

掺混型 ABS 树脂特征及其对 PC/ABS 合金结构与性能的影响^{*}

张 雯 王 力 郭朝霞 于 建^{**}

(清华大学化工系 先进材料教育部重点实验室 北京 100084)

摘 要 制备了不同含胶量和 AN 含量的掺混型 ABS 树脂,并将其与 PC 进行熔融共混得到 PC/ABS (70/30)合金,研究了含胶量、AN 含量及 PC 分子量对 PC/ABS 合金结构与性能的影响.结果表明,当 AN 含量固定时,含胶量为 6.3 wt% 的 PC/ABS (70/30)合金均表现出最好的拉伸性能;而 AN 含量的增加,使得 PC/ABS 合金的拉伸性能有所提高;含胶量对 PC/ABS 合金结构与性能的影响更为显著,且其基本规律不因 AN 含量的变化而发生根本性改变;PC/ABS 合金中含胶量和胶中 AN 含量变化所导致的合金分散相形态和热力学相容性的变化规律与其对合金拉伸性能的变化特征结果一致;含胶量与 AN 含量的变化对 PC/ABS 合金的热稳定性影响不明显;PC/ABS 合金拉伸性能对合金中的 PC 分子量依赖性显著,分子量从 1.5×10^4 增加为 2.5×10^4 时,其拉伸强度和断裂伸长率分别提高 35% 和 98%.

关键词 聚碳酸酯, 掺混型 ABS 树脂, 含胶量, AN 含量

PC/ABS 是最早实现工业化的 PC 共混合金产品,也是目前使用量最大、应用领域最广泛的工程塑料合金^[1-5]. PC/ABS 合金具有优良的成型性、耐低温冲击性和热稳定性,成本介于 PC 和 ABS 之间,广泛应用于汽车、航天、电子电器等行业^[6-8].

近年来,人们在 PC/ABS 合金应用和进一步改性的过程中逐渐发现,采用接枝或掺混技术制备的 ABS 树脂因含胶量与 AN 含量的差异,不仅会对 PC/ABS 合金的结构与性能造成很大影响,还将直接关系到诸如导电、导热、耐热、增强、电磁波屏蔽等改性技术方法的成败^[9,10]. 因此,与 PC/ABS 合金的含胶量和 AN 含量等有关的问题越来越引起人们的广泛关注^[11]. 例如在制备导电材料时,Sun 等^[12]的研究结果表明,在 PC/ABS 组成比相同且 PC 为连续相的条件下,当体系中含胶量较大时,碳纳米管将受橡胶相的影响而使体系丧失导电性能. 而 Xiong 等^[13]也在研究中发现,在 ABS 为连续相的条件下,当体系中含胶量较大且在适当比例时,体系才能实现良好的导电效果.

然而,至今在很多关于含胶量与 PC/ABS 合金结构与性能方面的研究中,如 Herpels^[14] 和 Wu^[15] 等研究了小范围含胶量的变化对 PC/ABS

体系的影响,Nigam^[16] 等通过改变 ABS 树脂在 PC/ABS 合金中的添加量来使其含胶量发生变化,研究了含胶量对 PC/ABS 合金结构与性能的影响,而 Tan 等^[17] 研究了挤出级 PC 树脂与不同含胶量的 ABS 树脂共混时含胶量对 PC/ABS 合金结构与性能的影响等等. 虽然这些研究在把握 PC/ABS 合金的应用上具有一定意义,但不足以使人们更全面地了解到 PC 分子量、ABS 树脂中含胶量与 AN 含量的变化对体系结构与性能的影响及其原因.

为此,本研究在明确 ABS 树脂中丁二烯橡胶相含量定义的基础上,采用共混法得到较大范围内不同含胶量的 ABS 树脂,并将 PC 与 ABS 的组成固定在 70/30 wt% 这一最常用的比例上,再进一步改变 ABS 树脂中的 AN 含量和 PC 分子量,同时采用商品化 ABS 树脂与 PC 直接共混的方式进行对照,以排除 ABS 橡胶相凝集形态对体系的影响. 由此,本文通过探究含胶量、AN 含量和 PC 分子量对 PC/ABS 合金结构与性能的影响来掌握和比较其变化规律,并分析其中原因,为 PC/ABS 合金的进一步改性应用提供更有价值的参考依据.

