

有机蒙脱土调控 ABS/PA6 共混体系的共连续结构

周翔, 沈金科, 巫晓华, 钱杨, 王秀华

5 (浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

摘要: 采用熔融共混的方法制备了不同添加比例的有机蒙脱土(OMMT)填充丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)/尼龙6(PA6)的共混物。通过SEM、TEM、XRD等手段表征了OMMT在ABS/PA6共混体系中的分散现象及共混体系相形态的演变规律。结果表明 OMMT 定向分散在ABS/PA6 共混物的 PA6 相中, 而且拓宽了形成共连续结构的聚合物比例范围; 随着 OMMT 含量的增加, 形成共连续结构所需 PA6 的含量降低, 相形态尺寸减小; OMMT 的临界含量(Φ_{OMMT})和形成共连续 PA6 的质量分数(Φ_{PA6})成反比, 其特征参数 n 约为 8, 据此可根据共混体系中 PA6 的含量, 推算能形成相反转的 OMMT 最低添加量, 为相关共混物的制备提供有益的借鉴。

关键词: 共连续结构; 蒙脱土; 定向分散; 尼龙 6

15 **中图分类号:** TQ322

Co-continuous morphology inversion of ABS/PA6 polymer blends by OMMT

ZHOU Xiang, SHEN Jinke, WU Xiaohua, QIAN Yang, WANG Xiuhua

20 (Zhejiang Sci-Tech University National&Local United Engineering Laboratory of Textile Fiber Materials and Processing Technology, HangZhou 310018)

Abstract: In this work, a melting blending method was used to prepare acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS)/polyamide 6 (PA6) blends with OMMT filler. The effect of OMMT dispersion on the morphology evolution of ABS/PA6 blends was studied by SEM, XRD and TEM. It was found that OMMT network were selectively dispersion in the PA6 phase. The addition of OMMT leads to a phase transition from a sea-island structure to a co-continuous one. With an increase in OMMT loading (Φ_{OMMT}), the PA6 content (Φ_{PA6}) required for the formation of the co-continuous structure decreases, and a smaller domain size is observed. The results verified that there exists a quantitative relation between Φ_{OMMT} and Φ_{PA6} . The product of Φ_{PA6} and Φ_{OMMT} , n , remains approximately 8 for this given system. It can offer useful reference to molding the least OMMT loading required on PA6 content during co-continuous structure formed.

Keywords: Co-continuous morphology; clay network; selectively dispersion; PA6

35 0 引言

大多数的聚合物在热力学上不相容, 因此共混物的相结构通常呈现为海岛状^[1]。当共混物的相形态转变为共连续结构时, 其性能会得到大幅度提高, 如耐热性、阻燃性、导热性和耐溶剂性等。通常, 两种聚合物的共连续结构出现在质量分数相近的相反转区^[2]。如何降低相反转点含量, 即显著减少其中一个组分含量, 同时保持该共混材料的共连续结构, 是开发低成本功能型材料的关键所在。

40 ABS/PA6 共混物具有优异的性能 (ABS 组分中的 SAN 相能增强共混体系的抗冲击性能^[3], PA6 组分具有良好的耐热性能, 能有效提高共混物的耐热温度), 然而两组分的相容性较差, 只有当两组分含量接近时才能实现相反转, 形成共连续结构^[4]。本文选用有机蒙脱土

作者简介: 周翔, (1983-), 女, 研究生, 主要研究方向: 聚合物加工。

通信联系人: 王秀华, (1963-), 女, 教授级高级工程师, 主要研究方向: 高分子材料改性及加工。E-mail: wxiuhua@126.com

45 (OMMT) 作为添加剂, 重点研究了 OMMT 在共混体系中的分散现象及添加 OMMT 对 ABS/PA6 共混体系中 PA6 相连续度、结构等的影响规律, 通过调控 OMMT 含量的来改变达到相反转点时 PA6 的临界含量。实现分散相 (PA6 相) 在含量较低时, 共混体系就具有稳定的共连续结构, 并为制备高性能的 ABS/PA6 /OMMT 三元共混体系提供理论的参考和指导。

