

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.11.001

PMMA 对 PC/ASA/PMMA 合金性能的影响

曹贤武,邓雪芹,刘杨

(聚合物成型加工工程教育部重点实验室,华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心,广州 510640)

摘要:通过铅笔硬度、十字网格刮擦、色牢度测试,研究了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)对聚碳酸酯(PC)/丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯塑料(ASA)/PMMA 合金的耐刮擦性能的影响,并分析了 PC/ASA/PMMA 合金的耐刮擦机理。结果表明,PMMA 的加入可以有效地提高合金的铅笔硬度和光泽度,但 PMMA 含量超过 10 份后,会引起合金的冲击强度降低;PMMA 的含量越高,PC/ASA/PMMA 合金色牢度的光泽度变化率和摩擦棉布的沾色程度越高,合金的耐磨损性越差。

关键词:聚甲基丙烯酸甲酯;耐刮擦性能;铅笔硬度;光泽度;冲击强度

中图分类号: TQ323.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)11-0001-05

Effect of PMMA on the Properties of PC/ASA/PMMA Alloy

Cao Xianwu, Deng Xueqin, Liu Yang

(The Key Laboratory of Polymer Processing Engineering of Ministry of Education, South China University of Technology, National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, Guangzhou 510640, China)

Abstract : The effects of poly(methyl methacrylate) (PMMA) on the scratch resistance of polycarbonate (PC) / acrylonitrile styrene acrylic acid copolymer (ASA) / PMMA alloys were studied through pencil hardness test, cross grid scratch test and color fastness test. The scratch resistance mechanism of the blends was also analyzed. The results show that the addition of PMMA can effectively improve the surface hardness and gloss of the alloy, but when the addition amount is more than 10 phr, the impact strength of the alloy reduces. The higher the content of PMMA is, the higher the change rate of the gloss of the PC / ASA / PMMA alloy is, the higher the staining degree of the friction cotton cloth is, the worse the wear resistance of the material is.

Keywords : poly(methyl methacrylate) ; scratch resistance ; pencil hardness ; gloss ; impact strength

通过混合两种或多种不同的聚合物能够获得具有优异性能的新材料体系^[1-3]。聚碳酸酯(PC)/丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯塑料(ASA)合金能提高 ASA 的强度、刚性、耐热性,也能改善 PC 的加工性能、耐候性、耐溶剂性,不经涂覆也可在户外使用^[4]。PC/ASA 材料性能极佳,在汽车工业领域具有广阔的工业价值和应用前景,如制造外壳、风档框、反光镜或尾灯罩等^[5-6]。但是,由于 PC 的着色性、耐刮擦性较差,PC/ASA 合金的黑亮度和耐刮擦性有待提高。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)本身是高硬度、高光泽的树脂,可有效地提高合金的光泽

度、耐刮擦性能。由于 PMMA 与 ASA 的溶解度参数相近,因此两者具有较好的相容性;而 PMMA 和 PC 都含有酯基基团,两者也可部分相容。因此,将 ASA, PC, PMMA 三种树脂进行共混,能综合 PC, ASA, PMMA 各自的优点且弥补各自的缺点,来制备综合性能优良的三元合金^[7-8]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC : 1126A, 注塑级, LG 集团;

ASA 高胶粉: ASA-MX700, 荷兰皇家帝斯曼集团;

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFB030200), 广东省科技计划项目 (2016B020242002)

通讯作者: 曹贤武, 教授, 主要从事高分子材料改性方面的研究 E-mail : ppeme@scut.edu.cn

收稿日期: 2018-09-11

引用格式: 曹贤武, 邓雪芹, 刘杨. PMMA 对 PC/ASA/PMMA 合金性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(11) : 1-5.

Cao Xianwu, Deng Xueqin, Liu Yang. Effect of PMMA on the properties of PC/ASA /PMMA alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11) : 1-5.

