

Свойства смесей акрилонитрилбутадиенстирольного пластика с полиамидом 6

Properties of mixtures of acrylonitrile butadiene styrene plastic with polyamide 6

Д.В. ПЛЕШКЕВИЧ¹, В.С. ОСИПЧИК¹, Е.А. КОРОБКО², И.В. ЮРОВА², А.А. АЛЕКСЕЕВ²

D.V. PLESHKEVICH¹, V.S. OSIPCHIK¹, E.A. KOROBKO², I.V. YUROVA², A.A. ALEKSEEV²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Moscow, Russia

² Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева,
Новомосковск, Тульская область, Россия

¹ Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² Novomoskovsk Institute of Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk, Russia
nirhtu-pppm@mail.ru

В работе изучены свойства смесей АБС-2020 + ПА-6 при содержании одного из компонентов 0, 5, 10, 20, 30, 50, 70, 80, 90, 95 и 100%. Установлен неоднозначный характер зависимости показателя текучести расплава от состава смеси при разных температурах испытания. Предел текучести при растяжении литьевых образцов смесей изменяется практически аддитивно составу. При содержании ПА-6 в смеси от 20 до 30% отмечается обращение фаз.

Ключевые слова: акрилонитрилбутадиенстирол, полиамид, смеси, свойства

The paper studies the properties of mixtures of ABS-2020 + PA-6 with the content of one of the components 0, 5, 10, 20, 30, 50, 70, 80, 90, 95 and 100%. The ambiguous nature of the dependence of the melt flow index on the composition of the mixture at different test temperatures has been established. The tensile yield strength of injection-molded samples of mixtures varies almost additively to the composition. When the PA-6 content in the mixture is from 20 to 30%, phase reversal is noted.

Keywords: acrylonitrile butadiene styrene, polyamide, mixtures, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-12-14

Акрилонитрилбутадиенстирольные пластики (АБС) и полиамиды широко применяются в различных областях деятельности человека, что обусловлено хорошим комплексом их физико-механических и технологических свойств. Это не означает, конечно, что данные материалы полностью отвечают предъявляемым к ним сегодня требованиям.

Известны различные пути совершенствования свойств полимеров. Одним из них является полимер-полимерная композиция имеющихся полимеров, обеспечивающая возможность получения материалов с комплексом эксплуатационных и технологических свойств более высоким, чем у каждого из входящих в полимерную смесь компонентов [1]. О практической значимости данного подхода к созданию новых полимерных материалов свидетельствуют и промышленные смеси аморфного АБС с полиамидом 6 (ПА-6) от компаний INEOS Styrolution Group GmbH (ранее BASF), ROMIRA GmbH, LG Chem Ltd., Julier (Xiamen) Technology Co., Ltd и др. В сравнении с АБС, материалы характеризуются более высокой теплостойкостью по Вика и химической стойкостью. Малая усадка, стойкость к растрескиванию и хорошая окрашиваемость смесей АБС + ПА выгодно отличают их от ПА-6. Смеси характеризуются высокой текучестью, обеспечивающей точное воспроизведение текстуры формирующих поверхностей, и относительно малой плотностью [2]. В России смеси АБС + ПА не выпускаются, но имеются производства их базовых компонентов.

Современные смеси АБС + ПА представляют собой материалы сложного состава, или включающие компатибилизатор [3], или с предварительной химической модификацией одного из исходных компонентов [4]. Однако первым этапом их создания явилось, конечно, исследование простых смесей АБС + ПА в зависимости от соотношения между исходными компонентами и особенностей их химической природы. Такие исследования были проведены в своё время с использованием эмульсионных АБС (АО «Пластик», г. Узловая) и ПА-6 (ОАО «Химволокно», г. Щекино) [5, 6], а также вторичного АБС-пластика и первичного ПА-6 с указанными прочностными характеристиками [7].

Согласно данным [5, 6], значения показателя текучести расплава (ПТР) и предела текучести при растяжении всех АБС при введении в их состав ПА-6 формируются с заметным отклоне-

нием от аддитивного закона в отрицательную область, но повышаются в диапазоне его содержаний (от 0 до 100%) с шагом 10% (условия испытаний АБС по ТУ 2214-006-05762341-96). Согласно данным [7], значения прочности при разрыве, изгибе и ударной прочности АБС-пластика при введении в его состав ПА-6 также формируются с явным отклонением от аддитивного закона, но снижаются в диапазоне его содержаний до 50%.

