

PC/SAN 二元共混体系定构化研究

杨 其 雷彩红 李光宪 郑一泉 毛益民 黄亚江

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要 综述了聚碳酸酯/(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(PC/SAN)共混体系的加工条件、形态结构与性能之间的密切关系。认为加工条件是影响 PC/SAN 共混体系性能的外因,而在加工过程中形成并最终保留在制品中的微观形态才是影响 PC/SAN 体系性能的主要的内因。阐明了在加工过程中对 PC/SAN 共混体系进行定构的重要性,总结了定构过程中的各种影响因素。

关键词 聚碳酸酯 (苯乙烯/丙烯腈)共聚物 共混体系 定构化

聚碳酸酯(PC)作为一种性能优良的工程塑料具有良好的力学性能、热性能、电性能和尺寸稳定性等而被广泛应用于电子电气、包装、光学和医疗器械等领域,尤其是作为光盘基材受到了广泛的关注。然而 PC 也存在着一些缺陷,比如加工流动性差,易应力开裂,对缺口敏感等,这些都极大地限制了 PC 的进一步推广应用。为了克服此类缺点,改善相关性能,PC 的合金化是一个主要的发展方向^[1,2]。美国已开发并工业化的合金产品主要有^[3]:Dextor 公司的 PC/PA;Dow 公司的 PC/ABS pnlse-1708、1709, PC/PET; Monsanto Kweisi 公司的 PC/ABS Monkalloy-P 及 Monsanto 公司的 Triax-1000 系列。相比之下,国内在 PC 的推广应用及开发 PC 合金方面进展缓慢,难以与发达国家竞争,因此,目前对 PC 及其合金的研究和生产提出了更加迫切的要求。

合金化的一个重要方法是共混。而共混是实现高分子材料高性能化、精细化、功能化和发展新品种的重要途径。有关 PC 与含苯乙烯共聚物共混体系的研究已有不少报道,尤其工业化的 PC/ABS 体系一直是人们研究的一个重点。H. Suarez 等^[4]研究了 PC/ABS 的热力学性能;D. Stefan 等^[5]则对其形态进行了观察,发现 ABS 为一含有橡胶相和 SAN 相的两相体系,与 PC 共混后则成为复杂的三相体系。于是,脆性的 PC 与韧性的(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)的简单共混体系成为人们研究的焦点。但到目前为止,PC/SAN 简单共混及其定构化方面的综述性文章还少见发表。因此,笔者较详细地综述了 PC/SAN 共混体系的加工条件、形态结构与性能之间的密切关系,阐明了在加工过程中对 PC/SAN 共混体系进行定构的重要性,总结了定构过程中的各种影响因素。

1 聚合物共混体系的定构化

C. D. Han 曾把聚合物的加工条件、形态与性能之间的关系总结为图 1 所示。

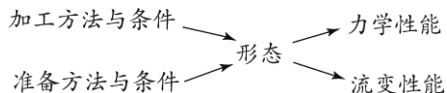


图1 聚合物的加工条件、形态与性能关系图

但是,图1有两个缺陷:一是影响聚合物形态的因素列

举不全,因为链结构也会影响形态,从而对化学性能有重要影响;二是所列举的性能范围较窄,没有包括热性能、光性能、物理性能等。因此在图1的基础上,经过补充和完善,得到有关聚合物合成、成型加工、链结构、形态与性能之间较为全面的关系,如图2所示。

