

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.02.004

# 核壳型 MBS 增韧 PC 研究

申景强, 刘振华, 诸泉, 蒋文真

(广州市合诚化学有限公司, 广州 510530)

**摘要:** 利用双螺杆挤出机制备了核壳结构的甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯塑料(MBS)与聚碳酸酯(PC)的熔融共混物。研究了 MBS 对 PC/MBS 合金常温力学性能和低温缺口冲击强度的影响; 利用原子力显微镜观察了 MBS 在 PC/MBS 合金中的分布形态; 扫描电子显微镜观察表明, MBS 增韧 PC 的机理符合空穴理论。

**关键词:** 聚碳酸酯; 核壳型; 甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯塑料; 增韧; 低温

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)02-0016-03

## Research of Core-Shell Structure Methyl Methacrylate-Butadiene-Styrene Plastic on Toughening of Polycarbonate

Shen Jingqiang, Liu Zhenhua, Zhu Quan, Jiang Wenzhen

(Guangzhou Honsea Chemistry Co. Ltd., Guangzhou 510530, China)

**Abstract :** Polycarbonate (PC)/core-shell structure methyl methacrylate-butadiene-styrene (MBS) alloy was prepared by means of twin screw extruder. The effect of MBS on mechanical property and low temperature impact of PC/MBS alloy was studied and the phase mode of MBS in the alloy was observed with atomic force microscopy. The fracture analysis of the alloy showed the toughening mechanism of PC by MBS conformed to cavitation theory.

**Keywords :** polycarbonate ; core-shell structure ; methyl methacrylate-butadiene-styrene plastic ; toughening ; low temperature

由于聚碳酸酯(PC)分子结构中包含了柔性的碳酸酯基与刚性的苯环,从而使其具有优良的透光性、优秀的耐热性、理想的可化学修饰性、易于物理改性,以及良好的冲击韧性、抗蠕变性、电绝缘性、耐候性、耐化学药品性等优点,使其应用范围迅速扩展,成为工程塑料中发展最快的品种<sup>[1-2]</sup>。但是由于 PC 的黏度相对较高,加工过程中流动性不理想,是一种典型的缺口敏感性材料<sup>[3]</sup>,特别是在低温下,更为突出。为改善 PC 的缺口敏感性,增加 PC 的缺口冲击强度,通常将其与其它树脂进行共混改性<sup>[4-8]</sup>。而 PC 与大多数弹性体的相容性不佳,界面张力大,粘结力较弱,弹性体在 PC 基体中不能均匀分布,难以达到较好的增韧效果。笔者采用核壳型的甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯塑料(MBS)与 PC 共混,制备了 PC/MBS 合金,在保证 PC 常温力学性能的同时,大大改善了 PC 的低温韧性,同时对 PC/MBS 合金的相形态和增韧机理进行了研究。

### 1 实验部分

#### 1.1 原材料

PC : 1201-10, 熔体流动速率为 10 g/10 min, 韩

国 LG 公司;

MBS : E920, 法国 Arkema 公司。

#### 1.2 仪器及设备

高速混合机: SHR-25A 型, 张家港市轻工机械厂有限公司;

同向双螺杆挤出机: TSE-40B 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

电子万能拉伸试验机: BT1-FR020TH.A50 型, 德国 Zwick 公司;

摆锤冲击试验机: BPI-25STAC.10 型, 德国 Zwick 公司;

缺口制样机: 1251 型, 深圳市新三思材料检测公司;

电热恒温鼓风干燥箱: DHG-9620A 型, 上海一恒科学仪器有限公司;

程式恒温恒湿试验机: FZ-9704 型, 东莞市瀚阳电子仪器有限公司;

原子力显微镜: DI/MultiMode 型, 美国 Veeco

联系人: 申景强, 硕士, 主要从事工程塑料改性研究

收稿日期: 2011-12-08

公司;

扫描电子显微镜 (SEM): FEI XL-30 型, 荷兰飞利浦公司。

### 1.3 PC/MBS 合金的制备

将 PC 置于 120℃ 的鼓风干燥箱内干燥 8 h, MBS 置于 80℃ 的鼓风干燥箱内干燥 8 h。将干燥好的原料按照比例混合均匀, 经同向双螺杆挤出机挤出, 水冷切粒。将所得粒料经注塑机注塑制得标准试样, 注塑温度为 300℃; 利用缺口制样机制备缺口试样。

### 1.4 性能测试

悬臂梁缺口冲击强度按 ISO 180-2000 测试, 测试温度为 23℃, 低温缺口冲击强度测试条件: 将带缺口的冲击试样放置设定的低温试验箱中 4 h, 取出试样, 在 5 s 之内完成实验测试;

拉伸强度按 ISO 527-2-1993 测试, 拉伸速度为 50 mm/min, 温度为 23℃;

利用原子力显微镜观察 MBS 在 PC/MBS 合金中的分布形态并拍照;

