

反应挤出法制备 ABS/PA6 共混物的非等温结晶研究

赵大江¹, 张 娜¹, 杨桂生^{1,2*}

(1. 合肥工业大学化学与工程学院, 合肥 230000; 2. 上海杰事杰新材料(集团)股份有限公司, 上海 201109)

摘要:通过反应挤出制备了 ABS/PA6 原位增容共混物, 使用差示扫描量热仪研究了共混物的结晶过程, 并通过 Jeziorny 修正的 Avrami 方程对非等温结晶动力学进行了分析。结果表明, ABS/PA6 共混物的非等温结晶符合该方程, 说明共混物在结晶初期主要是异相成核, 可能由于 ABS 在反应挤出过程中具有异相成核的作用, 促进了晶核的生长。

关键词:PA6; ABS; 反应挤出; 非等温结晶动力学

尼龙 6 作为力学性能优良的工程塑料, 在汽车工业、机械设备和电子电器等领域用途广泛。然而, 较大的吸水性和较低的冲击性能使其应用范围受到一定的限制^[1]。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 树脂是一种性能优异的通用塑料, 具有良好的耐溶剂性、尺寸稳定性和高耐冲击性。增容处理的 ABS/PA6 共混物结合了两者的优良性能, 其产品在汽车部件及家用电器等方面有广阔的应用前景^[1~3]。

作为重要的结晶性聚合物之一, 结晶形态对 PA6 合金的机械性能影响显著。合金中的 ABS 一方面赋予合金高的加工流动性和耐冲击性, 另一方面其高粘度和界面相容也影响着 PA6 结晶行为^[4~6], 从而导致共混物力学性能的改变。

本文在反应挤出制备的 ABS/PA6 合金的基础上, 用 Jeriorny 法^[7~9]对 ABS/PA6 共混物的非等温结晶动力学进行研究分析, 得到非等温结晶动力学参数, 为该合金的加工和改性提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

己内酰胺 (CL), 工业级, 南京东方化学公司; ABS750, 粒料, 熔体流动速率为 4.5g/10min (200℃, 5kg), 韩国锦湖石油化学株式会社; 氢氧化钠, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 2,4-甲苯二异氰酸酯 (TDI), 分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司。

1.2 主要设备及仪器

平行双螺杆挤出机, SHJ-35, 南京杰亚机械有限公司; 热流型差示扫描量热仪 (PerkinElmer DSC-6000), 珀金埃尔默仪器有限公司; DZF-6020 真空干燥箱, 广州沪瑞明仪器有限公司。

1.3 样品制备

反应挤出工艺制备 ABS/PA6 共混物流程主要分为以下两步:

(1) 称取一定量的 ABS 在熔融的己内酰胺中溶解, 加入 1% (wt) NaOH (以己内酰胺量为基准), 在 140℃ 下减压蒸馏 20min, 除去微量水, 冷却至 90℃, 加入 0.5% (wt) TDI, 混合均匀, 作为下一步反应挤出的原料。

(2) 反应挤出。同向双螺杆从喂料口开始, 依次设置温度分布为 120℃、160℃、180℃、220℃、240℃、250℃ 和 240℃。将 CL 和 ABS 按配比 (100/0, 90/10, 80/20) 制备预反应料, 启动双螺杆进行反应挤出, 物料经水冷、拉条、切粒得产品, 将粒料在除去小分子后真空干燥备用。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.02.009

收稿: 2018-11-30; 修回: 2018-12-04;

作者简介: 赵大江 (1989-), 男, 在读硕博, 主要从事的是尼龙 6 的改性;

* 通讯联系人: 杨桂生, 男, 教授。E-mail: ygs@geniuscn.com.

1.4 DSC 测试

DSC 分析:用空坩埚作参比,高纯钢进行温度校正。在高纯氮气保护下测试,样品用量 5mg,压入密闭铝坩埚中,以 50℃/min 的升温速率升温至 250℃后,恒温 5min 以消除热历史。再以设定的降温速率(5、10、15、20℃/min)降至 50℃,得到各样品不同降温速率的非等温结晶曲线,分别记录下样品降温过程的结晶温度和相应的焓值,并进行分析。

2 结果与讨论

2.1 ABS/PA6 共混物的非等温结晶曲线

图 1 为根据 DSC 测试结果得到的 PA6 及 ABS/PA6 共混物的降温结晶曲线(以上试样均是通过反应挤出法制备),降温速率(Φ) 分别为 5、10、15、20℃/min。通过分析软件得到的结晶参数列于表 1。

