

苯乙烯-马来酸酐共聚物增容 Nylon-6/ABS 共混体系的形态和力学性能*

秦舒浩^{1,2} 于 杰² 罗 筑² 张凯舟² 郑 强^{1,2**}

(¹浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027) (²国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心 贵阳 550025)

摘 要 通过熔融共混法制备了苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)增容的尼龙6(Nylon-6)/ABS共混物.采用TEM、SEM、FTIR等研究了SMA增容的Nylon-6/ABS共混物的相形态与性能.发现在Nylon-6和ABS的简单共混体系中,分散相易聚集,相界面清晰,断裂面光滑,呈脆性断裂,相容性差.加入少量SMA后,共混物由共连续相结构转变为典型的‘海-岛’结构,分散相分布均匀,界面粘接程度增加,表明SMA对Nylon-6/ABS体系有显著的增容效果.

关键词 Nylon-6, 苯乙烯-马来酸酐共聚物, ABS, 增容, 相形态

寻求可应用于不相容共混体系的增容剂,构建具有界面亲和性的相分离结构,以获得性能优异的共混物,一直是高分子共混材料研究领域关注的课题.由于具有优良的机械强度、耐磨性、自润滑性和耐腐蚀性,Nylon-6成为最重要的通用工程塑料之一.然而,其特别低的缺口冲击强度、高的吸水(湿)性、较差的尺寸稳定性,限制了它在某些领域的应用.众所周知,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)具有较高的冲击强度、良好的加工稳定性,但ABS自身存在耐热性、耐候性与耐化学腐蚀性不佳等缺陷,妨碍了ABS树脂的进一步应用.Nylon-6与ABS共混,可望在保持原有聚合物的优良性能的同时,弥补各自性能的不足.

许多文献报道了如何通过反应相容剂来制备超韧的Nylon-6共混物^[1-3].王璐等^[1]通过多单体熔融接枝的方法,制备出具有较高接枝率的ABS接枝物,并将其应用于Nylon 6/ABS共混体系中,结果表明,接枝物有效地改善了体系的相容性.Majumdar等^[2,3]使用酰亚胺化丙烯酸聚合物(IA)为相容剂来增容Nylon-6/ABS共混物,研究了ABS的橡胶含量、IA中官能团含量、共混条件对共混物聚集态结构与力学性能的影响.结果表明,适当官能团含量的IA有较好的增容效果,能有效的降低界面张力,使ABS相的粒径细化、分布均匀.本文采用一种商品化的苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)与Nylon-6、ABS进行反应共混,利用SMA

与Nylon-6的端氨基反应生成接枝共聚物,以改善Nylon-6、ABS的相容性,研究SMA的加入和存在对共混物的力学性能、聚集态结构、脆韧转变的影响.

1 实验部分

1.1 原料

Nylon-6(牌号1013B)为日本宇部公司产品;ABS(牌号PD50S,核壳结构,橡胶含量50%,由SAN在聚丁二烯橡胶基体上接枝聚合而合成,苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)中的AN含量为24%)为韩国锦湖产品;SMA(MA含量21%)为上海石化产品.Nylon-6、ABS、SMA的剪切速率与剪切粘度的关系见图1.使用前,Nylon-6于80℃真空干燥烘箱中干燥24h,ABS、SMA分别在80℃、100℃烘箱中干燥12h.

1.2 样品制备及表征

1.2.1 样品制备 将干燥后的Nylon-6、ABS、SMA按质量比50/50/0、50/50/1、50/50/4、50/50/7、50/50/10、50/50/13在高速混合机中混和均匀,然后在TE-40型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℃).共混物经干燥后,在CJ-80型注塑机上制成符合ISO测试标准的样条.

