

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.10.007

ABS-g-MAH, PMMA 和 CNTs 对 PC/ASA 合金性能的影响

刘伟

(青岛科技大学高分子科学与工程学院, 山东青岛 266042)

摘要: 利用双螺杆挤出机制备了聚碳酸酯(PC)/丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯塑料(ASA)合金,研究了牌号为GPM400AB和GPM400AH的增容剂丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料接枝马来酸酐(ABS-g-MAH)对合金力学性能的影响,发现两种增容剂用量均为5份时,合金的综合力学性能最好,MAH接枝率较高的增容剂GPM400AB对合金的增容效果优于GPM400AH。在此基础上,研究了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)用量对合金力学性能的影响,发现PMMA最适宜的用量为5份。将PC/ASA/GPM400AB/PMMA质量比定为70/30/5/5,通过熔融共混制备了PC/ASA/PMMA合金,研究了碳纳米管(CNTs)对PC/ASA/PMMA合金力学性能和导电性能的影响。结果表明,少量的CNTs提高了PC/ASA/PMMA合金的力学性能,但体积电阻率变化较小,随着CNTs用量增加,合金的韧性和体积电阻率均下降,当CNTs用量为1份时,合金的综合力学性能最好,当CNTs用量为4份时,合金的体积电阻率由未加CNTs时的 $4 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 下降到 $7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右。

关键词: PC; ASA; PMMA; 碳纳米管; 增容剂; 力学性能; 导电性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)10-0032-04

Influences of ABS-g-MAH, PMMA and CNTs on Properties of PC/ASA Alloy

Liu Wei

(School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: PC/ASA alloy was prepared by twin-screw extrusion mechanism, and the effects of compatibilizer ABS-g-MAH with different grade about GPM400AB and GPM400AH on the mechanical properties of the alloy were studied, it is found that when the content of the two compatibilizers is 5 phr respectively, the alloy has best general mechanical properties, the compatibilizing effects of GPM400AB with higher MAH grafting ratio is better than that of GPM400AH. On this basis, the influences of PMMA content on the mechanical properties of the alloy were investigated and the results show that the optimum content of PMMA is 5 phr. The mass ratio of PC/ASA/GPM400AB/PMMA is set as 70/30/5/5, and then PC/ASA/PMMA alloy was prepared via melt blending, the influences of carbon nanotubes (CNTs) on the mechanical properties and electrical conductivity of PC/ASA/PMMA alloy were studied. As a result, a small amount of CNTs can improve the mechanical properties of PC/ASA/PMMA alloy, at the same time, the change of volume resistivity is small, with the increase of CNTs content, the toughness and volume resistivity decrease. When CNTs content is 1 phr, the comprehensive mechanical performances of PC/ASA/PMMA alloy are the best, and when CNTs content is 4 phr, the volume resistivity descends from $4 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ (without CNTs) to $7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.

Keywords: PC; ASA; PMMA; CNTs; compatibilizer; mechanical property; electrical conductivity

高分子合金是当前工程塑料改性的主要方法之一,它利用物理共混或化学接枝的方法获得一类高性能、功能化、专用化的塑料合金,成为塑料工业中最为活跃的品种之一^[1]。目前,相容性是制约其发展的一个重要问题,它影响塑料合金外观、质量、加工工艺和使用范围,成为发展的一个瓶颈。

聚碳酸酯(PC)的综合性能优异,在电子、电气、汽车建筑等领域得到广泛的应用^[2]。丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯塑料(ASA)^[3]为丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物与苯乙烯-丙烯腈共聚物的

熔融共混物。PC/ASA合金可以综合两者各自的优良性能,提高ASA的耐热性、冲击和拉伸强度,改善PC的加工性能和耐候性。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是丙烯酸酯类树脂,其本身强度较高,透明性非常好,与ASA相容性很好,可提高PC/ASA合金的刚性以及耐候性,同时提高合金制品表面的光泽度^[4]。

