

E/VAC 对 PC/ABS 合金力学性能及微观结构的影响^{*}

查留锋¹ 毋伟¹ 曾晓飞² 陈建峰^{1,2} 王刚³

(1. 北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029;

2. 北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029; 3. 绿辉塑胶制品厂, 东莞 523590)

摘要 将(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)与聚碳酸酯(PC)、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)在双螺杆挤出机中共混,制备了PC/ABS/(E/VAC)合金材料。研究表明,添加5份E/VAC可显著提高PC/ABS合金的缺口冲击强度,当PC/ABS合金中E/VAC形成的弹性核粒径为0.2~0.4 μm ,且在PC/ABS基体中分散均匀、大小均一时,合金的缺口冲击强度提高到48.4 kJ/m^2 ,增幅达48.73%。分散在基体中的E/VAC通过改变自身构象来吸收和分散冲击能量,从而达到增韧PC/ABS合金的效果。

关键词 聚碳酸酯/(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物合金 (乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物 增韧 微观结构 力学性能

聚碳酸酯/(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(PC/ABS)合金是一种性能优良、价格低廉的工程塑料,在工业上应用广泛。合金中的ABS组分既能为PC/ABS合金提供较好的加工流动性,又可提高合金材料的耐低温性能。PC/ABS合金具有复杂的微观结构,其微观结构的改善能够显著提高合金的力学性能。通常改善PC/ABS合金的微观结构可采用化学方法提高其微团间的相容性^[1],如采用马来酸酐接枝ABS(ABS-g-MAH)^[2,3]、马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH)^[4]与PC、ABS共混,使接枝的酸酐基团与PC末端的羟基发生酯化反应而原位产生增容作用,也可通过添加弹性体^[5]等物理方法提高微团间的分散程度。

(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)作为一种常用的热塑性弹性体可分别用作PC^[6]、ABS^[7]的增韧剂。笔者将E/VAC添加到PC/ABS体系中以期改善合金材料的力学性能,并观察其在基体中的分散情况。研究发现E/VAC协同ABS起到良好的增韧作用,同时使PC/ABS合金的其它力学性能略受一些影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PC: 141R-111, 美国GE塑料有限公司;

ABS: GP-22, 德国BASF塑料有限公司;

E/VAC: 18-3, VA含量为18%, 北京有机化工厂。

1.2 主要仪器、设备

双螺杆挤出机: TE-20系列, 南京科亚实业有限公司;

注塑机: JN88E型, 震雄机械有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJJ-5型, 承德市金建检测仪器制造厂;

微机控制电子万能试验机: WDT I-10型, 深圳市凯强利试验仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): Stereoscan 250 MK3型, 英国剑桥科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) 共混合金的制备

将PC和ABS分别在120℃和90℃下置于热风循环干燥箱中干燥5 h。将烘干的PC、ABS与增韧剂按配方混合均匀,用双螺杆挤出机在机筒温度205~240℃下挤出造粒,制得PC/ABS合金粒料。

(2) 试样的成型与处理

将PC/ABS合金粒料放在90℃的热风循环干燥箱中干燥5 h^[8]。用注塑机制备测试试样,注塑加工温度为230/240/240℃,模具温度控制在80℃左右。将制好的试样放置在25℃生化培养箱中处理12 h以上。

1.4 性能测试

在25℃环境下测试试样的力学性能。缺口冲击强度按ISO 179-1993(E)测试;拉伸强度、断裂伸长率按GB/T 1040-1992测试,拉伸速率为10 mm/min;弯曲强度按GB/T 9341-2000测试,测试速率为10 mm/min。

采用SEM观察试样液氮冷冻低温脆断面和缺

^{*} 国家自然科学基金重点项目(20236020)、国家杰出青年基金项目(20325621)

口冲击断面的形貌结构。

2 结果与讨论

2.1 PC/ABS 合金体系的确定

PC/ABS 合金由 PC 相、(苯乙烯/丙烯腈) 共聚物 (SAN) 相及接枝的丁二烯相组成, 其微观结构十分复杂。当 PC 的含量较高时, PC 包围 SAN, 而 SAN 又包含接枝的丁二烯相; 丁二烯粒子含量越多, PC/ABS 合金的韧性越好。当 PC/ABS 合金中 ABS 含量大于 50% 时, ABS 形成连续相, PC 成为分散相, 由于 ABS 材料的力学性能较差, 合金材料的冲击强度将大大下降。因此本研究选取 PC/ABS = 60/40 作为合金的基体。

