

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.12.006

高流动高韧性改性 PC 的制备与性能

邓爵安

(广州市聚赛龙工程塑料股份有限公司, 广州 510900)

摘要:以聚碳酸酯(PC)为基体材料,对影响PC材料韧性和流动性的因素进行了系统的考察。研究发现不同的增韧剂体系对PC的低温缺口冲击强度和流动性的影响较大,其中有机硅系增韧剂在低温缺口冲击强度、熔体流动速率方面均有较好的表现。采用低熔点的聚对苯二甲酸丁二酯改性的PC合金能够有效地提高PC材料的流动性能。通过对PC材料的配方体系的优化,可以得到具有高韧性(53.6 kJ/m^2)、高流动性(19.2 g/10 min)的改性PC材料。

关键词:聚碳酸酯;聚对苯二甲酸丁二酯;高韧性;高流动性

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)12-0027-04

Preparation and Properties of High Flow and High Toughness Modified PC

Deng Juan

(Guangzhou Super-Dragon Engineering Plastics Co. Ltd., Guangzhou 510900, China)

Abstract: Taking polycarbonate (PC) as matrix material, the factors influencing the toughness and fluidity of PC were systematically investigated. It is found that different toughening agent have great influence on the low temperature impact strength and fluidity of the PC. The silicone toughening agent has good performance in low temperature impact strength and fluidity. Using low melting point polybutylene terephthalate can effectively improve the fluidity of the material. Through the optimization of the formulation, modified PC with high toughness (53.6 kJ/m^2) and high fluidity (19.2 g/10 min) can be obtained.

Keywords: polycarbonate; polybutylene terephthalate; high toughness; high flow

聚碳酸酯(PC)材料是近年来增长速度最快的通用工程塑料。PC具有非常优异的物理力学性能和应用性能,其中包括:优异的冲击韧性、尺寸稳定性、电气绝缘性、耐蠕变性、耐候性、透明性和无毒性等优点,目前广泛应用于汽车制造、电子电气、建筑建材、办公设备、包装运输、运动器材等领域^[1-2]。由于其优异的应用性能和广泛的市场应用前景,对PC的产业化开发一直都是国内外研究的重点。当前,PC原材料的主要国外生产厂家包括科思创、沙伯基础创新、日本帝人等,国内近几年也有许多厂家生产了PC。主要的生产厂家为烟台万华、浙铁大风、鲁西化学、山东利华益等^[3-4]。

然而,由于其固有的结构特点,在实际应用过程中也存在加工性能差、耐化学药品性差、具有较强的应力敏感性等缺陷,限制了其在某些特殊领域的

应用。当今,随着电子电器设备尤其是便携式电子产品对塑料产品的轻薄化、高性能化的要求不断提高,对于应用于该场景的材料的韧性和流动性的平衡要求不断提高。按照常规的改性方案,在提高PC流动性的同时会带来PC的韧性的损失,难以实现PC流动性和韧性的平衡^[5-6]。因此,通过对PC的配方体系进行系统研究,提出一种实现物理力学性能和加工性能均衡的PC材料,应用于超薄高韧性需求,一直以来都是PC行业关注的热点^[7-9]。笔者将不同的增韧剂体系对PC材料进行改性,获得兼具高流动性和高韧性的改性PC材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: PC1000R, 熔体流动速率(MFR)为 10 g/10 min , 沙伯基础创新塑料有限公司;

通信作者: 邓爵安, 博士, 高级工程师, 主要从事工程塑料改性研究 E-mail: dengjuan@gzselon.com

收稿日期: 2020-10-11

引用格式: 邓爵安. 高流动高韧性改性PC的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(12): 27-30.

Deng Juan. Preparation and properties of high flow and high toughness modified PC[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(12): 27-30.