联系人:刘伟,博士,讲师,主要从事高分子材料加工与应用及其机理方面的研究工作

收稿日期:2015-08-10

碳纳米管 (CNTs)、碳纳米纤维等材料一直是近年来国际科学的前沿领域之一。CNTs 具有优良的力学性能、热稳定性、极高的长径比和独特的导电性能,其已在高分子合金领域中显示出独特的应用价值^[5]。但目前关于 CNTs 在 PC/ASA/PMMA 合金中应用的文献还相对较少。

笔者首先通过双螺杆挤出机制备了 PC/ASA 合金,研究了两种牌号的增容剂丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料接枝马来酸酐 (ABS-g-MAH) 对合金力学性能的影响,然后在此基础上考察了 PMMA 含量对合金力学性能的影响,最后将不同含量的 CNTs 添加到 PC/ASA/PMMA 合金中,以研究其对合金力学性能和导电性能的影响,为导电 PC/ASA/PMMA 合金的制备与应用提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: PC-110, 台湾奇美实业股份有限公司;

ASA: PW-957, 台湾奇美实业股份有限公司;

PMMA: 1F850, LG 化学公司;

ABS-g-MAH: GPMA400AB 和 GPM400AH, 前者 MAH 接枝率为 1%, 后者 MAH 接枝率为 0.6%, 青岛绿维高分子材料有限公司;

CNTs: 单壁, 山东大展纳米材料有限公司。

1.2 主要实验设备及仪器

双螺杆挤出机: SHJ-20 型, 南京杰恩特公司;

注塑机: TTI-130F2 型, 东华机械设备有限公司;

恒温鼓风干燥箱: 箱型, 台日机械科技有限公司;

邵氏 D 硬度计: LX-D 型, 上海六菱仪器厂;

电子拉力试验机: GT-AT-7000M 型, 台湾高铁检测仪器有限公司;

简支梁冲击试验机: GT-7045-MDH 型, 台湾高铁检测仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC204F1 型, 德国耐驰公司;

高阻计: ZC36 型, 上海精密仪器仪表有限公司。

1.3 试样制备

实验中所用到的各组分配比如表 1 所示。将原料进行干燥后, 按表 1 的配方将各组分配混合均匀, 然后通过双螺杆挤出机熔融共混并造粒, 经干燥后用注塑机制备标准试样。挤出工艺参数为一区温度 165℃、二区温度 175℃、三区温度 185℃、四区温度 185℃、五区温度 205℃、六区温度 195℃、机头温度

190℃、螺杆转速 120 r/min; 注塑工艺参数为喷嘴温度 225℃、一区温度 230℃、二区温度 220℃、三区温度 180℃、注射压力 55 MPa、保压时间 7 s、冷却时间 8 s。

表 1 增容剂、PMMA 及 CNTs 在 PC/ASA 合金中的配比 份

项 目	实验编号											
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]
PC 用量	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
ASA 用量	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
增容剂用量	0	5	10	15	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>m</i>
PMMA 用量					5	10	15	20	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i>	<i>n</i>
CNTs 用量									1	2	3	4

注: 表中 *m* 表示通过 1[#]~4[#] 实验所得出的最佳增容剂含量; *n* 表示通过 5[#]~8[#] 实验所得出的最佳 PMMA 含量。

1.4 性能测试与结构表征

邵氏 D 硬度按 GB/T 2411-2008 测试, 15 s 读数;

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试, I 型试样, 拉伸速率为 50 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试, 测试速度 2 mm/min, 挠度 6 mm;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 / 1eA 测试, 摆锤冲击能量 4 J;

DSC 测试: 从 25℃ 升温至 230℃, 然后降温至 -40℃, 保温 3 min, 然后以 15℃/min 的速度升温至 230℃, 保护气氛为 N₂;

体积电阻率 (ρ_v) 测试: 利用高阻计按照四点法测定试样的 ρ_v ;

冲击断面形貌表征: 利用 SEM 观察试样的冲击断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 增容剂对 PC/ASA 合金力学性能的影响

