

新型增容剂在 PC/ABS 合金中的应用

欧阳小东 吴 汾

(南京聚隆工程塑料有限公司, 南京 210061)

摘要 介绍了三种不同类型的新型增容剂并与传统的增容剂(PE-g-MAH)对比了在 PC/ABS 合金体系中的改性效果。试验表明,这三种增容剂对 PC/ABS 合金的增韧比 PE-g-MAH 效果都要好,其中,增容剂 E3 比 E1、E2 具有更好的增韧效果,同时还有增强作用;而且 E3 在 PC/线性饱和聚酯合金体系中有非常好的增韧效果。这种新型增容剂用量少、成本可接受,为 PC 合金的性能提高提供了一个较好的选择。

关键词 PC ABS 合金 增容剂 增韧 增强

聚碳酸酯(PC)是综合性能优良的工程塑料,其产量仅次于尼龙(PA)。它具有耐冲击、尺寸稳定、耐热、透明等优异性能,但由于 PC 分子链的高刚性和大的空间位阻,使其具有较高的熔体粘度,因此加工困难,且制品残余应力大,易发生应力开裂,同时耐溶剂性和耐磨损性较差。这些缺点使它在许多领域中的应用受到限制。共混合金化是 PC 改性的一种重要方法,它能使 PC 性能更为优异而得到更广泛的应用。PC/(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)合金是最早工业化的 PC 合金产品,也是最重要的 PC 合金之一。它在性能上较 PC 提高了加工流动性,减小了制品对应力的敏感性并降低了成本,又比 ABS 的耐热性、耐冲击性有所提高,并可改善制品表面凹陷、翘曲等缺陷。目前全球 PC/ABS 合金市场很好,笔者采用不同增容剂对 PC/ABS 合金进行了一些改性效果的比较。

1 实验部分

1.1 主要原料

PC: 201-10, 美国陶氏化学公司;

ABS: 757, 台湾奇美化学公司;

增容剂 1: (聚乙烯/马来酸酐)接枝物(PE-g-MAH), 自制;

增容剂 2: (苯乙烯/马来酸酐)共聚物(代号 E1), 上海石化研究院;

增容剂 3: (乙烯/丙烯酸酯)共聚物(代号 E2), 美国杜邦公司;

增容剂 4: 含有甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的(乙烯/丙烯酸酯)共聚物(代号 E3), 具有极强的活性与柔韧性, 法国 Ato. 公司;

抗氧剂: 1010、168 等, 瑞士汽巴公司。

1.2 设备与仪器

双螺杆挤出机: TE65, 南京科亚公司;

塑料注塑机: SZ120, 扬州通扬机械公司;

拉力试验机: LJ 系列, 河北承德试验机总厂;

悬臂梁冲击试验机: XC-5.5 型, 承德精密试验机厂;

热变形温度测定仪: RV300D, 承德精密试验机厂。

1.3 制样及测试

将 PC、ABS 及增容剂的混合物先经双螺杆挤出机在 235 ~245℃造粒, 烘干后在注塑机上注塑试样, 注塑温度 230 ~250℃, 注塑压力 55 MPa。试样放置 24 h 后, 拉伸强度与断裂伸长率按 ISO 527 测试; 悬臂梁缺口冲击强度按 ISO 180 测试; 热变形温度按 ISO 75 测试; 阻燃性按 ANSI/UL 94 方法测试。

2 结果与讨论

PC 与 ABS 的相容性很好, 即使不用增容剂, 也能得到冲击强度和耐热性很好的合金; 若在共混体系中加入少量增容剂, 可大大提高 PC 与 ABS 的相容性, 从而提高合金的综合性能。

常见的马来酸酐(MAH)接枝聚烯烃或接枝苯乙烯类聚合物都可以作为 PC/ABS 合金的增容剂, 但它们容易与合金体系发生相分离, 而且接枝的 MAH 含量较少、游离的 MAH 单体较多, 增韧效果不甚理想^[1]。笔者选取了三种不同的共聚物作为研究对象。