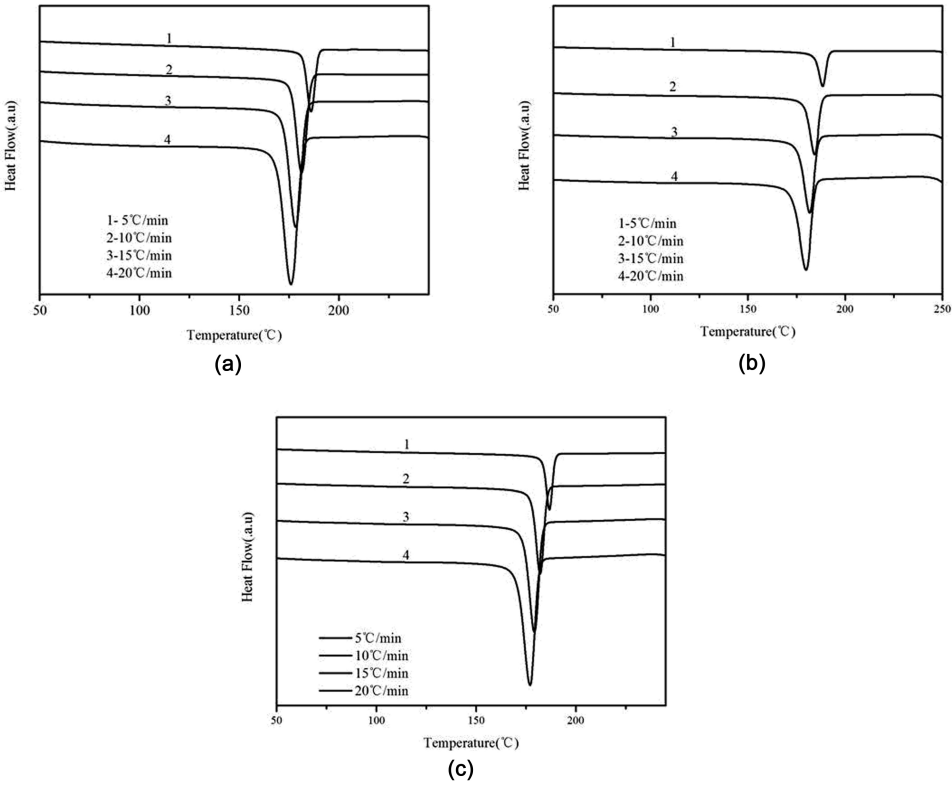


图 1 PA6 及共混物在不同降温速率下的 DSC 曲线
(a)PA6;(b)10% ABS/PA6;(c)20% ABS/PA6
Figure 1 The DSC curves of PA6 and ABS/PA6 blends at different cooling rates of PA6 and ABS/PA6 blends
(a)PA6;(b)10% ABS/PA6;(c)20% ABS/PA6

从图 1 和表 1 可以看出,在不同的降温速率下,PA6 及 ABS/PA6 共混物的结晶放热峰均为单峰。随着降温速率的增大,结晶峰的位置逐渐向低温方向移动,且半结晶时间($t_{1/2}$)明显缩短。试样各结晶峰的峰形变宽,则说明结晶温度范围增大。

对 PA6 而言,这是因为降温速率增大时,其分子链折叠进入晶格的结晶过程受阻,需要在更低的温度下才能够结晶。同时,由于降温速率的增加,分子链堆砌不充分而使 PA6 结晶完善程度减小,导致结晶温度范围变大,结晶峰变宽。而 ABS/PA6 共混物在降温结晶过程中,PA6 的分子链在规整排列结晶时,由于受到 ABS 分子链的阻碍,晶体生长受到限制。因此,相比于纯 PA6,共混物中的 PA6 结晶性能降低,且结晶结构规整性变差,生成分布较宽的结晶。

表 1 PA6 及共混物在不同降温速率下的结晶行为参数

Table 1 Characteristic parameters for non-isothermal crystallization of PA6 and ABS/PA6 blends with different cooling rates

