冲击强度较低、质

脆,以及吸水后性能下降大等缺点,得到综合性能优异的合金.由于 ABS 及 PA6 的溶解度参数相差较大,相容性不好,可通过加入苯乙烯-马来酸酐无规共聚物(SMA)、ABS-*g*-MAH 等增容剂增加两者的相容性^[10].也有研究表明,蒙脱石(MMT)也可有效增容 PA6/ABS 共混体系,适量 MMT 的加入可改善体系的力学性能^[11, 12].

为了制备 MMT 分布于不相容共混物 PA6/ABS 两相界面处的复合材料,本文采用原位插层法制备出 SMA/MMT 纳米复合材料,将该复合材料作为增容剂增容 PA6/ABS 共混体系,利用增容剂 SMA 可自发迁移至 PA6/ABS 两相界面处的作用,将蒙脱石也引入到两相界面处,从而制备出蒙脱石处于两相界面处的复合材料.同时,本文将 SMA/MMT 纳米复合材料的增容效果与 MMT 及自制的 SMA 进行了比较.并研究了 SMA/MMT 纳米复合材料及 MMT 的增容机理.

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯(St),分析纯,使用前经过精制以除去阻聚剂,天津市福晨化学试剂厂;马来酸酐(MAH),分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;过氧化苯甲酰(BPO),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;有机蒙脱石(MMT),DK2 型,浙江丰虹

* 2009-03-24 收稿,2009-05-21 修稿;河南科技大学人才科研基金(基金号 05-071)、校科研基金(基金号 2006ZY029)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: luchang139@126.com

公司;PA6,新会美达-DSM 尼龙切片有限公司生产,牌号为 M25001;ABS,吉林石化有限公司,牌号为 0215.

1.2 样品的制备

1.2.1 SMA 及 SMA/MMT 纳米复合材料的制备

分别称取质量比为 1:1 的苯乙烯、马来酸酐,相当于苯乙烯、马来酸酐质量之和 15 wt% 的蒙脱石,将其分散于丁酮中,然后加入 1% 引发剂过氧化苯甲酰,升温至 90℃ 保温搅拌 2 h. 把得到的反应产物冷却至室温,滴入甲醇沉淀,用乙醇洗涤数次,于 60℃ 真空干燥箱中烘干,得到的白色粉末即为苯乙烯-马来酸酐共聚物/蒙脱石 (SMA/MMT) 纳米复合材料. SMA 的制备条件及工艺同上.

1.2.2 PA6/ABS/增容剂共混体系的制备 材料于 80℃ 的干燥箱中干燥 24 h 后,将 PA6/ABS (60/40) 分别与一定量的增容剂 SMA/MMT 纳米复合材料 (或 MMT、SMA) 于单螺杆挤出机中挤出造粒,挤出温度为 240℃,螺杆转速为 60 r/min. 粒料于注塑机中注射成型. 注射温度为 240℃,注射压力为 40 MPa.

1.3 测试与表征

1.3.1 拉伸实验 采用万能试验机将注塑成型的样条进行拉伸试验,拉伸速度 5 mm/min,实验温度为常温. 每组拉伸 5 根样条,取平均值.

1.3.2 冲击实验 将注射成型样品在 XJ40A 冲击试验机上进行,实验温度为常温. 每组冲击 10 根样条,取平均值.

1.3.3 酸值的测定 称取一定量的 SMA 及 SMA/MMT,溶于丙酮溶剂中,过滤后将滤液于旋转蒸发器中除去溶剂,在 80℃ 的真空干燥箱中干燥样品至恒重. 精确称取 0.1 g 样品,放入锥形瓶中,加入 150 mL 丙酮溶解,加入 0.2 mL 酚酞指示剂,用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液滴至终点. 然后加入 2 mL NaOH 溶液,塞住瓶口,放置 10 min 后,用 0.05 mol/L 的 H₂SO₄ 反滴至无色,并做一空白实验. 通过酸值即可计算出 SMA 中马来酸酐的含量.

$$\text{酸值 (KOH mg/g)} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2 + \text{空白}) \times 56.1}{W}$$

式中 N_1 、 N_2 分别为 NaOH 和 H₂SO₄ 的摩尔浓度; V_1 、 V_2 分别为 NaOH 和 H₂SO₄ 毫升数, W 为样品质量 (g).