PC:PC1301-EP, MFR 为 35 g/10 min, 韩国 LG 化学公司;

丙烯酸酯类增韧剂 (增韧剂 A): EXL2330, 美国罗门哈斯公司;

甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物 (MBS) 类增韧剂 (增韧剂 B): EM500, 韩国 LG 化学公司;

甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-有机硅共聚物增韧剂 (增韧剂 C): S-2001, 日本三菱公司;

聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT): PBT1100, 台湾长春企业集团;

抗氧剂: 1076, 168, 瑞士汽巴精华化学 (中国) 有限公司;

润滑剂: PETS, 广州龙沙有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机: SHR-10A 型, 张家港亿利塑料机械有限公司;

同向双螺杆挤出机: STS 35 型, 长径比 36/1, 科倍隆 (南京) 机械有限公司;

注塑机: UN90SK 型, 广东伊之密精密机械有限公司;

MFR 仪: ZRZ1452 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: GT-7045-MDL 型, 高铁检测仪器有限公司;

二维影像仪: AH3020PC 型, 东莞市德鑫光学仪器有限公司;

低温试验箱: B 35-50 COLD BOX 型, 上海书俊仪器设备有限公司。

1.3 试样制备

将 PC 基材在 110℃ 下鼓风干燥 2 h, 然后按表 1、表 2 的配方分别在高速混合机中混合。

表 1 不同增韧剂改性 PC 材料的配方 %

试样编号	PC1000R	增韧剂 A	增韧剂 B	增韧剂 C	抗氧剂 1076	抗氧剂 168	润滑剂
1-1	98.3	1			0.2	0.2	0.3
1-2	96.3	3			0.2	0.2	0.3
1-3	94.3	5			0.2	0.2	0.3
1-4	91.3	8			0.2	0.2	0.3
1-5	98.3		1		0.2	0.2	0.3
1-6	96.3		3		0.2	0.2	0.3
1-7	94.3		5		0.2	0.2	0.3
1-8	91.3		8		0.2	0.2	0.3
1-9	98.3			1	0.2	0.2	0.3
1-10	96.3			3	0.2	0.2	0.3
1-11	94.3			5	0.2	0.2	0.3
1-12	91.3			8	0.2	0.2	0.3

表 2 聚碳酸酯材料的流动性改性配方 %

试样编号	PC1000R	PC1301EP	PBT	S2001	抗氧剂 1076	抗氧剂 168	润滑剂
2-1	89.3	5		5	0.2	0.2	0.3
2-2	84.3	10		5	0.2	0.2	0.3
2-3	74.3	20		5	0.2	0.2	0.3
2-4	89.3		5	5	0.2	0.2	0.3
2-5	84.3		10	5	0.2	0.2	0.3
2-6	74.3		20	5	0.2	0.2	0.3

混合好的预混料经过同向双螺杆挤出机熔融共混挤出、水冷、切粒, 所得粒料再在 100℃ 下鼓风干燥 4 h 后注射成标准试样。测试试样在 23℃, 50% 的湿度条件下进行 4 h 的状态调节后进行物理力学性能测试。

材料的挤出工艺条件: 螺杆转速为 450 r/min, 螺杆造粒温度为 240~270℃, 机头温度为 260℃。

材料的注塑工艺条件: 一区至三区温度分别为 255, 260, 270℃, 喷嘴温度为 260℃, 保压时间为 8 s, 冷却时间为 15 s, 注塑压力为 10 MPa。

1.4 测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1042-2006 测试, 拉伸速度为 50 mm/min。

常温和低温悬臂梁缺口冲击强度分别按 GB/T 1843-2008 在 23℃ 和 -30℃ 下测试, 低温悬臂梁缺口冲击强度测试样条在打好缺口之后, 在低温箱中放置 4 h 后, 马上取出进行测试, 冲击试验需要在 10 s 内完成。

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试, 测试条件为 300℃, 1.2 kg。样条缺口断面形貌用二维影像仪进行测试, 放大倍数为 400 倍。

2 结果与讨论

2.1 PC 的增韧改性

分别对比了三种不同增韧剂及不同含量对 PC 材料常温和低温悬臂梁缺口冲击强度的影响, 具体结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 对于不同增韧剂体系, 其配方中增韧剂有效含量均对 PC 材料的缺口冲击强度有非常大的影响。没有加入增韧剂的 PC 材料常温和低温的缺口冲击强度较低, 这可能是由于 PC 材料对冲击缺口敏感, 经过挤出机加工之后材料的缺口冲击强度明显降低。随着配方中增韧剂含量的增加, PC 材料的缺口冲击强度不断增加, 当增韧剂质量分数达到 5% 以上时, PC 材料的缺口冲击强度基本达到稳态。这可能是由于增韧剂的逾渗效应, 树脂基材中的海岛结构的有效分布能够有

