

SMA、OMMT 对 PA6/ABS 共混物聚集态结构及性能影响的研究*

于 杰^{1,2**} 严 伟^{1,2} 秦舒浩¹ 雷金锋^{1,2} 何 敏^{1,2} 郭建兵¹

(¹国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心 贵阳 550014) (²贵州大学材料科学与冶金工程学院 贵阳 550003)

摘 要 采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)等手段研究了苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)、有机蒙脱土(OMMT)对尼龙6(PA6)/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共混物体系聚集态结构及性能的影响.结果表明,SMA与OMMT的加入均可提高PA6/ABS共混物体系的强度及模量,但加入OMMT后共混物的韧性有所下降,而PA6/ABS/SMA共混物的韧性随SMA含量的增加呈上升趋势.SMA、OMMT对PA6/ABS共混体系都有细化ABS分散相的作用,随SMA加入量的增加,ABS分散相尺寸逐渐减小,分布趋于均匀;当OMMT加入量在4 phr以内时,对ABS分散相粒径影响不大,超过4 phr后,随着OMMT含量的增加,ABS分散相的尺寸逐渐减小.XRD与TEM的分析结果表明,对PA6/OMMT(100/5)共混物,OMMT主要以剥离形态分布,同时也存在少量OMMT聚集态;PA6/ABS/OMMT共混物中OMMT则基本以剥离形态选择分布在PA6基体相中.

关键词 PA6, ABS, SMA, OMMT, 形态

聚合物共混可以弥补聚合物各组份性能上的不足而获得高性能低成本的新型材料.然而,大部分聚合物共混物两组分之间存在界面能较高、相容性差等问题,解决这些问题的常用方法是加入少量的嵌段或接枝共聚物作为增容剂或加入具有反应官能团含量的反应增容剂.Majumdar^[1,2]等使用亚氮化丙烯酸聚合物(IA)为相容剂来增容PA6/ABS体系,秦舒浩^[3]等以SMA来增容PA6/ABS体系,都取得了良好的增容效果.聚合物/蒙脱土纳米复合材料的研究作为聚合物材料改性的一个重要方向得到了广泛开展,关于尼龙^[4-6]、ABS^[7,8]、聚丙烯^[9-12]、聚苯乙烯^[13-15]与蒙脱土的纳米复合材料研究已有很多报道.但已有的研究主要集中在单一聚合物材料领域,针对聚合物共混物体系的工作则相对较少.Gelfer^[16]和Wang等^[17]分别研究了PMMA/PS、PP/PS体系与有机蒙脱土纳米复合材料的聚集态结构,发现随有机蒙脱土含量的不断增加,PS相尺寸明显下降,共混体系的相容性得到了相应提高,表明有机蒙脱土具有相容剂的作用,对聚合物共混体系的聚集态结构有明显的影响.

本文采用SMA和OMMT“纳米相容剂”与PA6、ABS进行熔融共混,研究了SMA、OMMT对PA6/ABS共混体系聚集态结构及性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料

PA6(牌号1013B)为日本宇部公司产品;ABS(牌号PA757)为镇江奇美塑料有限公司;OMMT(牌号DK2)为浙江丰虹黏土有限公司产品(晶片厚度小于25 nm,密度为1.8 g/cm³,MMT含量大于95%,Na-MMT用季铵盐进行表面改性);SMA(MA含量为21%),上海石化生产;熔融挤出前,PA6、ABS、SMA、OMMT母粒于80℃下真空干燥12 h.

1.2 样品制备与表征

1.2.1 样品制备 首先将PA6/OMMT按质量比2:1熔融挤出,制作OMMT母粒.OMMT母粒与PA6、ABS按PA6/ABS/OMMT质量比70/30/0、70/30/1、70/30/2、70/30/3、70/30/4、70/30/5、70/30/6、70/30/7进行配比后混合均匀,用南京瑞亚高聚物装备有限公司TSE-40A型同向双螺杆挤出机挤出造粒,主机螺杆转速为200 r/min,1至7段的温度分别为200、210、220、230、240、250、245℃.将SMA、PA6、ABS按同样配比混合均匀后在同等工艺条件下制得PA6/ABS/SMA共混物.样条注塑使用震德塑料机械有限公司CJ80MZ-NC II型注塑机,在245℃条件下进行.

