

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.09.006

改性 PC/ABS 合金的研究^{*}

周健,徐泽平,杨菁菁,朱云峰,徐亚平

(江苏理工学院材料工程学院,江苏常州 213001)

摘要:以聚碳酸酯(PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)为主体材料,以苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(SAG-002)和甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、有机硅组成共聚物(S-2001)为增容剂,通过熔融混合挤出制得PC/ABS合金。对PC/ABS合金的力学性能、流动性能、热性能进行测试和分析,采用差示扫描量热(DSC)仪观察两种增容剂对PC/ABS合金玻璃化转变温度的影响,并讨论了增容剂在PC/ABS合金中的作用机理。研究发现,在增容剂SAG-002用量为2份时,随PC含量的增加,PC/ABS合金的力学性能随之提高;增容剂S-2001在该PC/PBT合金中有明显的增韧作用;在PC/ABS(质量比为80/20)中,加入2份增容剂SAG-002和4份的增容剂S-2001,PC/ABS合金的相容性达到最佳状态。

关键词:合金;力学性能;增容剂;相容性

中图分类号: TQ327.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)09-0025-05

Study of Modifying PC/ABS Alloy

Zhou Jian, Xu Zeping, Yang Jingjing, Zhu Yunfeng, Xu Yaping

(School of Material Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

Abstract: PC/ABS alloy was prepared by melt mixing and extrusion with PC and ABS as resin matrix, styrene-acrylonitrile-glycidyl methacrylate copolymer (SAG002) and methyl methacrylate-styrene-organosilicone copolymer(S2001) as compatibilizer. The mechanical, fluidity, thermal properties of the PC/ABS alloy were characterized and analyzed. The effects of compatibilizers with different contents of glass transition temperature of PC/ABS alloy were measured with DSC. Furthermore, the compatibility mechanism of the compatibilizers in the PC/ABS alloy was discussed. The test results show the mechanical properties of the PC/ABS alloy is strengthened with increasing PC content in PC/ABS alloy after adding compatibilizer(SAG-002) with its content being two phr. The compatibilizer(SAG-002) has an obvious toughening action for PC/ABS alloy. The PC/ABS alloy shows the best compatibility, which is composed of 80% PC and 20% ABS with adding two phr SAG-002 and four phr S-2001.

Keywords: alloy; mechanical property; compatibilizer; compatibility

聚碳酸酯(PC)为无定形态聚合物,韧性好,在较宽的温度范围内具有优良的刚性、抗冲击性和尺寸稳定性,但PC的熔体黏度大,流动性、耐溶剂性、耐磨性差,缺口冲击强度低;而丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)的性能介于工程塑料和通用塑料之间,具有良好的耐冲击性能和成型加工性能。PC/ABS合金兼有ABS和PC的优点,既具有良好的成型流动性能又有较高的热变形温度^[1-2]。与PC相比,PC/ABS合金降低了熔体黏度,改善了加工性能,并大大提高了产品耐应力开裂性能;与ABS相比,PC/ABS合金提高了耐热性和耐候性^[3-5]。PC/ABS合金可用于制造汽车仪表板及其它部件、汽车内部饰件和汽车外饰件等^[6-7]。PC、ABS的分子链中均含有大量的苯环结构,PC的溶解度参数

为 $39.8 \sim 41.0(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$,ABS的溶解度参数为 $40.2 \sim 41.9(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$,两者比较接近,说明PC与ABS具有一定的相容性^[8]。但实际应用中仍然存在性能不稳定、接缝强度低等缺陷^[10]。为了有效地改善界面的相容性,提高PC/ABS合金的力学性能,在其共混体系中加入增容剂^[9-11]。

采用苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(SAG-002)和甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-有机硅组成共聚物(S-2001)为增容剂对PC/ABS进行改性研究,对PC/ABS合金材料的力学性能、热性能进行分析讨论。

^{*} 国家自然科学基金项目(21204032)

联系人:周健,教授,长期从事高分子材料改性加工研究

收稿日期:2014-06-27

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: ET3117 550115, 拜耳(中国)有限公司;

ABS: 757K, 镇江奇美化工有限公司;

甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-有机硅共聚物: S-2001, 日本三菱公司;

苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物: SAG-002, 南通日之升高分子新材料科技有限公司。

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;