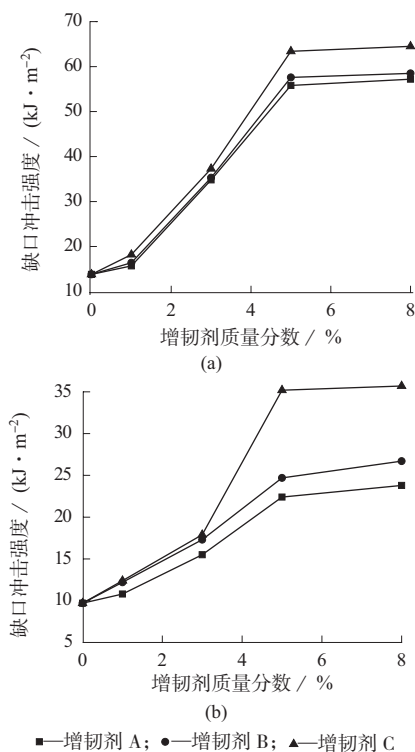


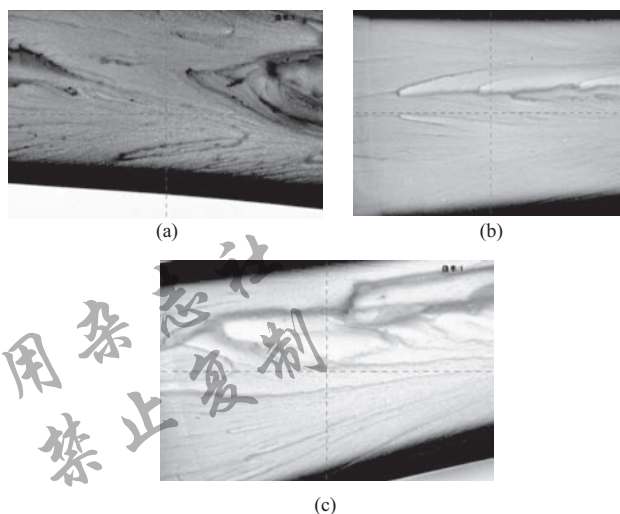
图1 不同增韧剂含量对材料缺口冲击强度的影响

效吸收冲击破坏能量,从而在缺口冲击强度上表现出显著提升。而采用增韧剂 C 作为增韧剂体系能够更好地提高 PC 材料的低温冲击性能。当增韧剂 C 的质量分数达到 5% 以上时,PC 材料的低温缺口冲击强度能达到 35 kJ/m^2 以上,是所有增韧剂中低温性能最好的一种。这可能是由于增韧剂 C 为有机硅系增韧剂,该增韧剂本身具有更低的玻璃化转变温度和更好的柔顺性,增韧剂在 PC 基材中形成的岛相结构能够吸收更多的冲击能量^[10-11]。

对低温缺口冲击强度测试后的测试试样断面形貌进行了放大对比,结果如图 2 所示。从断面的形貌可以看出,PC 基材经过 3 种不同增韧剂体系增韧后均出现了明显抛物线形裂纹和应力发白现象,均属于韧性断裂。其中以增韧剂 C 作为增韧剂的材料断面应力发白现象更加明显,这与增韧 PC 材料的低温缺口冲击强度测试数据结果一致。更大面积的抛物线裂纹和应力发白断面的出现说明试样在冲击破坏过程中吸收了更多的外界能量,从而在数据上体现出了更高的低温悬臂梁缺口冲击强度。

MFR 试验结果表明,随着 PC 材料中增韧剂含量的不断增加,PC 材料的流动性逐渐降低。为了保证 PC 材料的均衡物理力学性能,以增韧剂质量

分数为 5% 为基础,对不同增韧剂增韧 PC 材料的流动性进行了对比,具体结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,在同样添加量的条件下有机硅系增韧剂对 PC 材料的流动性影响最小。当增韧剂质量分数达到 5% 时,PC 材料的 MFR 仍然能达到 12.2 g/10 min 。基于不同增韧剂对 PC 材料物理力学性能和流动性的综合影响,笔者选择有机硅系增韧剂 S2001 作为增韧剂体系,对 PC 进行进一步的配方优化。