1.2.2 聚集态结构观测 将放入液氮中的试样

* 2008-10-13 收稿,2008-12-10 修稿.国家科技支撑计划(项目号2007BAB08B05)和贵州省工业攻关项目(项目号黔科合GY字(2008)(3005))资助;** 通讯联系人,E-mail:jieyu100@tom.com

取出后迅速脆断,断口在四氢呋喃(THF)中常温浸泡 24 h 刻蚀共混物的 ABS 相,清洗、干燥、表面喷金后在 KYKY-2800B 型 SEM 中观察 ABS 在 PA6 中的分散状态;用 Image-pro 图形处理软件对多个视场的 SEM 图片进行统计分析,定量测量 ABS 相粒子直径,统计的分散相粒子数超过150 个。

在缺口冲击试样上冷冻超薄切片,切片方向与注射成型熔体流动方向垂直,切片样品厚度大约为 60 nm,经四氧化锇(OsO_4)染色 20 min 后,用 JEM200CX 型 TEM 观察 OMMT 在共混物中的分布状态。

1.2.3 X 射线衍射分析 通过 X 射线衍射可以分析 OMMT 层间距变化,判断 OMMT 在聚合物基体中的分散情况。用 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪连续记谱扫描,测试条件为 Cu 靶辐射,石墨单色器滤波,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速度 $1\text{ }(^{\circ})/\text{min}$, 2θ 范围在 $2^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 之间,样品为注射成型的光滑平面试片。

1.2.4 力学性能测试 将制得的哑铃形样条在 WDW-10C 型微机控制电子万能试验机上进行拉伸、弯曲性能测试,加载速率分别为 50 mm/min、2 mm/min。缺口冲击强度测试按 ISO180 标准在 ZBC-4B 型摆锤冲击试验机上测试。力学性能测试温度为 23°C 。

1.2.5 转矩流变仪测试 采用 XSS-300 转矩流变仪观测 PA6/OMMT 共混物平衡扭矩随 OMMT 含量的变化规律,温度为 250°C ,转速为 50 r/min。

2 结果与讨论

2.1 共混体系的聚集态结构分析

2.1.1 OMMT 在 PA6/ABS 体系各相中的分布状态 PA6/OMMT、PA6/ABS/OMMT 复合物及纯 OMMT 的 X 射线衍射结果见图 1,PA6/OMMT(100/5)和不同 OMMT 含量的 PA6/ABS/OMMT 共混物的 X 射线衍射曲线都较为平滑,没有明显的衍射峰,表明 OMMT 在 PA6/OMMT 和 PA6/ABS/OMMT 共混体系中主要以剥离结构形态存在。

图 2 为 PA6/OMMT、PA6/ABS/OMMT 共混物的 TEM 照片。由图 2(a)可以看出,PA6/OMMT 体系中,OMMT 在 PA6 相中大部分以剥离态形态存在,只存在少量的 OMMT 聚集体;在 PA6/ABS/OMMT 共混体系中,OMMT 主要以剥离形态分布,如图 2(b)~2(e)。图 3 为 PA6/ABS/OMMT(70/30/5)共混物不同放大倍数的 TEM 照片,从照片上可明显分

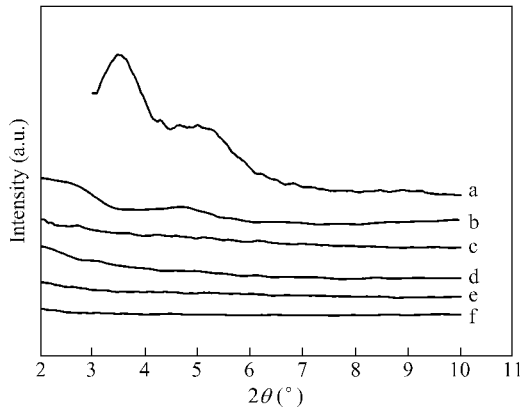


Fig. 1 XRD patterns of (a) OMMT, (b) PA6/OMMT(100/5), (c) PA6/ABS/OMMT(70/30/7)), (d) PA6/ABS/OMMT(70/30/5), (e) PA6/ABS/OMMT(70/30/3), (f) PA6/ABS/OMMT(70/30/1)

辨出共混物的基体 PA6 相和分散相 ABS 中的 SAN 相和 PB 相,对比图 2 和图 3 可以看出,在 PA6/ABS/OMMT 共混物中,绝大部分 OMMT 分布在 PA6 相中形成剥离结构,表明 OMMT 选择性分布在 PA6 相中,与 XRD 的实验结果基本相一致。比较 PA6/OMMT 与 PA6/ABS/OMMT 共混物的 TEM 照片还可得出,由于经过二次共混挤出,OMMT 在 PA6/ABS/OMMT 共混物中的分散效果要优于在 PA6/OMMT 共混物中的效果。