采用 SEM 观察 PC/MBS 低温冲击后试样的断面结构形态并拍照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PC/MBS 合金的力学性能

图 1 示出 MBS 用量对 PC/MBS 合金缺口冲击强度、拉伸强度的影响。

由图 1 可以看出, 随着 MBS 用量的增加, PC/MBS 合金的缺口冲击强度先增加后降低, 在 MBS 质量分数为 5% 时, 缺口冲击强度达到最大, 比纯 PC 增加了大约 11 kJ/m<sup>2</sup>。这说明 PC, MBS 之间具有一定的相容性, 随着 MBS 用量的增加, 界面张力减小, 粘结力增加, 所以缺口冲击强度增加; 但当 MBS 的质量分数超过 5% 之后, 反而影响了 PC, MBS 的相容性, 界面张力增加, 粘结力减弱, 导致缺口冲击强度又逐渐下降。

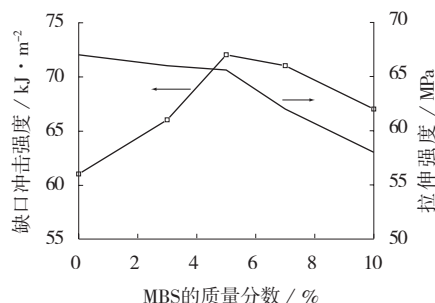


图 1 MBS 用量对 PC/MBS 合金缺口冲击强度和拉伸强度的影响

从图 1 还可看出, 随 MBS 用量的增加, PC/MBS 的拉伸强度呈现下降的趋势, 但当 MBS 质量分数小于 5% 时, 下降趋势较缓, 并且当 MBS 质量分数为 5% 时, PC/MBS 合金的拉伸强度与纯 PC 相比仅仅下降了大约 1.5 MPa; 当 MBS 质量分数大于 5% 以后, 下降趋势较快。这也验证了 MBS 质量分数小于 5% 时, PC 和 MBS 的相容性较好, MBS 质量分数大于 5% 以后, 两者间的相容性降低。

由以上可以看出, 当 MBS 的质量分数为 5% 时, PC/MBS 合金的综合力学性能最佳。

### 2.2 PC/MBS 合金的低温韧性

图 2 示出 -20℃ 和 -40℃ 下 MBS 的质量分数对 PC/MBS 合金缺口冲击强度的影响。由图 2 可以看出, 无论是在 -20℃ 还是在 -40℃, 随着 MBS 用量的增加, PC/MBS 合金的缺口冲击强度都是先增加后降低, 在 MBS 质量分数为 5% 时, 缺口冲击强度达到最大。这也验证了 MBS 质量分数为 5% 时, MBS 与 PC 的相容性最佳, 界面张力最小, 粘结力最大。

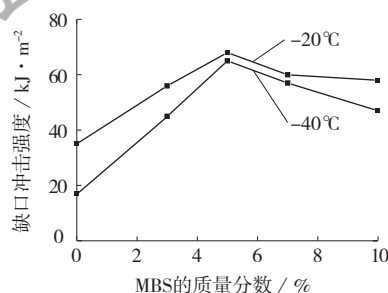


图 2 MBS 用量对 PC/MBS 合金缺口冲击强度的影响

由图 2 还可以看出, 在 -40℃, 当 MBS 的质量分数为 5% 时, PC/MBS 合金的缺口冲击强度是纯 PC 的 3.82 倍, 而在 -20℃, 当 MBS 质量分数为 5% 时, PC/MBS 的缺口冲击强度是纯 PC 的 1.94 倍, 这说明了 MBS 对于改善 PC 的低温韧性非常有效。

### 2.3 PC/MBS 合金的相形态

为研究 MBS 对 PC/MBS 合金的增韧作用, 笔者对 MBS 质量分数为 5% 的 PC/MBS 合金进行了原子力显微镜分析。

图 3 示出 MBS 质量分数为 5% 的 PC/MBS 合金的相形态。

由图 3 可以看出, 当 MBS 的质量分数为 5% 时, MBS 在 PC/MBS 合金中的分布非常均匀, PC 和 MBS 有着良好的粘结力, 从而为 PC/MBS 合金提供了优异的缺口冲击韧性。

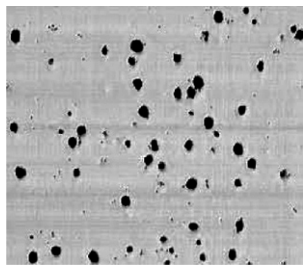
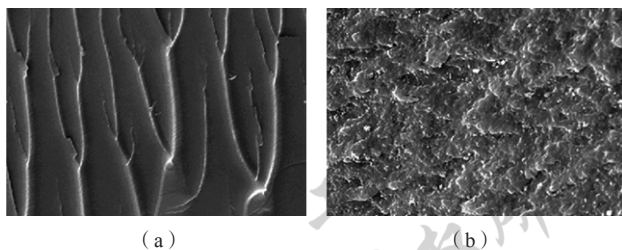