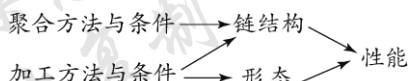


图2 聚合物合成、成型加工、链结构、形态与性能之间的关系

从图2可看出,要使聚合物获得一定的性能,需要进行分子设计和形态设计,总称为“定构化”。众多学者也发现聚合物加工、形态与性能之间存在着密切关系。如 E. Fekete^[6]发现相容度(性)、结构与力学性能参数之间彼此关联,尽管其结论尚需修正,但毕竟已经用参数把加工、形态与性能联系起来了。对于共混体系,有完全相容、部分相容和完全不相容三种情况。对于完全相容的聚合物共混体系,在 DSC 测试中只出现一个玻璃化转变温度(T_g),体系呈现为均相状态;完全不相容的共混体系呈现为相分离状态;处于中间的部分相容体系可能具有互相靠近的两个 T_g ,也可能由于共连续相的存在导致中间转变温度存在。但是,已知的完全相容的聚合物体系很少,完全不相容的聚合物体系的力学性能又相当差。过去人们曾提出用两种方法改善不相容体系的性能:一是通过加入一种充当增容剂的第三组分或在界面处进行化学反应以改善两相之间的粘结性;另一种是在相形态中产生共连续区。但是最近的研究还没有将这两种方法对力学性能的影响区分开来。经验已证明,溶解度参数(δ)与界面张力(γ)的关系为: $\delta=4.1(\gamma/V_g^{1/3})^{0.43}$,其中 V_g 为参考体积。Helfend 与 Karrer 从理论上推导出 Flory-Huggins 相互作用参数与界面张力及界面厚度 l 间的关系: $\gamma_b = bRTx^{1/2}/V_g$; $l = b/x^{1/2}$,其中 b 为单体单元的有效长度。E. Fekete 结合 Tokiton 和 Forbeluy 理论得出分散相尺寸与 x 的关系: $\gamma = kx^{1/2} \phi_b / (\phi_b \text{ 为分散相体积分, } k \text{ 为常数})$ 。此外,他还发现拉伸屈服强度和断裂强度对于结构和界面作用相当敏感: $C_b = k/\gamma_b$ 。最终得出结论:具有精细相形态及大的

界面面积,传递应力的能力大,于是力学性能得到改善。

2 PC/SAN 二元共混体系的定构化

PC 与 SAN 是具有大致相等拉伸弹性模量和泊松比的热塑性塑料,两者共混得到部分相容体系。W. N. Kim^[7]通过测定 T_g 和比热容 (ΔC_p) 发现,相比于 PC 在 SAN 富相中, SAN 在 PC 富相中溶解得更多。J. D. Keitz 等^[8]分析了共混体系损耗模量与 AN 含量的关系,发现 AN 含量在一定范围内两者相容度最大,界面厚度最大,力学性能最好。D. Quintens^[9]发现动态力学性能是相形态和区域结构的函数,采用拉伸应力应变实验所得最终力学性能也与这两者密切相关。不同的加工条件下,用透射电子显微镜 (TEM) 或扫描电子显微镜 (SEM) 观察 PC/SAN 共混物都发现共连续相的存在及相的粗化现象,粗化导致体系韧性减小,他认为这与界面数减少、相区尺寸增大及结构的改变密切相关。

加工过程是决定聚合物共混体系性能的最重要的因素,所以在加工过程中对 PC/SAN 共混体系进行“定构”是十分重要的。改变加工条件和共混物配比等是定构化的关键措施。

2.1 不同的共混比

PC/SAN 共混体系中,当 PC 质量分数低于 40% 时,PC 分散在连续相 SAN 基体中,而 PC 与 SAN 按 50/50 共混时,则出现共连续相,当 PC 质量分数继续增加到 70% 时发生相的反转, SAN 变为分散相,PC 则变为连续相。由此可见,微观结构可根据组分含量加以预测。

K. W. Mclaughlin^[10]的实验结果与上述一致,且在动态力学测试中发现 PC 的质量分数低于 40% 时,对 SAN 的玻璃化转变的损耗角正切 ($\tan \delta$) 没有什么影响,当 PC 与 SAN 按 50/50 共混时,紧接着 SAN 的 T_g 转变出现一个平台,导致 $\tan \delta$ 减小,此时的共连续结构导致中间转变的存在,PC 含量继续增加,这一平台消失。

W. N. Kim 等^[7]在研究 PC/SAN 挤出物时发现,当 PC 的含量高时两相分离更为明显,认为这与 SAN 溶解于 PC 比 PC 溶解于 SAN 多的现象一致。流变性能测试结果表明,当 PC 的质量分数约为 50% 时,出模膨胀比最大(出模膨胀还要受挤出温度、挤出速度等因素影响,故此值不是绝对值),表观粘度明显下降,体积流率增加。笔者认为不同的共混比下,共混吉布斯自由能不同,体系相容性不同,故形态、性能均不同。

2.2 SAN 中 AN 含量的影响

J. D. Keitz 等^[8]发现,AN 的质量分数为 25% ~ 27% 时,PC/SAN 共混物的界面粘接强度出现最大值,力学性能最好。在 AN 的质量分数为 25% 时,PC 的共混量减少至 40%,体系的断裂伸长率仍有 400%,即使退火后韧性仍很高,认为此时界面厚度最大,相容性最好。

D. Quintens^[11]发现,AN 的质量分数小于 15% 或大于 30% 时,相形态结构都比较粗糙,AN 的质量分数为 15% ~ 30% 时,共混体系的拉伸屈服强度超过 PC。拉伸应力 - 应

变实验发现,AN 的质量分数为 24% 时,断裂伸长率最大,当其质量分数小于或大于 24% 时,使相结构粗化,导致体系的韧性减小,断裂伸长率降低。而在韧性断裂下,材料韧性是断裂伸长率的函数。