2.1.2 共混体系的分散相形态分析 图 4、图 5 分别为不同 SMA、OMMT 含量的 PA6/ABS 体系共混物试样低温脆断并经 THF 刻蚀后的 SEM 照片。ABS 能被 THF 溶解,因此在 SEM 照片表现为孔洞,由图可知,PA6/ABS/SMA 和 PA6/ABS/OMMT 共混物都呈典型的“海-岛结构”,PA6 为基体,ABS 为分散相,且随 SMA、OMMT 含量的增加,ABS 相区尺寸总体呈减小趋势。

PA6/ABS/SMA 和 PA6/ABS/OMMT 共混物中 ABS 分散相的尺寸与 SMA、OMMT 含量的关系如图 6 所示。对 PA6/ABS/SMA 共混物,随着 SMA 的增加,ABS 分散相粒径急剧减少,当 SMA 含量超过 3 phr 后,ABS 分散相尺寸随 SMA 含量的继续增加而下降的趋势变缓,SMA 含量超过 5 phr 后,ABS 分散相粒径基本不变化。对 PA6/ABS/OMMT 共混物,当 OMMT 含量小于 4 phr 时,随 OMMT 含量的增加,ABS 分散相尺寸在 $1.3\sim 1.6\text{ }\mu\text{m}$ 之间,变化不大,OMMT 含量超过 4 phr 后,随着 OMMT 含量的增加,ABS 分散相的尺寸显著减小,OMMT 含量超过 6 phr 后,继续增加 OMMT 含量,ABS 分

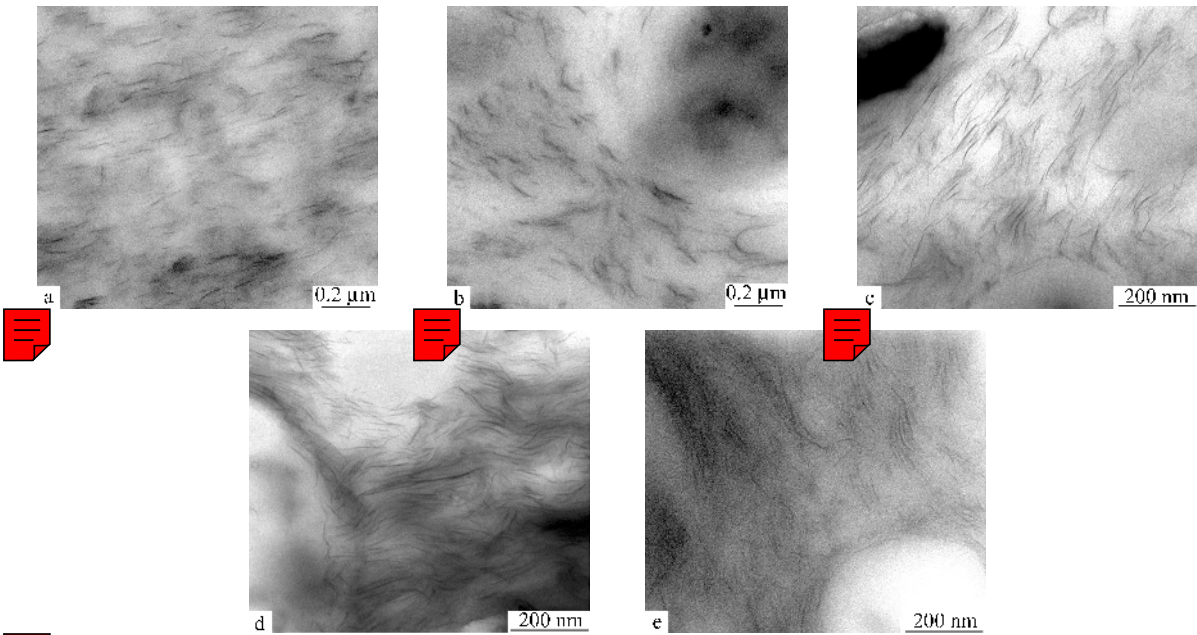


Fig. 2 TEM micrographs for PA6/ABS blends containing (a) PA6 mixed with 5 phr OMMT, (b) PA6/ABS mixed with 1 phr OMMT, (c) PA6/ABS mixed with 3 phr OMMT, (d) PA6/ABS mixed with 5 phr OMMT, (e) PA6/ABS mixed with 7 phr OMMT