PMMA: V040, 法国阿科玛化工有限公司;

丙烯酸酯类共聚物 (ACR): M210, 日本钟渊化学工业株式会社;

黑色色粉: Macrolex®Black, 朗盛公司;

抗氧剂: 1010, 6280, 627A, 巴斯夫(上海)有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: TE-35 型, 南京科亚化工成套装备有限公司;

注塑机: PL2000 型, 无锡天剑机械有限公司;

网格(十字)刮擦仪: 430P-I 型, 德国 Erichsen 公司;

冲击试验机: ZBC-4 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

色牢度仪: 670HD 型, James Heal(英国)有限公司;

光泽度仪: GL0030-0194 型, 荷兰 TQC 公司;

电脑分光仪: GE7000A, 东莞市荣东色彩科技有限公司。

1.3 试样制备

直接采用含胶量 60% 的 ASA 高胶粉作为 PC/ASA/PMMA 共混体系的增韧剂, ASA 高胶粉的添加量为 10 份; PC/ASA/PMMA 共混体系中, PC 与 PMMA 总用量为 90 份, 增加 PMMA 份数的同时减少 PC 的份数。向三元合金体系中均加入相同质量份的黑色色粉进行配色。ACR 是增容剂, 添加量为 6 份。

将 PC, ASA, PMMA 原料在 90℃ 下干燥 4 h, 然后与增容剂、其它助剂按比例混合均匀, 加入到双螺杆挤出机中熔融共混, 挤出造粒, 挤出机 I 区温度为 200℃, III 区温度在 235~260℃ 之间, II、IV 区温度比 III 区温度低 10℃, 螺杆转速为 290~330 r/min。

将合金粒料在 90℃ 下干燥 4 h, 然后制备标准试样, 注塑机温度设在 220℃ 左右, 注塑压力为 9 MPa, 保压压力为 3 MPa。

1.4 性能测试与表征

(1) 耐刮擦性能测试。

车用塑料零件的耐刮擦性能的测试方法众多, 刮擦头、负载、样品与刮擦头相对运动状态等是决定测试方法的关键技术要素^[9-11]。笔者使用以下方法从不同侧重点来测量材料的耐刮擦性能。

铅笔硬度按照 GB/T 6739-2006 测试, 控制运

动速度为 5~10 cm/s, 运动距离为 10 mm 左右, 依此从软到硬变换铅笔的硬度, 直到肉眼可见划痕为止, 试样的铅笔硬度为未出现划痕时铅笔的最大硬度。

十字网格刮擦按照 PV3952 测试, 采用直径 1 mm 球形压头以 6 N 作用力在样板表面划网格, 刻划速度 1000 mm/min, 划格区域尺寸 40 mm×40 mm, 划痕间距为 2 mm。

色牢度测试按照 EQCT-960-2007 & GB/T 250-2008 以及 GB/T 251-2008 测试, 将一定面积的标准摩擦棉布在一定载荷下与制品摩擦, 测试后分别对摩擦布的沾色评级和材料表面状态评价: 参照沾色灰度卡对摩擦布的沾色等级评级, 使用光泽度计测量材料测试前后光泽度变化, 后者是评价的重点。

(2) 光泽度测试。

光泽度按照 GB 88072-1988 测试。光泽度是取 60° 下的测试值。光泽度变化率 = (测试后光泽度值 - 初始光泽度值) / 初始光泽度值。

(3) 色差测试。

用分光测色计在 D65 光源下测量试验前后材料颜色的色空间坐标值 L , a , b 的变化值 ΔL , Δa , Δb , 用来计算色差值 ΔE 。

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

式中: L ——明暗度(黑白);

a ——红绿色;

b ——蓝黄;

ΔE ——材料刮擦前后的色差值。

一般地, 当 ΔE 超过 1.7, 即代表材料色差有明显变化。一般 L 值小于 27, 认为材料的黑度良好; L 值越小, 材料黑度越高。

(4) 冲击性能。

冲击强度采用 GB/T 1843.2-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 PMMA 对 PC/ASA 耐刮擦性能的影响

采用了 3 种耐刮擦性能测试方法从不同侧重点分析材料的耐刮擦性能。

(1) 铅笔硬度。

铅笔硬度试验是传统的用于评估高光无皮纹表面耐刮擦性的方法, 如 PC/ABS, PMMA/ABS^[12]。表 1 为不同 PMMA 含量的 PC/ASA/PMMA 合金的铅笔硬度。

