

高性能 PC/ABS 合金的研究

杨永兵¹, 苗立成², 周如东³, 郝为强¹, 陈强¹

(1. 常州南京大学高新技术研究院, 江苏常州 213016; 2. 苏晨化工塑料有限公司, 江苏苏州 215000; 3. 中海油常州涂料化工研究院, 江苏常州 213016)

摘要:利用双螺杆挤出机制备了 PC/ABS 系列合金, 探讨了甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯共聚物 (MBS) 和苯乙烯/马来酸酐共聚物 (SMA) 对 PC/ABS 合金的增韧和增容作用, 采用力学测试方法、扫描电子显微镜 (SEM) 研究了 MBS 和 SMA 对 PC/ABS 合金的力学性能和形态结构的影响。结果表明: 在 PC/ABS 合金 (70/30) 体系中, 加入 6 份 MBS, 合金的缺口冲击强度为 86 kJ/m², 是没加 MBS 时的 1.5 倍左右; 而拉伸强度得到了较好的保持; SMA 与 MBS 复合起来以后, 具有一定的协同效应, 当 SMA、MBS 质量分数分别为 4%、6% 时, 合金的缺口冲击强度达到 115 kJ/m², 拉伸强度接近单独 PC/ABS (70/30) 合金, 为 56.5 MPa。

关键词: PC/ABS 合金; 甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯共聚物; 苯乙烯/马来酸酐共聚物; 力学性能

中图分类号: TQ320.1; TB333

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)11-0052-03

Research on high quality PC/ABS alloy

YANG Yong-bing¹, MIAO Li-cheng², ZHOU Ru-dong³, HAO Wei-qiang¹, CHEN Qiang¹

(1. High Technology Research Institute of Nanjing University, Changzhou 213016, China;

2. Suchen Chemical Plastic Co., Ltd., Suzhou 215000, China;

3. CNOOC Changzhou Paint and Coating Industry Research Institute, Changzhou 213016, China)

Abstract: The PC/ABS alloy is prepared by twin-screw extruder. The effects of MBS and SMA on toughness and compatibility of PC/ABS alloy are discussed. Scanning electron microscopy and mechanical test methods are used to measure the mechanical properties and morphological structure of the alloy. The results show that: notch impact strength is 86 kJ/m² which is 1.5 times as strong compared to pure PC/ABS (70/30) alloy; there is little change of its tensile strength by adding 6 phr MBS into PC/ABS (70/30) alloy; MBS and SMA have a certain synergy effect, when the content of SMA and MBS are 4 phr and 6 phr, notch impact strength is up to 115 kJ/m², while the tensile strength is 56.5 MPa close to pure PC/ABS (70/30) alloy.

Key words: PC/ABS alloy; MBS; SMA; mechanical property

聚碳酸酯 (PC) 具有良好的力学性能、耐热性和电性能, 但是因 PC 分子刚性和空间位阻较大, 其熔融温度较高, 加工困难, 难于制得大型薄壁产品, 且制品残余应力大, 易于应力开裂^[1]。这些缺点使它在许多领域中的应用受到限制。PC 与丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物 (ABS) 树脂共混得到的 PC/ABS 合金, 是 20 世纪 60 年代中期发展起来的一种工程塑料合金, 其在性能上可形成互补, 它既具有 PC 的耐热性、尺寸稳定性和力学性能, 与 PC 相比, 又具有熔体黏度低、加工流动性好等优点, 而且还可以减小制品对应力的敏感性并降低了成本, 因此 PC/ABS 合金可代替 PC 用于薄壁、长流程的制品生产中。PC/ABS 合金在汽车、机械、家电、计算机、通讯器材、办公设备等方面获得了广泛应用^[2]。近年来, PC/ABS 合金的研究重点转向高韧性、阻燃性, 采用有界面改性作用的弹性体以改善两者间的粘结且力求赋予复合材料高的冲击韧性, 而往往在提高

材料冲击强度的同时, 材料的拉伸强度下降明显^[3-5]。笔者采用增韧剂和刚性增容剂对 PC/ABS 合金进行增韧改性, 在一定程度上减小材料强度方面损失的同时, 显著提高了材料的缺口冲击强度, 取得了良好的效果。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