a—1-3 试样; b—1-7 试样; c—1-11 试样

图2 不同增韧剂改性的 PC 低温缺口冲击强度测试后的断面形貌

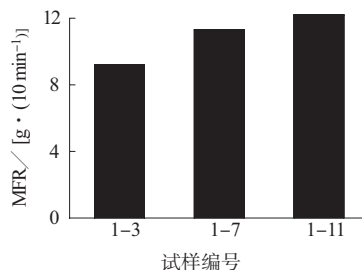


图3 不同增韧剂对 PC 材料 MFR 的影响

2.2 PC 的流动性改性

分别采用高流动性 PC 基材和 PBT 树脂对 PC 材料的流动性改性进行了系统的研究,具体结果如图 4 和图 5 所示。

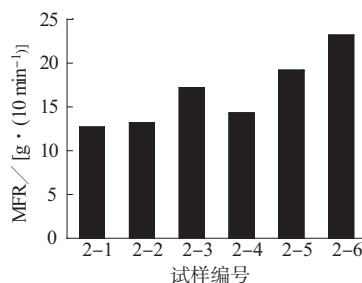


图4 不同配方体系的流动性对比

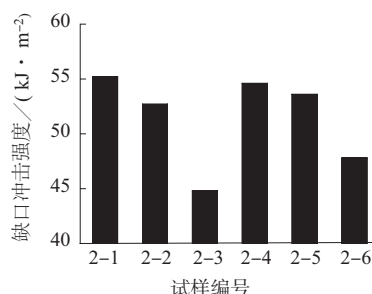


图5 不同配方体系的缺口冲击强度对比

从图4、图5可以看出,通过在PC材料中加入高流动性的PC树脂以及加入PBT树脂与PC材料制成PC/PBT合金,均能提高PC材料的MFR,从而提高材料的加工性能^[12-14]。其中,加入高流动性PC(PC1301EP, MFR为35 g/10 min)的方式使PC材料的流动性提高有限,当高流动性PC的质量分数达到20%时,PC/PBT合金的整体MFR为17.2 g/10 min。随着高流动性PC质量分数的增加,PC/PBT合金的缺口冲击强度明显降低,这可能是由于高流动性PC树脂的缺口敏感性较强导致的。结果表明,以低熔点的PBT树脂作为合金材料,能够有效地提高PC材料的流动性,且对PC材料的物理力学性能影响较小。当PBT树脂的质量分数为10%时,PC/PBT合金的MFR为19.2 g/10 min,缺口冲击强度依然能够保持53.6 kJ/m²。这可能是由于PC和PBT树脂均属于聚酯类材料,结构上具有一定的相似性,且相互之间的酯交换反应能够进一步提高两种材料之间的相容性^[15-16]。该PC/PBT合金材料经过配方体系优化实现了高流动性能、高韧性的特点,适合于制造智能手机、笔记本电脑等超薄、高韧性型外壳产品。

3 结语

以PC树脂为基材,分别通过对PC材料的增韧剂体系和流动性改进体系进行了系统的研究。通过以上研究可以得出以下结论:

(1) 有机硅系增韧剂C对PC材料具有更好的增韧效果,当增韧剂质量分数达到5%时,PC材料的缺口冲击性能达到最优。

(2) PC与PBT树脂制成PC/PBT合金能够有效地提高PC材料的加工性能并保持PC材料的冲击性能。当PBT质量分数达到10%时材料的加工性能和冲击性能达到最优值。

参考文献

[1] 崔小明. 国内外聚碳酸酯的供需现状及发展前景分析[J]. 石油化工技术与经济, 2017, 33(1): 18-23.

Cui Xiaoming. Market development of polycarbonate[J]. Techno-Economics in Petrochemicals, 2017, 33(1): 18-23.

[2] 肖刚. 国内聚碳酸酯生产现状及市场发展分析[J]. 山东化工, 2020, 49(15): 69-73.

Xiao Gang. The production and market development analysis of polycarbonate[J]. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(15): 69-73.

[3] 于春梅. 国内外聚碳酸酯的生产及消费分析[J]. 现代化工, 1999, 19(7): 39-41.