1.2.2 力学性能测试 将制得的哑铃形样条

* 2006-03-27 收稿,2006-07-07 修稿 贵州省科技计划项目(项目号GY-2005-3036),国家自然科学基金(基金号50373037)资助项目;

** 通讯联系人,E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn

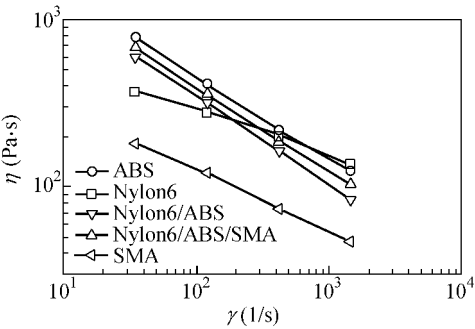


Fig. 1 Plots of shear viscosity versus shear rate at 250°C for ABS, Nylon-6, Nylon-6/ ABS, Nylon-6/ ABS/SMA and SMA

在 WDW-10C 型微机控制电子万能试验机上进行拉伸力学性能测试,拉伸速率为 50 mm/min,实验温度为 23℃.不同温度下的缺口冲击强度测试按 ISO180 进行.先将缺口试样在测试温度下存放 48 h,取出试样后迅速在 ZBC-4B 型摆锤冲击试验机上测试.测试数据平均偏差 5%~10%.

1.2.3 共混物聚集态结构观察 将放入液氮中的试样取出后迅速脆断,断口在四氢呋喃 (THF) 中常温浸泡 4 h 刻蚀,去掉表面的 ABS 粒子,真空干燥、表面喷金后用 KYKY-2800B 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察 ABS 在 Nylon-6 中的分散状态(平均粒径 D).将缺口冲击试样冷冻超薄切片(切片方向与注射成型熔体流动方向垂直),经 OsO_4 染色后,用 JEM200CX 型透视电子显微镜 (TEM) 进行观察.

1.2.4 傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 分析 共混物粉末用 KBr 压片后在 NEXUS670 型 FTIR 上测试.

1.2.5 毛细管流变仪测试 干燥后的共混物在 RHEOFLIXER HF 型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 $L/D = 40/1$,剪切速率范围 $35 \sim 1500 \text{ s}^{-1}$,温度 250°C .

2 结果与讨论

2.1 接枝反应判定

2.1.1 FTIR 测试

图 2 给出了 SMA、Nylon-6、Nylon-6/ABS/SMA 的红外分析结果.在 1781 和 1857 cm^{-1} 吸收峰为 SMA 所含 MA 的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰^[4],在 1601 cm^{-1} 是苯乙烯基的特征吸收峰. Nylon-6 红外谱图中的 1662 与 1631 cm^{-1} 处的吸收峰分别代表 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 与 $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ 的振动^[5]. Nylon-6/ABS/SMA 红外谱图中的 1781 和 1857 cm^{-1} 两个吸收峰消失,而在 1771 cm^{-1} 附近出现了一个吸收峰.这一吸收峰被认为是 SMA 的酸酐基团与 Nylon-6 端氨基反应生成环状酰亚胺基团的特征吸收峰^[4,6],其化学式如图 3 所示.红外分析结果表明,共混过程中 SMA 与 Nylon-6 反应生成了 SMA-*g*-Nylon-6 共聚物.

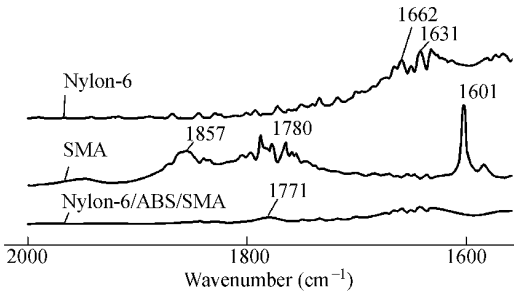


Fig. 2 Infrared spectra of SMA, Nylon-6 and Nylon-6/ABS/SMA

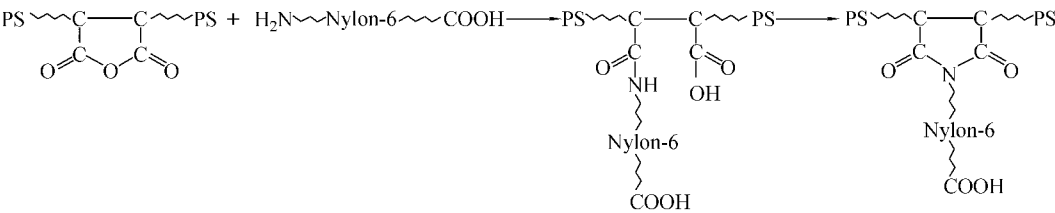


Fig. 3 The formula of reaction between maleic anhydride and amine

2.1.2 毛细管流变仪测试

图 1 为 SMA、Nylon-6、ABS、Nylon-6/ABS、Nylon-6/ABS/SMA 在 250°C 的剪切粘度-剪切速率关系曲线.显然,所有的聚合物熔体均呈现假塑性流动特征,其流动皆为幂律流动.