1 实验部分

50 1.1 原料

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS): 宁波 LG 甬兴化工有限公司, 牌号 HI-121H, 熔体流动速率为 15 g/10min (220 °C、10 kg)。

尼龙 6 (PA6): 日本三菱工程塑料公司, 牌号 1020J, 数均分子量为 25770g/mol。

有机蒙脱土 (OMMT): 美国 Nanocor Co 公司, I.34TCN, 平均粒径 16-22um。

55 四氢呋喃 (THF): 天津永大化学试剂有限公司, 分析纯, 用于刻蚀 ABS。

无水甲酸: 天津科密欧化学试剂有限公司, 分析纯, 用于刻蚀 PA6。

1.2 样品制备

PA6 和 OMMT 在共混前首先置于 85 °C 真空干燥箱内干燥 12h, ABS 无需干燥, 然后按设定的比例同时加入转矩流变仪 (Rheocord 300p+Rheomin 600P, Haake) 中 240 °C 时, 转速为 100 rpm 下熔融共混 10 min。最后将共混物在 240 °C 时, 10 MPa 的压力下模压 10 min, 得到约 2 mm 的薄板。本实验中 ABS 和 PA6 的质量比分别为 50/50、60/40、70/30、80/20 和 90/10。OMMT 的添加量以每 100 份(质量计)添加的份数 (phr) 表示。

1.3 测试表征

1.3.1 抽提实验

65 将模压后的样品裁成小颗粒, 80°C 时, 在 THF 溶剂中抽提 48h, 使样品中 ABS 组分能充分地溶解在 THF 溶液中。

1.3.2 SEM 测试

70 将模压后的样品浸于液氮中 30min 后进行脆断处理。对于未填充 OMMT 的 ABS/PA6 共混物, 采用甲酸来刻蚀 PA6 相; 对于 OMMT 填充 ABS/PA6 的共混物, 则采用 THF 刻蚀 ABS 相。刻蚀断面最后喷金用于 FE-SEM (Hitachi S-4800) 的观察, 加速电压为 3kV。

1.3.3 XRD 测试

采用 X 射线衍射仪 (Thermal ARL) 以 2° /min 的速度扫描, 扫描角度为 2-30°, X 射线波长为 0.15418nm, 在室温下进行。

1.3.4 TEM 测试

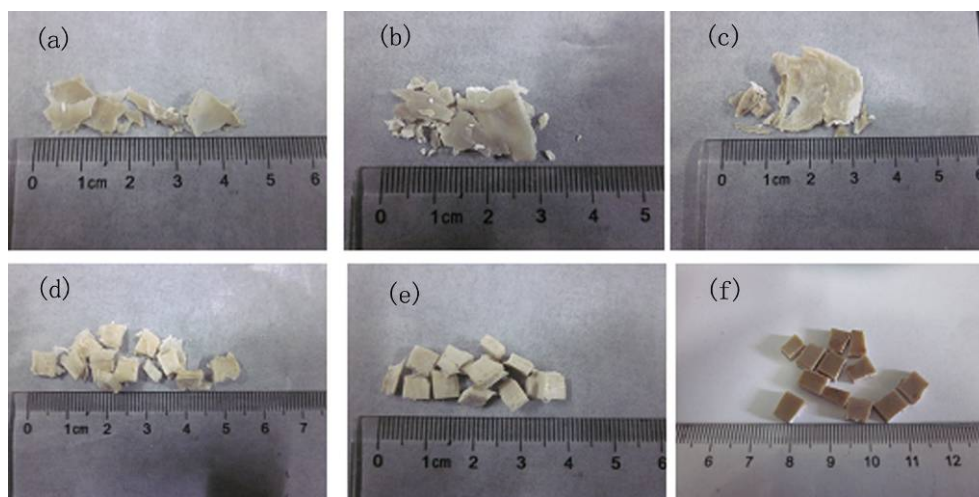
75 使用钨酸对 ABS 中的 SAN 相进行染色, 然后使用超薄切片机 (Ultracut Reicherr) 经冷冻超薄切片后的样品 (约 70nm) 进行 TEM (工作压力为 100Kv) 测试。