Yu Chunmei. Production and consumption analysis of polycarbonate[J]. Modern Chemical Industry, 1999, 19(7): 39-41.

[4] 张永杰, 魏新军, 薛留义, 等. 聚碳酸酯技术现状及市场分析[J]. 河南化工, 2019, 39(1): 6-10.

Zhang Yongjie, Wei Xinjun, Xue Liuyi, et al. Technical and market analysis of polycarbonate[J]. Henan Chemical Industry, 2019, 39(1): 6-10.

[5] 徐晶晶. 聚碳酸酯树脂的改性研究[J]. 现代塑料加工应用, 2015, 27(3): 26-29.

Xu Jingjing. Study on modification of polycarbonate resin[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2015, 27(3): 26-29.

[6] 陈大生. 聚碳酸酯的特性及射出成型[J]. 化学工程与装备, 2009(9): 87-90.

Chen Dasheng. Characteristics and injection molding of polycarbonate[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2009(9): 87-90.

[7] 赵静, 姚秀超, 吕通建, 等. 新型增韧剂对聚碳酸酯的增韧研究[J]. 中国塑料, 2013(8): 38-41.

Zhao Jing, Yao Xiuchao, Lyu Tongjian, et al. Study on toughening of polycarbonate with new toughening agent[J]. China Plastics, 2013(8): 38-41.

[8] 黄洁, 李涛, 李媛媛. 透明聚苯乙烯的PC增韧实验研究[J]. 科技风, 2014, 14: 31.

Huang Jie, Li Tao, Li Yuanyuan. Study on PC toughening of transparent polystyrene[J]. Technology Wind, 2014, 14: 31.

[9] 邵景昌, 吴云, 付俊祺, 等. 不同条件对聚碳酸酯缺口冲击强度测试结果的影响[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(2): 105-109.

Shao Jingchang, Wu Yun, Fu Junqi, et al. Effect of different conditions on notched impact strength of polycarbonate[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2): 105-109.

[10] 应杰, 邱琪浩, 张豪杰, 等. 不同类型增韧剂对聚碳酸酯性能的影响[J]. 中国塑料, 2020, 34(7): 31-35.

Ying Jie, Qiu Qihao, Zhang Haojie, et al. Effect of different toughening agents on properties of polycarbonate[J]. China Plastics, 2020, 34(7): 31-35.

[11] 郭宝华, 徐晓琳, 徐军. MBS对聚碳酸酯的增韧作用及其增韧机理的探讨[J]. 橡塑技术与装备, 2006, 32(7): 23-27.

Guo Baohua, Xu Xiaolin, Xu Jun. Toughening effect of MBS on polycarbonate and its toughening mechanism[J]. China Rubber /