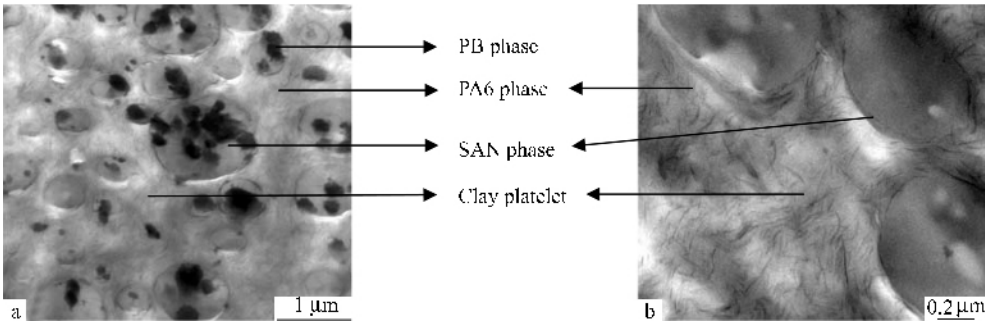


Fig. 3 The dispersed scheme of OMMT in PA6/ABS blends (a) low magnification, (b) high magnification

散相粒径减小趋势变缓.从图 6 还可得出,PA6/ABS/OMMT 体系的 ABS 分散相粒径大于 PA6/ABS/SMA 体系的 ABS 分散相粒径,表明 SMA 细化 PA6/ABS 共混体系 ABS 分散相粒径的效果优于 OMMT.

对 PA6/ABS/SMA 共混物,SMA 可与 PA6 原位反应生成 SMA-*g*-PA6,随着 SMA 含量的增加,反应生成的 SMA-*g*-PA6 接枝物的数量增多,SMA-*g*-PA6 接枝物作为一种相容剂降低了基体与分散相之间的界面张力,促进了 PA6 与 ABS 两相间的相容性,因此 ABS 分散相尺寸随着 SMA 含量的增加而减小^[3].

在 PA6/ABS/OMMT 体系共混物制备过程中,OMMT 先同 PA6 共混,OMMT 的加入将导致 PA6 熔体黏度发生变化,对体系共混效果有一定的影响.图 7 显示了 PA6/OMMT 共混物的平衡扭矩随

OMMT 含量的变化规律,当 OMMT 含量为 1 phr 时,PA6/OMMT 共混物的平衡扭矩低于 PA6 的平衡扭矩,随 OMMT 含量的增加,PA6/OMMT 共混物的平衡扭矩变化不大;当 OMMT 含量超过 5 phr 后据等黏度原理^[18],这将有利于 ABS 分散相尺寸的减小.同时 OMMT 的存在增大了共混过程中的熵值,并有利于阻止 ABS 分散相的聚集,综合作用的结果导致 PA6/ABS/OMMT 体系中 ABS 分散相尺寸发生图 6 所示的变化.

2.2 PA6/ABS/SMA、PA6/ABS/OMMT 共混体系的力学性能

图 8 分别表示 SMA、OMMT 含量对 PA6/ABS 共混体系强度、模量、韧性的影响.随 SMA 及 OMMT 含量的增加,两个共混体系的拉伸强度、弯曲强度、拉伸模量、弯曲模量均明显增加,且 OMMT 对共混体系的增强作用明显优于 SMA.聚