1.3.4 特性黏数 $[\eta]$ 的测定 称取一定量的

SMA,溶于四氢呋喃溶剂中,配成 0.1 g/L 的溶液,于 25℃ 下,用乌氏黏度计测定其流经毛细管的时间,采用一点法计算特性黏数.

1.3.5 透射电镜 (TEM) 测试 样品液氮冷冻后超薄切片,用四氧化钨染色 20 min,采用 FEI TECNAI-G20 型透射电镜测试,加速电压为 180 kV.

1.3.6 扫描电镜 (SEM) 测试 将制品于液氮中冷却 24 h 后冲击断裂,将断裂面喷金处理,用 JSM-5610LV 型扫描电镜观察试样断裂面形貌.

1.3.7 示差扫描量热分析 (DSC) 采用 Dupont 公司的 2910 型示差扫描量热仪,将注射成型样品快速升温至 300℃,升温速率为 50 K/min,以消除样品制备过程中的热历史;然后再以 10 K/min 的降温速率降至室温,最后,再从室温以 10 K/min 的速率升温. 记录第二次升温熔融曲线.

1.3.8 X 射线衍射 (XRD) 测试 采用 X'Pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪,辐射源为 CuK α 靶, Ni 滤波,管压 40 kV,管流 100 mA,扫描范围 1° ~ 15°.

2 结果与讨论

图 1 为采用原位插层法制备的 SMA/MMT 纳米复合材料的 XRD 图,由图中可知,蒙脱石的衍射峰位置处于 6.8° 及 3.5°, SMA/MMT 纳米复合材料衍射峰位于 2.9°,表明 SMA 分子链进入 MMT 层间,导致 MMT 层间距增大,说明采用原位插层法制备的 SMA/MMT 纳米复合材料为插层型.

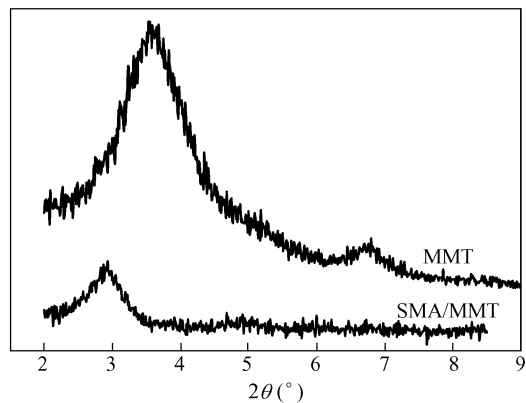


Fig. 1 XRD patterns of MMT and SMA/MMT nanocomposites obtained by *in situ* intercalation

表 1 为 SMA 中马来酸酐含量及特性黏数,由

表 1 可知,SMA/MMT 中 SMA 的马来酸酐含量与 SMA 相近,且接近交替型 SMA 中 MAH 含量 (48.7%),表明本文中制备的 SMA 为交替型 SMA.同时,通过比较 SMA 及 SMA. MMT 中 SMA 的特性黏数发现,两者数据相差较小,说明两种 SMA 的分子量接近.故由表 1 可知,SMA 共聚物的制备过程中蒙脱石对其分子链组成及分子量影响较小,故在以后比较 SMA/MMT 及 SMA 增容 PA6/ABS 共混体系时,可排除 SMA 物性的影响因素.

Table 1 The acid value and intrinsic viscosity of SMA

Sample	SMA	SMA extracted from SMA/MMT
Acid value (KOH mg/g)	516.1	501.3
Content of MAH (%)	45.4	44.2
[η] (dL/g)	0.086	0.088

表 2 为增容剂 SMA、MMT、SMA/MMT 纳米复合材料对 PA6/ABS 共混体系的力学性能的影响.