Как видно, имеются различные сведения о характере формирования свойств смесей АБС + ПА-6 в зависимости от соотношения между исходными компонентами. Уточнение этого характера представляет интерес и в плане утилизации пластмассового мусора с участием данных пластиков.

Экспериментальная часть

Объектами исследования явились смеси АБС + ПА-6 с использованием первичных неокрашенных АБС-2020-31, представляющих собой привитой сополимер стирола и акрилонитрила на полибутадиеновый каучук (АО «Пластик», ТУ 2214-019-00203521-96), и полиамида Grodnamid-27 (г. Гродно, ТУ РБ 500048054.009-2001, температура плавления 216°C).

Смеси, полученные механическим смешением гранул исходных пластиков, после сушки компаундировали и гранулировали стреновым методом на комплектной линии на базе двухшнекового экструдера SHJ-20 (Китай) при температурах по зонам цилиндра ($T_{зон}$) 165–180–195–215–230°C, температуре головки (T_f) 230°C и частоте вращения шнеков 350 об/мин.

Стандартные образцы получали литьём под давлением (термопластавтомат SSF-520, Китай). За один впрыск формовали брусок (тип 1, ГОСТ 19109-2017) и лопатку (тип 2, ГОСТ 11262-2017). Смеси, содержащие от 0 до 60% ПА-6, перерабатывали по режиму: $T_{зон}$ – 190–210–230–230°C, температура формы (T_f) – 20°C, давление впрыска ($\Delta P_{впр}$) – 90 МПа, время впрыска – 1,5 с, выдержка под давлением ($\Delta P_{впд}$) – 75 МПа, время выдержки под давлением – 8 с, время цикла литья – 50 с. Однако смеси с большим содержанием ПА-6 были вынуждены перерабатывать при иных технологических параметрах:

70% ПА-6 – $T_{зон}$ 200–220–235–240°C,

80% ПА-6 – $T_{зон}$ 210–220–235–240°C,

90 и 100% ПА-6 – $T_{\text{зон}} 220\text{--}235\text{--}240\text{--}245^\circ\text{C}$,
 $T_{\text{Ф}} = 40^\circ\text{C}$, $\Delta P_{\text{ВР}} = 120\text{ МПа}$ и $\Delta P_{\text{ВРД}} = 105\text{ МПа}$.

Определяли показатель текучести расплава (капиллярный вискозиметр XRL-400, фирма РТЕ, Китай); предел текучести при растяжении и относительное удлинение при разрыве (скорость нагружения 50 мм/мин, машина РКМ 5.1 фирмы ООО «Эталон-Профит», Россия) в соответствии с ГОСТ 11262-2017, ударную вязкость по Изоду в соответствии с ГОСТ 19109-2017, размер и форму образцов (надрез типа А, копёр РКМ-К-5,5 фирмы ООО «Эталон-Профит», Россия). Перед испытанием образцы кондиционировались при температуре 23°C в течение 24 ч в соответствии с ГОСТ.

Результаты и их обсуждение

В первом приближении технологичность термопластов при переработке экструзией и литьём под давлением оценивают по значениям их ПТР. Смеси АБС + ПА-6 представляют собой композиции аморфных и кристаллизующегося полимеров, существенно различающихся по температуре плавления, теплопроводности и реологии расплавов. Логичным представлялась предварительная оценка ПТР смесей в условиях, регламентированных для ПА-6 (230°C , 21,2 Н, 5 мин, капилляр длиной $8,000 \pm 0,025$ мм и внутренним диаметром $2,095 \pm 0,005$ мм). Оказалось, что в данных условиях АБС-2020 не течёт. Однако введение в него менее вязкого ПА-6 обеспечивает получение смесей с весьма широким диапазоном значений ПТР (рис. 1, кривая 1).

В общем случае смеси промышленных полимеров характеризуются кривой «вязкость – состав» с отрицательным отклонением от аддитивности, что может быть связано с несовместимостью их компонентов [1]. Смеси АБС-2020 + ПА-6, как видно (рис. 1, кривая 1), не входят в «общий случай». Установленный характер изменения ПТР смесей АБС-2020 + ПА-6 при 230°C с содержанием полиамида до 30% обусловлен, на наш взгляд, выведением из сегментального механизма течения макромолекул низкомолекулярных фракций матричного сополимера стирола и нитрила акриловой кислоты (САН), активно участвующих в межмолекулярном взаимодействии с макромолекулами полиамида. Если рассматривать кривую 1 (рис. 1) справа налево, то снижение текучести ПА-6 можно объяснить с позиций влияния содержания дисперсных наполнителей на вязкость расплавов полимеров. В данном случае «наполнителем» являются агломераты макромолекул САН, и особенно неплавкие частицы каучуковой фазы с привитыми цепями САН.