由表 1 可见, 随着 PMMA 含量的增加, 合金的

铅笔硬度提高。PC/ASA 合金的铅笔硬度达不到 HB,纯 PMMA 的铅笔硬度为 4H。加入 5~20 份的 PMMA 后铅笔硬度提高到 HB,增强效果不是很明显,继续增加 PMMA 含量至 30 份时,合金的铅笔硬度能达到 H,再继续加大 PMMA 含量至 60 份时,合金的铅笔硬度达到 2H。由于 PMMA 本身是高硬度的材料,所以随着 PMMA 添加量的增加,合金的表面硬度也随之提高。

表 1 不同含量 PMMA 加入 PC/ASA 合金后的铅笔硬度

PMMA 含量 / 份	铅笔硬度
0	未达到 HB
5~20	HB
30	H
60	2H
100	4H

(2) 十字网格刮擦试验。

十字网格刮擦试验是以固定载荷及间距在材料表面划网格,使用色差仪评估刮痕处的颜色变化,用色差变化程度来表征材料的耐刮擦性能,色差值越小,说明材料刮擦前后的颜色变化程度小,材料的耐刮擦性越好。

图 1 为合金十字刮擦前后色差值随 PMMA 含量的变化曲线。

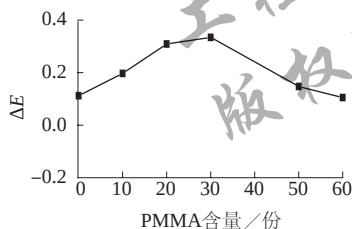


图 1 不同 PMMA 含量的 PC/ASA/PMMA 合金色差值

由图 1 可见,合金材料十字刮擦前后色差值随 PMMA 含量的增加先增大后减少。PC/ASA 合金中加入 PMMA 后,一方面,由于材料的硬度提高,可以提高材料表面抵御外力形变的能力;另一方面,由于脆性 PMMA 的加入,体系的韧性降低,合金表面受划伤所形成屈服区域的尺寸扩大、银纹及裂缝的发展加快,合金表面抵御外力的能力变差,从而形变变大,合金表面划痕加深。当 PMMA 含量少于 30 份时,合金韧性降低引起的表面抵御外力形变能力降低的作用大于合金硬度提高引起材料表面抵御外力形变能力增强的作用,十字刮擦前后的色差值增大;当 PMMA 含量超过 30 份时,材料硬度提高引起材料表面抵御外力形变能力增强的作用大于合金韧性降低引起的表面抵御外力形变能力降低的作用,十字刮擦前后的色差值减少。

(3) 色牢度试验分析。

色牢度测试是将标准棉布固定在直径为 16 mm 的摩擦头上,在 9 N 的载荷下与合金表面进行摩擦,通过对比摩擦前后的光泽度变化率来判断合金表面的磨损程度,然后参照沾色等级卡对摩擦布的沾色程度进行评级。

图 2 为不同 PMMA 含量的 PC/ASA/PMMA 合金的光泽度随摩擦次数的变化曲线。由图 2 可见,不同 PMMA 份数的 PC/ASA/PMMA 合金的光泽度随摩擦次数的增加而快速降低后逐渐趋于平稳。

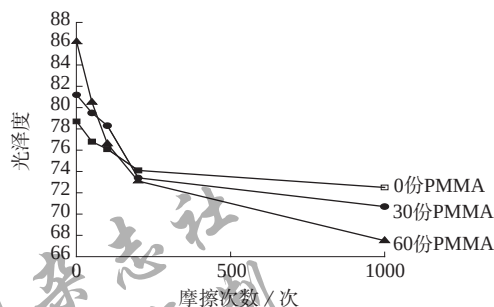
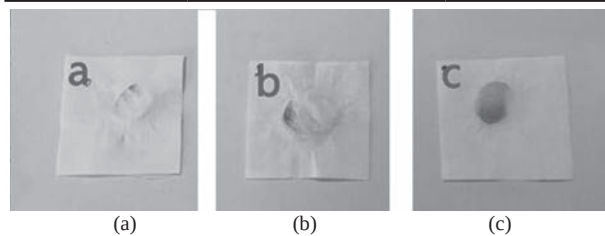