Content of compatibilizer(wt%)		0	1	3	5	7	
Types of compatibilizers	SMA	Tensile stress (MPa)	39.5	35.3	33.4	40.3	37.2
		S. D.	3.14	0.81	0.61	3.24	2.23
		Elongation at break (%)	4.3	2.54	2.22	2.63	2.12
		S. D.	0.83	1.94	1.35	1.86	1.47
		Impact strength (kJ/m ²)	2.0	2.5	1.4	1.0	1.1
		S. D.	1.12	1.09	0.65	0.41	0.79
	MMT	Tensile stress (MPa)	39.5	46.1	43.9	40.4	36.5
		S. D.	3.14	0.84	0.90	1.99	4.05
		Elongation at break (%)	4.3	6.94	5.89	4.38	3.51
		S. D.	0.83	1.30	0.96	2.47	3.85
		Impact strength (kJ/m ²)	2.0	2.1	1.4	0.7	0.5
		S. D.	1.12	1.10	0.57	0.34	0.18
	SMA/M MT composites	Tensile stress (MPa)	39.5	40.5	40.7	42.6	41.7
		S. D.	3.14	0.78	0.42	0.26	0.32
		Elongation at break (%)	4.3	3.1	8.0	11.5	5.9
		S. D.	0.83	1.53	4.75	2.66	1.70
		Impact strength (kJ/m ²)	2.0	1.8	2.4	3.3	2.4
		S. D.	1.12	0.61	0.58	2.01	0.67

S. D. : Standard Deviation

本文通过 TEM、XRD、DSC 及 SEM 研究 MMT 及 SMA/MMT 纳米复合材料的增容 PA6/ABS 共混体系的机理.

2.1 TEM

图 2 为 3 wt% MMT 及 SMA/MMT 纳米复合材料与 PA6/ABS 共混体系复合后的 TEM 图.由图 2(a)可知,MMT 与 PA6/ABS 共混体系复合后,MMT 在体系中主要以层状结构存在,同时,有部分 MMT 实现了部分剥离.同时,图中 MMT 主

要分布于明亮场中,说明 MMT 主要分布于 PA6/ABS 共混体系中的 PA6 相,且 MMT 与 PA6 相的亲和力强于 ABS 相.该结果与文献报道一致^[1].由图 2(b)可知,SMA/MMT 纳米复合材料与 PA6/ABS 共混体系复合后,MMT 主要以层状结构存在.且 MMT 主要分布于明亮场与暗场交界处,表明 MMT 主要分布于共混体系的两相界面处.证明将 SMA 与 MMT 复合后,增容剂 SMA 可将 MMT 诱导分布于两相界面处.

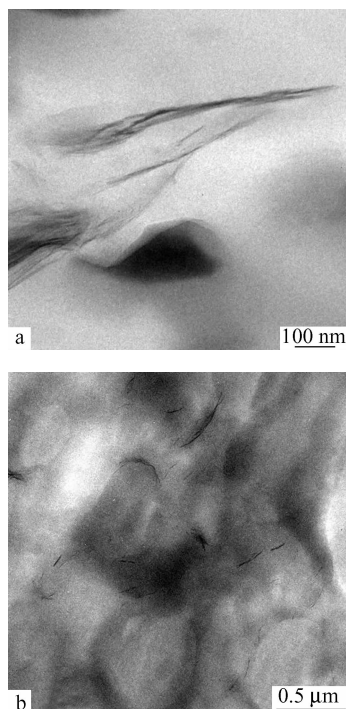


Fig. 2 TEM micrographs of composites
a) PA6/ABS/MMT; b) PA6/ABS/(SMA/MMT)

2.2 SEM

图3为PA6/ABS共混体系的SEM图,其中(a)为液氮脆断样品,(b)为脆断样品经丙酮刻蚀的样品.由图3(a)可知,PA6/ABS共混体系相形态海岛结构,分散相粒径在 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间.由于ABS溶于丙酮,PA6不溶于丙酮,由此可知,(b)图中被刻蚀的部分为ABS相,故该共混物中PA6为连续相,ABS为分散相.图4为加入3 wt%不同类型增容剂后共混体系中分散相粒径的变化情况,由图中可知,加入增容剂SMA、MMT和SMA/MMT纳米复合材料后,分散相的粒径有不同程度下降.加入纳米复合材料,分散相粒径下降程度明显高于其它增容剂,仅为 $1 \mu\text{m}$ 左右,且断面没有分散相粒子拔出痕迹,说明MMT与SMA复合后,可更有效阻止分散相的凝聚,增容效果最好.加入