通常, SMA 的加入对 Nylon-6/ABS 共混物的影

响主要表现为^[7] (a) 改变相结构;(b) Nylon-6 分子量的增加与界面摩擦的增大;(c) 未反应的 SMA 对 ABS 的增塑作用.此外,已有的研究发现当 SMA 中 MA 的含量与 SAN 中 AN 的含量相差不大时, SMA 与 SAN 是相容的^[8-10].故当 SMA 加入 Nylon-6/ABS 共混物时,共混物的粘度似应变小.

然而,由图 1 可见,Nylon-6/ABS/SMA 共混物的粘度要高于 Nylon-6/ABS 的粘度.我们认为,这是由于接枝共聚物的生成增加了 Nylon-6 与 ABS 分子链段的缠结与摩擦,导致共混物粘度的增加.流变测试的结果也证明 SMA 与 Nylon-6 反应生成了接枝共聚物.分别将 Nylon-6/SAN 及 Nylon-6/SAN/SMA 共混物溶于甲酸.发现 Nylon-6/SAN 共混物的甲酸溶液静置 2 天后出现分层现象,而 Nylon-6/SAN/SMA 共混物的甲酸溶液静置 20 天后仍未出

现分层现象.我们认为,两种共混物溶液稳定性的不同是由于后者在共混过程中生成了 SMA-*g*-Nylon-6 共聚物.

2.2 共混物的相形态

图 4(a) ~ (f) 给出了不同配比的 Nylon-6/ABS/SMA 共混物的 TEM 照片.可以看出,ABS 中的聚丁二烯橡胶粒子(黑色)聚集在一定的区域,随着 SMA 含量的增加,橡胶粒子的分布似更趋均匀(图 4b ~ f).