据报道, 当 PC/ABS 配比为 70/30 时, 其合金的综合强度、流动性、价格等都能达到一个较好的平衡点^[2], 所以笔者均以此作为研究的参照比例。

2.1 增容剂含量对 PC/ABS 合金冲击强度的影响

用增容剂 E1、E2、E3 对 PC/ABS 合金进行增韧改性, 它们与 PE-g-MAH 增韧效果的对比见表 1。

表 1 增容剂含量对 PC/ABS 合金增韧效果的对比

材料	增容剂 含量 /%	室温悬臂梁 缺口冲击强 度 /J · m ⁻¹	-20 ℃悬臂梁 缺口冲击强 度 /J · m ⁻¹
纯 PC		820	150
PC/ABS	0	450	270
PC/ABS/PE-g-MAH	2	460	300
PC/ABS/PE-g-MAH	4	485	310
PC/ABS/PE-g-MAH	6	530	330
PC/ABS/E1	2	480	340
PC/ABS/E1	4	550	370
PC/ABS/E1	6	590	385
PC/ABS/E2	2	510	380
PC/ABS/E2	4	650	390
PC/ABS/E2	6	680	405
PC/ABS/E3	2	610	410
PC/ABS/E3	4	800	430
PC/ABS/E3	6	830	445
纯 ABS		220	120

由表 1 可知, 室温下纯 PC 的冲击强度非常高, 加入 ABS 后冲击强度下降, 介于 PC 与 ABS 之间; 加入增容剂后合金的冲击强度都大幅度提高, 这是因为: 增容剂可以促进 ABS 分散相的分散, 使 PC 与 ABS 很好地形成均匀、细化的海-岛结构^[3]; 增容剂能够在 PC 与 ABS 分子之间形成一种类似于互穿网络结构的、物理或化学或两者兼而有之的交联区域, 从而大大提高了冲击强度。

与常用的增容剂 PE-g-MAH 相比, 三种新型增容剂改性合金的冲击强度都比 PE-g-MAH 改性的好, 但此三种增容剂增韧效果也不尽相同。E1 的苯乙烯分子基团与 ABS 和 PC 中的苯环基团结构相似, 同时共聚的 MAH 起到桥梁作用, 所以冲击强度有较大提高; E2、E3 不但活性很高, 而且它们本身就是一种很好的增韧剂, 所以增韧效果更好; 而 E3 中的 GMA 含有更高活性的环氧基团, 所以它的增韧效果最好。

从增容剂添加量看, 三种增容剂在添加 2% 时就有较好的增韧效果; 添加 4% 时基本接近最高点; 添加 6% 时已经没有较高的增长, 综合性价比, 选择 4% 为宜。

从表 1 还可看出, 纯 PC 的低温冲击强度下降较多, 加入 ABS 后下降幅度变小。这是因为纯 PC 在低温下对应力比较敏感, 而这种应力又非常容易通过加入另一种高聚物来消除, 即合金技术可以降低甚至消除 PC 的应力敏感性。PC/ABS 合金就是一种应力敏感性较弱的材料。加入增容剂后合金的低温冲击强度有所提高, 但相比常温情况, 各种增容

剂提高的幅度都不大, E3 也是如此, 说明其低温不如常温的增韧效果好。

2.2 增容剂含量对 PC/ABS 合金拉伸强度与断裂伸长率的影响

表 2 为增容剂含量对 PC/ABS 合金拉伸性能的影响。

表 2 增容剂含量对 PC/ABS 合金拉伸性能的影响

材料	增容剂 含量 /%	拉伸强 度 /MPa	断裂伸 长率 /%
纯 PC		62	130
PC/ABS	0	56	80
PC/ABS/PE-g-MAH	2	52	95
PC/ABS/PE-g-MAH	4	47	110
PC/ABS/PE-g-MAH	6	44	146
PC/ABS/E1	2	57	75
PC/ABS/E1	4	57	75
PC/ABS/E1	6	58	70
PC/ABS/E2	2	55	90
PC/ABS/E2	4	53	100
PC/ABS/E2	6	52	110
PC/ABS/E3	2	57	100
PC/ABS/E3	4	58	130
PC/ABS/E3	6	59	152
纯 ABS		46	20

由表 2 可知, E1 使合金的拉伸强度提高、断裂伸长率下降; E2 与 PE-g-MAH 一样, 使合金的拉伸强度下降, 断裂伸长率提高; E3 使合金的拉伸强度提高、断裂伸长率也提高; 这种趋势随增容剂的含量增加而提高。其原因可能是因为 E1 是刚性材料, 其分子链上含有高刚性的苯环, 能提高合金的强度、刚性, 而使伸长率下降; E2 与 PE-g-MAH 都属柔性材料, 与普通的烯烃材料有相同的降低刚性与强度、提高断裂伸长率的作用; E3 对合金的刚性与断裂伸长率都有贡献的原因可能是由于它不但属柔性材料, 而且含有相对刚性的环氧基团, 并且活性非常高, 导致合金分子结合非常紧密, 界面粘合力非常强所致。