PC (L-1250Y), 帝人聚碳酸酯有限公司; ABS (PA-756S), 奇美实业股份有限公司; SMA (218), 上海事必达石化有限公司; MBS (2330), 罗门哈斯公司; 高胶粉 (ERmA15B), 韩国锦湖石油化学; 抗氧化剂 B219, 石家庄鼎盛化工有限公司; 高黏度硅油, 常州龙城有机硅有限公司。南京广达橡塑机械厂 SHJ-35 型双螺杆挤出机; 宁波海鹰塑料机械有限公司 HYF-600 型塑料注塑成型机; 深圳市凯强利机械有限公司 WDT-5 型万能拉力试验机; 承德试验

机有限责任公司 XJU-2.75 型冲击试验机;美国 PERKIN-ELEMER 公司 Pyris 1 型差示扫描量热分析仪(DSC);日本电子公司 JSM-6360LA 型扫描电子显微镜(SEM)。

1.2 试样的制备

将 PC 在 120℃ 下烘干处理 4 h, ABS 在 80℃ 下烘干处理 6 h, 然后将 PC、ABS 及其他助剂 205 ~ 245℃ 经双螺杆挤出机挤出造粒, 喂料转速为 10 Hz, 主机转速为 15 Hz。粒料在 100℃ 下烘干处理 3 ~ 4 h 后, 用注射机制样, 注射温度 215 ~ 245℃, 注射压力 85 MPa 左右。试样成型后在 (23 ± 2)℃、(50 ± 5)% 湿度环境中放置 (24 ± 1) h, 用于性能测试。

1.3 性能表征

拉伸性能测试:按照 GB/T 1040—1992;冲击性能测试:按照 GB/T 1843—1996。

2 结果与讨论

2.1 增韧剂对 PC/ABS/SMA 合金力学性能的影响

根据前期实验结果,综合考虑 PC/ABS 合金体系的综合强度、流动性和价格等因素,本实验选取 PC/ABS(70/30)作为研究基础。

图 1 为高胶粉和 MBS 作为增韧剂对 PC/ABS 合金缺口冲击强度的影响,由图 1 可看出,这 2 种增韧剂对共混物具有明显的增韧效果。在 MBS/PC/ABS 体系中, MBS 用量为 6 份前,合金材料的韧性大幅度增加; MBS 用量达到 6 份时,合金材料的缺口冲击强度为 86 kJ/m²,是没加 MBS 时的 1.5 倍左右,并且实现了脆韧转变,表现为韧性断裂, MBS 可明显提高合金材料的韧性。这是因为 MBS 在 PC 和 ABS 之间形成了与其具有较好相容性的第三组分,该组分在 PC 和 ABS 相界面上起到界面活性剂的作用,降低了两相组分间的界面张力,使 PC 与 ABS 的相界面结合力增强, ABS 的分散相尺寸减小, PC 和 ABS 两相分散均匀、稳定,提高了材料的韧性。当 MBS 在基体中的质量分数超过 6% 后,合金的冲击性强度随着 MBS 含量的增加有所下降。这是因为随着 MBS 用量继续增加,过多的 MBS 可能在合金中形成独立相区,而 MBS 自身的冲击强度低于 PC,导致合金的冲击强度有所下降。在高胶粉增韧 PC/ABS 合金体系中,随着高胶粉含量的增加,合金冲击强度逐渐上升,当高胶粉质量分数为 10% 时,合金的冲击强度为 95 kJ/m²,根据弹性体增韧原