试样	$\Phi/$ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	$T_i/$ $^{\circ}\text{C}$	$T_p/$ $^{\circ}\text{C}$	$T_e/$ $^{\circ}\text{C}$	$t_{1/2}/$ s	结晶焓/ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	结晶度 ($X/\%$)
PA6	5	189.62	186.06	181.95	49.53	58.28	25.34
	10	185.87	181.26	176.08	30.29	58.19	25.30
	15	183.52	178.37	171.91	24.10	59.06	25.68
	20	181.75	175.81	168.62	19.58	58.51	25.44
10%ABS/PA6	5	191.49	188.46	184.38	45.57	46.74	20.32
	10	187.91	184.24	179.18	28.06	48.01	20.87
	15	185.86	181.84	175.64	20.44	48.46	21.07
	20	184.46	179.77	172.67	15.92	49.29	21.43
20%ABS/PA6	5	189.53	186.72	183.52	39.07	42.44	18.45
	10	185.54	182.09	177.73	25.52	42.82	18.62
	15	183.12	179.35	173.68	18.72	43.53	18.93
	20	181.35	177.11	170.35	15.93	44.65	19.41

随着 ABS 含量的增加,在相同的降温速率下,共混物的结晶起始温度(T_i)、终止温度(T_e)以及结晶峰值温度(T_p)却存在先增大再减小的趋势,然而结晶度和半结晶时间均逐渐减小,这说明 ABS 的加入使 PA6 的结晶行为发生了改变。

图 2 为 PA6 及 ABS/PA6 共混物的相对结晶度 X 与时间 t 的关系曲线,可以看出,所有曲线都呈现相似的变化趋势。共混物的结晶起始温度随着降温速率的增大而降低,这是因为降温速率的加快,使 PA6 在较高温度没有足够的时间形成晶核,因此结晶起始温度逐渐降低^[6, 9]。同时发现,ABS/PA6 共混物达到最大结晶度所需的时间减少,说明在当前测试条件下,成核速率是影响结晶总速率的主要因素。

2.2 Jeziorny 法处理 ABS/PA6 的非等温结晶动力学

假设 ABS/PA6 共混物结晶时的温度保持不变,直接用 Avrami 方程描述体系的非等温结晶动力学^[7,10],经整理得: $\lg[-\ln(1-X)]=\lg Z+n\lg t$,

其中, $X(t)$ 是 t 时刻的相对结晶度; n 是 Avrami 指数,与聚合物的成核机理和生长方式有关; Z 是非等温结晶过程中的速率常数,与结晶温度有关。

Jeziorny 法研究高聚物非等温结晶动力学,是把非等温结晶看成是等温结晶来处理,然后用 $\lg Z_c=\lg Z/(T)$ 对 Z 进行校正。以 $\lg[-\ln(1-X)]$ 对 $\lg t$ 作图,所得关系曲线如图 3 所示。Avrami 指数 n 可从拟合的直线斜率求得,结晶速率常数 Z 及校正后的 Z_c 可从截距得到。

从图 3 可看出,在非等温结晶初期, $\lg[-\ln(1-X)]$ 对 $\lg t$ 具有较好的线性关系,而在结晶后期发生严重偏离。这是因为随着 PA6 晶体的生长,在二次结晶阶段,晶体间因距离减小而相互碰撞机率增大,结晶变慢,不再随 Avrami 模型线性增长而出现偏离。

对曲线分别进行线性拟合,求得 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 Z 、 Z_c ,结果列于表 2。由表 2 中可以看出,PA6 及 ABS/PA6 共混物的指数 n 值范围为 0.7~1.3,均接近 1,表明 PA6 的结晶方式可能为一维线性生长。各试样在相应降温速率的指数 n 变化很小,说明 10%和 20%含量 ABS 的引入对 PA6 的成核机理和晶体生长方式没有发生较大改变。另外,ABS/PA6 校正后的结晶速率常数 Z_c (0.97~1.07)稍大于纯 PA6(0.90~1.04)。在相同的降温速率下,ABS/PA6 的半结晶时间均比纯 PA6 短,说明 ABS/PA6 共混物的总体结晶速率大于纯 PA6。