双螺杆挤出机: SHJ-20 型, 南京盛驰(富亚)橡塑机械制造有限公司;

注塑机: K120V 型, 佛山市顺德区凯迪威机械有限公司;

万能材料试验机: CMT4104 型, 三思泰捷有限责任公司;

热变形维卡试验机: ZWK1302-2 型, 深圳市新三思材料测试有限公司;

冲击试验机: 1400-1 型, 深圳市新三思材料测试有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q20 型, 美国 TA 仪器。

1.3 试样制备

表 1 列出不同配比 PC/ABS 合金实验配方, 表 2 列出以 PC 80 份与 ABS 20 份的合金为基础, 加入不同增容剂的配方。

表 1 PC/ABS 合金组成实验配方

试样编号	PC	ABS	增容剂 (SAG-002)	抗氧剂 (1010)	抗氧剂 (168)
1 [#]	0	100	0	0.1	0.2
2 [#]	20	80	2	0.1	0.2
3 [#]	40	60	2	0.1	0.2
4 [#]	60	40	2	0.1	0.2
5 [#]	80	20	2	0.1	0.2
6 [#]	100	0	0	0.1	0.2

表 2 PC/ABS 合金不同增容剂实验配方

试样编号	增容剂 (SAG-002)	增容剂 (S-2001)	抗氧剂 (1010)	抗氧剂 (168)
7 [#]	0	0	0.1	0.2
8 [#]	2	0	0.1	0.2
9 [#]	4	0	0.1	0.2
10 [#]	6	0	0.1	0.2
11 [#]	0	2	0.1	0.2
12 [#]	0	4	0.1	0.2
13 [#]	0	6	0.1	0.2

将 ABS 与 PC 分别在 90, 110 °C 下鼓风干燥 12 h, 然后按表 1、表 2 比例分别在高速混合机中混

合, 用双螺杆挤出机熔融共混挤出、冷却、切粒, 所得粒料再在 90 °C 下鼓风干燥 10 h 后注射成标准试样。

挤出工艺条件: 螺杆转速为 180 r/min, 进料转速为 170 r/min, 螺杆造粒温度为 230 ~ 250 °C, 机头温度为 250 °C。

注塑工艺条件: 一区至三区温度分别为 255, 260, 270 °C, 喷嘴温度为 260 °C, 保压时间为 8 s, 冷却时间为 15 s, 注塑压力为 70 MPa。

1.4 性能测试与表征

拉伸强度按 GB/T 1042-2006 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

维卡软化温度按 GB/T 8802-2001 测试;

熔体流动速率(MFR)按 GB/T 3682-2000 标准测试;

DSC 分析: 氮气气氛下以 10 °C/min 的升温速率从室温升至 200 °C, 并保温 5 min, 以消除热历史, 然后以同等速率降至室温, 最后再升至 200 °C, 记录熔融曲线。