2.3 增容剂含量对 PC/ABS 合金热变形温度 (HDT) 的影响

表 3 为增容剂含量对 PC/ABS 合金 HDT 的影响。由表 3 可知, E1 本身是刚性材料, HDT 高 (MAH 基团有较高的 HDT), 使合金的 HDT 提高; E2 与 E3 都是 C—C 直链柔性结构, 因而降低了合金的 HDT; E3 改性合金的 HDT 在添加 2% 时提高, 添加量增多时下降, 可能是因为 E3 量少时, 分子链能很好地张开, 环氧基团可以起到一种骨架的作用,

有助于耐热性的提高,添加量增大时,环氧基团被许多柔性的乙烯链段所包围,反而降低了合金的HDT。

表 3 增容剂含量对 PC/ABS 合金耐热性的影响

材料	增容剂含量 / %	HDT ¹⁾ / °C
纯 PC		136
PC / ABS	0	122
PC / ABS / E1	2	123
PC / ABS / E1	4	124
PC / ABS / E1	6	125
PC / ABS / E2	2	122
PC / ABS / E2	4	121
PC / ABS / E2	6	120
PC / ABS / E3	2	123
PC / ABS / E3	4	122
PC / ABS / E3	6	121
纯 ABS		99

注: 1) HDT 的测试条件为 0.45 MPa。

2.4 增容剂含量对阻燃 PC/ABS 合金冲击强度与阻燃性的影响

将三种增容剂用于阻燃 PC/ABS(FR - PC/ABS) 合金,考察了它们对阻燃合金体系的阻燃性(0.8 mm) 与冲击强度的影响,结果见表 4。由表 4 可见, E1、E2、E3 三种增容剂对合金的阻燃性都没有影响,这一点是 PE-g-MAH 所不具备的;它们的增韧效果基本与增韧非阻燃合金的规律相同,只是增韧的幅度小一些而已,最佳添加量也是 4% ~6%。

表 4 增容剂含量对阻燃 PC/ABS 合金冲击性能与阻燃性的影响

材料	增容剂含量 / %	悬臂梁缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	阻燃性 (UL - 94)
FR - PC / ABS	0	350	V - 0
PC / ABS / PE-g-MAH	2	376	V - 1
PC / ABS / PE-g-MAH	4	390	V - 2
PC / ABS / PE-g-MAH	6	460	V - 2
FR - PC / ABS / E1	2	420	V - 0
FR - PC / ABS / E1	4	495	V - 0
FR - PC / ABS / E1	6	520	V - 0
FR - PC / ABS / E2	2	475	V - 0
FR - PC / ABS / E2	4	560	V - 0
FR - PC / ABS / E2	6	585	V - 0
FR - PC / ABS / E3	2	505	V - 0
FR - PC / ABS / E3	4	610	V - 0
FR - PC / ABS / E3	6	630	V - 0

2.5 增容剂含量对 PC/线性饱和聚酯合金冲击强度的影响

将三种增容剂用于 PC/线性饱和聚酯合金, E3 在 PC/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、PC/聚对苯二甲酸乙二酯(PET) 合金中增韧效果非常好。表 5 是增容剂含量对 PC/PBT 合金的冲击强度的影响。

表 5 增容剂含量对 PC/PBT 合金的冲击强度的影响

材料	增容剂含量 / %	悬臂梁缺口冲击强度 / J · m ⁻¹
纯 PC		820
PC / PBT	0	190
PC / PBT / PE-g-MAH	2	260
PC / PBT / PE-g-MAH	4	460
PC / PBT / PE-g-MAH	6	550
PC / PBT / E1	2	210
PC / PBT / E1	4	225
PC / PBT / E1	6	250
PC / PBT / E2	2	370
PC / PBT / E2	4	450
PC / PBT / E2	6	490
PC / PBT / E3	2	715
PC / PBT / E3	4	805
PC / PBT / E3	6	850
纯 PBT		40

由表 5 可以看出, E1、E2 对 PC/PBT 合金的增韧效果一般,甚至还不如 PE-g-MAH; E3 的效果非常好,添加 2% 时就有了一个很大的飞跃,添加 4% 时已经接近纯 PC 的冲击强度,添加 6% 时已经超过 PC、接近超韧尼龙的冲击强度。这可能是因为 E3 中的 C—C 直链、环氧基中 C—O 链都属柔性链,以及环氧基团的高活性导致了 E3 与直链的饱和聚酯和直链的 PC 都有很好的互容性,从而赋予合金非常高的冲击强度。

2.6 应用

南京聚隆工程塑料有限公司采用此工艺、配方制成的高抗冲 PC/ABS 合金已在红旗轿车散热器格栅、摩托罗拉手机外壳、TCL 国际电工的开关面板等部件上试用。从多次小试验结果来看, PC/ABS 合金的综合性能与生产工艺非常稳定,现在正准备批量生产推广应用。