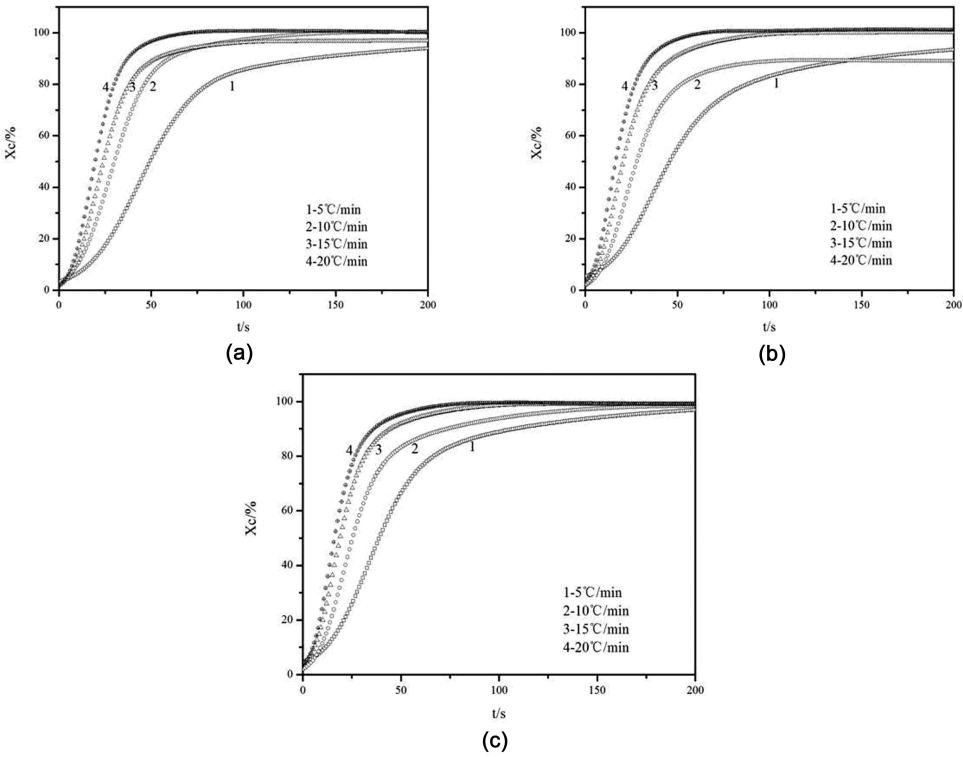


图 2 PA6 及共混物的 X 与 t 的关系曲线
(a)PA6;(b)10%ABS/PA6;(c)20%ABS/PA6

Figure 2 Relation of relative crystallinity X versus crystallization times t of ABS/PA6 blends
(a)PA6;(b)10%ABS/PA6;(c)20%ABS/PA6

表 2 Jeziorny 法处理 PA 及其共混物的非等温结晶动力学参数

Table 2 The values of kinetic parameters of PA6 and ABS/PA6 blends by Jeziorny method

试样	$\Phi/$ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	n	Z	Z_c	$t_{1/2}/$ s
PA6	5	1.01	0.59	0.90	49.53
	10	0.98	0.56	0.94	30.29
	15	0.89	1.86	1.04	24.10
	20	1.25	4.13	1.03	19.58
10%ABS/PA6	5	0.86	0.85	0.97	45.57
	10	0.73	0.98	0.99	28.06
	15	1.28	2.75	1.06	20.44
	20	1.21	3.98	1.07	15.92
20%ABS/PA6	5	0.98	1.07	1.01	39.07
	10	0.79	1.41	1.04	25.52
	15	0.86	2.09	1.05	18.72
	20	1.30	3.81	1.07	15.93