2 结果与讨论

2.1 OMMT 对 ABS/PA6 共混体系中 PA6 相连续度的影响

采用高含量的 ABS 组分制备样品，所有样品均形成连续相，用 THF 选择性地抽提共混体系中的 ABS 相，以考察 PA6 相的连续度变化。若抽提后没有小碎片脱落，样品保持完整，则认为 PA6 相形成连续结构，连续度设为 1；若抽提后样品变成粉末，则连续度设为 0；若样品有碎片脱落，则 PA6 相的连续度按以下公式计算^[5]：

$$PA6\text{相连续度} = \frac{\text{大块碎片的质量}}{\text{共混物的总质量} \times PA6\text{的含量}}$$



85

图 1 THF 抽提 48h 后 ABS/PA6 共混物样品的外观尺寸

(a) 90/10; (b) 80/20; (c) 70/30; (d) 60/40; (e) 50/50; (f) 样品的原始形状

Fig. 1 ABS/PA6 blends was performed in a Soxhlet extraction apparatus with formic acid over 48h:

(a) 90/10; (b) 80/20; (c) 70/30; (d) 60/40; (e) 50/50; (f) initial shape of samples

90 由于 PA6 的含量较低，无法形成连续结构，当 THF 把 ABS 部分全部溶解后，分散相的 PA6 散落成粉末，干燥后粘结成不规则的薄膜，从图 1 可以看出，与原始样品相比，ABS/PA6 共混比为 90/10（图 1 (a)）、80/20（图 1 (b)）、70/30（图 1 (c)）的共混物外形尺寸发生完全改变，这几组样品中 PA6 的连续度视为 0；图 1 (d) 中共混比为 60/40 的样品有部分小块剥落，按式 (1) 计算后得到其连续度为 0.71；图 1 (e) 中共混比为 50/50 的样品则保持完整，其 PA6 的连续度为 1。

100 图 2 为不同组分含量的 ABS/PA6/OMMT 样品经过 THF 抽提 48h 前后的对比照片。在 (b) 中可以看到共混比为 90/10/2（图 2 (a)）、80/20/2（图 2 (b)）时样品变成层状物，说明 PA6 无法形成连续结构，其连续度视为 0；图 2 (c) 中共混比为 70/30/2 的样品有部分小块剥落，经过计算后得到其连续度为 0.8；图 2 (d)、(e) 中共混比为 60/40/2、50/50/2 的样品则保持完整，其 PA6 的连续度为 1。