表 2 为增容剂 GPM400AB 和 GPM400AH 用量对 PC/ASA 合金力学性能的影响。

表 2 不同增容剂用量对 PC/ASA 合金力学性能的影响

项 目		增容剂用量 / 份			
		0	5	10	15
邵 D 硬度	A	79	77	76	76
	B	79	77	77	76
弯曲强度 / MPa	A	66.5	71.6	73.2	73.8
	B	66.5	70.3	72.1	72.5
缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	A	26.4	38.4	21.4	27.2
	B	26.4	31.6	28.3	23.8
拉伸强度 / MPa	A	11.2	41.0	37.1	33.1
	B	11.2	34.2	33.8	10.5
断裂伸长率 / %	A	48.7	50.8	48.1	47.2
	B	48.7	47.2	48.7	44.3

注: 表中 A 表示为牌号 GPM400AB 的增容剂 ABS-g-MAH, B 表示为牌号 GPM400AH 的增容剂 ABS-g-MAH。

从表2可以看出,加入两种不同增容剂后,PC/ASA合金的硬度略有下降,而弯曲强度均呈上升趋势。不同用量的增容剂GPM400AB和GPM400AH对合金缺口冲击强度有不同的影响,随GPM400AB用量增加,合金的缺口冲击强度波动较大,呈现先升高后降低最后又有所提高的趋势,而随GPM400AH用量增加,合金的缺口冲击强度呈现先升高后降低的趋势,两者都在其用量为5份时使合金的缺口冲击强度达到最高。另外,随增容剂用量增加,合金的拉伸强度均先升高后降低,当两种增容剂用量为5份时,合金的拉伸强度均达到最大;断裂伸长率总体上变化较小,只有在GPM400AH用量为15份时有所下降。综合来看,当两种增容剂用量为5份时,合金的综合力学性能最好,而较高的增容剂用量会在一定程度上劣化合金的韧性和强度。这是因为,少量的增容剂能够与PC结构中的酯基和ASA结构中的丙烯酸酯反应,从而提高了PC与ASA的相容性,增强了两相间的界面粘合,加强了合金的均一性,因此韧性和强度都有所提升。当增容剂用量超过5份时,随着其用量增加,可能产生以下结果:①增容剂容易形成分散相,甚至胶束,使合金“海-岛”结构明显,均一性降低;②增容剂中的酸酐基团和PC中的酯基反应,在高温剪切作用下易引起酸酐的热降解,当增容剂含量较高时,这种热降解的几率增大,易形成较多的小分子和气泡,进而破坏了合金的力学性能;③破坏合金的规整性,降低结晶度和取向度,使强度下降。

对比表2数据可以发现,在增容剂的最佳用量(5份)下,添加GPM400AB的PC/ASA合金缺口冲击强度、拉伸强度和断裂伸长率明显高于添加GPM400AH的合金。这表明具有较高MAH接枝率的增容剂可使合金的力学性能更好。因此最终确定PC/ASA合金的增容剂为GPM400AB,其最佳用量为5份。

2.2 PMMA对PC/ASA合金力学性能的影响

表3为PMMA用量对PC/ASA合金力学性能的影响。由表3可知,加入5份的PMMA后,合金的硬度、拉伸强度和弯曲强度有所提高,且随着PMMA用量增加变化不大,缺口冲击强度先略有升高而后降低,而断裂伸长率波动较大,但始终高于未加PMMA的PC/ASA合金。可以看出,PMMA能够明显提高合金的强度和硬度,当PMMA用量为5份时,合金的综合力学性能较好。

表3 PMMA用量对PC/ASA合金力学性能的影响

项 目	PMMA 用量 / 份				
	0	5	10	15	20
邵 D 硬度	77	81	82	83	83
弯曲强度 / MPa	71.6	76.6	75.8	76.8	76.9
缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	38.4	39.9	28.9	26.3	21.7
拉伸强度 / MPa	41.0	49.6	51.1	50.1	49.3
断裂伸长率 / %	50.8	80.1	60.3	84.1	54.6