2 结果与讨论

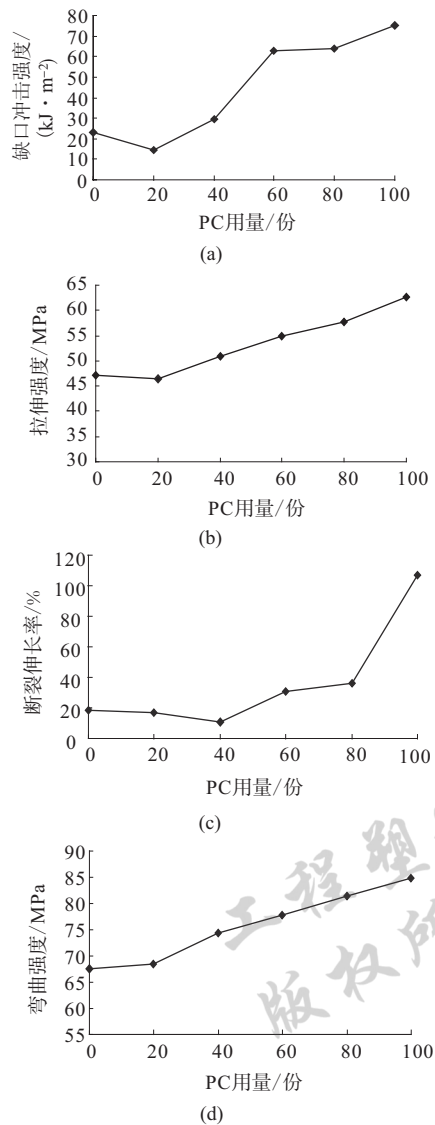
2.1 不同配比 PC/ABS 合金的力学性能

图 1 给出在 SAG-002 存在下, 不同 PC/ABS 质量比的 PC/ABS 合金的力学性能。

由图 1 可见, 随着 PC 用量增加, PC/ABS 合金的缺口冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度随之增加。其原因是 PC 从分散相转变为连续相过程中, PC/ABS 共混物界面在增容剂的存在下始终保持良好的相容性, 导致 PC/ABS 合金的综合力学性能递增。

2.2 增容剂 SAG-002 在 PC/ABS 合金中的相容机理

增容剂 SAG-002 含有苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸缩水甘油酯 3 种结构单元, 甲基丙烯酸缩水甘油酯结构单元中含有环氧基团(环氧当量为 400 ~ 850 g/mol), 在高温和剪切作用下, 该环氧基可与 PC 端基(羟基)发生反应^[12], 反应式如图 2 所示, 同时苯乙烯结构单元和丙烯腈结构单元与 ABS 分子链有良好的结构相似性。所以当增容剂 SAG-002 分散于 PC/ABS 合金中, 在 PC 和 ABS 相界面之间起到了“架桥”作用, 明显降低两相界面张力, 使分散相粒子明显细化, 提高了 PC/ABS 合金的力学性能。



a—缺口冲击强度; b—拉伸强度; c—断裂伸长率; d—弯曲强度

图1 PC/ABS 合金力学性能

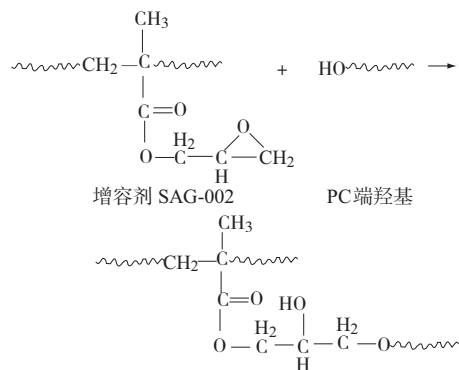
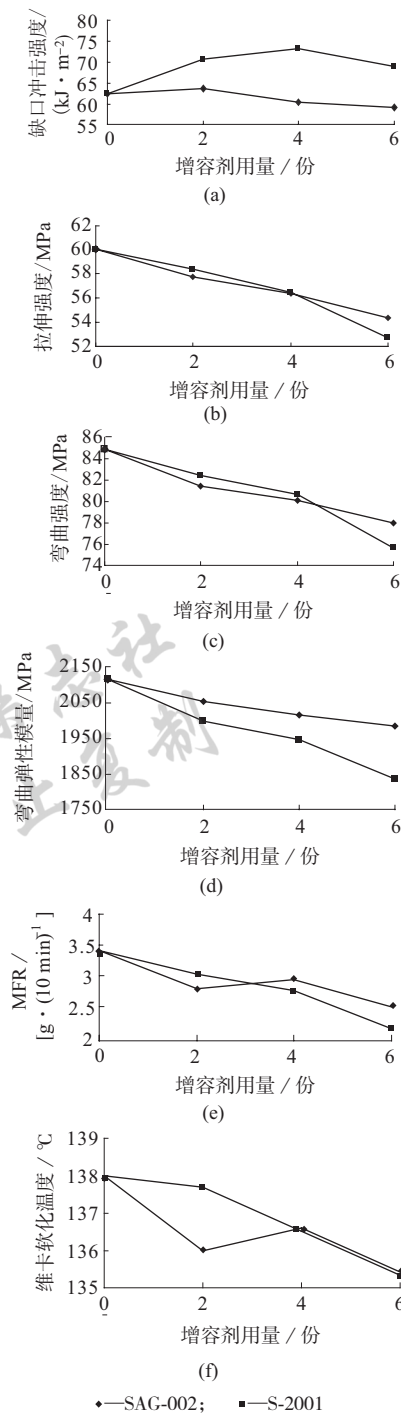