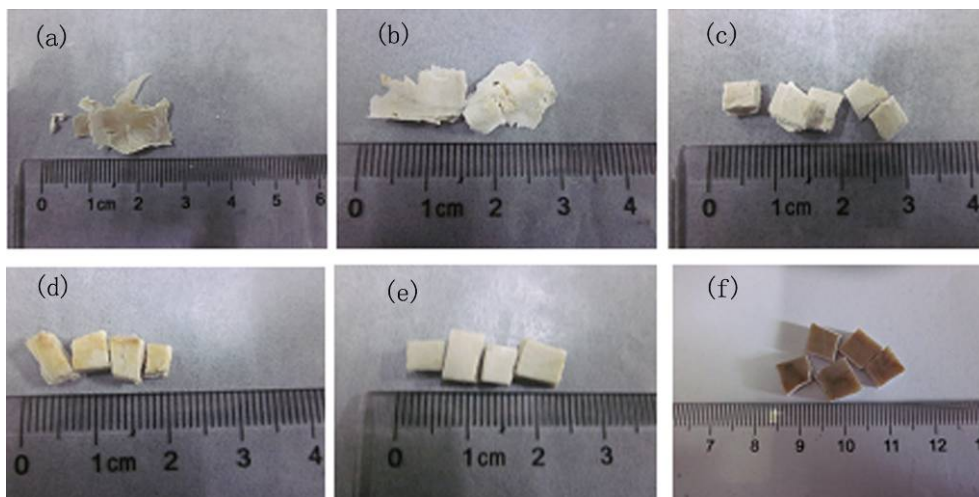


图2 THF 抽提 48h 后 ABS/PA6/OMMT 样品的外观尺寸

(a) 90/10/2; (b) 80/20/2; (c) 70/30/2; (d) 60/40/2; (e) 50/50/2; (f) 样品的原始形状

Fig.2 ABS/PA6/OMMT blends was performed in a Soxhlet extraction apparatus with formic acid over 48h:

(a) 90/10/2; (b) 80/20/2; (c) 70/30/2; (d) 60/40/2; (e) 50/50/2; (f) initial shape of samples

105

图 3(a)是 ABS/PA6 二元共混物中 PA6 的质量分数与连续度的关系曲线，可以看到，当 PA6 的含量达到 40%时，PA6 的相连续度为 0.71 > 0.5，在 PA6 含量达到 40%时开始出现想反转，因此，共混比为 60/40 是 PA6 的相反转点。向共混物中添加 2phr 的 OMMT (图 3(b)) 后，PA6 相反转的临界含量下降为 30%，即共混比为 70/30/2 是 PA6 的相反转点。结果表明添加 OMMT 后，共混物中 PA6 相反转的范围变宽，即共混物中 PA6 发生相反转的临界含量下降，在较少 PA6 组分含量下实现共连续结构。在熔融共混过程中，剪切造成的纤维断裂以及聚合物自身的链端松弛运动，会引起相的凝聚、粗化，并增大相的尺寸，破坏相的连续结构^[6]。然而添加 OMMT 后，PA6 相的熔体黏度和弹性均有大幅的提高，相的凝聚减缓，同时 OMMT 与 PA6 链端的扩链阻碍了聚合物的链端松弛运动，共混物中 PA6 发生相反转的临界含量下降，这可能是 OMMT 在 PA6 相中的定向分散引起的。