- 合金中的应用[J]. 塑料工业, 2019, 47(5):94-97.
- Shen Haifeng, Cheng Yangchao, Guo Ruifeng, et al. Application of waste ABS in PC/ABS alloys used in the car interior[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(5):94-97.
- [4] 王凯歌, 曹新鑫, 吴梦林, 等. 基于 Origin 软件的 ABS 冲击力学行为分析[J]. 塑料助剂, 2019(4):45-49.
- Wang Kaige, Cao Xinxin, Wu Menglin, et al. Impact mechanical behavior analysis of ABS based on the origin software[J]. Plastic Additives, 2019(4):45-49.
- [5] 陈明, 郭爱民, 李治, 等. 接枝粉料的 AN 含量对 ABS 树脂性能的影响[J]. 塑料科技, 2019(7):46-49.
- Chen Ming, Guo Aimin, Li Zhi, et al. Influence of AN content in graft copolymer on properties of ABS resin[J]. Plastics Science and Technology, 2019(7):46-49.
- [6] 陈晓春. A 柱内饰件“一模两腔”注塑工艺参数优化[J]. 中国塑料, 2019, 33(6):112-116.
- Chen Xiaochun. Optimization of injection molding process parameters for A cylindrical inner parts in mode of one mold and two cavities[J]. China Plastics, 2019, 33(6):112-116.
- [7] 陈可. 汽车内饰件注塑生产质量问题及解决措施[J]. 时代汽车, 2017(14):22.
- Chen Ke. Quality problems and solutions of injection molding of automobile interior parts[J]. Auto Time, 2017(14):22.
- [8] 林建兵. 基于 moldflow 汽车注塑件成型技术的应用研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2017.
- Lin Jianbing. Application Research on injection molding technology of automobile based on Moldflow[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2017.
- [9] 王建波, 赵娟, 成洪川. 利用 Moldflow 辅助设计汽车内饰锁本体注塑模具[J]. 装备制造技术, 2015, 2(2):47-49.
- Wang Jianbo, Zhao Juan, Cheng Hongchuan. Injection mold design for automobile interior decoration lock body[J]. Equipment Manufacturing Technology, 2015, 2(2):47-49.
- [10] 陈丽君, 王宏松. 一模两腔不对称薄壁注塑件的工艺参数的 Taguchi 方法优化[J]. 塑料工业, 2012, 40(11):56-59.
- Chen Lijun, Wang Hongsong. Taguchi method optimization of injection parameters of a mold cavity asymmetry remote shell products[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(11):56-59.
- [11] 马开维, 李博, 朱佳强, 等. 工艺参数对复合材料长桁预制体变形成型制件质量的影响[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2019, 46(6):36-44.
- Ma Kaiwei, Li Bo, Zhu Jiaqiang, et al. Effects of deformation forming process parameters on quality of the composites stringers forming parts[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition, 2019, 46(6):36-44.
- [12] 吴军, 蔡建臣. 基于 Moldflow 的 PUR 车轮注塑工艺参数优化[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(6):56-59.
- Wu Jun, Cai Jianchen. Parameters optimization of injection molding process of PUR wheel based on Moldflow[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6):56-59.
- [13] 刘杰. 汽车门内板注塑工艺优化与模具设计[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
- Liu Jie. Injection molding process optimization and mold design for automobile door inner panel[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016.
- [14] 刘钵, 陈利民. 热塑性塑料注塑工艺参数优化设计[J]. 工程塑料应用, 2005, 27(5):29-33.
- Liu Bo, Chen Limin. The optimal design of thermal plastics injection molding parameter[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 27(5):29-33.
- [15] 徐斌, 程智虎, 陆金桂. 聚酰胺 66 齿轮注塑工艺参数优化设计方法研究[J]. 机械传动, 2018, 4(1):69-72.
- Xu Cheng, Cheng Zhihu, Lu Jingui. Study on optimization design method of PA66 gear injection molding process parameter[J]. Journal of Mechanical Transmission, 2018, 4(1):69-72.
- 研究[J]. 广东化工, 2019(5):66-68.
- Wang Peitao, Cen Yin, Ai Junwei, et al. Study on the performance difference between ester exchange PC and phosgene PC[J]. Guangdong Chemical Industry, 2019(5):66-68.
- [15] 李宏, 罗筑, 于杰, 等. PBT/PC 共混体系相容性与力学性能的研究[J]. 功能材料, 2009, 40(1):11-12.
- Li Hong, Luo Zhu, Yu Jie, et al. Study on compatibility and mechanical properties of PBT / PC blends[J]. Functional Materials, 2009, 40(1):11-12.
- [16] 陆波, 徐晓强, 亢萍, 等. 超韧 PBT/PC 共混物的研制[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(5):8-10.
- Lu Bo, Xu Xiaoqiang, Kang Ping, et al. Preparation of super tough PBT / PC blends[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(5):8-10.

(上接第 30 页)

Plastics Technology and Equipment, 2006, 32(7):23-27.

- [12] 贾宝山, 白福臣. 聚碳酸酯 / 甲基丙烯酸甲酯 - 丁二烯 - 苯乙烯共混物的流变性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2014(9):89-92.
- Jia Baoshan, Bai Fuchen. Rheological properties of polycarbonate / Methyl Methacrylate Butadiene Styrene blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014(9):89-92.
- [13] 贾宝山, 马全宝, 李希俊, 等. PC / MBS 合金的力学性能和流变性能研究[J]. 塑料科技, 2014(7):53-56.
- Jia Baoshan, Ma Quanbao, Li Xijun, et al. Study on mechanical and rheological properties of PC / MBS alloy[J]. Plastics Science and Technology, 2014(7):53-56.
- [14] 王培涛, 岑茵, 艾军伟, 等. 酯交换法 PC 与光气法 PC 性能差异