

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.08.023

POE-g-GMA 对 PC/ABS 合金力学性能的影响

贺芳, 申娟, 钱晶, 郭新利

(北京航天凯恩化工科技有限公司, 北京 100074)

摘要: 通过熔融挤出法制备甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 接枝聚烯烃弹性体 (POE-g-GMA) 后, 又以此作为增韧剂, 通过双螺杆挤出机制备了 POE-g-GMA 增韧 PC/ABS 合金。通过改变物料配比, 确定引发剂过氧化二异丙苯 (DCP), GMA 与 POE 的最佳比例为 DCP/GMA/POE=0.75/4.25/100。PC/ABS 最优比例为 PC:ABS=7:3。以此为基材, 探讨了 POE-g-GMA 对该合金体系力学性能的影响。结果表明, POE-g-GMA 在 PC/ABS 合金基体中均匀、稳定分散, 可以实现对合金体系的增韧, 当配比为 POE-g-GMA:PC/ABS=3:100 时, 综合性能达到最优。

关键词: PC/ABS 合金体系; 甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚烯烃弹性体; 增韧

中图分类号: TQ322.4+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)08-0098-03

Effect of POE-g-GMA on Mechanical Properties of PC/ABS Alloy

He Fang, Shen Juan, Qian Jing, Guo Xinli

(Beijing Aerospace Kaichen Chemical Engineering Technology Co. Ltd., Beijing 100074, China)

Abstract: Glycidyl methacrylate (GMA) grafting polyolefin elastomer (POE-g-GMA) was prepared by melting process. As a flexibilizer, POE-g-GMA was used to toughen PC/ABS alloy by extrusion processing. By changing the ratio of raw materials, the optimal proportion of DCP, GMA and POE is 0.75/4.25/100. The optimal proportion of PC/ABS is 7:3. The influence of POE-g-GMA on the mechanical performance of PC/ABS alloy was studied. The results show that POE-g-GMA is dispersed uniformly in PC/ABS alloy matrix, and could be effective in toughening PC/ABS alloy. When the ratio of POE-g-GMA:PC/ABS is 3:100, PC/ABS alloy has the best comprehensive properties.

Keywords: PC/ABS alloy system; POE-g-GMA; toughening

聚碳酸酯 (PC) 是一种分子链中含有碳酸酯基的高分子聚合物, 是几乎无色的玻璃态无定形聚合物。PC 具有较好的热稳定性、耐候性和绝缘性能, 较高的力学性能和优良的耐蠕变性, 但其熔体流动速率 (MFR) 较大、熔体黏度较低、不易单独加工。目前常用的工程塑料中, PC 具有最好的透明度, 可见光透过率高达 90%。此外, PC 的密度仅为 1.2 g/cm^3 左右, 容易加工成型, 因此, PC 在国民经济的各个领域广泛应用^[1]。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 的综合性能较优, 有极好的冲击强度和尺寸稳定性, 耐磨性较优, 易染色。其性能介于通用塑料与工程塑料之间, 基本不具有缺口敏感性, 流动性优良、易加工、性价比高, 因此 ABS 可应用于机械、电气、纺织、汽车和造船等工业。但是由于其结构中包含双键, 因此 ABS 的耐候性和力学性能较差, 通常与 PC 共混制备 PC/ABS 合金。

PC/ABS 合金可以互补两种原料的缺点, 发扬

对方的优点。一方面可以改善 PC 熔体黏度低、不易加工的缺点, 另一方面还可改善 ABS 的力学性能和阻燃性能。因此, 以 PC 为连续相的 PC/ABS 合金具有更广阔的市场和应用前景。

通常可通过添加弹性体对合金体系的熔体黏度和力学性能做进一步改善。如通过添加聚烯烃弹性体 (POE), 三元乙丙橡胶 (EPDM) 等均可对合金体系的性能进行一定改善。POE 是具有相对较窄分子量分布和均匀的短支链分布的热塑性弹性体。这种弹性体在很多方面的性能指标超过了普通弹性体。甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 具有毒性小、沸点高且对设备腐蚀性小等优点, 可作为碱性接枝体^[2]。

笔者着重讨论在 PC/ABS 合金中加入 GMA 接枝 POE (POE-g-GMA), 研究其对 PC/ABS 合金体系黏弹性和力学性能的影响。

联系人: 贺芳, 高级工程师, 主要从事化工产品开发研究

收稿日期: 2014-05-28

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: PC1100,三星第一毛织公司;

ABS: 12A1,台化塑胶(宁波)公司;

POE: 中国石化巴陵石油化工有限公司;

GMA: 工业级,广州新浦泰化工有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 分析纯,用无水乙醇进行重结晶提纯,阿克苏诺贝尔公司。

1.2 主要仪器与设备

真空干燥烘箱: PH-240A 型,上海一恒科学仪器有限公司;