* 2013-01-29 收稿,2013-03-19 修稿.

** 通讯联系人,E-mail:yujian03@mails.tsinghua.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13062

1 实验部分

1.1 原材料

PC 树脂, 型号分别为 FN2500A (M_w 约 2.5×10^4)、FN2200A (2.2×10^4)、FN1900A (1.9×10^4), 由日本出光公司生产; 型号为 H4000 (1.5×10^4), 由日本三菱瓦斯化学公司生产; ABS 树脂, 型号为 PA-747 (熔融指数 $1.8 \text{ g}/10\text{min}$), 由台湾奇美公司生产; SAN 树脂的 AN 含量分别为 18%、25%、30%, 由台湾奇美和日本三菱化学等公司生产。

1.2 样品的制备

采用已知丁二烯橡胶相含量(以下简称含胶量)的掺混型 ABS 树脂, 先分离出其中的 ABS 胶粉, 再将胶粉和不同 AN 含量的 SAN 树脂用混合型挤出机(北京航空航天大学, MS-II)共混制成 ABS 树脂。而后将其和不同分子量的 PC 树脂共混制成 ABS 树脂含量为 30 wt%、但含胶量不同的 PC/ABS 合金样品。

1.2.1 ABS 胶粉的制备

取质量为 M_1 的 PA-747 型 ABS 树脂溶解于丙酮, 而后将溶液置于质量为 M_2 的离心管中, 用离心机(上海安亭科学仪器厂, 800B)进行 30 min 离心分离, 将离心管内上层溶液倒出, 再向离心管内添加适量丙酮, 重复进行离心分离。反复上述操作若干次, 以保证 ABS 树脂中的 SAN 相可以充分溶解于丙酮。最后将离心管放入真空烘箱, 60°C 下真空干燥 2 h 后, 离心管内剩下较为纯净的 ABS 胶粉, 称量离心管与 ABS 胶粉的质量为 M_3 。

1.2.2 ABS 胶粉中含胶量的测定

由上述方法可得到 ABS 胶粉含量为:

$$\frac{M_3 - M_2}{M_1} \times 100\%$$

已知 PA-747 型 ABS 树脂中含胶量为 21 wt%, 故 ABS 胶粉中含胶量为:

$$21\% \times \frac{M_1}{M_3 - M_2}$$

1.2.3 掺混型 ABS 的制备

在 AN 含量分别为 18 wt%、25 wt% 和 30 wt% 的 SAN 树脂中分别混合不同含量的 ABS 胶粉, 在 230°C 、30 r/min 条件下经挤出机熔融混炼 10 min, 得到含胶量在 7 wt% ~ 40 wt% 范围内的掺混型 ABS 树脂。

1.2.4 PC/ABS 合金的样品制备

将 70 wt% PC 与 30 wt% 上述掺混型 ABS 树脂进行熔融混炼, 得到不同含胶量的 PC/ABS (70/30) 合金的 $\Phi 3 \text{ mm}$ 直径的条状样品。PC 树脂、ABS 树脂和 SAN 树脂使用前分别在 100°C 和 80°C 下真空干燥 8 h 以上, 且样品制备时的熔融混炼条件为 260°C 、30 r/min 和 10 min。

此外, 为了排除 ABS 树脂制备时 ABS 胶粉凝聚形态的改变对体系的影响, 另将 PA-747 型 ABS 树脂直接与 PC 树脂共混或经 SAN 和 ABS 胶粉调整以改变其含胶量后, 进行混炼制成 PC/ABS (70/30) 合金样品, 以进行性能比较。其中, PA-747 型 ABS 树脂的 SAN 基体中 AN 含量为 8 wt%。