110

115

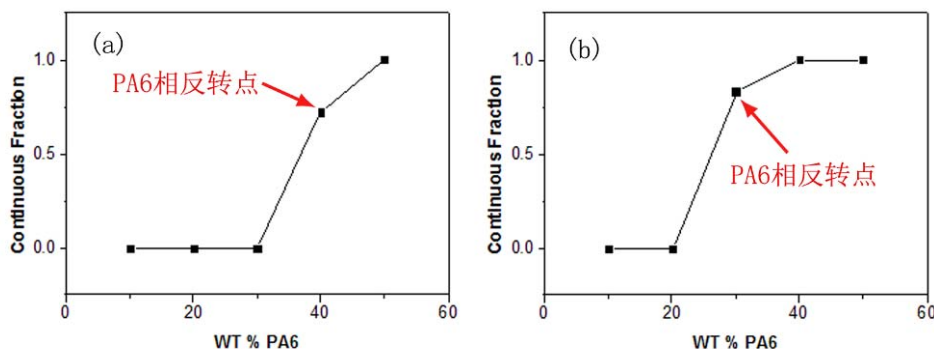


图3 共混物中 PA6 含量与连续度的关系

(a)ABS/PA6 二元共混物; (b) 填充 2phr 的 OMMT 在 ABS/PA6 基体中的三元共混物

Fig.3 Continuous Fraction versus PA6 content for blends

(a) ABS/PA6 binary blends; (b) ABS/PA6 ternary blends with 2 phr OMMT

120

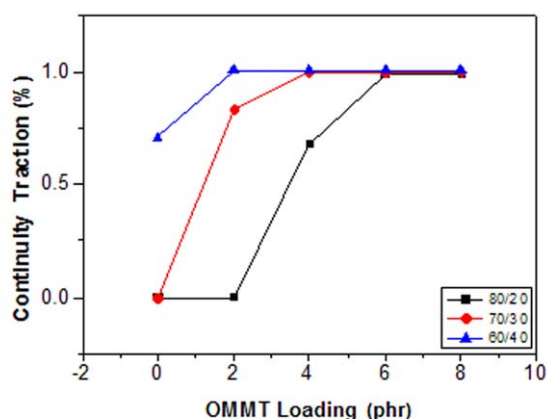


图4 OMMT 含量与不同比例的 ABS/PA6 共混物中 PA6 连续度的关系

Fig. 4 Continuous Fraction versus OMMT loading for ABS/PA6 blends with different ratio

125

图4给出了 OMMT 填充不同共混比的 ABS/PA6 共混物时, OMMT 的含量与 PA6 连续度之间的关系。可以看到, 当共混物中 PA6 的质量分数(Φ_{PA6})分别为 20%、30%和 40%时, 形成相反转所需的 OMMT 的含量 (Φ_{OMMT}) 区间分别为 4-6phr、2-4phr 和 0-2phr。PA6 的质量分数越低, 促使 PA6 形成连续相所需的 OMMT 添加量就越高。根据以上结果, 计算得到 OMMT 填充聚合物共混体系中 Φ_{PA6} 和 $1/\Phi_{OMMT}$ 呈线性关系。即 Φ_{PA6} 和 Φ_{OMMT} 的定量关系满足^[7]式 $\Phi_{PA6} \times \Phi_{OMMT} = n$, 其中, 本共混体系中的特征参数 $n \approx 8$ 。据此可根据共混体系中 PA6 的含量, 推算形成相反转所需的 OMMT 添加量, 为相关的共混物的制备提供有益的参考。

130

2.2 OMMT 对 ABS/PA6 共混体系形貌的影响

135

图5为 ABS/PA6 共混物经甲酸刻蚀 PA6 后的扫描电镜照片。由图5(a)可见, 当 PA6 的质量分数为 20%时, 共混物呈现典型的海岛结构, ABS 为基体, PA6 为分散相, 其粒径平均在 10-20 μm , 且由于两者相容性较差, PA6 的粒径大小分布不均匀; 图5(b)中当 PA6 的质量分数为 30%时, 共混物仍呈现为海岛结构, 其中 PA6 分散相的尺寸略微变大, 为椭圆形; 当 PA6 的质量分数达到 40%时 (图5(c)), PA6 相部分发生相反转, 形成了共连续结构; 当 PA6 的质量分数达到 50%时 (图5(d)), PA6 相完全形成了共连续结构。

140

图6是选择在 ABS/PA6 质量分数为 60/40 的基体中分别加入 2、4、6 和 8phr 的 OMMT, 经过 THF 刻蚀 ABS 后 PA6 的形貌图。增加 OMMT 的量, 共混物中 ABS 的相尺寸减小, 同时相的形态从圆形孔洞改变为长条缝隙。这是由于 OMMT 定向聚集在 PA6 相中, 随着 OMMT 组分含量的增大, 导致 PA6 相的弹性和黏度急剧上升, 在剪切熔融共混的过程中, 两相的黏度和硬度差异越来越大, 最终形成层状连续结构^[8]。结果表明, OMMT 的添加可以改变共混体系的形貌和两相的相尺寸大小; 当添加的含量增大到一定程度后, 其改变效果不明显。