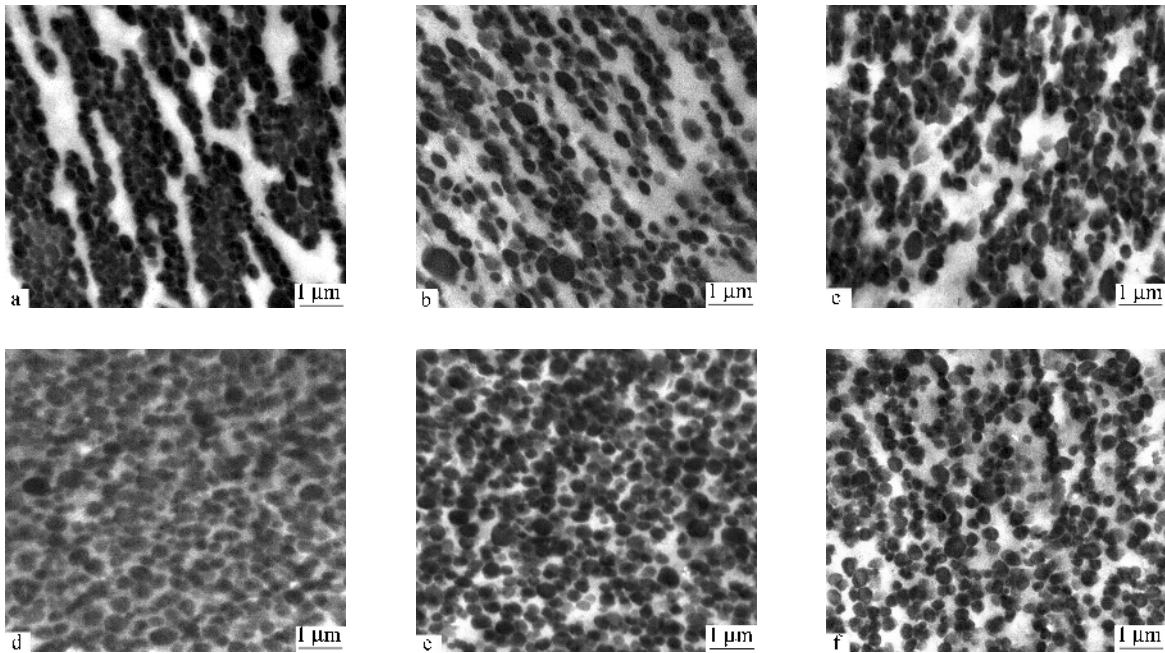


Fig. 4 TEM photomicrography for 50/50 Nylon-6/ABS blends containing (a) 0 phr SMA, (b) 1 phr SMA, (c) 4 phr SMA, (d) 7 phr SMA, (e) 10 phr SMA and (f) 13 phr SMA

图 5 为试样低温脆断并经 THF 刻蚀后的 SEM 照片.从图 5(a)与(b)可见,不含 SMA 与含 1 phr SMA 的共混物中的 Nylon-6 与 ABS 为共连续相结构,ABS 的相区尺寸约为 4 ~ 5 μm ,这与 Majumdar 等^[2,3]的研究结果相似.当 SMA 含量增加到 4 phr 以后,共混物呈现典型的‘海-岛’结构.如图 5(c) ~ (f)所示,随着 SMA 含量的增加,ABS 相区尺寸变小且分布更为均匀.图 6 给出了 ABS 相区尺寸与 SMA 含量的关系. Wu^[11]指出,当剪切速率、基体与分散相粘度比不变时,熔融共混体系中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 SMA 含量的增加,SMA 与 Nylon-6 反应生成的 SMA-*g*-Nylon-6 也越来越多.由于 SMA-*g*-Nylon-6 作为一种界面改性剂降低了基体与分散相之间的界面张力,随着 SMA 含量的增加分散相尺寸变小,当 SMA 含量为 10 phr 时到

达最小值;当 SMA 含量的超过 10 phr 后,分散相尺寸又会增大.这是因为 SMA-*g*-Nylon-6 的浓度在界面达到‘饱和’后会扩散到基体中并形成‘微胶束’^[12].这种‘微胶束’的形成一方面降低了界面相容剂的浓度,另一方面使基体粘度增高.二者协同作用导致 ABS 相尺寸增大.

2.3 共混物的力学性能

图 7 为不同温度下 Nylon-6/ABS/SMA 共混物的缺口冲击强度随 SMA 含量的变化曲线.可见, -43℃、-23℃、3℃ 时共混物缺口冲击强度随 SMA 含量的变化趋势相近,均随 SMA 含量增加线性增大.当 SMA 含量为 10 phr 时达到最大值,当超过此含量后冲击强度又略有下降.23℃ 的曲线在 SMA 含量为 7 ~ 10 phr 时发生突变,缺口冲击强度由 SMA 含量为 7 phr 时的 22.9 kJ/m^2 猛增到 SMA 含量为 10 phr 时的 57.6 kJ/m^2 ,SMA 超过此