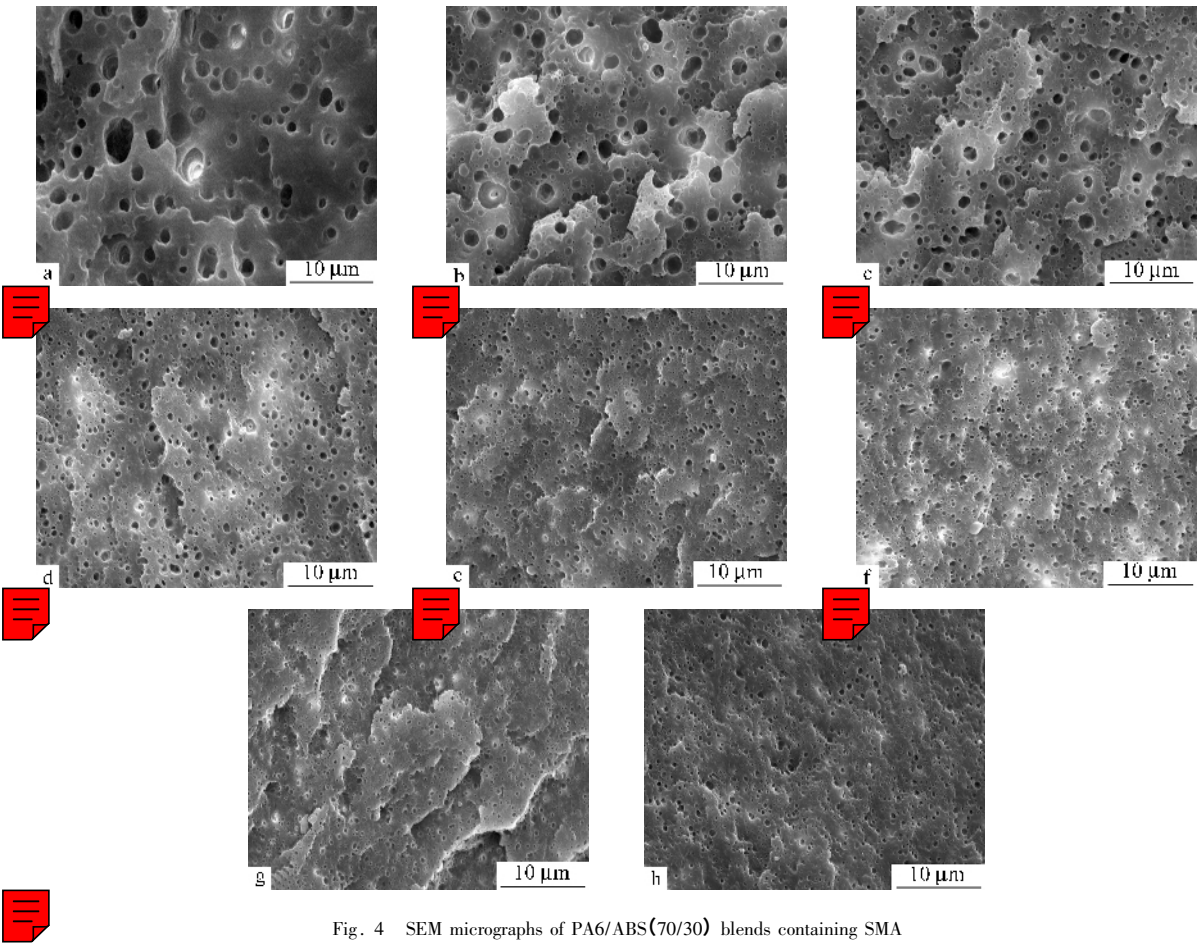


Fig. 4 SEM micrographs of PA6/ABS(70/30) blends containing SMA

a) 0 phr SMA ; b) 1 phr SMA ; c) 2 phr SMA ; d) 3 phr SMA ; e) 4 phr SMA ; f) 5 phr SMA ; g) 6 phr SMA ; h) 7 phr SMA

合物共混物的强度和刚性主要与基体相的对应性质和分散相的增强作用有关,对 PA6/ABS/SMA 共混体系,SMA 的作用为细化分散相粒径、增加两相界面粘接及 SMA 含量增大到一定程度后形成的 SMA-*g*-PA6 微胶束的物理交联作用,提高了分散相对基体的强化效果,从而提高了 PA6/ABS/SMA 共混物的强度和刚性;对 PA6/ABS/OMMT 共混物,由于 OMMT 片层自身模量远高于聚合物基体模量,且 OMMT 片层以纳米尺度分散在 PA6 基体中,单位体积中 OMMT 片层的数量急剧增加,有效强化了基体聚合物材料,显著提高了共混物的强度和刚性,同时,由于 PA6/ABS/OMMT 共混物中 OMMT 与 PA6 良好的界面粘接,以及 OMMT 片层很高的长径比,比表面积较大,使得共混物的拉伸强度大幅度提高,并因此导致 OMMT 改善 PA6/ABS 强度与刚性的效果要优于 SMA。

SMA 的加入,明显提高了 PA6/ABS 共混体系的缺口冲击强度,随着 SMA 含量增加,共混物的缺口冲击强度逐渐增大,这是由于 SMA 的加入,明显细化了 ABS 分散相的粒径,且增强了分散相

了与基体之间的界面粘接强度,OMMT 的加入降低了 PA6/ABS 共混体系的缺口冲击强度,且随 OMMT 含量的增加,共混物的缺口冲击强度逐步下降,当 OMMT 含量超过 6phr 后又有所升高,但仍低于不含 OMMT 的 PA6/ABS 共混物的缺口冲击强度。

对 PA6/ABS/SMA 共混物,随 SMA 含量增加,ABS 分散相的相区尺寸减小,单个分散相粒子所引起的应力集中区域也变小,不利于基体的剪切屈服。但在分散相体积分数一定的条件下,分散相尺寸减小意味着分散相数目增多,从而分散相粒子间距(基体层厚度)变小。当个别相邻分散相粒子间距小到一定程度后,这两个相邻分散相粒子产生的应力集中互相交叠,在其间的基体层发生局部(细观)剪切屈服。随着分散相数目进一步增多,随机发生的细观剪切屈服数目增多,因此材料韧性增加。对 PA6/ABS/OMMT 共混物而言,ABS 分散相粒径的细化同样有利于共混物韧性的增加,其韧性较差的原因可能是由于(1) OMMT 对基体分子链的运动产生限制,增加了基体的脆性;(2)

由于 OMMT 片层选择性地分布在 PA6 相中,阻碍了“相邻分散相粒子产生的应力集中互相交叠”,不利于基体的屈服^[19].

