

ABS 的 MAH/St 多单体熔融接枝及其对 PA6/ABS 共混体系相形态和力学性能的影响*

王 璐 郭宝华 谢续明**

(清华大学化学工程系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 通过多单体熔融接枝的方法制备出了具有较高接枝率的 ABS 接枝物(ABS-*g*-(MAH-co-St)),并对其接枝机理进行了初步探讨.研究表明,MAH、St 接枝 ABS 时,反应主要发生在 ABS 中聚丁二烯的双键部位.同时,当 MAH 与 St 的用量比约为 1:1 时接枝率达到最高.ABS-*g*-(MAH-co-St)作为尼龙 6(PA6)/ABS 共混体系相容剂起到了良好的增容效果.实验证明,相容剂使用前后,共混物的相区尺寸由几十 μm 减小到 1 μm 以下,且分布更加均匀;共混物的拉伸强度和冲击强度等力学性能也同时得到均衡改善.

关键词 多单体接枝 ABS, PA6/ABS 共混物, 形态结构, 力学性能

PA6 与 ABS 共混(合金)化,既可保持原有聚合物的优良性能,又改进了各自聚合物性能的不足.例如,BASF 公司采用新型相容剂制备的 ABS/PA6 共混物系列新产品有优良的力学性能,其中 Terblend NMX03 的悬臂(IZOD)缺口冲击强度 65 kJ/m^2 ,比 PC/ABS 约高 1/3,声音阻隔性能也优于 PC/ABS.该类共混物已逐渐成为 PC/ABS 和 PC/PBT 的替代品,有着非常广阔的应用前景.

目前,常使用向共混体系中添加反应性增容剂的方法来增加聚合物间的相容性.Majumdar^[1,2]等使用硫亚氨化丙烯酸聚合物(IA)为相容剂来增容 PA6/ABS 体系,谢静薇^[3]等以苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)来增容 PA6/ABS 体系,都取得了良好的增容效果.本课题组长期从事多单体熔融接枝改性聚烯烃的研究,多单体熔融接枝是采用两种或两种以上单体(包括接枝单体和助单体)实施的熔融接枝方法.以往的研究^[4-7]表明,该方法可以在保持接枝基体材料性能的同时,大幅度的提高接枝率.将接枝产物应用于反应共混中^[8],对共混体系起到了良好的增容效果.本文采用该方法,在 ABS 上引入可反应的极性官能团,制备出具有较高接枝率的 ABS 接枝物.同时,对接枝机理进行了探讨.并通过多单体熔融接枝的方法制备出的 ABS 接枝物应用于 PA6/ABS 共混体系,研究 ABS-*g*-(MAH-co-St)对 PA6/ABS 合金的形态结构和力学性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料

ABS 树脂, BASF GP22; PA6, 日本宇部 1013B; SAN 树脂, 上海高桥石化产品; 马来酸酐, 北京益利精细化工产品有限公司; 苯乙烯, 天津化学试剂厂; 过氧化二异丙苯(DCP), 抚顺化工二厂.

1.2 试样制备

1.2.1 ABS-*g*-(MAH-co-St)和 SAN-*g*-(MAH-co-St)的制备 将干燥好的 ABS 树脂(或 SAN 树脂)、马来酸酐、苯乙烯、DCP 按一定比例混合均匀,用哈克流变仪(或单螺杆挤出机),在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下进行熔融接枝反应,反应产物经纯化后进行分析测试.

1.2.2 PA6/ABS 共混合金的制备 将干燥好的 PA6、ABS、ABS-*g*-(MAH-co-St)按一定比例混合均匀,用 SHL-35 双螺杆挤出机熔融挤出,造粒,螺杆温度 210~240 $^{\circ}\text{C}$.样品干燥后,用 ZG-630 注射机注射制成功力学性能测试用标准样条.