理^[6],高胶粉可以作为应力集中体,诱发大量的银纹或剪切带而消耗能量,还能够起到终止银纹的作用,而不至于发展成破坏性的裂纹,因此对体系起到良好增韧作用。

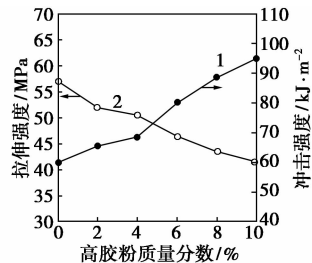


图 1 高胶粉含量对合金力学性能的影响

图 2 为增韧剂对 PC/ABS 合金拉伸强度的影响。由图 2 可以看出,随着增韧剂用量的增加, PC/ABS 合金拉伸强度逐渐降低,这是由于增韧剂本身的弹性模量要比 PC 和 ABS 的低。比较 2 种增韧剂, MBS 对体系拉伸强度的影响要明显小于高胶粉的影响,当增韧剂质量分数为 6% 时, MBS 合金体系拉伸强度为 52 MPa,而高胶粉体系为 46.5 MPa,其原因可能是 MBS 是丙烯酸酯类的核-壳结构抗冲击改性剂,壳层丙烯酸甲酯与 PC 相具有较好的相容性,核层橡胶相与 ABS 具有较好的相容性,导致合金分子结合非常紧密,界面粘合力非常强所致^[7]。

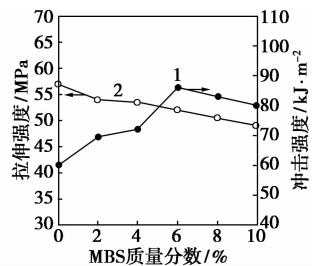


图 2 MBS 含量对合金力学性能的影响

因此,在实验范围内,选择 MBS 作为增韧剂,可一定程度上减小材料强度方面损失的同时,提高材料的缺口冲击强度。不过总体来看, MBS 对 PC/ABS 的增韧作用似乎还不是太明显(冲击强度还不是太高)。

2.2 增容剂 SMA 对 PC/ABS 合金力学性能的影响

为了改善 PC 与 ABS 之间的相容性,进一步提高合金的力学性能,采用 SMA 为界面改性剂。当 MBS 质量分数为 6% 时, SMA 的加入对共混物力学性能的影响见表 1。随着 SMA 用量的增加 PC/ABS 合金缺口冲击强度显著提高,表明增容效果较好。

一方面可能是因为 SMA 中含有极性的马来酸酐基团,在 PC 与 SMA 共混过程中,PC 的酚端基—OH 或端羧基会与 SMA 的酸酐官能团发生反应,界面粘结作用增强,提高了 PC 与 SMA 的相容性,而 SMA 中的苯乙烯链段与 ABS 具有较好的相容性,SMA 提高了 PC 与 ABS 的界面强度^[8],另一方面可能是 SMA 与丙烯酸酯类共聚物复合起来以后,增容作用具有明显的协同效应,当材料受到冲击时,复合体能承受更大的载荷,缺口冲击强度明显增强,SMA 质量分数为 4% 时,材料的冲击强度为 115 kJ/m²。当 SMA 在基体中的质量分数超过 4% 后,由于其本身质脆,分子链变形能力差,受冲击时吸收的冲击功小,所以其冲击性能变差。PC/ABS 合金体系的拉伸强度与缺口冲击强度的变化趋势相同,当 SMA、MBS 质量分数分别为 4%、6% 时,材料的拉伸强度为 56.5 MPa,基本接近单独 PC/ABS (70/30) 合金体系,取得了良好的改性效果。表明 SMA 与 MBS 复合起来以后,具有一定的协同效应。

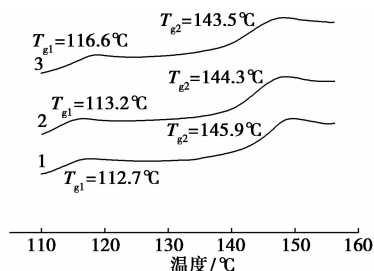
表 1 以 SMA 为增容剂对 PC/ABS 合金力学性能的影响(含 MBS6 份)

技术参数	SMA 用量					
	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
拉伸强度/MPa	52.0	53.5	56.5	55.8	51.0	49.0
冲击强度(缺口)/kJ·m ⁻²	86.0	91.3	115.0	105.5	83.8	75.0