1.3 分析与性能测试

将上述条状样品在标准条件下以 $2 \text{ mm}/\text{min}$ 的速度用拉伸试验机(高铁科技股份有限公司, TCS-2000)进行拉伸测试。

采用 DMA 2980(美国 TA Instrument)动态机械分析仪(DMA)测试共混样品的动态热机械性能。测试时将样品压制成约 $3 \mu\text{m}$ 厚的薄膜, 固定频率为 1 Hz, 温度范围为 -100°C 到 200°C , 升温速率为 $278.15 \text{ K}/\text{min}$ 。

将样品在液氮环境下进行淬断后, 断面喷金 60 s, 用场发射扫描电子显微镜(日本日立公司, JEOL model JSM-7401)观察合金微观形态。

采用热重分析仪(TA Instruments TGA2050)进行热稳定性测试。将样品在 80°C 下干燥 24 h 后, 在氮气环境下以 $293.15 \text{ K}/\text{min}$ 的速度从室温升至 600°C 。

2 结果与讨论

2.1 PC/ABS 合金的拉伸性能

图 1 和图 2 分别为各 PC/ABS 合金样品 ($M_w(\text{PC}) = 2.5 \times 10^4$) 对应的含胶量与拉伸强度(屈服强度)和伸长率的关系曲线。由两图可以看出, 当 PC/ABS (70/30) 合金中含胶量小于 6.3 wt% 时, 随着含胶量的增加, PC/ABS 体系拉伸强度和伸长率均有较大幅度的提高, 而当含胶量大于 6.3 wt% 时, 拉伸性能随着含胶量增加有较大幅度的下降。尽管 PC/ABS 合金样品含胶量中的 AN 含量不同, 但各体系均表现出相同的变化规律, 说明 AN 含量的变化不会影响其拉伸性能与含胶量之间的关系。而当含胶量固定时, 随着 AN

含量的增加,PC/ABS 合金的拉伸强度与伸长率均有所提高,表明 AN 含量的变化对拉伸性能也有一定的影响,但从数据差异来看,AN 含量对体系拉伸性能的影响远不如含胶量的影响显著.

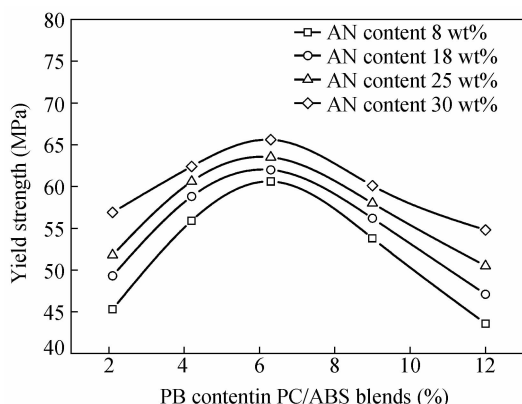


Fig. 1 Yield strength versus PB content of the PC/ABS (70/30) blends

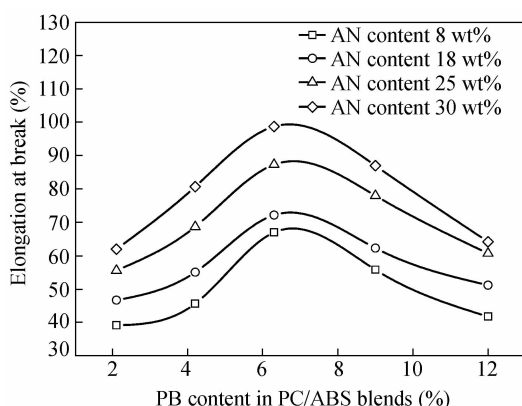


Fig. 2 Elongation at break versus PB content of the PC/ABS (70/30) blends

此外,在图 1 和图 2 中给出了采用商品化 ABS 树脂直接制备的 PC/ABS 合金的拉伸性能曲线(即图中 AN 含量为 8 wt% 的体系所示曲线),由于该体系中采用了商品化的 PA-747 型 ABS 树脂,如果其中所含 ABS 胶粉的凝聚形态和本研究的掺混合金有较大差别的话,则必然在拉伸性能上有所表现.而在图 1 和图 2 中,该体系的拉伸性能变化规律与其他掺混不同含胶量 ABS 树脂的体系完全一致,故可以排除 ABS 胶粉在制备过程中凝聚形态的变化对合金拉伸性能的影响.为此,本研究进一步采用 PA-747 型 ABS 树脂直接与不同分子量的 PC 树脂共混的方法,考察了在含胶量为 6.3 wt%,AN 含量为 8 wt% 时,PC 分子量对 PC/ABS 合金性能的影响.由图 3 可知,PC/ABS