1.3 红外分析

将 1 g 左右的 ABS 接枝物加入到 60 mL 的二甲苯中,加热回流 2 h,除去接枝反应过程中可能生成的聚马来酸酐、苯乙烯马来酸酐共聚物、以及残存的马来酸酐,过滤、干燥得到纯化的接枝产物;对于 SAN 接枝物,采用溶剂沉淀法,以四氢呋喃为溶剂,无水甲醇为沉淀剂,通过溶解沉淀的步

* 2003-12-31 收稿,2004-03-08 修稿;国家自然科学基金(基金号 20174022)及重点基金(基金号 10334020)资助项目; ** 通讯联系人

骤,得到纯化的接枝产物.

纯化后的接枝物,在 180℃ 热压成膜后,利用 FTIR-8201PC 红外光谱仪进行分析测试.接枝率用红外测试的工作曲线进行定量^[9].

1.4 SEM 观察

将共混试样在液氮中冷却淬断,以丁酮为溶剂,加热回流 1 h,刻蚀掉 ABS 相.断面进行真空镀金后,通过 S-450 型 SEM 进行形貌观测.

将共混物冲击样条冲击后,直接进行断面形貌观测.

1.5 力学性能测试

用 LJ-1000 型力学实验机按 GB/T1040-92/IF 测定共混物的拉伸性能;按 GB1843-84 测试共混物缺口冲击强度.

2 结果与讨论

2.1 ABS-g-(MAH-co-St) 接枝率的表征及接枝机理的研究

2.1.1 接枝率的表征 图 1 为纯 ABS 以及 ABS 接枝物的红外光谱图.图中,1781 cm^{-1} 和 1859 cm^{-1} 两处为酸酐环上的羰基吸收峰;2237 cm^{-1} 处为腈基的特征峰,在反应过程中没有发现腈基发生变化,故将它作为定量分析的内标峰.分别将 1782 cm^{-1} 处的羰基吸收峰和 2237 cm^{-1} 处的腈基特征峰进行面积积分,其峰面积之比即为两基团吸光度之比 (R_a),反映了 ABS 上 MAH 接枝量的相对大小,即 MAH 的相对接枝率,用 R_{MAH} 表示.从图 1 中可以看出,与纯 ABS 谱图相比,ABS-g-MAH 与 ABS-g-(MAH-co-St) 的谱图中,出现了 1782 cm^{-1} 和 1859 cm^{-1} 处的羰基吸收峰,可以确认 MAH 被接枝到 ABS 上.同时,对比 ABS-g-MAH 与 ABS-g-(MAH-co-St) 的谱图可以发现,苯乙烯 (St) 的添加对马来酸酐 (MAH) 的接枝有明显的促进作用,加入 St 后羰基吸收峰显著增强.

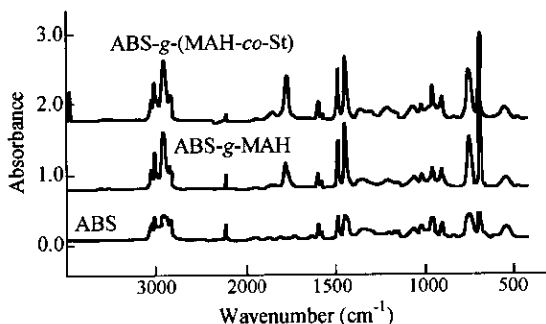


Fig. 1 FTIR spectra of ABS, ABS-g-MAH, and ABS-g-(MAH-co-St)

图 2 表示助单体苯乙烯的用量对接枝 MAH 吸光度比的影响.从图中可以看出,St 的添加使 MAH 的接枝率有显著的提高.本实验中,MAH 与 St 的用量比采用的是摩尔比.随着 St 用量的不断增加,接枝率先增加,当 MAH 与 St 的用量比为 1:1 左右时,接枝率达到最大;而当 St 的用量超过 MAH 的用量时,MAH 的接枝率又有所下降.李颖等的研究^[6]表明,MAH、St 多单体熔融接枝体系中,St 是较好的供电单体,能够提高 MAH 的反应活性,反应过程中它们以 1:1 的比例相互作用形成电荷转移络合物 (CTC),从而使得 MAH 以 SMA 长链的形式接枝到主链上去.当 St 的用量与 MAH 的用量比大约在 1:1 时,接枝产物的相对接枝率就会达到最大.我们的结果与之相类似.