3 结论

(1) 三种新型增容剂比传统增容剂具有更好的增韧效果。

(2) E3 改性 PC/ABS 合金的综合性能最好,且添加量少、合金冲击强度极高、刚性与耐热性基本不降低。

(3) 三种新型增容剂对 PC/ABS 合金的阻燃性没有负面影响,并且都有增韧效果, E3 的效果最好。

(4) 增容剂 E3 能大大提高 PC/线性饱和聚酯合金的缺口冲击强度。

参考文献

1 阳范文, 赵耀明. 聚碳酸酯合金的研究现状与发展趋势. 中国塑料, 2001(3): 27

2 原永威, 李学训, 吴靖嘉. PC/ABS 合金研究的进展. 兰化科技, 1994 (3): 46

3 罗筑, 刘一春, 于杰. PC/ABS 合金的增韧研究. 塑料工业, 2001 (9): 15

THE APPLICATION OF NEW COMPATILIZER IN PC/ABS ALLOY

Ouyang Xiaodong, Wu Fen

(Nanjing Julong Engineering Plastics Co. Ltd., Nanjing 210061, China)

ABSTRACT Three different kinds of new compatilizers were introduced and compared with the modifying effect of the traditional compatilizer (PE-g-MAH) in the PC/ABS alloy. The results showed the modification effects of the three new compatilizers were better than the traditional compatilizer. Among the three system, the PC/ABS/E3 system had higher strength and rigidity than the PC/ABS/E1 and PC/ABS/E2 system, When it had better toughness. The E3 also had an excellent toughening effect in PC/polyester alloy system. The use level of the new compatilizer was low, and the cost was acceptable, which provided a good choice on the capability increase of PC alloy.

KEYWORDS PC, ABS, alloy, compatilizer, toughening, strengthening

欢迎订阅《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》

为推动我国工程塑料加工应用技术进步, 中国工程塑料工业协会加工应用专委会于 2002 年 10 月 26 日 ~29 日在浙江余姚市召开“2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会”。为配合这次会议, 《工程塑料应用》杂志社从本次会议征集的众多来稿中优选了 100 篇优秀论文, 编辑出版了本次会议的论文集。论文内容涉及有关工程塑料的合成、改性、生产、加工、应用、测试、模具、加工设备、文献综述、供需市场及预测等。在这些论文中, 既有 WTO 与中国石油和化学工业、直面入世后的中国工程塑料工业、我国塑料机械制造业概况及展望等对行业发展有关的指导性专论; 也有塑料加工新工艺、塑料改性实用技术、塑料模具设计及热流道等新技术、塑料模具优质材料及表面处理技术、计算机在塑料模具设计制造中的应用等反映塑料改性、加工、应用等最新发展的论文。

该论文集内容丰富、技术水平高, 集中当前行业人士关

心的“热点”、“难点”问题, 展示了我国工程塑料加工应用技术研究的最新成果, 适于从事工程塑料研究、生产和教学的同行们阅读。欢迎订阅。

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》50 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》36 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》40 元/册。

邮局汇款

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031

电话: 0531 - 5816706 - 802, 805 5947355

银行汇款

户名: 中国兵器工业第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行八一分理处

帐号: 1602001209014424079

北京普利宏斌化工材料有限责任公司

本公司为中科院化学所关系企业, 技术力量雄厚; 是美国大湖化学公司(世界上产量第一的溴系阻燃剂生产厂)在中国大陆的经销商。在北京、上海、广州设有仓库, 常年提供现货服务!

1. 阻燃剂: 十溴联苯醚 (DE - 83R)、十溴二苯乙烷 (环保阻燃剂)、四溴苯酐、四溴双酚 A (适于 ABS)、聚溴化苯乙烯 (PBS - 64HW) (适于尼龙, 热稳定性好, 不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物 (BC - 58、BC - 52) (适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金, 且热稳定性好)、磷酸酯系列阻燃剂、三氧化二锑 (闪星牌)。

2. 抗氧剂和光稳定剂: 1010、168、DLTP、UV531、UV944、UV770、UV328。

3. 弹性体及界面相容剂 (进口): 乙丙胶、POE、SBS、EMA、EAA、ACR、聚酯弹性体 TPEE、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

4. 其它各种工程塑料及化工材料。

地址: 北京市海淀区上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 邮编: 100085

电话: (010) 82895069 82895070 82895071 82895072 传真: (010) 82895068

http://www.polyadd.com

E-mail: ustczh@sina.com sales@polyadd.com