合金拉伸性能对合金中的 PC 分子量依赖性显著,PC 分子量从 1.5×10^4 增加为 2.5×10^4 时,其拉伸强度和断裂伸长率分别提高 35% 和 98%.

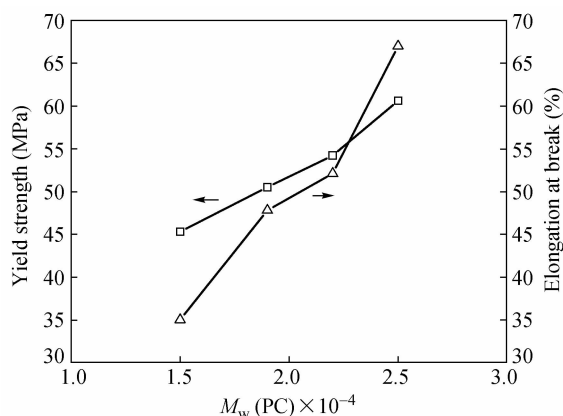


Fig. 3 Effect of PC molecular weight on the tensile properties of PC/ABS (70/30) blends

2.2 PC/ABS 合金的热力学相容性

PC/ABS 合金(PC 分子量为 2.5×10^4 , AN 含量为 25 wt%) 的损耗因子与温度关系由图 4 和图 5 所示.在图 4 中可以看出,在测试温度范围内,该共混体系检测到两个峰,其高温峰和低温峰分别对应 PC 与 ABS 树脂中 SAN 相的玻璃化温度.且随着含胶量的变化,高温峰向右移动,低温峰基本不变,故对应峰值的温度间的差值不同,表明含胶量对体系相容性有一定影响.其中,含胶量在 6.3 wt% 时,两组分玻璃化温度最接近,相差 34.7 °C,意味着此时该体系相容性较好,说明在一定范围内调整含胶量可改善 PC 和 ABS 间的相容性.

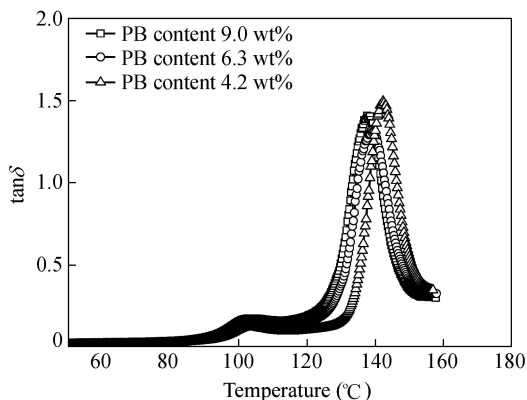


Fig. 4 $\tan \delta$ versus temperature of PC/ABS (70/30) blends with different PB contents

而图 5 显示,在 PC 分子量为 2.5×10^4 、含胶量为 6.3 wt% 的条件下,当 AN 含量从 18 wt% 增至 30 wt% 时,高温峰的玻璃化温度逐渐接近于低

温峰, 玻璃化温度之差逐渐减小, 表明该体系相容性随着 AN 含量的增加而得到改善. 以上热力学相容性结果与 PC/ABS 合金对拉伸性能的变化特征结果完全一致.