高速混合机: SHR-10 型,张家港二轻机械厂;

同向啮合双螺杆挤出机: SHJ-35 型,南京诚盟机械有限公司;

注塑机: SA900-260 型,宁波海天塑机有限公司;

MFR 仪: WFI-1211 型,承德市金建检测设备有限公司;

万能材料试验机: UTM-1422 型,承德市金建检测设备有限公司;

复合式冲击试验机: HIT-2492 型,承德市金建检测设备有限公司。

1.3 试样制备

接枝物的制备: 将 DCP 按比例称重后溶解于 GMA 和丙酮混合液中,待完全溶解后与 POE 用高速搅拌机均匀混合,用双螺杆挤出机在 170~190℃ 下挤出造粒,备用。

合金料粒的制备: 将 PC, ABS 以及接枝物 POE-g-GMA 用高速搅拌机搅拌均匀,用双螺杆挤出机在 220~260℃ 下挤出造粒。

样条的制备: 80℃ 下干燥处理 2 h 以上,通过注塑机注射成型测试样条。

1.4 性能表征与测试

MFR 按 GB/T 3682-2000 进行测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 进行测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 进行测试;

冲击性能按 GB/T 1843-2008 进行测试。

1.5 接枝物接枝率设计和检测方法

称取 5 g 接枝物 POE-g-GMA,溶于 100 mL 甲苯溶液中,加热冷却后,过滤出沉淀物,丙酮洗涤后加适量酚酞,用 NaOH 溶液滴定至终点,计算产物中 GMA 含量,从而计算出接枝物的接枝率。

2 结果与讨论

2.1 接枝物 POE-g-GMA 分析

POE 的分子结构中含有不饱和键,如果对其进行接枝,在非极性的分子主链上引入强极性的侧基,可以增强极性材料与非极性材料的粘接性和相容性,因此接枝后的 POE 比没有接枝的纯 POE 增韧效果要好的多,可大大提高合金的韧性^[3]。

为探讨各组分对接枝物性能的影响,以及确定接枝物的最佳比例,现以 POE 为 100 份计算,按 DCP/GMA 为 0.25/4.75,0.50/4.50,0.75/4.25,1.00/4.00,1.25/3.75,1.50/3.50 份加入基体进行配比,分别标记为 1#,2#,3#,4#,5#,6#,测量其对接枝物接枝率的影响,见图 1。

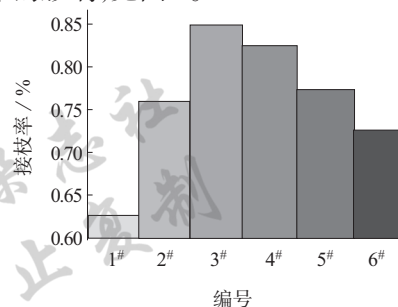


图 1 不同 DCP/GMA 比例对接枝物接枝率的影响

由图 1 可知,DCP 与 GMA 的不同比例对接枝物接枝率影响很大,随着 DCP/GMA 比例的增加,接枝物的接枝率大大提高,在 0.75/4.25 时接枝率达到极大值 0.85%,随着 DCP/GMA 的比例继续增加,接枝物的接枝率出现了下滑。

在接枝反应中,适宜的 DCP 对接枝效果很重要,过高或过低对接枝效果都会产生不利影响。当 DCP 含量增大,GMA 含量相对减小时,自由基浓度增大,GMA 与自由基结合越来越容易,此时接枝率增大;当 DCP 含量继续增大,GMA 含量减小时,接枝率不仅不再增大,还会稍有下降。这是由于 DCP 含量过高,易与 GMA 发生交联副反应和均聚反应,使接枝率下降^[4]。当 DCP/GMA 配比为 0.75/4.25 时,接枝率达到极大值 0.85%,因此选取最佳比例为 DCP/GMA/POE=0.75/4.25/100。

2.2 接枝物 POE-g-GMA 对合金体系性能的影响

聚合物熔体中,通过熔融共混可获得综合性能高的共混物或在性能基本不变的前提下降低材料的成本。PC/ABS 合金是最早实现工业化的 PC 合金,这一共混体系可提高 PC 的冲击性能,改善其加工流动性及耐应力开裂性,是一种性能较为全面的共

混材料。由文献[5]及经验值可知,PC/ABS合金的最优性能比为70/30。以此为基体,在该基体内加入接枝物POE-g-GMA,按0,1,3,5,7,9份与100份PC/ABS(70/30)合金体系混合制样。其性能如图2~图4所示。