图2 增容剂 SAG-002 与 PC 端基反应式

2.3 不同增容剂对 PC/ABS 合金性能的影响

图3给出了增容剂(SAG-002)和增容剂(S-2001)对PC/ABS合金性能的影响。

由图3a可见,随着增容剂用量的增加,PC/



a—缺口冲击强度; b—拉伸强度; c—弯曲强度; d—弯曲弹性模量; e—MFR; f—维卡软化温度

图3 不同增容剂用量对 PC/ABS 合金性能的影响

ABS/增容剂 S-2001 合金的缺口冲击强度增加,增容剂 S-2001 用量为 4 份时达到最大。其原因是增容剂 S-2001 分子链中有机硅链段柔性大,当 PC/ABS 合金受到冲击外力作用时,增容剂 S-2001 分散相通过柔性分子链段运动吸收冲击功。由图 3b, 3c, 3d 可知, PC/ABS 合金的拉伸强度、弯曲强度、

弯曲弹性模量随着增容剂用量的增加有不同程度的下降。其原因是在 PC/ABS 质量比为 80/20 情况下,增容剂中的基团过量导致其能与更多的 PC 结合,在高温及剪切作用下导致 PC 的热降解,导致分子链断裂^[13],从而使 PC/ABS 合金拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量下降。

由图 3e,3f 可见,PC/ABS 合金 MFR 和维卡软化温度随着增容剂用量的增加有所下降。其原因是增容剂的加入增强了两组分间的作用力,从而使合金的熔体流动粘滞力增大,熔体黏度增大;而维卡软化温度随着增容剂用量的增加而下降可能是由于 PC 的热降解引起的。

2.4 SAG-002, S-2001 不同用量对 PC/ABS 合金玻璃化转变温度(T_g)的影响

图 4 示出加入不同份数 SAG-002, S-2001 增容剂后 PC/ABS 合金的 DSC 曲线。由 DSC 曲线得出增容剂 SAG-002 与 S-2001 加入不同份数时,PC, ABS 链段的 T_g 数值如表 3、表 4 所示。聚合物的 T_g 与其组成和结构密切相关,利用 T_g 可以研究非晶态共混物的相容性。由表 3 可见,在未加增容剂 SAG-002 前,PC 的 T_g 与 ABS 的 T_g 差值(ΔT_g)为 30.31℃,当加入 2 份增容剂 SAG-002 时,PC 与 ABS 的 ΔT_g 为 29.72℃,为最小值,说明此时的 PC/ABS 合金材料的相容性达到最好状态。

由表 4 可见,未加入增容剂时,PC 与 ABS 的 ΔT_g 为 30.31℃;加入 4 份增容剂 S-2001 时,PC 与 ABS 的 ΔT_g 下降至 29.86℃,说明加入 4 份的增容剂 S-2001 时,其起到的相容效果最好。

表 3 SAG002 不同用量下 PC/ABS 合金的 T_g /℃

SAG-002 用量 / 份	T_g (ABS)	T_g (PC)	ΔT_g
0	112.46	142.77	30.31
2	112.13	141.85	29.72
4	112.23	142.36	30.13
6	112.11	141.99	29.88

表 4 S2001 不同用量下 PC/ABS 合金的 T_g /℃

S-2001 用量 / 份	T_g (ABS)	T_g (PC)	ΔT_g
0	112.46	142.77	30.31
2	111.90	142.16	30.26
4	112.42	142.28	29.86
6	112.69	142.85	30.16