不同学者报道的 AN 含量范围不同。笔者认为这是由于影响共混体系相容性的因素众多,如原料的相对分子质量、分子质量分布及共混方法等。但总的看来,大致的范围是一致的。

2.3 不同制备方法的影响

生产时,一般采用熔体操作方法如注塑、模压成型等工艺来获得制品,制品的性能不仅取决于共混组分及其相对含量,而且还依赖于不同加工条件下所获得的形态结构。与模压成型相比,注塑时熔体受到不同的剪切,根据取向分子理论可知,剪切是引起取向的一个外因,故注塑制品形态不同于模压成型。M. J. Gnest^[12]发现模压成型的形态为粗糙松散的均匀结构,注塑试样则体现出芯 - 壳结构,表层为精密层次的取向结构,他也认为这与充模时所受的剪切有关。动态力学实验发现,注塑试样的玻璃态损耗峰在一定的组成下比模压成型试样的宽。

K. W. Mclaughlin^[10]同样发现注塑形态远比模压成型形态复杂。模压试样的形态可根据组分的体积分数加以预测,可从球状分散变为共连续结构。而注塑试样中当 SAN 的质量分数降低到 20% 时仍保持共连续结构,这种结构的存在导致了动态力学谱图中出现中间转变区。他认为此时的共连续结构是交替层状,如同纯 SAN 的结构一样,在动态力学测试中并行排列承受剪切应力;而模压成型试样中即便是 PC 与 SAN 的配比为 50/50 或 60/40,其共连续结构也不存在中间转变,认为此结构不是交替层状。

此外,一般认为注塑试样分子链段已取向,其韧性更好。D. Quintens^[11]发现溶液浇铸 PC/SAN 试样中,PC 的质量分数低于 40% 时,SAN 富相中有 PC 包容物,随 PC 含量的增加,PC 连续相中含有岛状 SAN 包容物。由此可见,制样方法不同,共混体系最终的形态就会发生变化,从而使性能出现较大的差异。

2.4 退火的影响

根据 Kovacs 玻璃态自由体积松弛动力学理论可知,退火可加速从非平衡态到平衡态的转变,故退火后试样的拉伸性能提高,但韧性却降低,此外,随退火时间及退火温度的增加,拉伸性能也提高。

图 3 是 PC/SAN 共混物注塑试样退火前芯部和壳层的形态结构。由图 3 可看出,在 PC/SAN 共混体系注塑试样的不同部位因剪切作用不同会形成不同的微观形态,在芯部形成的是典型的海 - 岛结构,而在壳层则是剪切明显的剪切取向形态。图 4 是 PC/SAN 共混物试样分别退火 3、9、15 min (200℃) 后的 TEM 图。从图 4 可以看出,随退火时间的延长,微观形态发生显著变化。注塑试样的芯壳结构中壳芯差别消失,且相形态不断粗化。D. Quintens^[11]认为粗化机理为

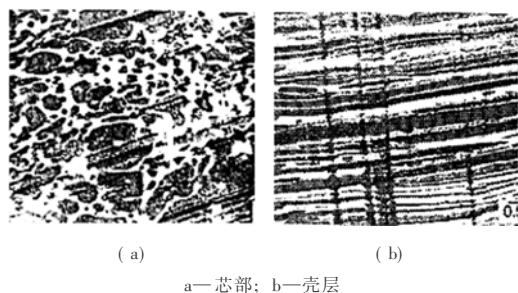


图3 PC/SAN(60/40)共混物注塑试样退火前的形态结构

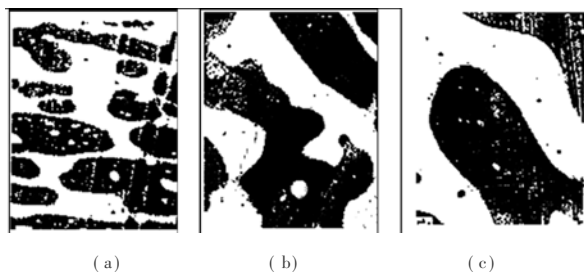


图4 不同退火时间(200℃)下 PC/SAN(60/40)共混物
注塑试样的 TEM 图

微粒的聚结、缩小及线团破裂。此外,也发现此过程中分散相类型发生了转变,从最初的 PC 分散于 SAN 基体中发展到后来的共连续结构。

对 PC/SAN(70/30)^[12] 共混物的研究发现,随退火时间的增加,共连续结构变为 SAN 分散于 PC 基体中,芯层收缩,但芯壳差别始终存在。由图 4 可见,退火 6 min 后相粗化现象不再明显。D. Qrinbens^[9] 认为此时的粗化机理为分散相颗粒的运动和聚结。