图 2 不同 PMMA 的 PC/ASA/PMMA 合金的光泽度

表 2 为不同 PMMA 含量的 PC/ASA/PMMA 合金摩擦 1000 次后的光泽度变化率、摩擦布的沾色程度。图 3 为不同 PMMA 份数的 PC/ASA/PMMA 合金摩擦 1000 次后摩擦棉布的沾色情况。对比沾色等级卡(图 4),得到材料的沾色等级。可见,沾色等级越低,沾色程度越高。

表 2 不同 PMMA 含量的 PC/ASA/PMMA 合金的耐刮性能

PMMA 含量 / 份	光泽度变化率(1000 次)/%	沾色等级
0	7.87	3 级
30	12.9	2.5 级
60	21.7	2 级



PMMA 含量: a—0 份; b—30 份; c—60 份

图 3 不同 PMMA 含量的 PC/ASA/PMMA 合金摩擦 1000 次后的摩擦棉布图

由表 2 可见,合金摩擦 1000 次后的光泽度变化率随 PMMA 含量的变化顺序为: 60 份 PMMA > 30 份 PMMA > 0 份 PMMA, 说明合金的 PMMA 含量越高,合金的摩擦前后的光泽度变化率越高。沾色程度随 PMMA 含量的变化顺序: 0 份 PMMA > 30 份 PMMA > 60 份 PMMA, 说明合金的

PMMA 的含量越高,合金摩擦前后,摩擦棉布的沾色程度越高,合金的色牢度越差。

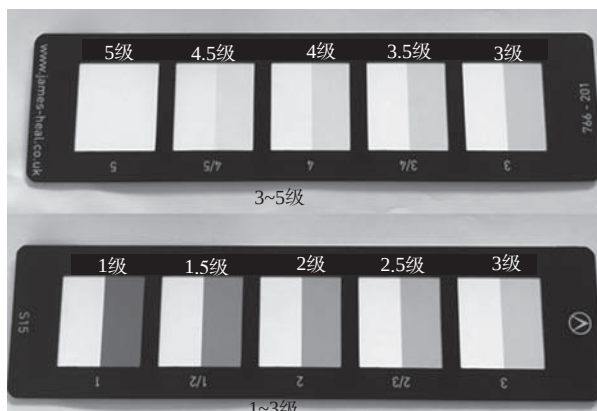
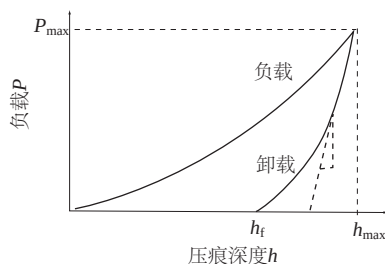


图4 沾色、褪色灰度卡

2.2 PC/ASA/PMMA 体系耐刮擦机理分析

材料的耐刮擦性能与材料的表面硬度密切相关。通过铅笔硬度实验看出,载荷通过铅笔的尖头作用到合金材料上,测试合金材料的“耐划伤”性能,合金材料的表面硬度高,耐划伤性能好。

在十字网格刮擦实验中,当合金材料受到球形压头作用时,压头刻划入合金材料,与压头形状相应的压痕就会出现在合金材料表面。当压头脱离合金材料后,仅压痕的弹性部分能够回弹,而塑性部分则无法回复,成为永久压痕,见图5^[13]。F. Dinelli等^[14]推测肩脊状突出形变的原因是高分子链的位移和构象转变,而非分子链的破坏。



$P_{\max}$ —最大负载; h_f —卸载后残余深度; $h_{\max}$ —最大负载压痕深度

图5 典型的负载与压痕深度曲线

以上理论可以解释提高 PC/ASA/PMMA 合金耐刮擦性三种途径的机理。

(1) 当合金材料受到外力作用时,增加合金的表面硬度,可减小其形变程度;因此在载荷不变的情况下,合金材料的表面硬度越高,合金材料表面产生的压槽和肩脊的形变量越小。