4 结论

(1) 在增容剂 SAG-002 用量为 2 份时,随 PC 用量的增加,PC/ABS 合金的力学性能随之提高。

(2) 在 PC/ABS 质量比为 80/20 时,增容剂 SAG-002 和增容剂 S-2001 的加入会导致 PC/ABS 合金强度下降。

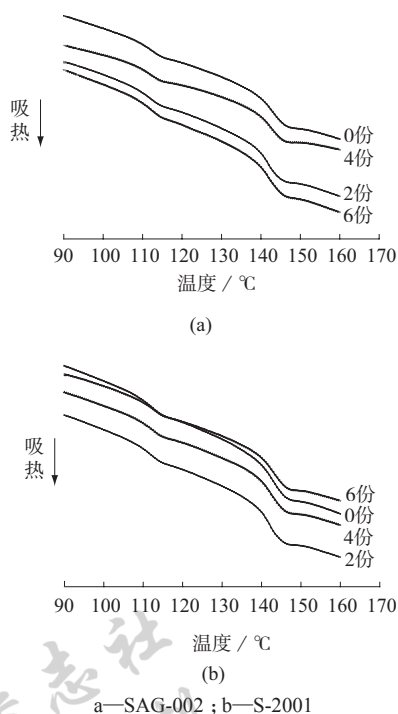


图 4 不同增容剂用量的 PC/ABS 合金的 DSC 图

(3) 增容剂 S-2001 对 PC/ABS 合金有明显的增韧效果。

(4) 在 PC/ABS 质量比为 80/20 情况下,加入 2 份增容剂 SAG-002 和 4 份增容剂 S-2001 时,PC 与 ABS 的 ΔT_g 分别为最小,PC/ABS 合金的相容性达到最佳状态。

参考文献

- [1] 周健,吴承旭,王国军,等. 增韧改性聚对苯二甲酸丁二酯/聚碳酸酯共混物非等温结晶动力学与力学性能[J]. 化工学报,2011,62(12):3588-3594.
Zhou Jian, Wu Chengxu, Wang Guojun, et al. Non-isothermal crystallization kinetics and mechanical properties of polybutylene / polycarbonate / blends with modified by toughening agent[J]. CIESC Journal,2011,62(12):3588-3594.
- [2] 戈明亮. 国内聚碳酸酯/ABS 合金力学性能的研究进展[J]. 广州化工,2005,33(3):13-15.
Ge Mingliang. The development of study mechanic properties of PC / ABS alloy[J]. Guangzhou Chemistry,2005,33(3):13-15.
- [3] Fang Qinzhi, Wang Tiejun, Li Huimin. Large tensile deformation behavior of PC / ABS alloy[J]. Polymer,2006,47(14):5174-5181.
- [4] Fang Qinzhi, Wang Tiejun, Li Huimin. Overload effect on the fatigue crack propagation of PC / ABS alloy[J]. Polymer,2007,48(22):6691-6706.
- [5] Zong Ruowen, Hu Yuan, Wang Shaofen, et al. Thermogravimetric evaluation of PC / ABS montmorillonite nanocomposite[J]. Polymer Degradation and Stability,2004,83(3):423-428.
- [6] 钱志国,姚晓宁,景肃,等. 工程塑料及其合金在汽车工业上的应用[J]. 工程塑料应用,2008,36(11):45-49.
Qian Zhiguo, Yao Xiaoning, Jing Su, et al. The application of

- engineering plastics and their alloy in automobile industry[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(11):45-49.
- [7] 王滕宁,刘军. 塑料在国外汽车中的应用[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(7):35-38.
- Wang Tengning, Liu Jun. Application of plastics in the automobiles abroad[J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(7):35-38.
- [8] 周健,吴承旭,王国军,等. 复合阻燃体系在阻燃聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯合金中的应用机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(12): 106-109.
- Zhou Jian, Wu Chengxu, Wang Guojun, et al. Application mechanism of composite flame retardant system in polycarbonate/polybutylene terephthalate alloy[J]. Polymer Materials Science and Engineer, 2012, 28(12): 106-109.
- [9] Bai H Y, Zhang Y, Zhang Y X. Crystallization kinetics of toughed PBT/PC blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(3): 1295-1308.
- [10] Pawlowski K H, Scharfel B. Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(dipheyl phosphate) and bisphenol a bis(dipheyl phosphate) in polycarbonate / acrylonitrile-butadienestyrene blends[J]. Journal of Polymer International, 2007, 56(11):1404-1414.
- [11] 王斌,罗明华,辛敏琦,等. 新一代高性能 PC/ABS 合金的研究[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(8):23-26.
- Wang Bin, Luo Minghua, Xin Minqi, et al. New generation of high performance polycarbonate / acrylonitrile-butadiene-styrene blends[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(8):23-26.
- [12] 葛腾杰,佟华芳,王文燕,等. 增容剂对 PC/ABS 合金力学性能的影响[J]. 化学与生物工程, 2010, 27(8):74-76.
- Ge Tengjie, Tong Huafang, Wang Wenyan, et al. Influence of compatibilizer on mechanical properties of PC / ABS alloy[J]. Chemistry & Bioengineering, 2010, 27(8):74-76.
- [13] 王久芬,周海骏,姜丽萍. 增容剂对 PC/ABS 合金性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(6):1-4.
- Wang Jiufen, Zhou Haijun, Jiang Liping. Influence of compatibilizers on mechanical property of PC / ABS alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2001, 29(6):1-4.