图3 MBS质量分数为5%时的PC/MBS合金的相形态

#### 2.4 PC/MBS合金冲击断面的SEM分析

为了研究MBS改善PC低温韧性的原理,笔者对纯PC和MBS质量分数为5%的PC/MBS合金在 $-40^{\circ}\text{C}$ 下的缺口冲击试样断面进行了SEM观察,结果如图4所示。由图4可以看出,纯PC的缺口冲击断面比较光滑平整,表现为脆性断裂;而当MBS质量分数为5%时,PC/MBS合金的缺口冲击断面变得凹凸不平,由此可以看出由于MBS的加入,使其发生了由脆性断裂向韧性断裂的转变。



a—PC/MBS质量比为100/0;b—PC/MBS质量比为95/5

图4 PC和PC/MBS冲击断面的SEM照片

由图4b可以看出,加入MBS增韧以后,冲击断面出现了许多空穴,这可能是MBS空穴化的结果,而这些空穴在PC/MBS合金经受低温冲击时可以吸收冲击能量,从而提高缺口冲击强度,达到低温增韧的目的。

#### 2.5 增韧机理

以核壳型MBS作为冲击改性剂来增韧PC,具有比一般弹性体增韧效果好的优点。首先,核壳型MBS采用乳液聚合方法制备,MBS粒子的粒径在聚合中可控,可以合成出适合增韧PC的最佳粒径,并且粒径分布比较窄;其次,核壳型MBS粒子受到表面硬壳的保护,在与PC共混过程中,粒径不容易

发生变化,更有利于PC的增韧;第三,MBS粒子的外壳与PC具有较好的相容性,保证了MBS的增韧效果。因此,核壳型MBS增韧PC获得了令人满意的效果。其增韧机理为:在 $-40^{\circ}\text{C}$ ,PC/MBS合金受到冲击时,基体中的核壳型MBS在多个位置引发了能量吸收,在MBS粒子周围产生了空穴化,切断了PC的银纹化行为,抑制了PC的低温脆性断裂,同时引发基体的剪切屈服,有利于更多能量的吸收,从而保证了PC/MBS合金可以在 $-40^{\circ}\text{C}$ 的低温下发生韧性断裂。

#### 3 结论

(1)PC与核壳结构的MBS具有部分相容性,可以直接共混。当MBS质量分数为5%时,PC/MBS合金的常温综合力学性能最佳。

(2)核壳结构的MBS对于改善PC的低温韧性非常有效,特别是改善了PC在 $-40^{\circ}\text{C}$ 时的低温冲击韧性。

(3)核壳结构的MBS增韧PC的机理符合空穴化理论。

#### 参考文献

- [1] 杨伟,刘正英,杨鸣波.聚碳酸酯合金技术与应用[M].北京:机械工业出版社,2008:16-24.
- [2] 罗河胜.塑料改性与实用工艺[M].广州:广东科技出版社,2007:330-332.
- [3] 石安富,龚云表.工程塑料手册[M].上海:上海科学技术出版社,2003:517-524.
- [4] 谭志勇,索延辉,韩莹,等.AIM改性剂增韧PC及增韧PC的物理老化行为[J].高分子材料科学与工程,2007,23(2):137-140.
- [5] 陈剑飞,何亚东,孙双月,等.“核-壳”型硅橡胶对聚碳酸酯回收料的增韧及阻燃改性研究[J].塑料工业,2010,38(2):19-24.
- [6] 陆波,李鹏.ACR对PC和PC/ABS合金的增韧研究[J].塑料工业,2010,38(9):25-27.
- [7] 吕通建,薛丹,吴爽,等.MAH接枝E/MAK对PC增韧的研究[J].工程塑料应用,2005,33(8):19-21.
- [8] 黄飞,鲁渭华,章永化.(EPDM/LLDPE)-g-MAH对回收光盘PC的增韧研究[J].合成材料老化与应用,2006,35(1):16-19.

#### 2011年中国日用塑料制品产量增长5.26%

2011年12月份,我国生产日用塑料制品50万t,同比增长2.98%。2011年1~12月,全国日用塑料制品的产量达458.37万t,同比增长5.26%。

2011年1~12月,广东日用塑料制品产量达129.9万t,同比增长11.32%,占全国总产量的28.34%。浙江、江苏和山

东分别占总产量的21.55%,9.71%和7.67%。(中聚网)

#### 燕化成功产出聚乙烯醇高聚合度新产品

近日,燕山石化成功产出合格的聚乙烯醇高聚合度新产品——聚乙烯醇高粘树脂,产品的外观及内在质量均达行业领先标准。目前,燕山石化聚乙烯醇产品已经形成较完备的系列,产品结构更加合理,市场竞争力进一步增强。(中聚网)