145

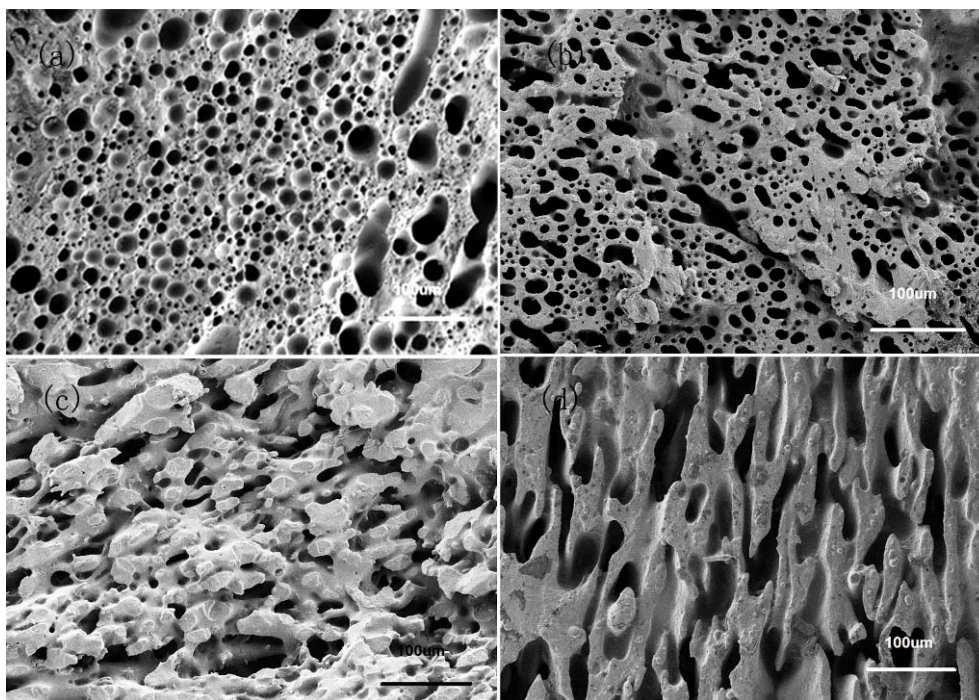


图 5 ABS/PA6 共混物经甲酸刻蚀 PA6 相后的 SEM 照片 (a) 80/20; (b) 70/30; (c) 60/40; (d) 50/50
 Fig. 5 SEM photos of ABS/PA6 blends etched by formic acid: (a) 80/20; (b) 70/30; (c)60/40; (d)50/50