2.3 合金玻璃化转变分析

图1为PC/ASA(70/30), PC/ASA/GPM400AH(70/30/5), PC/ASA/GPM400AB(70/30/5), PC/ASA/GPM400AB/PMMA(70/30/5/5)合金的DSC曲线。

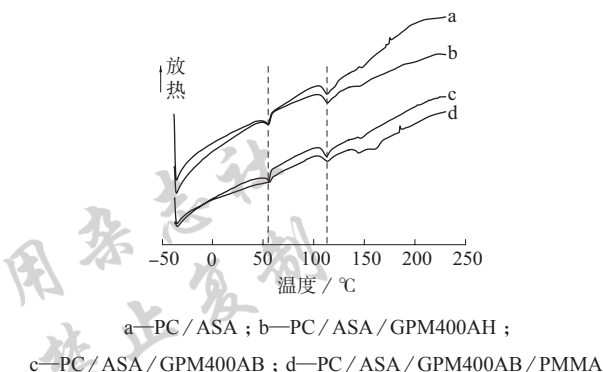


图1 不同合金的DSC曲线

从图1可以看出,前3种合金在55℃左右时均有一个吸热峰,而PC/ASA/GPM400AB/PMMA合金在此处的吸热峰很不明显。根据PC/ASA合金中的组分推断,该吸热峰为合金中ASA组分的玻璃化转变吸热峰,这说明少量PMMA的加入能够提高合金中分子链间的相互作用。致使在此温度区间内ASA的玻璃化转变峰不明显。加入增容剂GPM400AH或GPM400AB后,第一个玻璃化转变峰的出现略有延迟,这是因为加入增容剂后,合金中ASA分子链段的移动受到限制,只有在更高的温度下分子链段才能获得更多的能量和自由体积发生移动,其玻璃化转变温度(T_g)由此升高,加入GPM400AH和GPM400AB增韧剂的合金中的ASA的 T_g 分别为55.75℃和55.53℃。这说明增容剂GPM400AB对PC/ASA合金的增容作用比GPM400AH稍大。

4种合金在114℃左右均有吸热峰,此峰为合金中PC的玻璃化转变吸热峰。同PC/ASA合金相比,加入GPM400AH的合金中PC的 T_g 略有升高,而加入GPM400AB的合金中PC的 T_g 略有降低。可以看出,与GPM400AH相比,GPM400AB使合金中的PC及ASA的 T_g 更为靠近,说明其在改善合金相

容性方面比 GPM400AH 更为优秀。加入 PMMA 后,合金中 PC 的 T_g 略有升高,这是因为 PMMA 增加了分子间的作用力,减小了 PC/ASA 分子链间的自由体积。不过总体而言, GPM400AB, GPM400AH 和 PMMA 对 PC/ASA 合金的 T_g 影响不大。

2.4 CNTs 对 PC/ASA/PMMA 合金性能的影响

(1) 力学性能。

表 4 为 CNTs 对 PC/ASA/PMMA 合金力学性能的影响。

表 4 CNTs 用量对 PC/ASA/PMMA 合金力学性能的影响

项 目	CNTs 用量 / 份				
	0	1	2	3	4
邵 D 硬度	81	82	83	83	82
弯曲强度 / MPa	76.6	77.7	78.3	78.7	79.1
缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	39.9	42.1	38.5	20.1	12.2
拉伸强度 / MPa	49.6	52.6	53.2	48.1	46.3
断裂伸长率 / %	80.3	62.5	59.0	43.6	42.8

从表 4 可知,在合金中加入 CNTs,其硬度和弯曲强度有所提高,这是因为 CNTs 的刚性很大,远高于 PC 和 ASA,因此即使少量的 CNTs 也能提高合金的硬度和弯曲强度。当 CNTs 的用量较少时,合金的缺口冲击强度和拉伸强度有所提高,但当 CNTs 用量较高时,两者均下降,其中拉伸强度下降的幅度较小,而缺口冲击强度下降的幅度较大。这可能是因为 CNTs 粒径较小,表面能大,用量较多时在合金中分散性差,严重影响了合金的性能。加入 CNTs 后,合金的断裂伸长率明显降低。当 CNTs 质量分数为 1% 时, PC/ASA/PMMA 合金的综合力学性能最好。