MMT使分散相粒径略有下降,原因在于蒙脱石主要分布于PA6相中,虽然不能起到阻止分散相凝聚的作用,但MMT在PA6相中分布可增加PA6相的黏度,从而改变PA6/ABS两相黏度比,有利于降低分散相ABS的粒径^[1].SMA的加入也可有效降低分散相粒径($1 \sim 5 \mu\text{m}$),原因在于分子链上的酸酐基团可与PA6分子链氨基反应,使其与PA6相相容性较好;同时,SMA的极性介于ABS与PA6之间,从而降低了ABS与PA6的相界面张力,导致分散相粒径下降.但由表2可知,SMA的加入导致PA6/ABS共混体系的力学性能下降,原因在于自制的增容剂SMA为交替型,使其与共混体系中的ABS相分子链无法充分缠结,导致相界面强度较低,使其不能改善共混体系的力学性能.采用SMA/MMT增容共混体系,虽然MMT分布于两相界面处,但处于两相界面处的MMT被SMA包裹,使其起不到类似于MMT分布于两相界面处,阻止分散相凝聚的作用,故SMA/MMT增容共混体系的机理不同于MMT分布于共混体系

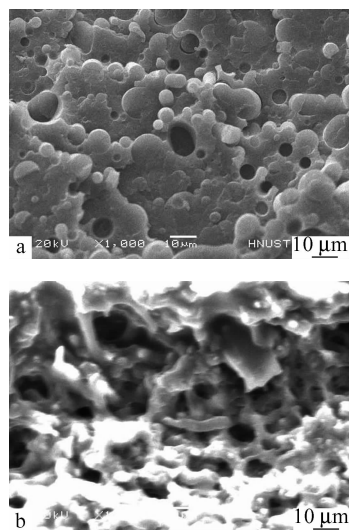


Fig. 3 SEM of PA6/ABS blends
a) Fracture in liquid nitrogen; b) Etched by acetone after fracture in liquid nitrogen

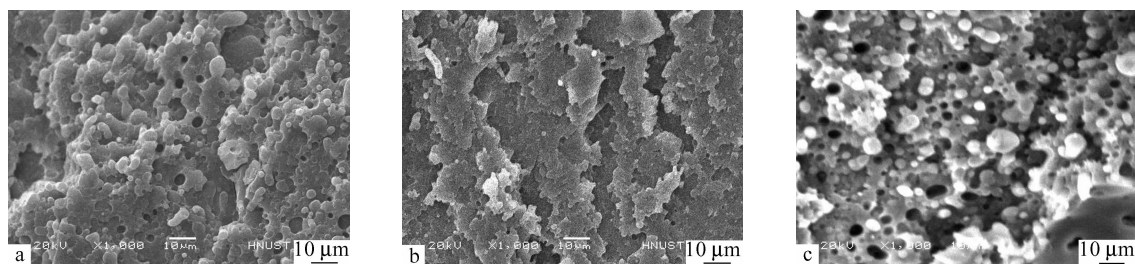


Fig. 4 SEM photographs of PA6/ABS blends with different types of compatibilizer
a) SMA; b) SMA/MMT

两相界面处时的增容机理.

2.3 DSC

为了研究 SMA/MMT 纳米复合材料的增容机理,本文通过 DSC 进行了进一步研究,如图 5 所示.由图 5 可知,加入 5% 的增容剂 SMA 及 SMA/MMT,可导致 PA6/ABS 体系 ABS 相中聚苯乙烯链段的玻璃化转变温度 (T_g) 高于未加增容剂体系,PA6 的熔融温度 (T_m) 降低,且高温熔融峰明显的减弱,说明增容剂的加入可提高共混体系相容性.与采用 SMA 增容的共混体系相比,采用 SMA/MMT 增容共混体系的 T_g 更高,PA6 的 T_m 降低幅度更大,高温熔融峰减弱更为明显,表明增容剂 SMA/MMT 相比 SMA,更能有效增容 PA6/ABS 共混体系.

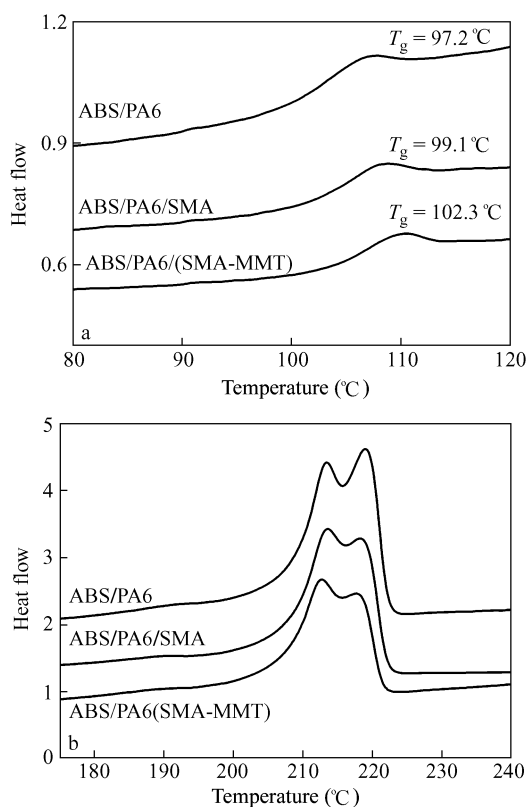


Fig. 5 The effect of compatibilizer SMA and SMA/MMT on T_g (a) and T_m (b) of PA6/ABS blends