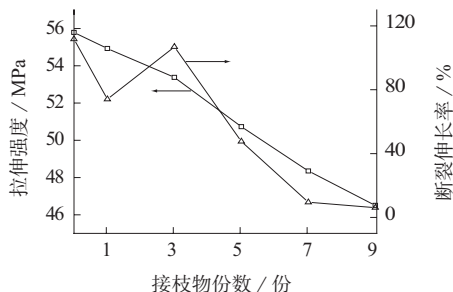


图2 接枝物份数对合金拉伸强度和断裂伸长率的影响

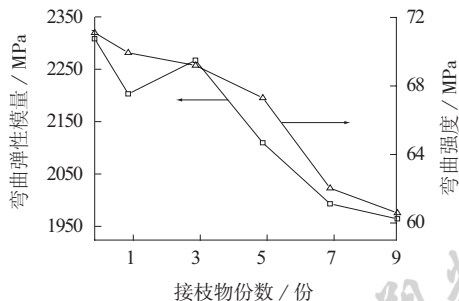


图3 接枝物份数对合金弯曲强度和弯曲弹性模量的影响

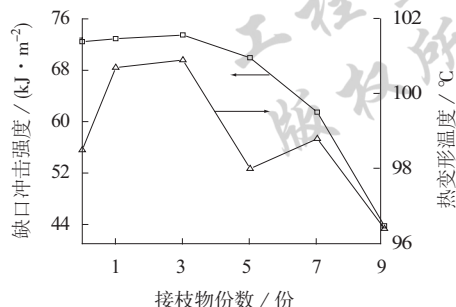


图4 接枝物份数对合金缺口冲击强度和热变形温度的影响

由图2~图4可知,随着接枝物POE-g-GMA含量增加,合金的性能都有所变化,在接枝物含量为3份时出现断裂伸长率、缺口冲击强度及热变形温度的极大值,分别为106.9%,73.48 kJ/m²和100.9℃,弯曲强度值也较大,此时材料的综合性能最优,POE-g-GMA提高了体系的力学性能。随着接枝物继续加入,各项性能出现了大幅度下降,过多的接枝物导致分散不均,破坏了材料原有的结构,使性能下降。这是由于POE-g-GMA中GMA的环氧官能团可以与PC/ABS合金中的端基发生化学反应,生成共聚物,从而提高了PC/ABS与POE之间

的界面强度。因此,POE可以在PC/ABS中均匀、稳定分散,从而实现对合金体系的增韧。但当弹性体含量过多时,根据海岛结构原理可知,弹性体部分不再均匀,引起材料各部分性能偏差,导致性能下降。

3 结论

(1) DCP与GMA的不同比例对接枝物接枝率影响很大,选取最佳比例为DCP/GMA/POE=0.75/4.25/100。

(2) POE-g-GMA既具有可塑性,又具有高弹性,可用于基体的增容改性。POE接枝后带有活性基团,易于基体发生反应。

(3) 接枝后的POE在PC/ABS合金中均匀、稳定分散,可以实现对合金体系的增韧,综合性能达到最优,最优配比为POE-g-GMA:PC/ABS=3:100。但当弹性体含量过多时,根据海岛结构原理可知,弹性体部分不再均匀,导致材料综合性能下降。

参考文献

- [1] 索延辉,陈志成,孙树林,等. ABS-g-GMA增韧聚对苯二甲酸丁二醇酯的研究[J]. 中国塑料,2006,20(5):17-21.
Suo Yanhui, Chen Zhicheng, Sun Shulin, et al. ABS-g-GMA toughened Poly(butylene terephthalate)[J]. China Plastics, 2006, 20 (5):17-21.
- [2] 王卫卫,刘媛,周琦,等. POE-g-MAH及其在增韧尼龙6中的应用[J]. 现代塑料加工应用,2007,19(6):24-26.
Wang Weiwei, Liu Yuan, Zhou Qi, et al. POE-g-MAH and its application in toughened PA6 [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2007, 19 (6):24-26.
- [3] 李鑫,苑会林,刘长维,等. 热塑性聚酯弹性体TPEE挤出发泡研究[J]. 塑料工业,2011,39(5):104-109.
Li Xin, Yuan Huilin, Liu Changwei, et al. Research on extrusion foaming of TPEE [J]. China Plastics Industry, 2011, 39 (5):104-109.
- [4] 苑会林,申娟,刘长维,等. 高速铁路垫片TPEE的注射微发泡性能研究[J]. 工程塑料应用,2013,41(10):17-21.
Yuan Huilin, Shen Juan, Liu Changwei, et al. Research on properties of injection foamed TPEE used for high speed railway gasket [J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41 (10):17-21.
- [5] 王勇,姚占海,宋永贤,等. 反应挤出条件对PP-g-GMA接枝率、接枝效率和熔体流动速率的影响[J]. 应用化学,2001,18(6):466-468.
Wang Yong, Yao Zhanhai, Song Yongxian, et al. Affect reactive extrusion conditions on PP-g-GMA grafting ratio, grafting efficiency and melt flow rate [J]. Applied Chemistry, 2001, 18 (6):466-468.