150

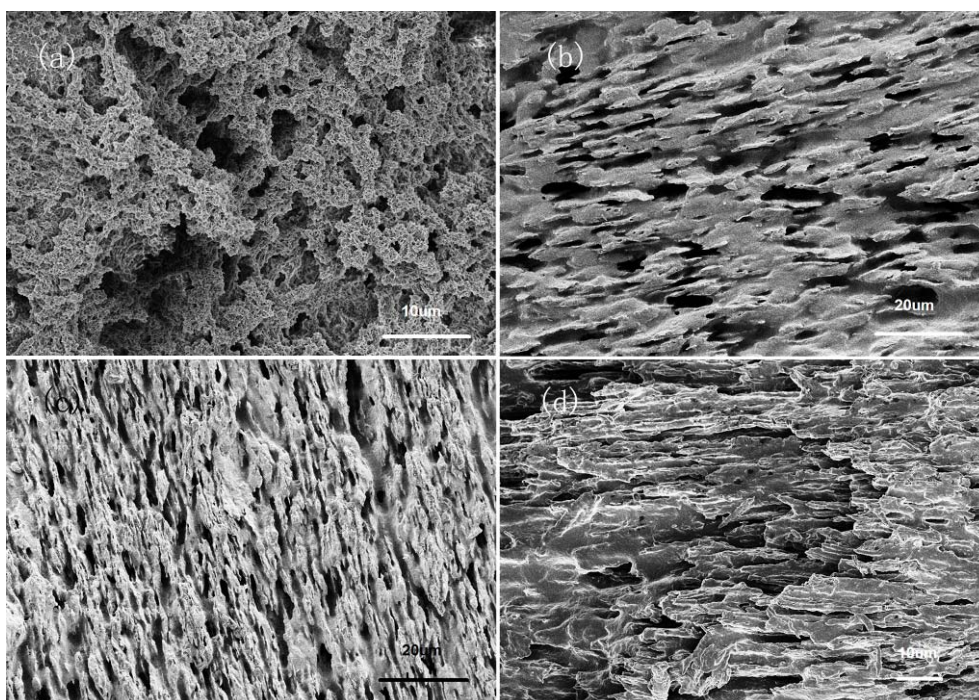


图 6 ABS/PA6/OMMT 共混物经 THF 刻蚀 ABS 相后的 SEM 照片 (a) 60/40/2; (b) 60/40/4; (c) 60/40/6; (d) 60/40/8
 Fig. 6 SEM photos of ABS/PA6/OMMT blends etched by THF: (a) 60/40/2; (b) 60/40/4; (c) 60/40/6; (d) 60/40/8

155

2.3 OMMT 在基体中的分散性

OMMT 在聚合物基体中的剥离、插层情况，直接影响到 OMMT 对基体的增强作用。用 X 射线衍射得到的衍射峰角度和峰强度，可以间接判断、分析 OMMT 在基体中的分散情况。如图 7 所示，OMMT 在 $2\theta = 4.5^\circ$ 处出现明显的衍射峰，根据布拉格方程： $\lambda = 2d\sin\theta$ ，可计算得到 OMMT 的片层间距约为 1.96nm，为典型的 OMMT 插层结构^[9]。当 OMMT 填充到

160

PA6 中后, OMMT 的衍射峰的角度为 2.32° , 计算得到其片层间距大约为 3.48nm 。同时根据衍射峰的强度可以看出, OMMT 填充到 PA6 基体后, 衍射峰的强度最小, 说明 OMMT 在 PA6 基体内被剥离, 良好的分散在基体中, 分散效果最好; 其次是在 ABS/PA6 的体系中; ABS 由于其疏水性较强, OMMT 在 ABS 基体中的分散效果最差。

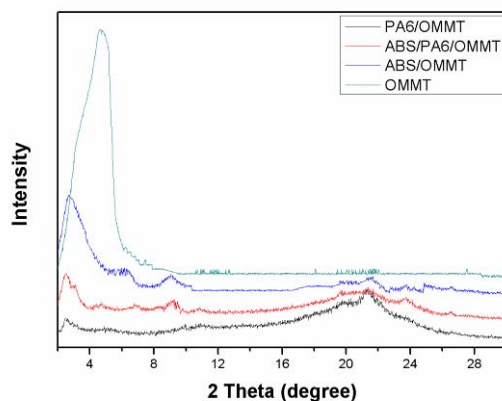
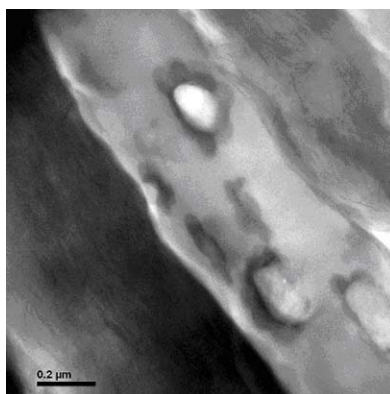


图 7 OMMT 及 OMMT 填充的共混物的 WAXD 曲线(a) OMMT; (b) OMMT 填充 4phr 在 ABS 基体的共混物; (c) ABS/PA6/OMMT:60/40/4 共混物; (d) OMMT 填充 4phr 在 PA6 基体内的共混物
Fig. 7 WAXD patterns of OMMT and OMMT dispersion in different matrix