(2) 通过提高合金表面韧性,可减少合金材料表面的银纹和裂缝的扩张,提升压痕弹性形变的比例,并降低压痕中屈服区域的尺寸,从而抑制塑性形变,降低永久压痕的深度。

(3) 降低合金的表面摩擦系数可以润滑合金材料表面,减少压痕面上和肩脊上的裂纹密度,降低划痕的可视程度。

在色牢度测试中,载荷通过一定面积的粗糙棉布表面作用在材料表面,侧重材料的“耐磨损”性能。PMMA 含量越高,合金材料的硬度越高,合金材料摩擦前后的光泽度变化率和摩擦棉布的沾色程度越高,合金材料的耐磨损性越差。

2.3 PMMA 对 PC/ASA/PMMA 合金黑度影响

图6为不同 PMMA 的 PC/ASA/PMMA 合金的 L 值。 L 值越低,合金的黑度越高。由图6可见,合金的 L 值随 PMMA 含量的增加先减小后增大再减小。当加入 5 质量份的 PMMA 时,合金的 L 值降低,这是由于 PMMA 和 PC 都是聚酯,均含有酯基基团,两种树脂可部分相容,而且 PMMA 属于丙烯酸酯类树脂,ASA 为丙烯酸酯类橡胶体与丙烯腈、苯乙烯的接枝共聚物,故 ASA 中丙烯腈含量在一定范围时也可与 PMMA 相容^[15],所以少量的 PMMA 树脂加入后,体系的相容性变好,合金的黑度更好。当 PMMA 超过 5 份时,随 PMMA 含量的增加,合金的 L 值升高;这是由于 PMMA 与 PC 的折光系数不同,PMMA 含量的增加使合金的显色程度变低,所以黑度下降, L 值升高。PMMA 透明度优良、着色性好,当 PMMA 含量超过 40 份时,透明的 PMMA 的易着色性占主导,随着 PMMA 含量的增加,合金的 L 值下降,合金的黑度更好。

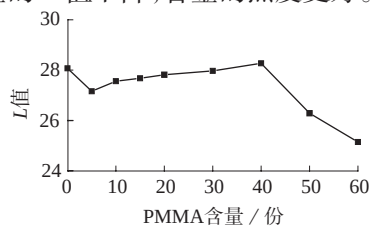


图6 不同 PMMA 含量的 PC/ASA/PMMA 合金的黑度

图7为不同 PMMA 含量的 PC/ASA/PMMA 合金光泽度。由图7可见,合金的光泽度随 PMMA 含量的增加而增加。树脂本身的特征是影响制品光泽度最重要的因素。由于 PMMA 树脂本身的光泽

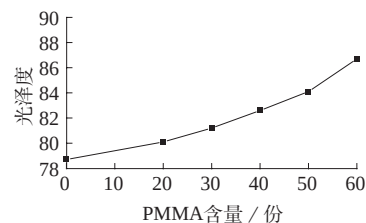


图7 不同 PMMA 含量的 PC/ASA/PMMA 合金的光泽度

度好,所以随着PMMA含量的增加,合金的光泽度随之提高。

2.4 PMMA对合金冲击性能的影响

图8为不同PMMA含量的PC/ASA/PMMA合金的冲击强度。由图8可见,PC/ASA/PMMA合金的冲击强度随PMMA含量的增加先略微增大后减小。加5份的PMMA后,合金的冲击强度提高,这是由于少量的PMMA加入后,体系的相容性变好,合金的冲击强度提高。PMMA的含量超过5份后,合金的冲击强度随PMMA含量的增加而降低,这是由于PMMA本身为脆性材料,冲击性能较差,加入后引起合金的冲击强度下降,且PMMA的含量越多,冲击性能越差。

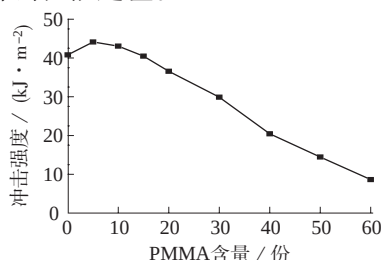


图8 不同PMMA含量的PC/ASA/PMMA合金的冲击强度

3 结论

(1) PC/ASA/PMMA合金材料的耐刮擦性能与合金材料的表面硬度密切相关。PMMA的含量对合金材料的铅笔硬度有明显的影响,未加PMMA时,合金材料的铅笔硬度达不到HB;PMMA含量为30份时,合金材料的铅笔硬度为H;PMMA含量为60份时,合金材料的铅笔硬度为2H。