2.4 XRD

图 6 为 SMA/MMT 复合材料及 PA6/ABS/(SMA-MMT) X-衍射图,由图中可知,与 SMA/MMT 纳米复合材料相比,共混体系中加入不同含量的 SMA/MMT 纳米复合材料后,样品仍然有衍射峰,但衍射峰向小角方向移动,由 $2\theta = 2.9^\circ$ 移至 2.5° ,表明 SMA/MMT 复合材料在与 PA6/ABS

共混过程中,有分子链进入 MMT 层间,导致层间距增大. TEM 测试结果表明,MMT 处于两相界面处,故 PA6 及 ABS 分子链都有可能进入 MMT 层间.由 SEM 及 DSC 测试结果可知,SMA/MMT 的增容效果类似于大分子增容剂的增容结果.由于 MMT 层间的 SMA 可与 PA6 反应,同时,SMA 的极性与 ABS 相近,使之与其有较好的亲和力,故 SMA 可将 ABS 及 PA6 分子链引入 MMT 层间,形成类似于 ABS-PA6 嵌段或接枝共聚物的结构,起到类似于大分子增容剂的作用,降低共混体系两相界面张力,提高两相界面黏结强度,从而有利于共混体系力学性能的提高.

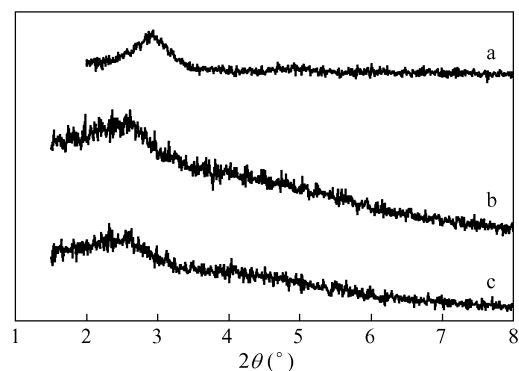


Fig. 6 XRD patterns of SMA/MMT nanocomposites (a), PA6/ABS blends prepared with 3 wt% SMA/MMT (b) and with 5 wt% SMA/MMT (c)

图 7 为 PA6/ABS/MMT 共混体系的 X-衍射图,与图 1 中 MMT 相比,MMT 加入共混体系中,其位于 6.8° 及 3.5° 的衍射峰分别移至 5.1° 及 2.1° 处.可见,MMT 与 PA6/ABS 复合后,有分子链进入 MMT 层间,导致其层间距增大.由图 2 中

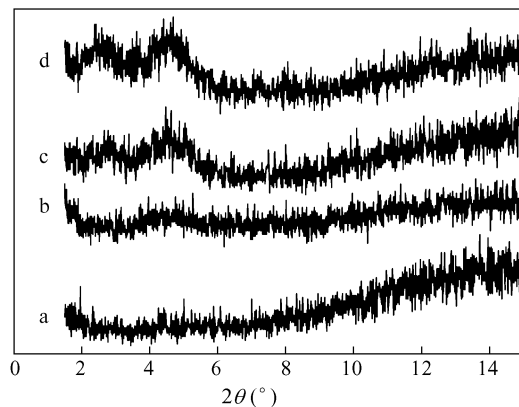


Fig. 7 XRD patterns of PA6/ABS blends prepared with different loading MMT
a) 1 wt% ; b) 3 wt% ; c) 5 wt% ; d) 7 wt%

TEM 结果可知, MMT 主要以层状结构分布于 PA6 相中. 该实验结果表明 PA6 分子链进入 MMT 层间, 使其层间距增大. 故 MMT 增强 PA6/ABS 共混体系的原因在于分布于 PA6 相中的 MMT 对 PA 相的增强作用, 导致共混体系力学性能提高.