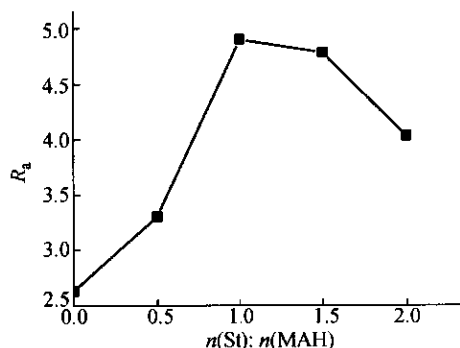


Fig. 2 Effect of St concentration on R_a (MAH)
MAH concentration fixed at 5 g/100 g ABS, DCP fixed at 0.5 g/100 g ABS

2.1.2 接枝机理的研究 ABS 树脂是由聚丁二烯 (PB) 和苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN) 两部分组成的.首先分别对 MAH 熔融接枝 SAN 树脂和 MAH、St 多单体熔融接枝 SAN 树脂进行了考察.

研究表明,MAH 熔融接枝 SAN,当没有添加助单体 St 时,MAH 并没有接到 SAN 上.而从图 1 的 ABS-g-MAH 红外谱图可以知道,在没有添加 St 的情况下,MAH 是可以接枝到 ABS 上的.因此,可以认为 MAH 单独接枝 ABS 时,反应发生在 PB 部分.

图 3 表示 MAH、St 多单体熔融接枝 SAN 时,St 的用量对 MAH 吸光度比的影响.从图中可以看出,未添加 St,MAH 单独接枝 SAN 时,提纯后的产物检测不出 MAH,表明 MAH 单独很难接枝到 SAN 上.但随着 St 做为助单体被添加,且随其用量不断增加,MAH 的接枝率也在不断的提高.与图 2 中和 ABS 接枝不同的是,并无当 MAH 与 St 的用量比为 1:1 左右时,接枝率达到最大的现象,而是一直上升

的趋势.这个结果大概与SAN中参与接枝反应部分为苯乙烯段有关,对于MAH-St多单体接枝SAN或PS的接枝机理有待进一步探讨.

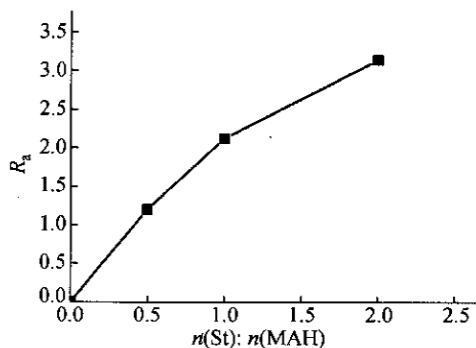


Fig. 3 Effect of St concentration on R_a (MAH)

MAH concentration fixed at 5 g/100 g SAN, DCP fixed at 0.25 g/100 g SAN

根据以上结果,对于由PB和SAN共同组成的ABS树脂,如果MAH、St接枝ABS的反应只发生在SAN部分,那么MAH的接枝率将随St的用量增加而提高.但从对图2的分析中可知,MAH、St接枝ABS时,MAH的接枝率随着St的用量的增加先提高后降低,并且接枝率在MAH与St用量比接近1:1时达到最高值.对比图2还可知,同样接枝单体浓度条件下,ABS的MAH接枝率远高于图3的SAN.这样的结果表明,多单体熔融接枝

ABS时,其中的PB部分与SAN部分有可能同时发生了接枝反应,但从反应活性看,主要的接枝反应还应发生在PB部分.