(2) PMMA可有效提高PC/ASA/PMMA合金的光泽度,但含量超过10份后,会使合金材料的冲击强度降低。合金十字刮擦测试前后的色差值随PMMA含量增加先增大后减小;PMMA含量越高,合金材料的色牢度测试前后的光泽度变化率和摩擦棉布的沾色程度越高,合金材料的耐磨损性越差。

参考文献

- [1] Kulshreshtha A K. A review of commercial polyblends based on PVC, ABS and PC[J]. Polymer Plastics Technology and Engineering, 1993, 32:552-578.
- [2] Chen Q, Yu W, Zhou C. Transient stresses and morphology of immiscible polymer blends under varying shear flow[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp, 2008, 326:175-183.
- [3] Wu J S, Shen S C, Chang F C. Effect of polycarbonate molecular weight on polymer blends of polycarbonate and ABS[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 50:1 379-1 389.
- [4] 韩业. ASA树脂的合成及性能研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2009.
- [5] Han Ye. The synthesis and properties of ASA resin[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2009.
- [6] 毛晓峰. PC/ASA合金[J]. 塑料科技, 1985, 54(10):27-28.
- [7] Mao Xiaofeng. PC/ASA Alloy[J]. Plastics Science and Technology, 1985, 54(10):27-28.
- [8] 周中玉, 柏莲桂, 汪洋, 等. 注塑工艺对PC/ABS合金电镀性能的影响研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(6):117-119.
- [9] Zhou Zhongyu, Bai Liangui, Wang Yang, et al. Study on effect of injection process on electroplating property of PC/ABS alloy[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(6):117-119.
- [10] 刘伟. ABS-g-MAH, PMMA和CNTs对PC/ASA合金性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(10):32-35.
- [11] Liu Wei. Influences of ABS-g-MAH, PMMA and CNTs on properties of PC/ASA alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(10):32-35.
- [12] 王守海. EMA增韧改性ABS/PMMA共混合物的研究[D]. 济南: 山东大学, 2015:41-44.
- [13] Wang Shouhai. Research on the toughening modification of ABS/PMMA blends by EMA co-polymer[D]. Jinan: Shandong University, 2015:41-44.
- [14] 张立娟, 戴婷, 张超. 车用塑料耐刮擦测试方法概述[J]. 广州化学, 2014, 39(3):68-72.
- [15] Zhang Lijuan, Dai Ting, Zhang Chao. Summarize scratch resistance methods of plastic for automobile[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 39(3):68-72.
- [16] Jong I W, In-Hee C, Si-Yong S, et al. Quantitative evaluation of scratch induced damage on polymer surfaces using a colorimetric analysis[J]. Macromolecular Research, 2010, 18(6):610-613.
- [17] Wong M, Lim G T, Moyse A, et al. A new test methodology for evaluating scratch resistance of polymers[J]. Wear, 2004, 256(11):1 214-1 227.
- [18] 孟征, 孙兆懿, 贺芳, 等. 高光免喷涂ABS/PMMA合金研究进展[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(2):134-138.
- [19] Meng Zheng, Sun Zhaoyi, He Fang, et al. Advance in research of ABS/PMMA alloy with high-gloss and free-spraying[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2):134-138.
- [20] Brostow W, Chonkaew W, Mirshams R, et al. Characterization of grooves in scratch resistance testing[J]. Polymer Engineering and Science, 2008, 48(10):2 060-2 065.
- [21] Dinelli F, Leggett G J, Shipway P H. Nanowear of polystyrene surface: Molecular entanglement and bundle formation[J]. Nanotechnology, 2005, 16(6):675-682.
- [22] Rybníček J, Lach R, Grellmann W, et al. Ternary PC/ABS/PMMA blends-Morphology and mechanical properties under quasi-loading conditions[J]. Polimery, 2012, 57(2):85-94.