(2) 导电性能。

图 2 为 CNTs 用量对 PC/ASA/PMMA 合金 ρ_v 的影响。

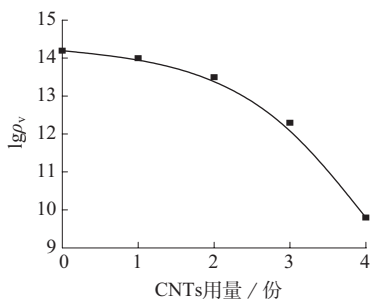


图 2 CNTs 的含量对合金导电性能的影响

由图 2 可以看出,向 PC/ASA/PMMA 合金中加入 1~2 份的 CNTs 时,合金的 ρ_v 变化较小,加入 3~4 份的 CNTs 时,合金的 ρ_v 明显降低,当 CNTs 用量为 4 份时, ρ_v 由未加 CNTs 的 $4 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 $7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右。

由此可见, CNTs 的用量越高,合金的 ρ_v 越低,但较高的 CNTs 用量会导致合金的韧性下降,因此,可通过调整 CNTs 用量来满足不同场合的应用要求。

3 结论

(1) 当增容剂 ABS-g-MAH 用量为 5 份时, PC/ASA 合金的综合力学性能最佳,其中 MAH 接枝率较高的增容剂对合金的增容效果更好。

(2) 加入 5 份的 PMMA 可提高 PC/ASA 合金的力学性能,但随 PMMA 用量增加,合金的缺口冲击强度下降。

(3) 少量的 CNTs 提高了 PC/ASA/PMMA 合金的力学性能,但随着 CNTs 用量增加,合金的韧性明显下降,当 CNTs 质量分数为 1% 时, PC/ASA/PMMA 合金的综合力学性能最好。

(4) 当 CNTs 用量较低时,合金的导电性能变化较小,当 CNTs 用量较高时,合金的导电性能明显提升,当 CNTs 用量为 4 份时, ρ_v 下降到 $7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右。

参考文献

- [1] 孙本惠. 高分子合金膜体系的相容性 [J]. 膜科学与技术, 2011, 31(3):185-201.
Sun Benhui. Polymer blend miscibility and compatibility study for polymer alloy membrane material modification [J]. Membrane Science and Technology, 2011, 31(3):185-201.
- [2] 刘丹丹, 郭庆时. 透明 PC 用阻燃剂的研究与应用进展 [J]. 工程塑料应用, 2008, 36(9):82-84.
Liu Dandan, Guo Qingshi. Progress in research and application of flame retardant for transparent polycarbonate [J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(9):82-84.
- [3] 马令庆, 林润雄. 耐候型 ASA 树脂的制备及其性能研究 [J]. 塑料工业, 2012, 40(5):110-114.
Ma Lingqing, Lin Runxiong. Study on preparation and properties of weather-resistant ASA resin [J]. China Plastics Industry, 2010, 40(5):110-114.
- [4] 唐国栋, 陈思, 王旭, 等. PMMA/ASA 合金的制备及其性能研究 [J]. 塑料工业, 2010, 38(10):28-31.
Tang Guodong, Chen Si, Wang Xu, et al. Preparation and property study of PMMA / ASA alloy [J]. China Plastics Industry, 2010, 38(10):28-31.
- [5] 乔晋忠, 酒红芳, 王通. PC/MWCNT 纳米复合薄膜的制备及性能研究 [J]. 山西化工, 2014, 34(2):1-4.
Qiao Jinzhong, Jiu Hongfang, Wang Tong. Study on Preparation and properties of polycarbonate / MWCNT nano-composite films [J]. Shanxi Chemical Industry, 2014, 34(2):1-4.