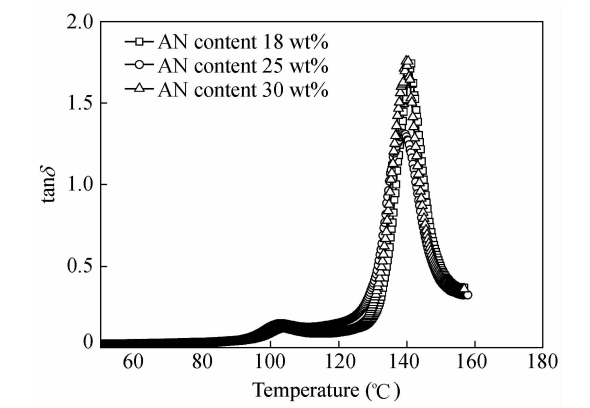


Fig. 5 $\tan\delta$ versus temperature of PC/ABS (70/30) blends with different AN contents

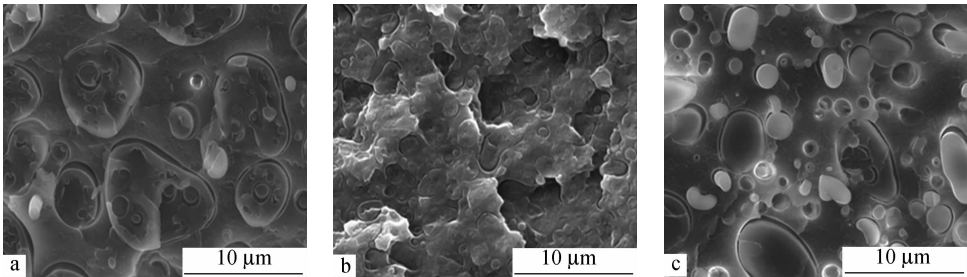


Fig. 6 SEM photos of PC/ABS (70/30) blends with different PB contents: (a) 9.0 wt% , (b) 6.3 wt% and (c) 4.2 wt%

图 7 结果显示, 当 PC 分子量为 2.5×10^4 、含胶量为 6.3 wt% 时, 随着 AN 含量的增加, PC/ABS 体系分散相尺寸逐渐减小, 且界面相互作用加强, 表明 AN 含量的增加也有利于 PC/ABS 体系相容性的提高. 比较图 6 和图 7 可以看出, 虽然

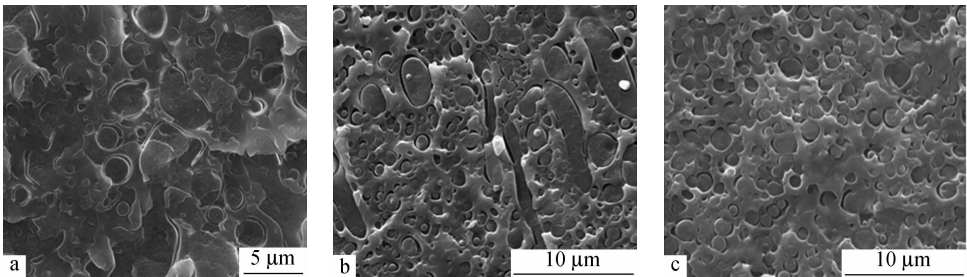


Fig. 7 SEM photos of PC/ABS (70/30) blends with different AN contents: (a) 8 wt% , (b) 18 wt% and (c) 30 wt%

2.4 PC/ABS 合金的热稳定性

图 8 为 PC 分子量为 2.5×10^4 、AN 含量 25 wt%、含胶量不同的 PC/ABS 合金的热重曲线, 而图 9 为 PC 分子量为 2.5×10^4 、含胶量 6.3 wt%、

2.3 PC/ABS 合金的相形态

图 6 所示为 PC 分子量为 2.5×10^4 、AN 含量 25 wt%、含胶量不同的 PC/ABS 合金的扫描电镜照片. 从图中可以看出, 各体系均呈现出明显的“海-岛”结构, 其中含胶量为 9.0 wt% 的体系与含胶量为 4.2 wt% 的体系相形态结构相似, 分散相尺寸分散度较大, 粒径在 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ 之间, 呈椭球状, 且界面清晰可见; 而含胶量为 6.3 wt% 的体系分散相粒径较小, 均在 $1 \mu\text{m}$ 左右, 且分布均匀, 界面相互作用较强. 含胶量为 6.3 wt% 时, 较为精细的相形态可归因于此时 PC 和 ABS 更好的相容性, 这意味着两相界面张力较小, 剪切应力能有效地传递到 ABS 相, 使其得到较好的分散. 此外, 含胶量的升高会使 ABS 相黏度升高, 从而引起 ABS 与 PC 黏度比的变化, 适宜的黏度比可能对 ABS 相的良好分散也有贡献.