含量后冲击强度也略有下降. 43℃的曲线在 SMA 度也略有下降.
含量为 4 phr 时达到最大值, 超过此含量后冲击强

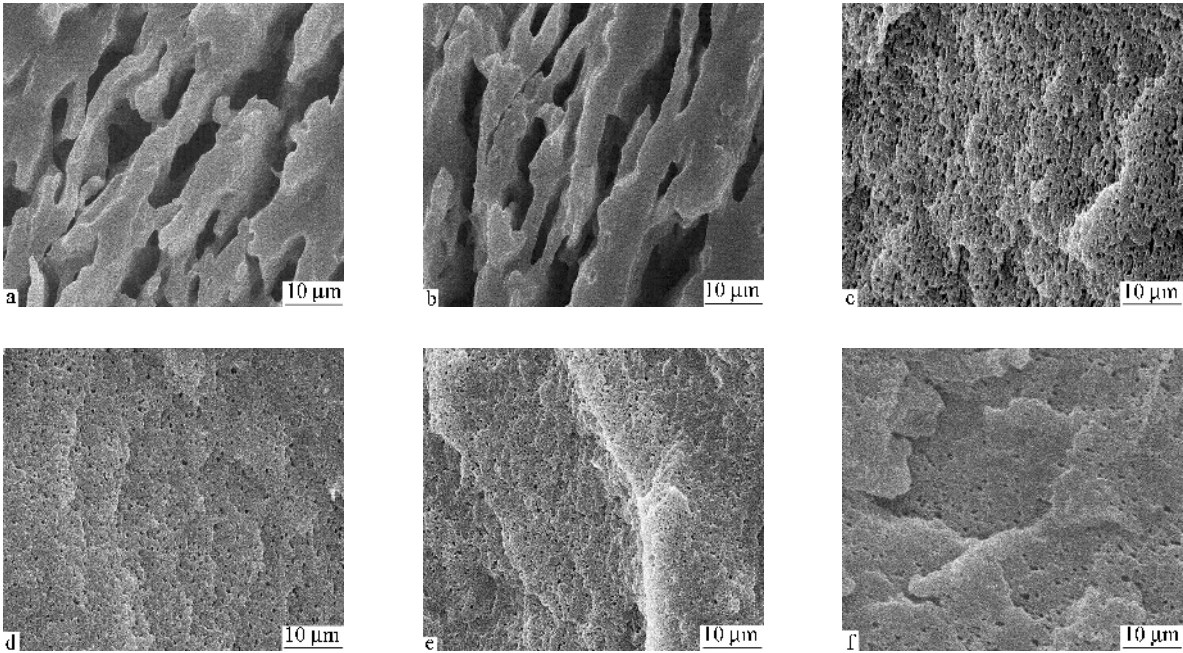


Fig. 5 SEM photomicrography for 50/50 Nylon-6/ABS blends containing (a) 0 phrSMA, (b) 1 phr SMA, (c) 4 phrSMA, (d) 7 phr SMA, (e) 10 phrSMA and (f) 13 phr SMA

图 8 为不同 SMA 含量的 Nylon-6/ABS/SMA 共混物的缺口冲击强度随温度的变化曲线. 由此可得出不同 SMA 含量的 Nylon-6/ABS/SMA 共混物的脆-韧转变温度 (T_{B-D}). T_{B-D} 定义为当测试温度递降时, 冲击强度下降最迅速的起始温度的平均值. 图 9 给出了 T_{B-D} 随 SMA 含量的变化曲线. 可见, SMA 含量不超过 7 phr 时, Nylon-6/ABS/SMA 共混物的 $T_{B-D} = 33^{\circ}\text{C}$ 而 SMA 含量超过 10 phr, $T_{B-D} = 13^{\circ}\text{C}$.

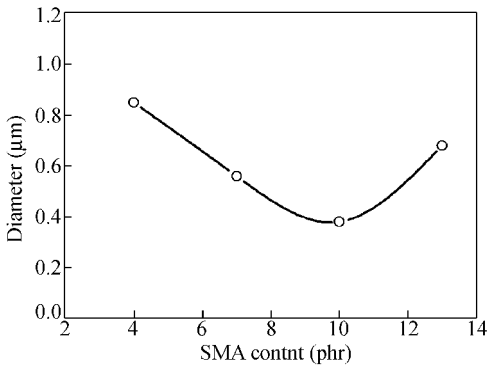


Fig. 6 The relation between SMA content and the mean diameter of ABS particles

2.4 界面粘接对共混物脆-韧转变的影响

$W_u^{[13]}$ 对不同界面粘接强度的 Nylon/EPDM 共混物的研究表明, 范德华力已足够保证橡胶

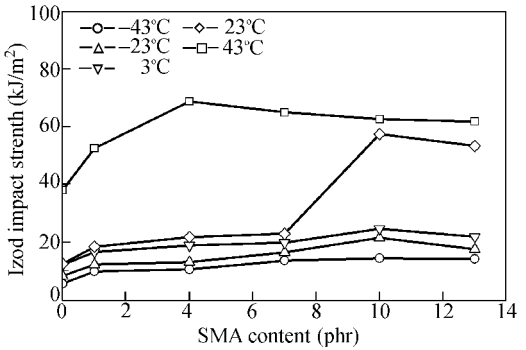


Fig. 7 Effect of SMA contents on impact strength of Nylon-6/ABS/SMA blends at different temperatures