ABS树脂中含有大量的不饱和双键的聚丁二烯,为ABS提供了优异的冲击性能.进行熔融接枝时,反应最有可能发生在聚丁二烯中的双键上.表1是纯的ABS以及ABS接枝物的力学性能数据,ABS的接枝产物同纯的ABS相比,冲击强度上发生了很大的下降,可以推断这是由于使ABS具有较高冲击强度的聚丁二烯中的双键被大量破坏所导致.图4为纯ABS和ABS接枝物的冲击断面的SEM照片,从中也可以看出,由于反应过程中PB中双键数量的减少,使得断面的特征由韧性变成了脆性.可见,在熔融接枝过程中,大部分的反应发生在了双键的部位.

Table 1 Mechanical properties of the neat ABS and ABS graft copolymers

Compose	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)	Izod impact strength(J/m)
ABS	39	14	150
ABS- <i>g</i> -MAH	43	5	48
ABS- <i>g</i> -(MAH-co-St)	39	2	40

Note: The grafting ratios of MAH of ABS-*g*-MAH and ABS-*g*-(MAH-co-St) are 1.3% and 2.8%, respectively.

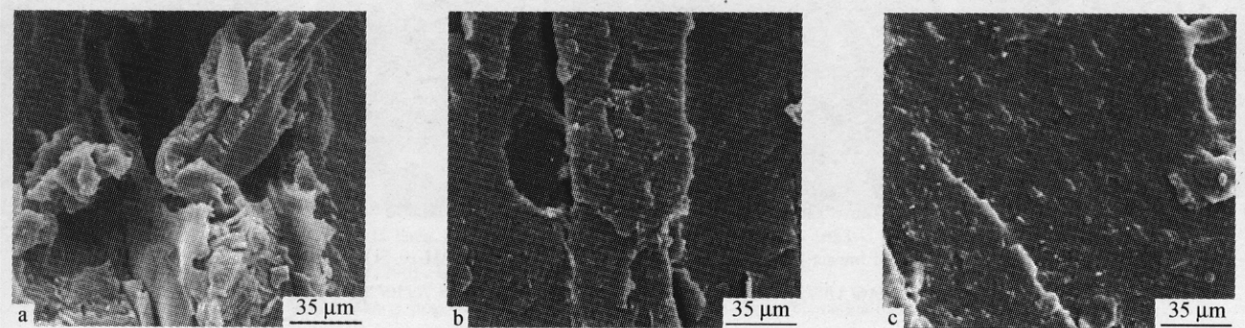


Fig. 4 SEM micrographs of the fracture surface of ABS and *g*-ABS

a) ABS; b) ABS-*g*-MAH; c) ABS-*g*-(MAH-co-St)

2.2 ABS-*g*-(MAH-co-St)在PA6/ABS共混中的应用

2.2.1 SEM研究 图5为PA6/ABS共混物脆断面经刻蚀后的SEM照片.由图可见,对于PA6/ABS简单共混物(图5a),ABS分散相的颗粒尺寸很大,且大小分布很不均匀,从几个 μm 到十几个 μm 的颗粒都有,而且两相间界面很清楚.当在共混体系中加入10%的ABS-*g*-(MAH-co-St)(MAH接枝率见表)后(图5b),ABS分散相颗粒的尺寸

明显减小,颗粒大小变得较为均一,范围在1~2 μm ,表明界面相互作用增强.当用ABS-*g*-(MAH-co-St)全部替代共混物中的ABS时(图5d),分散相的颗粒变得十分均匀细小,分散相颗粒的尺寸维持在1 μm 以下的水平.由此可见,添加ABS-*g*-(MAH-co-St)可以明显改善PA6/ABS共混体系的形态.这是因为,在共混过程中ABS-*g*-(MAH-co-St)中的酸酐官能团可以与PA6中的端氨基发生化学反应,形成的PA6-ABS共聚物是PA6/ABS共

混合物的有效增容剂,从而降低了界面张力,提高了界面粘结力,改善了共混物的相形态,并使得分

散相分布细小、均匀.