含胶量和 AN 含量均能导致 PC/ABS 合金分散相形态的变化, 但从分散相尺寸的变化程度来看, 含胶量的影响更为显著. 因此, 对由掺混型 ABS 树脂制备的 PC/ABS 合金而言, 含胶量的改变将使 PC/ABS 合金中分散相形态发生明显变化.

AN 含量不同的 PC/ABS 合金的热重曲线. 聚合物热失重率为 5% 时, 对应的热分解温度见表 1 和表 2. 由该数据可看出, PC/ABS 合金具有良好的热稳定性, 随着含胶量的增加, 相同热失重率下的

热分解温度逐渐升高,而 AN 含量的增加使体系的热分解温度有一定程度的下降. 但由图 8 和图 9 可知,各体系在 400 ℃ 以前均没有任何明显的

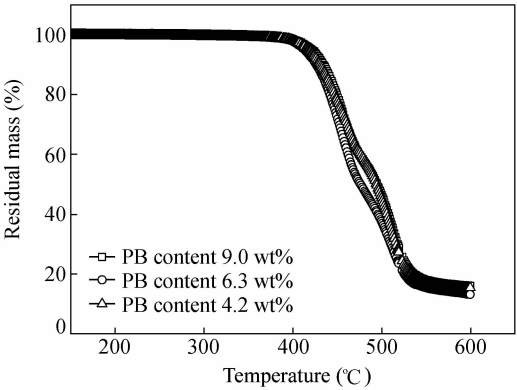


Fig. 8 TGA curves of PC/ABS (70/30) blends with different PB contents

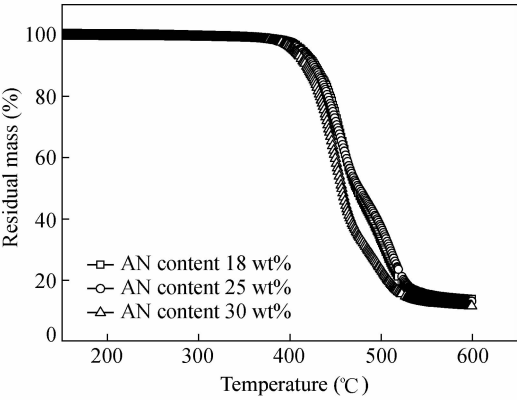


Fig. 9 TGA curves of PC/ABS (70/30) blends with different AN contents

Table 1 Temperature at 5% mass loss of the PC/ABS (70/30) blends with different PB contents

PB content (%)	9. 0	6. 3	4. 2
T_i (℃)	420. 0	416. 7	412. 5

Table 2 Temperature at 5% mass loss of PC/ABS (70/30) blends with different AN contents

AN content (%)	18	25	30
T_i (℃)	413. 5	412. 5	404. 7

热失重现象发生,说明 PC/ABS 合金并不会因含胶量或 AN 含量的变化而对其热稳定性有显著影响.

3 结 论

ABS 树脂中丁二烯橡胶相含量与 AN 含量均对 PC/ABS 合金的结构与性能产生一定的影响,但含胶量对 PC/ABS 合金结构与性能的影响更为显著. 当 AN 含量固定时,含胶量为 6.3 wt% 的 PC/ABS (70/30) 合金均表现出最好的拉伸性能,且其基本规律不因 AN 含量的变化而发生根本性改变. PC/ABS 合金中含胶量和胶中 AN 含量变化所导致的合金分散相形态和热力学相容性的变化规律与其对合金拉伸性能的变化特征结果一致. 含胶量与 AN 含量的变化对 PC/ABS 合金的热稳定性不会产生较大影响. 此外,PC/ABS 合金拉伸性能对合金中的 PC 分子量依赖性显著,PC 分子量从 1.5×10^4 增加为 2.5×10^4 时,其拉伸强度和断裂伸长率分别提高 35% 和 98% .