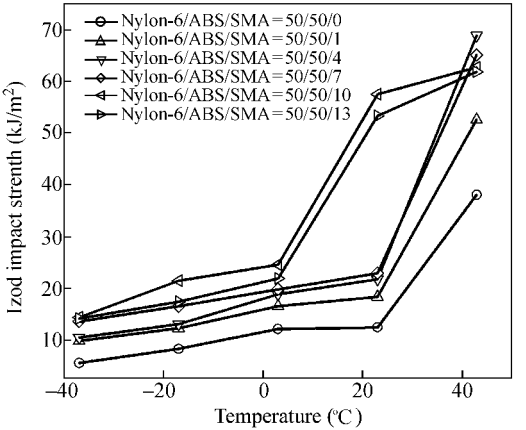


Fig. 8 Effect of temperature on impact strength of Nylon-6/ABS/SMA blends containing different amounts of SMA

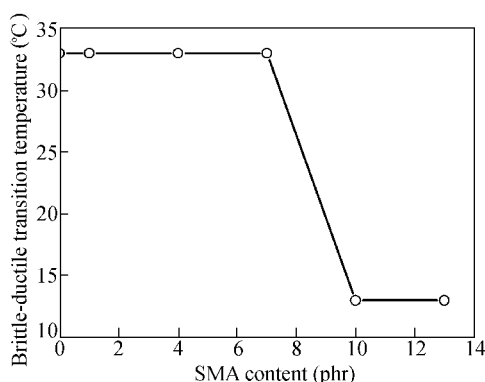


Fig. 9 Effect of SMA contents on T_{B-D} of Nylon-6/ABS/SMA blends

增韧尼龙。Gaymans^[14]发现相容剂含量对尼龙的冲击韧性影响不大,他们均认为真正决定脆韧转变的是橡胶粒子尺寸,而不是界面粘接,增加相容性主要体现在使弹性体在基体中的尺寸变小。而Angola等^[15]在研究Nylon-6/SAN反应共混物时则发现,共混物的韧性随界面粘接的增加而线性增加,足够强的界面粘接能传递两相间应力,故由于两相杨氏模量及泊松比不同而产生的应力集中将使脆性的分散相SAN发生脆-韧转变,最终使共混物的韧性增加。显然,是界面粘接而不是粒径对Nylon/SAN反应共混物韧性有重要影响。

由图7可见,当温度低于23℃时,Nylon-6/ABS/SMA共混物的韧性几乎随界面粘接的增加而线性增加,共混体系无明显的脆-韧转变。而在23℃时,当界面粘接强度增加到一定程度(SMA含量为10 phr)时,共混体系发生脆-韧转变。在43℃时,一旦共混物形成“海-岛结构”共混体系即发生脆-韧转变。

聚合物共混物在冲击断裂过程中,裂纹前沿分散相粒子引起的三轴应力集中可分解为正向静张应力和剪切应力两部分。静张应力引起分散相粒子空洞化、界面脱粘和基体银纹等体积膨胀过程,而剪切应力则引起形状改变的基体剪切屈服。根据引发不同过程所需应力的相对大小,在裂纹

前沿周围损伤区可分别发生分散相粒子空洞化、界面脱粘、基体银纹和剪切屈服。因此,对于聚合物共混体系而言,能量耗散可以是空洞化、界面脱粘、基体银纹和剪切屈服其中的一种,也可以任意几种组合的方式进行。影响聚合物共混物能量耗散的主要因素包括基体的性能、形态结构、界面粘接、分散相的性能、温度、形变方式、形变速率及试样厚度等,且这些因素对共混物韧性的影响往往是相互关联的。对本文的Nylon-6/ABS/SMA共混物而言,温度与界面粘接的变化决定了共混体倾向于以何种方式耗散能量。良好的界面粘结是分散相粒子有效地引发基体屈服的必要条件。如界面粘接强度小于分散相的空穴化应力,则分散相粒子引起的应力集中在引发分散相空穴化之前先引发基体与分散相相之间的界面脱粘,从而促进裂纹的生成。因此,断裂过程中耗散能量较少,共混体韧性较低。只有当界面粘接强度大于分散相空穴化应力时,分散相粒子才能在与基体脱粘之前先空穴化,进而引发基体剪切屈服,使材料在断裂过程中耗散较多能量,共混体韧性提高。故对于Nylon-6/ABS/SMA共混体而言,要使共混体发生脆-韧转变,界面粘接强度必须大于分散相空穴化应力。