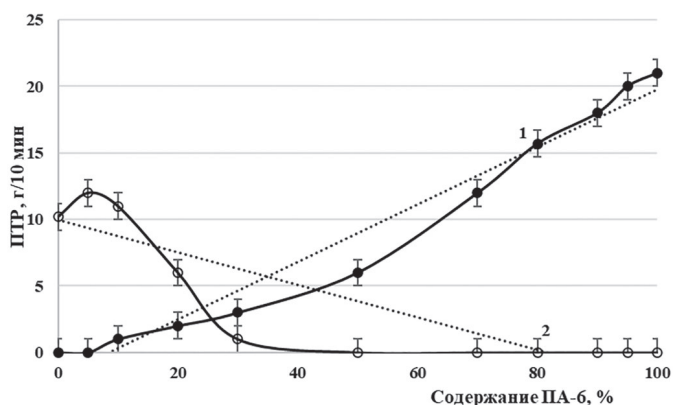


Рис. 1. Зависимость показателя текучести расплава АБС-2020 от содержания полиамида ПА-6 (Grodnamid 27). Условия: 230°C , 21,2 Н (1) и 220°C , 98 Н (2).

В сравнении с данными [8], в настоящей работе не обнаружен эффект формирования текучести смесей АБС + ПА-6 с положительным отклонением от аддитивных значений при содержании ПА-6 более 40% (до 90%). Причину неоднозначности результатов мы видим в использовании АБС различной химической структуры (АБС в работе [8] – сополимер акрилонитрила со стиролом в присутствии бутылкаучука).

Иные результаты получены при определении ПТР смесей АБС-2020 + ПА-6 в условиях, регламентированных для АБС-пластиков (220°C , 98 Н, 10 мин).

В области содержаний ПА-6 до 10% обнаружено экстремальное повышение ПТР смеси АБС-2020 + ПА-6, а при его количестве более 30% смеси теряют текучесть (рис. 1, кривая 2).

Аналогичный эффект установлен в работе [8] при содержании ПА-6 до 5% и температуре 190°C , что объясняется возникновением в результате микрорасслоений системы дополнительного свободного объема, локализуемого в межфазных областях, гидродинамическим эффектом присутствия твердых частиц ПА-6 и образованием химических связей полимер – полимер на границе раздела фаз.

В нашем случае ПА-6 находится в жидком агрегатном состоянии (температура плавления 216°C), и возможной причиной является разрушение указанных выше областей с пониженной плотностью упаковки макромолекул САН в структуре АБС-пластика в условиях наложения значительных сдвиговых напряжений с последующей реализацией эффекта межструктурной пластификации.

Механические свойства смесей АБС-2020 + ПА-6 в зависимости от соотношения компонентов представлены на рис. 2 и 3. Как видно, предел текучести при растяжении образцов смесей изменяется почти по аддитивному закону. Небольшое превышение аддитивных значений для случая модификации АБС-2020 мы связываем с его «наполнением» твердыми частицами кристаллизующегося ПА-6. Небольшие отклонения в отрицательную область от аддитивных значений для случая модификации ПА-6 обусловлены его «наполнением» более деформируемым АБС-компонентом.

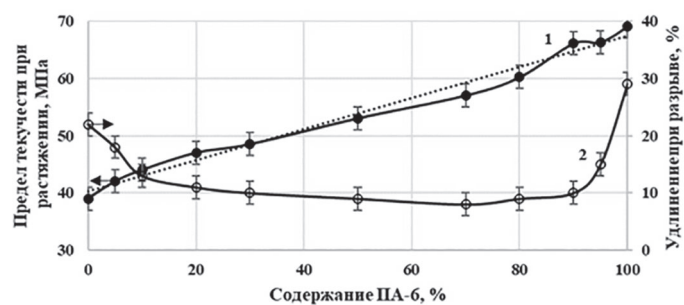


Рис. 2. Влияние содержания ПА-6 (Grodnamid 27) в смеси с АБС-2020 на характеристики образцов при растяжении: 1 – предел текучести при растяжении, 2 – относительное удлинение при разрыве.