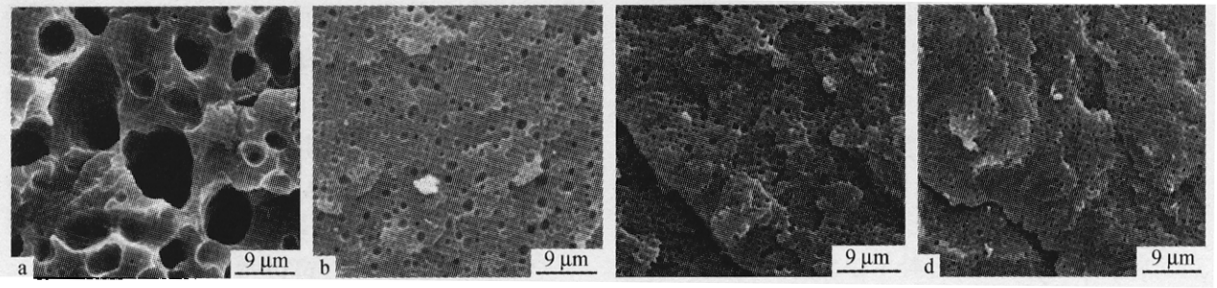


Fig. 5 SEM micrographs of the etched surfaces of PA6/ABS/ABS-g-(MAH-co-St) blends
a) PA6/ABS = 70/30; b) PA6/ABS/g-ABS/ = 70/20/10; c) PA6/ABS/g-ABS/ = 70/10/20; d) PA6/g-ABS = 70/30

图 6 为共混物冲断面(未刻蚀)的 SEM 照片, PA6/ABS 简单共混物(图 6a)分散相粒子清晰,粒径不均匀,在冲击断裂时,分散相粒子被拔出,是明显的两组分不相容结构.随着 ABS-g-(MAH-co-St)加入量的增加(图 6b ~ d),断面逐渐看不到分散相粒子的存在,体系受到冲击应力作用时,基质发生变形破坏,分散相粒子未与基质发生明显分离,断面呈现明显的韧性断裂特征.共混物受外力作用时,相间的粘着力决定体系破坏的难易. PA6/ABS 简单共混物相间粘着力弱,分散相成为基质的缺陷物,相间较弱的界面成为应力的集中点,分

散相粒子易脱落,材料过早受到破坏.而增容后的共混体系,由于原位生成了 PA6-ABS 共聚物而使 PA6 和 ABS 相间表面粘着力提高,基质中的分散相粒子在外力的作用下不容易脱落.当 ABS-g-(MAH-co-St)组分达到一定量时,随着较完善的 PA6 和 ABS 的界面层的形成,ABS 分散相与基质 PA6 间的粘着力强于基质所能承受的破坏强度,体系的破坏不再从分散相粒子脱落开始,而是基质的变形破坏.

可见,ABS-g-(MAH-co-St)对 PA6/ABS 共混体系起到了很好的增容作用.