综上所述,将SMA添加于Nylon-6/ABS共混体系中,熔融共混时SMA与Nylon-6反应生成的SMA-g-Nylon-6接枝物可有效地改善体系的相容性,增加了界面粘接,使共混物由共连续相结构转变为海-岛结构。分散相ABS均匀地分布在Nylon-6基体中,相区尺寸明显减小,从几个 μm 减小到1 μm 以下。随着SMA含量的增高,共混物的拉伸强度、模量及缺口冲击强度逐渐增大,在23℃、SMA含量为10 phr时,Nylon-6/ABS/SMA共混物的缺口冲击强度高达57 kJ/m²。当共混物中SMA含量增加到10 phr后,Nylon-6/ABS/SMA共混物的脆-韧转变温度由33℃降至13℃。

REFERENCES

- Wang Lu(王璐). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (2) 213 ~ 218
- Majumdar B, Keskkula H, Paul D R. Polymer, 1994, 35 5453 ~ 5467
- Majumdar B, Keskkula H, Paul D R. Polymer, 1994, 35 5458 ~ 5477
- Scott C, Macosko C. J Polym Sci Part B Polym Phys, 1994, 32 205 ~ 213
- Galord N G. In Reactive Extrusion Principles and Practice. Munich: Hanser, 1992. 78 ~ 82
- Pavia D L, Lampman, G. M, Kruriz G S. Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry. Philadelphia: College Publishing, 1979. 215 ~ 222

- 7 Chiang C R, Chang F C. *Polymer*, 1997, 38: 4807 ~ 4817
- 8 Majumdar B, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 1994, 35: 3164 ~ 3172
- 9 Misra A, Sawhney G, Kumar R A. *J Appl Polym Sci*, 1993, 50: 1179 ~ 1186
- 10 Triacca V, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 1991, 32: 1401 ~ 1413
- 11 Wu S. *Polymer*, 1987, 27: 335 ~ 339
- 12 Majumdar B, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 1994, 35: 4263 ~ 4279
- 13 Wu S. *Polymer*, 1985, 26: 1855 ~ 1863
- 14 Borggreve R J, Gaymans R J. *Polymer*, 1989, 30: 63 ~ 70
- 15 Angola J C, Fujita Y T, Sakaia and T I. *J Polym Sci Polym Phys Edn*, 1988, 26: 807 ~ 816

MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF NYLON-6/ABS POLYMER BLENDS COMPATIBILIZED BY STYRENE-MALEIC ANHYDIDE COPOLYMER

QIN Shuhao^{1,2}, YU Jie², LUO Zhu², ZHANG Kaizhou², ZHENG Qiang¹

⁽¹⁾ Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

⁽²⁾ National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550025)

Abstract Nylon-6/ABS blends compatibilized with styrene-maleic anhydride copolymer (SMA) were prepared in a corotating twin-screw extruder. A study on compatibility between Nylon-6 and ABS using SMA as compatibilizer was conducted through observation of TEM and SEM as well as FTIR analysis. The relationship between morphology of Nylon-6/ABS/SMA blends and mechanical properties was also discussed. The poor compatibility of the blends prepared by pure Nylon-6 and ABS has been found. The boundary between the phase domains of Nylon-6 and ABS appears sharp and clear, and the dispersed phase tends to congregate. The smooth fracture surfaces indicate there exists a brittle behavior for Nylon-6/ABS blends. In case of adding SMA, the compatibility of Nylon-6 and ABS is improved remarkably. Moreover, results reveal that the morphology of blends changes from dual-continuous phase with interlocking structure into “sea-island” structure, depending on the amount of SMA added. It is noted that an improved interfacial adhesion, reduction in the particle size of dispersed phase and more uniform sizes could be achieved in the blends containing SMA.

Key words Nylon-6, ABS, Compatibilizer, Morphology, Mechanical properties