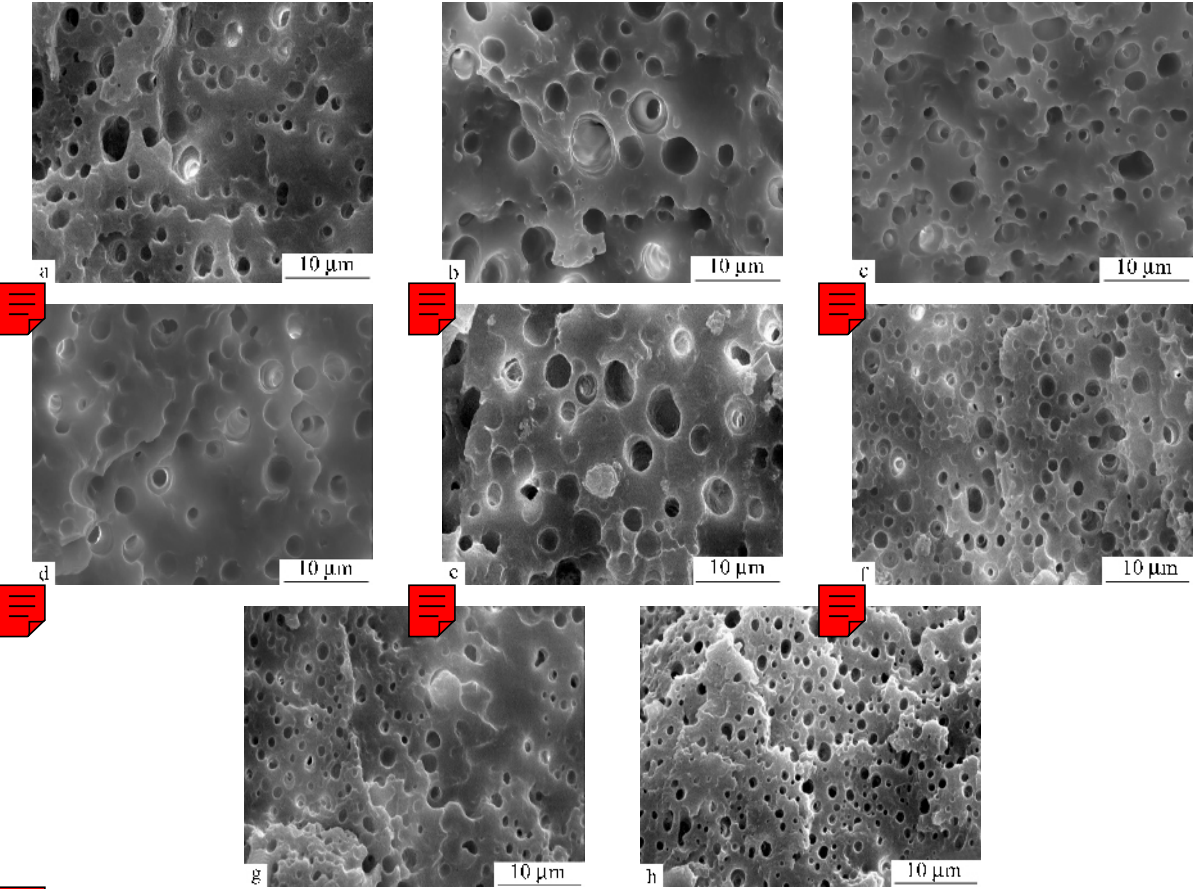


Fig. 5 SEM micrographs of PA6/ABS(70/30) blends containing OMMT

a) 0 phr OMMT ; b) 1 phr OMMT ; c) 2 phr OMMT ; d) 3 phr OMMT ; e) 4 phr OMMT ; f) 5 phr OMMT ; g) 6 phr OMMT ; h) 7 phr OMMT

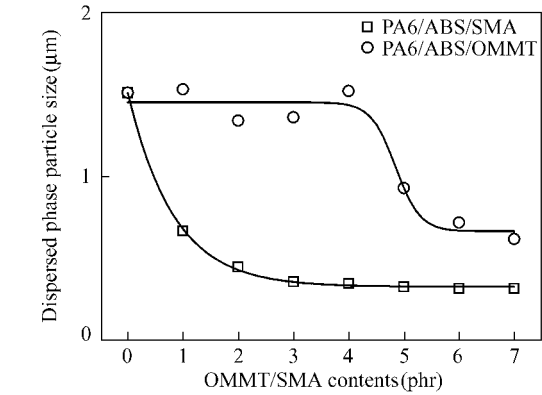


Fig. 6 Effect of OMMT and SMA content on dispersed phase particle size of PA6/ABS blends