2.3 共混物的 DSC 分析

图 3 是 PC/ABS (70/30) 合金、6 份 MBS 改性 PC/ABS 合金以及 4 份 SMA、6 份 MBS 改性后的 PC/ABS 合金的 DSC 曲线。图 3 中 T_{g1} 相应于 PC 的链段运动, T_{g2} 是 ABS 中 SAN 链段的运动。比较 PC/ABS = 70/30 和 6 份 MBS 改性 PC/ABS 的玻璃化转变温度可见,在共混体系中加入 6 份 MBS 后,PC 的玻璃化转变温度由 145.9℃ 下降至 144.3℃,而 ABS 中 SAN 的玻璃化转变温度由 112.7℃ 升高至 113.2℃,由此可以看出,PC/ABS 合金中 PC 与 ABS 两者的玻璃化转变温度之差变小,表明 MBS 能提高两者的相容性;在 4 份 SMA、6 份 MBS 改性后的 PC/ABS 合金体系中,PC 的玻璃化转变温度向低温移动为 143.5℃,ABS 中 SAN 的玻璃化转变温度向高温移动为 116.6℃,两者的玻璃化转变温度之差进一步减小,说明 SMA 的加入,进一步改善了合金的相形态,增加了 PC 与 ABS 之间的界面作用力,使得两相分散均匀,从而有效地影响着合金的微观

结构及力学性能,这与表 1 中的结果相符合。

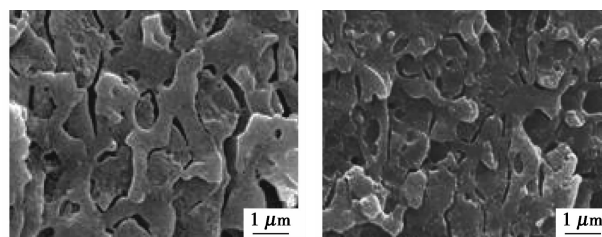


1—PC/ABS 合金;2—MBS 增韧 PC/ABS 合金;
3—SMA/MBS 增容增韧 PC/ABS 合金

图 3 PC/ABS 合金的 DSC 曲线

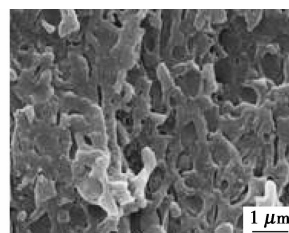
2.4 共混物的 SEM 分析

图 4 分别是 PC/ABS (70/30) 合金、6 份 MBS 改性 PC/ABS 合金以及 4 份 SMA、6 份 MBS 改性后的 PC/ABS 合金冷冻脆断面的 SEM 照片。由图 4(a) 可看出,未加入增韧剂时,PC/ABS 合金试样的脆断面不平整,两相界面清晰可见,断面处有明显的空洞存在,且孔洞的尺寸比较大,表明 PC 与 ABS 相容性有限。当加入 6 份 MBS 后,断面较为平整,两相的界面变得模糊,但是断裂面仍有很多的孔洞,不过此时的孔洞尺寸较小,且大小均一,PC 与 ABS 相容性的改善以及弹性体的均匀分散均能提高合金的韧性。由图 4(c) 可以看出,4 份 SMA、6 份 MBS 改性后的 PC/ABS 合金,两相的相连处更加模糊,基本达到了两相相容,这种界面形态的变化,直接引起材料宏观力学性能的变化。



(a) PC/ABS 合金

(b) 增韧 PC/ABS 合金



(c) SMA/MBS 增容增韧 PC/ABS 合金

图 4 PC/ABS 合金的断面 SEM 照片

(下转第 56 页)

二氧化氯溶液从塔顶加入,与SO₂气体在填料塔中逆流接触反应。反应后的尾气使用盐酸副玫瑰苯胺吸收液进行两级吸收。

2 结果与讨论

2.1 填料高度对脱硫效率的影响

填料高度由10 cm增加到50 cm,SO₂的去除率由99.947%逐渐增加到99.973%,当填料在20~40 cm变化时,SO₂去除率增加最快,实验结果图2所示。

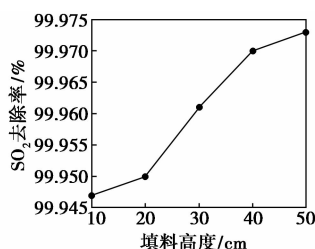


图2 填料高度对脱硫效率的影响

实验分析:图2曲线中SO₂去除率随填料高度的增加呈一直增加的趋势,这是由于填料高度增加,气液的接触面积及时间都增加,反应时间内SO₂气体和二氧化氯溶液能充分氧化吸收,从而提高了SO₂的去除率。当填料高度继续增加时,去除率趋于极限,因此填料达到一定的高度后,曲线的增大趋势趋于平缓。