力学性能研究表明,相粗化对拉伸屈服行为没什么影响,从 PC/SAN(60/40)共混物试样变形行为中发现有宏观剪切带存在。同样,当 PC 与 SAN 配比为 60/40 时呈良好的相形态,断裂伸长率高,相结构粗化导致韧脆转变;而 PC 与 SAN 配比为 70/30 时韧脆转变则发生在 PC 形成均匀基体之时。众多学者认为高聚物变形有裂纹与剪切屈服两种机理。B. Larry 等^[13] 详细探讨了老化与未老化试样的微观变形机理。脆性聚合物以裂纹为主要的变形机理,而韧性聚合物以剪切屈服为主要的变形机理。Kramer 和 Dorald 认为这两种变形机理的不同是由于缠结网络结构的不同导致的,缠结点密度小,即缠结分子质量大,裂纹变形为主,故未老化前 PC

仅有剪切变形;而 SAN 在低应变速率下仅有剪切变形,随应变速率增加,两种机理都存在。在 SAN 中加入 PC,使得 SAN 相裂纹化并在两相界面处破坏导致空穴生成。PC 与 SAN 配比为 20/80 时,共混物中裂纹化最为明显,随着 PC 含量继续增加,裂纹变得缓和或消失,认为这是后来形成的空穴未扩散成破裂性的裂纹,或 SAN 的相尺寸不足以产生裂纹。退火后情况则完全相反,退火抑制了剪切屈服,纯 SAN 变形只有裂纹化,加入 PC 后 PC 成为应变集中点,只要 SAN 保持连续相,老化后 PC/SAN 的变形机理就是裂纹化。

加工条件发生变化,形态、性能也随之发生变化。当然,加工条件变化种类繁多,难以一一描述。

3 结语

纵观有关文献报道的 PC/SAN 二元共混体系,几乎所有学者都认为该体系部分相容,随着透明材料进入高分子领域,该体系的完全相容性也成为人们研究的焦点,笔者利用由 Ten Brinke 和 Tamboer 于 1983 年提出的分子内排斥性相互作用理论,发现有一“相容窗口”存在,即在一定的 AN 含量范围内体系完全相容。与 D. Qrinbens 等描述的 AN 质量分数为 15%~30% 是相的均匀区有所重叠,但不完全一致(“相容窗口”取决于分子质量和链段相互作用参数等)。我们所要求的相容是分子尺度上的相容,共混体系的透明性也较好,遗憾的是,尚未深入进行形态和其它性能,以及体系在流动场中相行为的研究。目前报道的文献多为静态下的结构,流动场中的相行为应当是一个研究方向。

参考文献

- 李馥梅. 工程塑料应用, 2000, 28(1): 42
- 阳范文, 等. 中国塑料, 2001, 15(3): 27
- 何道纲. 塑料科技, 1990(5): 18
- Suarez H, et al. J Appl Polym Sci, 1984, 29(11): 3253
- Stefan D. J Appl Polym Sci, 1974, 18(5): 1451
- Fekete E, et al. Macromolecules Chemistry and Physics, 1992, 199: 87
- Kim W N, et al. Eng and Sci, 1988, 28: 1115
- Keitz J D, et al. J Appl Polym Sci, 1984, 29(10): 3131
- Quintens D, et al. Polym Eng and Sci, 1990, 30, 1474, 1484
- Mclaughlin K W. Polym Eng and Sci, 1989, 29(22): 1560
- Quintens, D, et al. Polym Eng and Sci, 1991, 31(16): 1215
- Guest M J, et al. European Polymer Journal, 1990, 26(6): 603
- Larry B, et al. J Mater Sci, 1987, 22(8): 2739

RESEARCH ON THE STRUCTURING OF PC/SAN BLENDS

Yang Qi, Lei Caihong, Li Guangxian, Zheng Yiquan, Mao Yimin, Huang Yajiang
(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT The relationship among the process condition, morphology and property of PC/SAN blends was expounded. It was pointed out that the process condition is the external factor that influences the property of PC/SAN blend; the product's micro-morphology developed during process is the key reason which decide the final performance of the blend. The significance of the structuring for the PC/SAN blend was analyzed and the influencing factors was also summarized.

KEYWORDS polycarbonate, styrene/acrylonitrile copolymer, blend, structuring