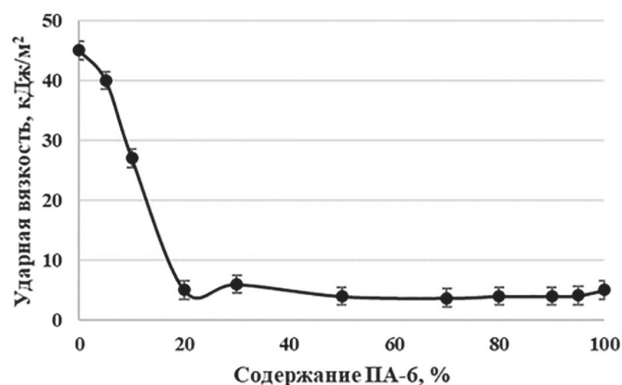


Рис. 3. Влияние состава смеси АБС-2020 + ПА-6 (Grodnamid 27) на ударную вязкость образцов по Изоду.

Все апробированные соотношения АБС-2020/ПА-6 генерируют гетерофазные системы с явно пониженной способностью к проявлению вынужденных деформаций, что характерно для наполненных полимеров. А введение до 20% ПА-6 в состав АБС-2020 вообще сопровождается значительным падением ударопрочности композиции (рис. 3).

По результатам проведенных механических испытаний смесей АБС-2020 + ПА-6 (рис. 2 и 3) трудно однозначно указать область инверсии фаз. С учетом вязкостей расплавов исходных компонентов можно предположить наличие обращения фаз при содержании полиамида от 20 до 30% в смеси с АБС-2020.

Выводы

Изучены свойства смесей АБС-2020 + ПА-6 в широком соотношении между исходными компонентами. Высказаны предположения по поводу неоднозначного характера формирования их показателя текучести расплава при различных температурах и нагрузках и значений предела текучести при растяжении. Введение одного компонента в состав другого сопровождается снижением относительного удлинения и ударопрочности последнего.

Полученные результаты представляют интерес при переработке пластмассовых отходов, содержащих АБС-пластики и полиамид.

Работа выполнена в рамках гранта правительства Тульской области, договор №ДС/169 от 28 декабря 2024 года.

Литература

1. Кулезнёв В.Н. Смеси и сплавы полимеров. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 216 с. ISBN: 978-5-91703-033-3.
2. TERBLEND® N & S [Электронный ресурс] // INEOS Styrolution Group GmbH. URL: https://www.ineos-styrolution.com/INTERSHOP/static/WFS/Styrolution-Portal-Site/-/Styrolution-Portal/en_US/News%20and%20media/download/INEOS%20Styrolution%20Terblend%20flyer.pdf (дата обращения 25.02.2025).
3. US 3134746A. IPC C08L 55/02. C08L 77/00. Blends of epsilon caprolactam polymer and graft copolymer alkenyl cyanide and alkenyl substituted aromatic hydrocarbon on polybutadiene / Grahowski T. S. Patent applicant Borg Warner Corp. Appl. 09.06.1961. Publ. 26.05.1964. Assignee Borg Warner Corp. Status expired-lifetime.
4. US 4496690A. IPC C08L 77/00, C08L 51/00. Alloys of styrenic resins and polyamides / Thomas S. Grant, Charles L. Myers. Patent applicant Borg Warner Chemicals Inc. Appl. 03.06.1983. Publ. 29.01.1985. Current Assignee: GE Chemicals Inc, General Electric Co. Status Expired - Fee Related.
5. Алексеев П.А., Осипчик В.С., Кириченко Э.А. Смеси акрилонитрилбутадиенстирольных сополимеров с полиамидом // Успехи в химии и химической технологии, 2004. Том XVIII, 2 (42). С. 46–49. EDN: TPADAX
6. Алексеев П.А., Осипчик В.С., Кириченко Э.А. Смеси акрилонитрилбутадиенстирольного сополимера с полиамидом // Успехи в химии и химической технологии, 2005. Т. 19, №6 (54). С. 33–35. EDN: TPDUOD.
7. Кахраманлы Ю.Н., Халилов Э.Н., Пашаев М.Р., Алыев М.Ю. Исследование совместимости и прочностных свойств полимерных смесей на основе полиамида и АБС-пластика // Азербайджанский химический журнал. 2012. №2. С. 110–115.
8. Липатов Ю.С., Шумский В.Ф., Гетманчук И.П. Реологические свойства аморфных и кристаллических полимеров на примере смеси полиамида с сополимером акрилонитрила и стирола // Высокомолекулярные соединения. 1979. Т. 21А, №9. С. 2093–2098.