SABIC 拟在欧生产可再生聚烯烃

沙特基础工业公司 (SABIC) 计划在欧洲的乙烯裂解装置中以废动物油和植物油为原料,生产和销售全系列的可再生聚乙烯和聚丙烯树脂。该项目旨在帮助客户(尤其是包装领域)满足消费者对可持续发展和可再生能源产品的需求。它将采用国际可持续发展和碳认证 (ISCC+) 方案,从源头到最终产品的整个价值链来保证其可再生能源的内容和标准。

据悉, SABIC 在欧洲的乙烯裂解装置无需改造,即可灵活加工动物油和植物油。SABIC 公司位于荷兰的赫伦乙烯裂解装置将首先采用可再生原料生产聚合物。

ISCC+ 认证是一个“质量平衡系统”,意味着进入裂解装置的每吨可再生原料所生产的产品量是一定的。这些产品可以标注为应用了可再生原料。沙特基础工业公司表示,独立的第三方检测机构已检查了其可靠性。任何形式的可被转化成燃料的废油或脂肪,都可用作原料,包括从肉类加工或其它工业来源的废植物油或动物脂肪。

该公司计划未来数月还将把可再生聚烯烃生产扩大至德国的一个生产厂。SABIC 称,其客户也将采用 ISCC+ 认证系统,以证明其产品采用的是可再生原料。(色母粒网)

美国发布增塑剂风险报告,或对我国企业产生较大影响

7月18日,美国消费品安全委员会慢性危害顾问小组 (CHAP) 发布了玩具和儿童护理产品中邻苯二甲酸酯及其替代物的危害分析报告。经过四年的研究调查, CHAP 报告对于儿童用品中涉及的各种邻苯二甲酸酯(包括 CPSIA 没有列明的)均进行了分析,根据 CPSIA 法案第 108 条的规定,由于对儿童生殖系统和内分泌系统的危害,邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP),邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 和邻苯二甲酸苄丁酯 (BBP) 三类邻苯增塑剂在 2008 年就被实施永

久禁令,而邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP),邻苯二甲酸二异癸酯 (DIDP) 和邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP) 则处于暂时禁用。而据 CHAP 此次发布的报告, DIDP 和 DNOP 被建议继续实施过渡禁令, DINP 则被建议永久禁用,一旦美国消费品安全委员会 (CPSC) 最终采纳专家组的意见后,任何玩具和儿童护理产品中的 DINP 含量均不得超过 0.1%。

报告还建议,对另外 4 类企业相对陌生的邻苯增塑剂邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)、邻苯二甲酸二戊酯 (DPENP)、邻苯二甲酸二己酯 (DHEXP) 和邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP) 实施永久禁令,这将进一步缩小企业的增塑剂选择空间。此外,报告对部分在玩具中广泛使用的非邻苯类增塑剂如对苯二甲酸二辛酯 (DOTP), Eastman 168, 环己烷-1,2-二甲酸二异壬基酯 (DINCH), 二乙基羟胺 (DEHA), 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇双异丁酸酯 (TXIB) 和乙酰基柠檬酸三正丁酯 (ATBC) 等也进行了风险评估。但目前暂未建议 CPSC 采取行动,由于此类增塑剂作为邻苯二甲酸酯的替代物已经被广泛使用,出口企业应密切关注相关动态。

玩具等儿童用品是我国的重要出口商品,年出口额超过 120 亿美元,美国市场就占到出口量的三成以上。而对于我国出口企业而言,由于 CHAP 报告涉及的增塑剂众多,除了 DEHP, DBP 等几类常见增塑剂外,企业对其它增塑剂大多都比较陌生。

需要指出的是,我国最新修订并拟于 2016 年 1 月实施的强制性玩具安全标准 GB 6675-2014 主要参照欧盟标准制定,其中已对 DEHP 等 6 类常见增塑剂提出限量指标,而对 CHAP 报告中提议新增实施永久禁令的 DIBP, DPENP 等增塑剂,新标准和欧盟标准都未出台强制性措施,一旦 CPSC 采纳并实施 CHAP 报告的相关建议,可能对我国企业产生较大影响。(色母粒网)