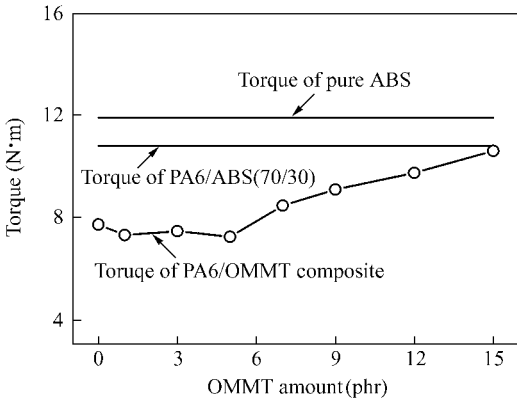


Fig. 7 Effect of pure OMMT content on balance torque of PA6/OMMT composite

3 结论

在 PA6/ABS/OMMT 共混物中,OMMT 主要以剥离态分布在 PA6 基体相中.SMA、OMMT 都能使 ABS 分散相尺寸变小,但 SMA 对分散相的细化效

果要优于 OMMT,OMMT 必须达到 4 phr 时才能有效降低 ABS 分散相粒径,这与 OMMT 超过一定含量时,使基体黏度明显增加,有利于对 ABS 分散相的分割有关.当 SMA 加入到 PA6/ABS 共混物体系时,其各项力学性能有明显的提高;而 OMMT

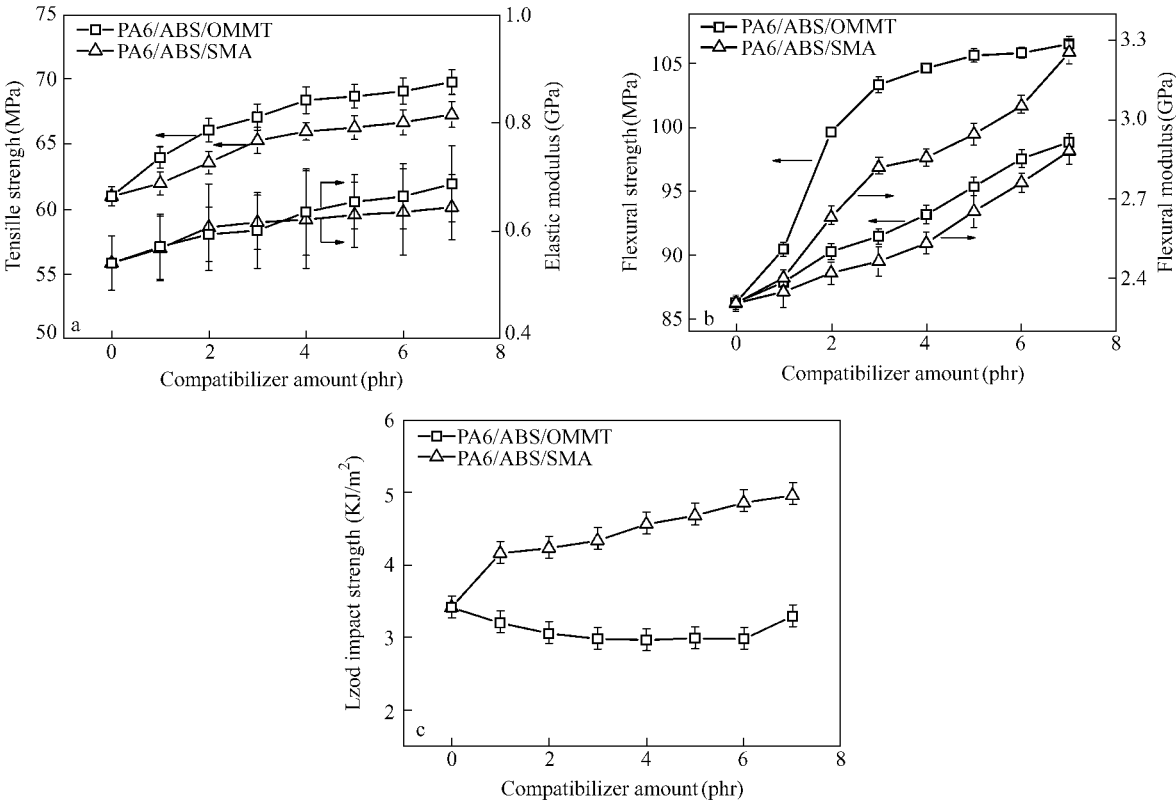


图 8 (a) Effect of SMA and OMMT contents on tensile strength and elastic modulus of PA6/ABS blends ; (b) Effect of SMA and OMMT contents on flexural strength and flexural modulus of PA6/ABS blends ; (c) Effect of SMA and OMMT contents on impact strength of PA6/ABS blends