2.2 E/VAC 对 PC/ABS 合金力学性能的影响

图 1 为 E/VAC 用量对 PC/ABS 合金缺口冲击强度的影响曲线。由图 1 可知, E/VAC 对 PC/ABS 合金具有明显的增韧效果, 当添加 5 份 E/VAC 增韧 PC/ABS 合金时, 合金的缺口冲击强度达到最大值 (48.4 kJ/m^2), 增幅为 48.73%; 当合金中 E/VAC 含量大于 5 份后, 随着 E/VAC 含量的增加, PC/ABS 合金的缺口冲击强度逐渐降低。这是因为 E/VAC 在 PC/ABS 合金体系中充当应力集中中心, 在受力过程中诱发大量的银纹和剪切带, 这些银纹和剪切带的产生和扩展消耗了能量, 提高了基体的韧性。当 E/VAC 用量较少时, 它对合金韧性的改善程度有限; 随着其用量的增加, 吸收冲击能量的能力增强, 使 PC/ABS 合金的缺口冲击强度逐渐增大; 当 E/VAC 用量过多时, PC/ABS 合金体系中的弹性核相互连接, 部分相互连接的弹性体吸收冲击能量的能力有限, 同时其力学强度较低, 使合金材料的韧性降低。

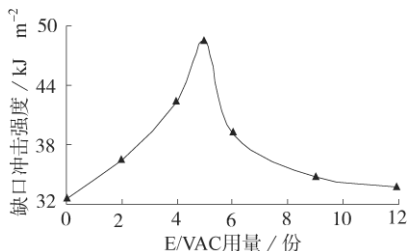


图 1 E/VAC 用量对 PC/ABS 合金缺口冲击强度的影响

图 2 为 PC/ABS 合金体系中加入 5 份 E/VAC 后的力学性能变化。由图 2 可知, 5 份 E/VAC 增韧 PC/ABS 合金的拉伸强度下降了 6.99%, 弯曲强度下降了 8.55%, 但其断裂伸长率由 22.77% 增大到 100.02%。在拉伸力作用下合金材料由均匀的弹性变形逐渐变为塑性变形。在 PC/ABS 合金材料发生

塑性变形过程中不断发生分子链间的滑动、分子链的拉直和分子链的断裂; E/VAC 自身在发生较大的形变后才能使分子链断裂, 由于 E/VAC 与 PC/ABS 分子链相互缠结, 使得合金材料具有较大的应变能力, 因而 E/VAC 显著提高了 PC/ABS 合金的断裂伸长率。而合金材料拉伸、弯曲性能下降的原因是由于合金材料中 E/VAC 仅与组分发生了物理交联作用。综合性能对比显示, E/VAC 适合于增韧 PC/ABS 合金。

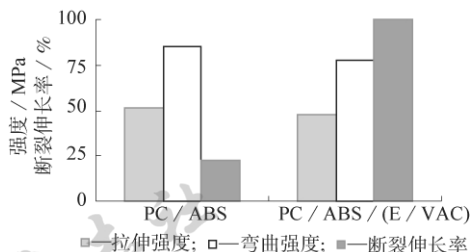
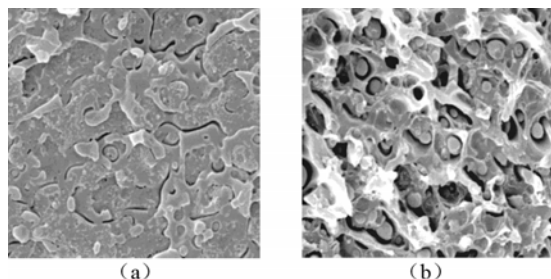


图 2 PC/ABS 合金体系中加入 E/VAC 后的力学性能变化

2.3 E/VAC 增韧 PC/ABS 合金材料的微观结构

图 3 为 PC/ABS 合金与 PC/ABS/(E/VAC) 合金试样冷冻脆断面的 SEM 照片。由于合金中 PC 分子链在低温条件下断裂时没有发生取向, 而是以无规线团的形式存在, 所以可以认为合金的 SEM 照片是 E/VAC 和 ABS 微团在 PC 相中的真实分布情况。



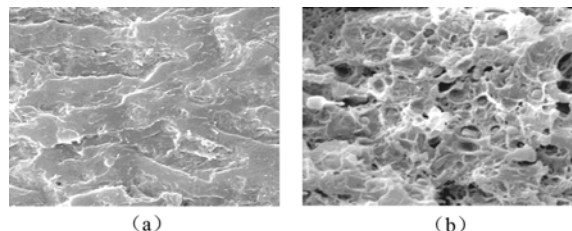
a—PC/ABS = 60/40; b—PC/ABS/(E/VAC) = 60/40/5

图 3 两种 PC/ABS 合金的低温脆断面 SEM 照片

由图 3a 可见, 材料脆断面不平滑, 表明 PC 与 ABS 的相容性有限; 而 E/VAC 与 PC、ABS 共混时, 由于基体的粘度大于 E/VAC 的粘度, E/VAC 在剪切力作用下被分割成若干独立相, 分散在基体中形成弹性核。其粒径为 $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$, 且大小均一, 与 PC、ABS 形成了核壳结构, 见图 3b。核壳结构的形成及弹性核的均匀分散均能提高 E/VAC 的增韧效果。SEM 照片上存在的大量空隙和表面粗糙现象表明, 充分分散的 E/VAC 弹性核与 PC/ABS 基体形成了宏观相相容、微观相分离的体系。