REFERENCES

1 Ebeling T, Hiltner A, Baer E. Polymer, 1999, (40) :1985 ~ 1990
2 Jin D W, Shon K H, Jeong H M. J Appl Polym Sci, 1998, (38) :533 ~ 539
3 Han Y, Tai Z X, Zhou C. Polym, 2009, 62(6) :855 ~ 866
4 Zong R W, Yuan Hu, Liu N A. Polym for Adv Tech, 2005, 16(10) :725 ~ 731
5 Sung Y T, Fasulo P D, Rodgers W R. J Appl Polym Sci, 2012, (124) :1020 ~ 1030
6 Si L, Lai Y Y. Eng Plast Applica, 2003, 31(11) :8 ~ 10
7 Liang J C. Moder Plast Proces and Applica, 2004, 16(6) :15 ~ 17
8 Jin M S, Zhang W H, Li Z Y. Plast Tech, 2004, (6) :5 ~ 8
9 Hanafy G M, Madbouly S A, Ougizawa T, Inoue T. Polymer, 2004, (45) :6879 ~ 6885
10 Janarthanan V, Stein R S, Garrett P D. Polym Sci Polym Phys Ed, 1993, (31) :1995 ~ 2002
11 Wildes G, Keskkula H, Paul D R. Polym, 1999, (40) :7089 ~ 7094
12 Sun Y, Guo Z X, Yu J. Macro Mater Eng, 2010, (295) :263 ~ 268
13 Xiong Z Y, Wang L, Sun Y, Guo Z X, Yu J. Polymer, 2013, (54) :447 ~ 455
14 Herpels J J, Mascia L. Eur Polym, 1990, (26) :997 ~ 1002
15 Wu J S, Shen S C, Chang F C. Polymer, 1994, (26) :33 ~ 39
16 Nigam I, Nigam D, Mathur G N. Polym Plast Tech and Eng, 2005, (44) :815 ~ 832

BLENDING ABS RESIN AND ITS EFFECT ON STRUCTURE AND
PROPERTIES OF PC/ABS BLEND ALLOY

Wen Zhang, Li Wang, Zhao-xia Guo, Jian Yu

(Key Laboratory of Advanced Materials, Ministry of Education, Department of Chemical Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Blending type ABS resin with different polybutadiene rubber (PB) and polyacrylonitrile (AN) contents is prepared by melt blending, and used in preparing PC/ABS (70/30) blends. The effects of the PB and AN contents in SAN phase and the PC molecular weight on the structure and properties of blending PC/ABS systems are investigated. The results show that: when the AN contents were fixed, samples with 6.3 wt% of PB content exhibited the best tensile properties; while the PB contents were fixed, increasing AN contents led to the better tensile properties of PC/ABS (70/30) blends, although its effect on the structure and properties of PC/ABS blends was not as significant as that of PB contents. And basic law in the tensile properties of PC/ABS blends with the PB content changes does not change fundamentally with the AN contents change. Dynamic mechanical analysis and scanning electron microscopy give exactly the same trends of thermodynamic compatibility (PC-ABS) and phase morphology with PB and AN contents. Therefore, the influences of PB and AN contents on the tensile properties of PC/ABS blends can be well understood. The changes on thermal stability of PC/ABS blends with the PB contents and AN contents change are not obvious. The tensile properties of PC/ABS blends have a significant dependence on the PC molecular weight, and when the PC molecular weight increased from 1.5×10^4 to 2.5×10^4 its tensile strength and elongation at break were increased by 35% and 98%, respectively.

Keywords Polycarbonate, Blending ABS resin, PB content, AN content