加入到 PA6/ABS 共混物体系里时,其改善共混物 一定程度的降低。
强度及刚性的效果要优于 SMA,但冲击强度则有

REFERENCES

1 Majumdar B,Keskkula H,Paul D R. Polymer,1994,35 5453 ~ 5467
2 Majumdar B,Keskkula H,Paul D R. Polymer,1994,35 5468 ~ 5477
3 Qin Shuhao(秦舒浩),Yu Jie(于杰),Luo Zhu(罗筑),Zhang Kaizhou(张凯舟),Zheng Qiang(郑强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007,(5) 407 ~ 411
4 Shelley J S,Mather P T,DeVries K L. Polymer,2001,42 5849 ~ 5858
5 Cho J W,Paul D R. Polymer,2001,42 1083 ~ 1094
6 Kojima Y,Usuki A,Kawasumi M,Okada A,Kurauchi T,Kamigaito O. J Polym Sci Part A Polym Chem,1993,31(4) 983 ~ 986
7 Sung Y T,Kim S Y,Lee Y K,Kim W N,Lee H S,Sung J Y,Yoon H G. Polym Eng Sci,2007,10 1671 ~ 1676
8 Hun S K,Byung Hyun Park,Hoon C J,Yoon J S. J Appl Polym Sci,2008,107 2539 ~ 3544
9 Kawasumi M,Hasegawa N,Kato M,Usuki A,Okada A. Macromolecules,1997,30 6333 ~ 6338
10 Hamir S,Bulakh N,Kodgire P,Kalgaonkar R,Jog J P. J Polym Sci,Part B Polym Phys,2001,39 446 ~ 450
11 Reichert P,Hoffmann B,Bock T,Thomann R,Mühlaupt R,Friedrich C. Macromol Rapid Commun,2001,22 519 ~ 523
12 Solomon M J,Almusallam A S,Seefeldt K F,Varadan P. Macromolecules,2001,34 1864 ~ 1872
13 Sikka M,Cerini L N,Ghosh S S,Winey K I. J Polym Sci,Part B Polym Phys,1996,34 1443 ~ 1449
14 Hoffmann B,Dietrich C,Thomann R,Friedrich C,Mühlaupt R. Macromol Rapid Commun,2000,21(1) 57 ~ 61
15 Park C I,Park O O,Lim J G,Kim H J. Polymer,2001,42 7465 ~ 7475
16 Gelfer M Y,Song H H,Liu L,Hisao B S,Chu B,Rafailovich M Y,Si M,Zaitsev V. J Polym Sci Polym Phys,2003,41(1) 44 ~ 54
17 Wang Y,Zhang Q,Fu Q. Macromol Rapid Commun,2003,24 231 ~ 235
18 Zeng J,Aoyama M,Takahashi H. J Appl Polym Sci,2003,89 1791 ~ 1799

19 Wang K, Wang C, Li J, Su J, Zhang Q, Du R, Fu Q. *Polymer*, 2007, 48: 2144 ~ 2154

THE EFFECT OF SMA, OMMT ON THE MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF PA6/ABS BLENDS

YU Jie^{1,2}, YAN Wei^{1,2}, QIN Shuhao¹, LEI Jinfeng^{1,2}, HE Min^{1,2}, GUO Jianbing¹

(¹ National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014)

(² College of Materials Science and Metallurgy Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003)

Abstract Polyamide 6/acrylonitrile-butadiene-styrene (PA6/ABS) blends were prepared by melt processing with and without organ-montmorillonite (OMMT) or styrene-maleic anhydride copolymer (SMA) as compatibilizer. The effects of compatibilizer on morphology and mechanical properties of the PA6/ABS blends were investigated by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and mechanical property tests. Through morphology observation, the ABS particle sizes tended to decrease with the addition of compatibilizers. Structural analysis of the PA6/OMMT (100/5) composite revealed that the PA6/ABS/OMMT nanocomposites showed fully exfoliated OMMT structures, and OMMT were firstly dispersed in PA6 matrix, whereas the PA6 based nanocomposites showed a mixed exfoliated and also partly non-intercalated morphology. XRD and TEM results revealed that the most crucial factor in controlling the morphology and achieving different levels of dispersion is the extent of interaction between clay and the polymer matrix. Moreover, increasing matrix viscosity helps to obtain better dispersion of OMMT. The addition of OMMT led to mechanical stiffening as indicated by the mechanical test results.

Keywords PA6, ABS, SMA, OMMT, Morphology