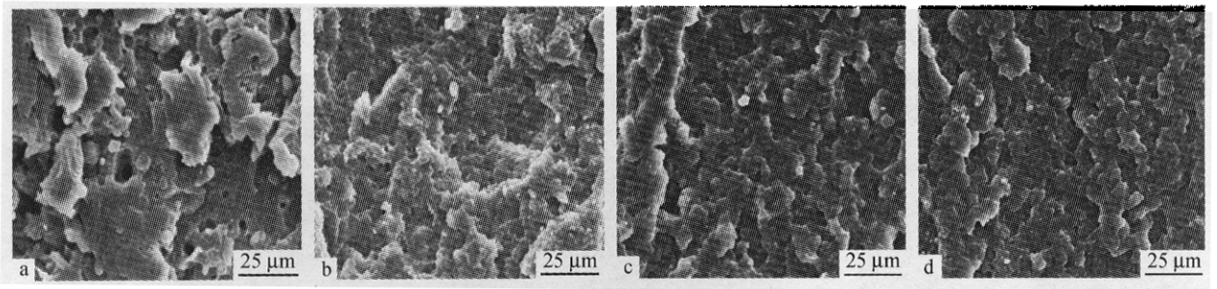


Fig. 6 SEM micrographs of impact fractured surfaces of PA6/ABS/ABS-g-(MAH-co-St) blends
a) PA6/ABS = 70/30; b) PA6/ABS/g-ABS/ = 70/20/10; c) PA6/ABS/g-ABS/ = 70/10/20; d) PA6/g-ABS = 70/30

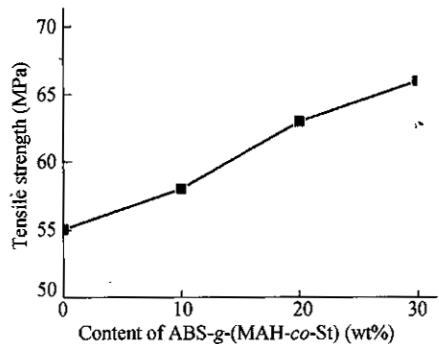
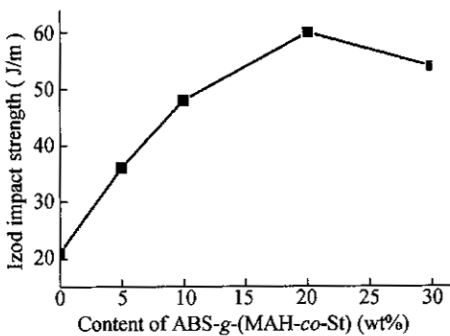


Fig. 7 Variation of izod impact strength(a), variation of tensile strength(b)of the blends with addition of ABS-g-(MAH-co-St) [m(PA6)/m(ABS) = 70/30]

2.2.2 力学性能 图7(a)、(b)分别为PA6/ABS共混物的冲击强度和拉伸强度与ABS-*g*-(MAH-*co*-St)组分含量的关系.如图所示,与简单共混物相比,随着ABS-*g*-(MAH-*co*-St)的加入,共混体系的冲击强度有了大幅度提高,最大可达简单共混物的3倍左右.同时,体系的拉伸强度也得到了-定程度的提高,并且维持在了较高的水平.

丁军等的研究^[10]表明,对于PA6/ABS共混体系,随着体系中ABS含量的增加,也就是聚丁二烯含量的增加,体系的冲击强度在不断提高,但同时体系的拉伸强度却有大幅度下降.此时,韧性的提高是以强度和刚性的损失为代价的.但我们所制备共混物的力学性能数据的分析结果表明(见表2),ABS-*g*-(MAH-*co*-St)作为一个组分添加到PA6/ABS体系中时,共混物在韧性提高的同时,强度并没有损失而是也得到了-定程度提高.区别于通常的弹性体增韧体系,ABS-*g*-(MAH-*co*-St)的使用使得PA6/ABS共混物的力学性能得到了均衡的改善.

通过多单体熔融接枝的方法,可以制备出具有较高接枝率的ABS-*g*-(MAH-*co*-St)产物.反应过程中,大多数MAH以SMA链的形式被接到了

ABS树脂中聚丁二烯部分的双键处.当MAH与St的用量比大致为1:1时,反应产物的相对接枝率达到最大.