图 4 为 PC/ABS 合金和 PC/ABS/(E/VAC) 合金常温下缺口冲击断面的 SEM 照片。当 PC/ABS

合金受到外力冲击时,其冲击断面微观结构的变化程度反映了其吸收冲击能的多少。由图 4 可以看出,在冲击力的作用下,PC/ABS 合金试样的缺口冲击断面比较粗糙,呈韧性断裂。添加 E/VAC 后合金材料试样的缺口冲击断面变得非常粗糙,断面间存在明显的滑移和褶皱,均匀分散的弹性核在外力作用下发生了形变;基体发生剪切屈服和银纹化而消耗了大量的冲击能量。这表明 E/VAC 的加入显著提高了合金材料的韧性。



a—PC/ABS = 60/40; b—PC/ABS/(E/VAC) = 60/40/5

图 4 两种 PC/ABS 合金缺口冲击断面的 SEM 照片

由于 E/VAC 在 PC/ABS 合金体系中以圆球状分散,当合金材料受到冲击力作用时,材料冲击面上的压力近乎无穷大,表面基体产生一个明显的压应力梯度^[9],使材料局部发生塑性变形甚至破坏性断裂。基体发生塑性变形后使得分散在基体中的弹性核两侧受力不同,具有较低力学强度的 E/VAC 弹性核受压后首先发生变形并牵引四周,把局部的冲击应力变为向四周扩展的膨胀力,减小了弹性核另一侧基体的压应力;分散的压应力使得弹性核周围的 PC/ABS 基体大部分区域发生微开裂,吸收更多的冲击能量。同时 E/VAC 弹性核通过改变其自身的构象也吸收部分能量,从而提高了合金材料耐冲击的能力。

3 结论

E/VAC 对 PC/ABS 合金具有显著的增韧效果,5 份 E/VAC 增韧 PC/ABS 合金的缺口冲击强度达到最大值,为 48.4 kJ/m^2 ,增幅为 48.73%,合金的拉伸强度下降了 6.99%,弯曲强度下降了 8.55%,但其断裂伸长率由 22.77% 增大到 100.02%。这表明 E/VAC 适合于增韧 PC/ABS 合金。E/VAC 在 PC/ABS 基体内形成了分布均匀的弹性核,并与基体形成了核壳结构;弹性核通过自身形变能充分地吸收和分散冲击能量,从而达到增韧的目的。

参考文献

- [1] 刘建,闻获江. PC/ABS 合金研究进展[J]. 苏州大学学报, 2002, 22(2): 1-6.
- [2] Balakrishnan S, Neelakantan N R, Jaisankar S N. Effect of functionality levels and compatibility of polycarbonate blends with maleic anhydride grafted ABS[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(8): 2102-2110.
- [3] 贾娟花,苑会林. 反应型相容剂对 PC/ABS 合金改性研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(12): 50-52.
- [4] 唐颂超,蒋丽霞,周达飞. PC/ABS 及 PC/ABS/ABS-g-MAH 共混体系相容性的研究[J]. 功能高分子学报, 2000, 13(1): 24-28.
- [5] 罗筑,刘一春,于杰,等. PC/ABS 合金的增韧研究[J]. 塑料工业, 2001, 29(5): 15-16.
- [6] 廖永霞. 大分子反应原位增容 HDPE/PC 共混体系的结构与性能[D]. 成都: 四川大学材料学院, 2005: 13, 42-43.
- [7] 罗河胜. 塑料工艺与实用配方[M]. 广州: 广东科技出版社, 2005: 264.
- [8] Balakrishnan S, Neelakantan N R. Mechanical properties of blends of polycarbonate with unmodified and maleic anhydride grafted ABS[J]. Polymer International, 1998, 45: 347-352.
- [9] 季根忠,刘维民,齐陈泽,等. 刚性粒子增韧聚合物机理研究[J]. 高分子通报, 2005, 2(1): 50-54.

EFFECT OF E/VAC ON MECHANICAL PROPERTY AND MICROSTRUCTURE OF PC/ABS ALLOYS

Zha Liufeng¹, Wu Wei¹, Zeng Xiaofei², Chen Jianfeng^{1,2}, Wang Gang³

(1. Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing 100029, China;

3. Luhui Plastics & Rubber Manufactory, Dongguan 523590, China)

ABSTRACT E/VAC was melting blended with polycarbonate (PC) and acrylonitrile/butadiene/styrene copolymer (ABS) using a double-screw extruder, and PC/ABS/ethylene/vinyl acetate copolymer (E/VAC) composite was prepared. The investigations of the mechanical properties showed the single-notched impact strength of PC/ABS alloys by adding 5 shares of elastomer was markedly improved. When the elastic-core was $0.2-0.4 \mu\text{m}$ and the elastomer dispersed uniformly in the resin blend the notched impact strength reached the highest 48.4 kJ/m^2 which increased by 48.73%. E/VAC dispersed in the resin absorbed and dispersed impact strength by itself shape changing, so toughening PC/ABS alloys.

KEYWORDS PC/ABS alloy, ethylene/vinyl acetate copolymer, toughening, microstructure, mechanical property