170

但是 WAXD 测试有一定的局限性, 不能很准确的表征 OMMT 在聚合物内剥离后分散程度。图 8 是样品 ABS/PA6/OMMT (60/40/4) 使用钨酸染色 ABS 中 SAN 相里的丁二烯双键后, 经冷冻超薄切片后得到的 TEM 图像。图中白色粒子为 ABS 的 SAN 相, 可以清晰的看到, ABS 相中基本不存在 OMMT, 而 PA6 相中的 OMMT 则被充分地剥离并良好地分散在基体中。这是因为当聚合物的极性较大或者亲水性较强的时候, 会导致 OMMT 中硅酸盐的功能化基团变短, 使得聚合物在插入 OMMT 层间域的过程中, 能有效地增大插层剂烷基链(蒙脱土经过长链烷基铵盐的有机处理后得到)与聚合物间的相互作用, 有利于此类聚合物的优先插层。PA6 的极性比 ABS 大, 亲水性也比 ABS 强, OMMT 优先选择性插层在 PA6 相中。

175



180

图 8 ABS/PA6/OMMT: 60/40/4 共混物的 TEM 照片
Fig. 8 TEM photomicrographs of ABS/PA6/OMMT(60/40/4) blends

3 结论

185

(1) OMMT 可以定向分散在 ABS/PA6 共混体系的 PA6 相中, 同时也可以改变共混体系的形貌和两相的相尺寸大小; OMMT 的填充, 能使 ABS/PA6 共混物中 PA6 相反转的范围变宽, 即共混物中 PA6 发生相反转的含量下降。

(2) 随着 OMMT 含量的增加, 形成共连续结构所需的 PA6 的含量降低, OMMT 的临界含量(Φ_{OMMT})和形成共连续所需 PA6 的质量分数(Φ_{PA6})存在近似的反比关系, $\Phi_{\text{PA6}} \times \Phi_{\text{OMMT}} = n$, 在本体系中的特征参数 n 值约为 8。据此可根据共混体系中 PA6 的含量, 推算形成相反转所需的 OMMT 添加量, 为相关的共混物的制备提供有益的参考。

[参考文献] (References)

- 195 [1] Li QF, Tian M, Kim D. et al. 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): 2652-2660
- [2] 赵剑, 许忠斌, 冯连芳. PA6/PS 连续相的临界组分比及相形态研究[J]. 材料工程, 2006, 8: 36-39
- [3] 赵新刚, 于振环, 李树丰等. 耐热型 ABS 共聚物的研制[J]. 化工新型材料, 2004, 32(5): 33-35
- 200 [4] 朱彦, 方征平, 佟立芳. 纳米蒙脱土对聚丙烯/聚苯乙烯双连续体系相容性的影响[A]. 全国高分子学术论文报告会[C]. 2005, B-PP1621
- [5] S.H.Lee, M. Kontopoulou, C.B.Park. Effect of nanosilica on the co-continuous morphology of polypropylene/polyolefin elastomer blends[J]. Polymer, 2010, 51: 1147-1155
- [6] Ceren Ozdilek, Suryasarathi Bose, Jan Leys, et al. Thermally induced phase separation in PMSAN/PMMA blends in presence of functionalized multiwall carbon nanotubes: Rheology, morphology and electrical conductivity[J]. Polymer, 2011, 52(9): 4480-4489
- 205 [7] Guozhang Wu, Bingpeng Li, Jiandi Jiang. Carbon black self-networking induced co-continuity of immiscible polymer blends[J]. Polymer, 2010, 51(9): 2077-2083
- [8] Yongjin Li, Hiroshi Shimizu. Novel morphologies of poly(phenylene oxide)/polyamide 6 nanocomposites[J]. Polymer, 2004, 45: 7381-7388.
- 210 [9] Haiyun Ma, Lifang Tong, Zhongbin Xu, et al. Clay network in ABS-graft-MAH nanocomposites: Rheology and flammability[J]. Polymer degradation and stability, 2007, 92: 1439-1445