Table 2 Mechanical properties of PA6/ABS/ABS-*g*-(MAH-*co*-St) blends

PA6 (wt%)	ABS (wt%)	ABS- <i>g</i> -(MAH- <i>co</i> -St) (wt%)	Tensile (MPa)	Izod impact (J/m)
100	0	0	71	54
0	100	0	39	150
0	0	100	39	40
70	30	0	55	21
70	25	5	56	36
70	20	10	58	48
70	10	20	63	60
70	0	30	66	54

将ABS-*g*-(MAH-*co*-St)应用于PA6/ABS共混体系中,接枝物有效的改善了体系的相容性,使得分散相ABS均匀地分布在PA6基体中,相区尺寸明显减少,从几十 μm 减小到1 μm 以下.与简单共混物相比,添加ABS-*g*-(MAH-*co*-St)使得PA6/ABS共混体系力学性能得到均衡的改善,达到弹性体增韧难以达到的效果.

REFERENCES

- Majumdar B, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 1994, 35: 5453 ~ 5467
- Majumdar B, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 1994, 35: 5468 ~ 5477
- Xie Jingwei(谢静薇), Liu Qiang(刘强), Xie Wenbing(谢文炳). *Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1999, 15(5): 87 ~ 90
- Chen Nianhuan(陈年欢), Xie Xuming(谢续明), Li Song(李松). *Functional Polymer(功能高分子学报)*, 1998, 11(1): 111 ~ 116
- Xie Xuming, Chen Nianhuan, Guo Baohua, Li Song. *Polymer International*, 2000, 49(12): 1677 ~ 1683
- Li Ying, Xie Xuming, Guo Baohua. *Polymer*, 2001, 42(8): 3419 ~ 3425
- Xie Xuming(谢续明), Li Ying(李颖), Zhang Jingchun(张景春), Yang Xun(杨讯). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (1): 7 ~ 12
- Gao Ning(高宁), Ye Miao(叶苗), Zhang Jingchun(张景春), Xie Xuming(谢续明). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (6): 711 ~ 716
- Dong Lisong(董丽松), Ma Kuirong(马奎荣), Zhuang Yugang(庄宇刚), Feng Zhiliu(冯之榴). *Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1998, 13(3): 91 ~ 93
- Ding Jun(丁军). *Petrochemical Technology and Application(石化技术与应用)*, 2002, (2): 92 ~ 93

THE PREPARATION OF MAH/St MULTI-MONOMER MELT GRAFTING ON ABS AND ITS COMPATIBILIZER EFFECT ON PA6/ABS BLENDS

WANG Lu, GUO Baohua, XIE Xuming

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Free-radical melt grafting of the multi-monomer system of maleic anhydride (MAH)/styrene (St) onto ABS resin was studied using a Hakke rheometer. The maximum MAH graft degree was obtained when the molar ratio of MAH to St was approximately 1:1. The addition of St, an assisting monomer, improved the grafting reactivity of MAH, and St also reacted with MAH to form the St-MAH copolymer (SMA) before the two monomers grafted onto ABS. The site of grafting is mainly at the double bonds of ABS. ABS-*g*-(MAH-*co*-St) was used as a precursor on *in-situ* compatibilizer for incompatible blend of PA6 and ABS. The changes in morphologies of PA6/ABS/ABS-*g*-(MAH-*co*-St) blends with different contents of ABS-*g*-(MAH-*co*-St) were investigated using SEM. The addition of ABS-*g*-(MAH-*co*-St) markedly improved the morphologies of the blends, and a uniform and fine dispersed phase was observed with size being about 0.1 μm for a PA6/ABS-*g*-(MAH-*co*-St) (70/30) blend. The addition of ABS-*g*-(MAH-*co*-St) also greatly improved the mechanical properties of PA6/ABS blends. The Izod impact strength of the blends greatly increased with increasing the content of ABS-*g*-(MAH-*co*-St) in the blends, and the tensile strength of the blends also increased. The PA6/ABS blends with balanced mechanical properties could be obtained by addition of ABS-*g*-(MAH-*co*-St).

Key words Melt grafting, Multi-monomer, PA6/ABS blends, Morphology, Mechanical property