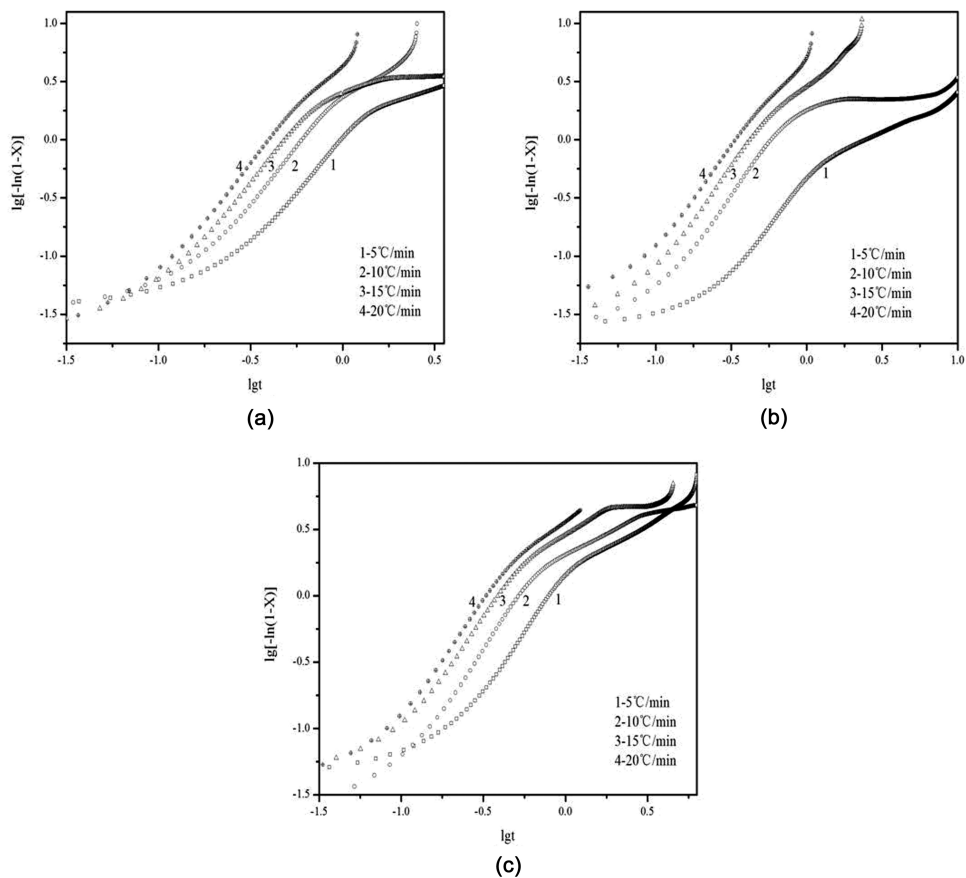


图 3 PA6 及共混物的 $\lg[-\ln(1-X)] \sim \lg t$ 关系曲线
(a)PA6;(b)10% ABS/PA6;(c)20% ABS/PA6
Figure 3 The plot of $\lg[-\ln(1-X)]$ versus $\lg t$ of PA6 and ABS/PA6 blends
(a)PA6;(b)10% ABS/PA6;(c)20% ABS/PA6

3 结论

- (1)随着降温速率的增加,PA6 及 ABS/PA6 共混物的非等温结晶起始温度和结晶峰温度存在先增大后降低的趋势,且半结晶时间减小,结晶峰变宽,结晶速率增大;
- (2)进行聚合物非等温结晶动力学理论分析:ABS/PA6 共混物的非等温结晶行为适合用 Jeziorny 法描述;
- (3)ABS/PA6 的非等温结晶过程为异相成核,且随着降温速率的增大,非等温结晶速率常数 Z_c 随之增大。

参考文献:

[1] Arsad A, Rahmat A R, Hassan A, Mokhtar M, Dali SNM. Int J Polym Mater, 2013, 62: 209~214.
[2] Mojarrad A, Jahani Y, Barikani M. J Appl Polym Sci, 2011, 120: 2173~2182.
[3] Poyekar A V, Bhattacharyya A R, Panwar A S, Simon G P. Polym Eng Sci, 2015, 55 (2): 429~442.
[4] Vicard C, De Almeida O, Cantarel A, Bernhart G. Polymer, 2017, 132: 88~97.
[5] 吴盾, 朱小磊, 刘春林. 中国塑料, 2012, 26(1): 29~34.
[6] 曾莉, 肖令平. 绝缘材料, 2014, 47(1): 101~105.

- [7] 杨伟, 单桂芳, 唐雪刚. 合成树脂及塑料, 2010, 27(6): 53~56.
- [8] 王标兵, 郝黎霞, 胡国胜, 张彦飞. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(2): 55~59.
- [9] Whitfield T, Kuboki T, Wood J, Ugresic V, Sathyanarayana S, Dagnon K. Polym Eng Sci, 2018, 58: E114-E123.
- [10] 赵庆晨, 董红星, 佟丽莉, 刘文婧. 哈尔滨工程大学学报, 2015, 36(7): 1007~1011.

Non-isothermal Crystallization of ABS/PA6 Blends Prepared by Reactive Extrusion

ZHAO Da-jiang¹, ZHANG Na¹, YANG Gui-sheng^{1,2*}

(1. School of Chemistry and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230000, China;

2. Shanghai Genius Advanced Materials Co., LTD, Shanghai 201109, China)

Abstract: Novel compatibilized ABS/PA6 blends were prepared via reaction extrusion approach. Their non-isothermal crystallization process was studied by differential scanning calorimetry (DSC), which was further analyzed by Jeziorny modified Avrami equation. Results showed that the non-isothermal crystallization of the developed ABS/PA6 blends conform to the modified Avrami equation. At primary crystallization stage, heterogeneous nucleation mainly occurred, probably because ABS introduction during reaction extrusion process may act as heterogeneous nucleation role, accelerating the growth of crystal nuclei.

Key words: Polyamide6; Acrylonitrile-butadiene-styrene; Reaction extrusion; Non-isothermal crystallization