(上接第54页)

3 结语

①MBS对PC/ABS(70/30)合金具有较好的增韧效果,而拉伸强度得到了较好的保持,SMA与MBS复合起来以后,具有一定的协同效应,SMA、MBS分别为4%、6%时,合金的缺口冲击强度达到115 kJ/m²,拉伸强度接近单独PC/ABS(70/30)合金,为56.5 MPa。②6份MBS增韧后的PC/ABS(70/30)中,PC与ABS两者的玻璃化转变温度之差变小,表明MBS能提高两者的相容性,在4份SMA、6份MBS改性后的PC/ABS(70/30)合金中,两者的玻璃化转变温度进一步减小,说明SMA进一步改善了PC与ABS之间的界面作用力,合金的力学性能进一步提高。③SEM图显示,PC与ABS相容性有限,加入MBS后两相的界面变得模糊,PC与ABS相容性得到改善,4份SMA、6份MBS改性后的PC/ABS合金,两相的界面更加模糊,合金的宏观力学

2.2 二氧化氯浓度对脱硫效率的影响

二氧化氯溶液的质量浓度由0.2 g/L增加到1.0 g/L,SO₂的去除率由99.91%逐渐增加到99.97%,如图3所示。

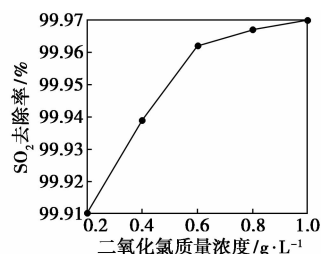


图3 二氧化氯浓度对脱硫效率的影响

实验分析:二氧化氯溶液的质量浓度从0.2 g/L增加到0.6 g/L,SO₂的去除率从99.910%快速增加到99.962%,继续增加二氧化氯溶液的浓度,去除率变化趋于平缓。这是由于二氧化氯溶液的浓度越大,相同体积的溶液中含有的二氧化氯的物质的量越大。在SO₂物质的量不变的情况下,二氧化氯溶液浓度越大氧化吸收的推动力就越强。当二氧化氯溶液氧化吸收达到平衡时,去除率曲线即趋向平缓。

2.3 溶液pH对脱硫效率的影响

当二氧化氯溶液的pH由3.47逐渐增加到10.51,SO₂的去除率由99.967%先逐渐减小到99.940%,再逐渐增大到99.957%,如图4所示。

性能进一步提高。

参考文献

- [1] 蔡琼英,朱士旺,江龙英,等.聚碳酸酯/聚苯乙烯共混物的相容性与性能[J].高分子材料科学与工程,1990,6(3):73-77.
- [2] Wu J S, Shen S C, Chang F C. Effect of rubber content in acrylonitrile-butadiene-styrene and additional rubber on the polymer blends of polycarbonate and acrylonitrile-butadiene-styrene [J]. Polym J, 1994, 26(1): 33-42.
- [3] 罗筑,刘一春,于杰,等. PC/ABS合金的增韧研究[J]. 塑料工业, 2001, 29(5): 15-16.
- [4] 贾娟花,苑会林. 反应型相容剂对PC/ABS合金改性研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(12): 50-52.
- [5] 查留锋,毋伟,曾晓飞,等. E/VAC对PC/ABS合金力学性能及微观结构的影响[J]. 塑料工业, 2007, 35(1): 5-7.
- [6] 朱建华. PBT/PC体系力学性能及其改性研究[D]. 贵阳:贵州工业大学, 2001.
- [7] 石建江,陈宪宏,邓凯桓. MBS改性PC/ABS合金的研究[J]. 塑料科技, 2008, 36(6): 32-37.
- [8] 查留锋,毋伟,陈建峰,等. EVA-g-MAH和改性纳米碳酸钙增韧PC/ABS合金的研究[J]. 北京化工大学学报, 2007, 34(4): 400-413. ■