3 结论

分别将 SMA/MMT 纳米复合材料、SMA、MMT 作为增容剂与 PA6/ABS 共混体系复合, 利用拉力试验机、冲击试验机测量体系的力学性能, 采用 TEM、SEM、DSC 及 XRD 对复合体系的形态结构进行表征. 结果表明, (1) 增容剂 MMT 可大幅提

高 PA6/ABS 共混体系强度, 但使其韧性下降; 采用 SMA/MMT 纳米复合材料作为增容剂可提高 PA6/ABS 体系的强度及韧性. 其增容效果好于 SMA 及 MMT. (2) MMT 增强 PA6/ABS 共混体系机理为: 分布于连续相 PA6 中的 MMT 可增加 PA6 的强度, 从而提高共混体系的强度. (3) SMA/MMT 增强、增韧 PA6/ABS 共混体系的机理为: 分布于两相界面处的 MMT 可通过 SMA 诱导 ABS 及 PA6 分子链进入其层间, 形成类似于 ABS-PA6 共聚物的结构, 从而增加两相界面作用力, 降低分散相粒径, 提高共混体系的力学性能.

REFERENCES

- 1 Ozkoc G, Bayram G, Tiesnitsch J. *Polym Compos*, 2008, 29: 345 ~ 356
- 2 Joung S H, Han N K, Kyung H A. *Polymer*, 2006, 47: 3967 ~ 3975
- 3 Suprakas S R, Steve P, Mosto B. *Polymer*, 2004, 45: 8403 ~ 8413
- 4 Elias L, Fenouillot F, Majeste J C. *Polymer*, 2008, 49: 4378 ~ 4385
- 5 Zhang Q, Yang H, Fu Q. *Polymer*, 2004, 45: 1913 ~ 1922
- 6 Zou H, Zhang Q, Yang H, Fu Q. *Polymer*, 2006, 47: 6 ~ 11
- 7 Li Y J, Hiroshi S. *Polymer*, 2004, 45: 7381 ~ 7388
- 8 Sandra S, Wolfram G, Christian F. *Polymer*, 2002, 43: 4467 ~ 4477
- 9 Masao S, Kazuya S. *Polym Bull*, 1991, 25: 265 ~ 271
- 10 Liu X D, Boldizar A, Rigdahl M, Bertilsson H. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86: 2535 ~ 2543
- 11 Ladan A H, Seyed H J, Bahareh B, Hossein A K, Petra P, Frank B. *Polymer*, 2008, 49: 2119 ~ 2126
- 12 Guralp O, Goknur B, Martin Q. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107: 3058 ~ 3070

COMPATIBILITY OF PA6/ABS BLENDS WITH SMA/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

LU Chang, HUANG Xinhui, XING Yanyan, CHEN Quan, LIU Jicun, ZHANG Yuqing

(Key Lab of Polymer Science and Nanotechnology, Chemical Engineering &Pharmaceutics School,
Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003)

Abstract The poly(styrene-co-maleic anhydride)/montmorillonite (SMA/MMT) nanocomposites prepared by *in situ* intercalation were applied as compatibilizers for polyamide 6 (PA6)/acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer (ABS) blends. The compatibilization effect of SMA/MMT nanocomposites on PA6/ABS blends was compared with that of SMA and MMT. The compatibilization mechanism of SMA/MMT and MMT was investigated by TEM, SEM, DSC and XRD. The results show that compatibilizer SMA reduces the mechanical performance of blends; although compatibilizer MMT can improve the tensile strength of blends, the impact strength is decreased. Application of SMA/MMT nanocomposites as compatibilizer can improve the tensile strength and toughness of PA6/SMA blends. The results of TEM, SEM, DSC and XRD show that for the blends of PA6/ABS/(SMA-MMT), MMT is located at interphase of ABS and PA6. The decreased domain size of disperse phase and improvement of the interphase interaction are attributed to the fact that polymer chains of ABS and PA6 can coexist between the intercalated MMT platelets, forming the similar structure of copolymers, playing the role of compatibilizer to increase the mechanical strength. For the blends of PA6/ABS/MMT, the MMT is located in the PA6 continuous phase. Although MMT can not reduce the size of disperse phase greatly, it can improve the PA6 phase strength, resulting in the increase of tensile strength of PA6/ABS blends.

Keywords PA6/ABS blends, MMT, Nanocomposites, Compatibilizer, Mechanical strength