

EVA-g-MAH和改性纳米碳酸钙增韧 PC/ABS合金的研究

查留锋¹ 毋伟¹ 陈建峰^{1*} 王刚²

(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. 绿辉塑胶制品厂, 广东东莞 523590)

摘要: 分别将醋酸乙烯酯-马来酸酐接枝共聚物(EVA-g-MAH)和改性纳米碳酸钙与聚碳酸酯(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复合材料。对复合材料力学性能研究表明,添加3份EVA-g-MAH增韧的合金的缺口冲击强度增加到最大值50.3 kJ/m²,增幅达43%。添加7份双单体聚合改性的纳米碳酸钙微粒将PC/ABS合金的缺口冲击强度增加到41.3 kJ/m²。主要以银纹化增韧的弹性体EVA-g-MAH的增韧效果优于改性纳米碳酸钙的剪切流动增韧效果,增韧过程均是将点应力分散为整个颗粒表面的面应力。改性纳米碳酸钙增韧弥补了弹性体增韧对合金拉伸强度降低的不足。

关键词: PC/ABS合金; 纳米碳酸钙; 力学性能; 增韧; 微观结构

中图分类号: TQ050.43

引言

聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(PC/ABS)合金具有诸多优良性能,而PC、ABS两种聚合物共混时相容性有限^[1]。在PC/ABS共混体系中加入第三组分,能显著提高体系中两种聚合物的相容性^[2]。第三组分通常与基体树脂都有较好的相容性或黏合性。其主要作用是在PC、ABS微团之间进行“桥联”^[3-4]或与基体树脂PC、ABS反应产生化学键^[5-7]而相互结合,从而提高PC/ABS合金的整体相容性。随着PC/ABS合金材料应用范围的扩大,对PC/ABS复合材料提出了功能化、高性能化的要求。兼具增容增韧作用的增韧剂的开发研究越来越具有应用价值。纳米碳酸钙作为一种廉价的功能型无机增韧增强填料,在通用塑料中已经广泛应用。醋酸乙烯酯(EVA)增韧PC/ABS^[8]具有较好的效果,对复合材料微观结构分析显示微团间作用程度有限,增韧剂作用为物理性的。

本文采用常用的热塑性弹性塑料EVA的接枝物和核壳结构的改性纳米碳酸钙增韧PC/ABS合

金,协同增韧增容作用以提高PC/ABS合金的力学性能,同时考察了两种不同增韧剂的增容增韧机理和作用效果。

1 实验部分

1.1 主要原料和试剂

聚碳酸酯(PC),141R-111,美国GE塑料有限公司;丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS),GP-22,德国BASF塑料有限公司;醋酸乙烯酯-马来酸酐接枝共聚物(EVA-g-MAH),GPM340A,宁波能之光新材料科技有限公司;纳米CaCO₃滤饼,北京纳诺泰克纳米科技有限公司,滤饼中碳酸钙质量分数为48.68%;苯乙烯、丙烯酸丁酯,分析纯,北京益利精细化学品有限公司;过硫酸铵,分析纯,北京化工厂。

1.2 实验设备

双螺杆挤出机,TE-20系列,南京科亚实业有限公司;注塑机,JN88E,震雄机械有限公司;悬臂梁冲击试验机,XIJ-5,承德市金建检测仪器制造厂;微机控制电子万能试验机,WDTH10,深圳市凯强利试验仪器有限公司;扫描电子显微镜,STEREOSCAN 250MK3,英国剑桥科学仪器有限公司。

1.3 复合材料的制备

采用无皂乳液聚合法将双单体丙烯酸丁酯和苯乙烯聚合接枝在纳米碳酸钙颗粒表面,制备出纳米碳酸钙复合微粒^[9]。将PC和ABS分别在120和

收稿日期: 2007-02-23

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20236020)

第一作者: 男,1980年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: chenjf@mail.buct.edu.cn

90 下置于热风循环干燥箱中干燥 5 h。采用二次挤出法强化纳米碳酸钙复合微粒在塑料基体中分散均匀性,先用双螺杆挤出机将烘干的纳米 CaCO_3 复合微粒与 ABS 按照 1:1 的比例制备成母料。再将碳酸钙母料和 EVA-g-MAH 分别与烘干的 PC、ABS 按一定比例混合 ($m(\text{PC}) : m(\text{ABS}) = 60 : 40$),经双螺杆挤出机造粒,用注塑机制备测试样条。将制好的样条放置在 25℃ 的生化培养箱中老化 12 h 以上。在 25℃ 环境下测试样条的力学性能,采用悬臂梁冲击试验机对复合材料试样进行缺口冲击强度测试,方法按 ISO179—1993(E) 进行;拉伸强度、断裂伸长率按 GB/T 1040—1992 的规定进行测试,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。

2 结果与讨论

2.1 增韧剂对 PC/ABS 合金韧性的影响

由图 1 中增韧剂用量对 PC/ABS 合金缺口冲击强度的影响曲线变化可知,EVA-g-MAH 和纳米碳酸钙复合微粒对 PC/ABS 合金具有明显的增韧效果,且 EVA-g-MAH 的增韧效果优于纳米碳酸钙复合微粒。

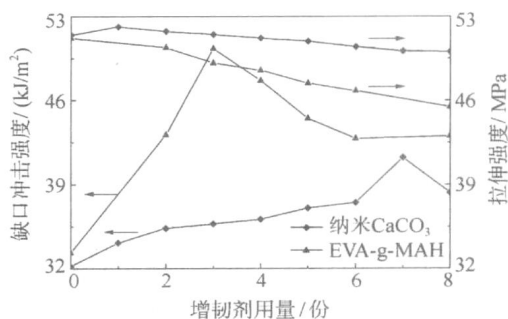


图 1 增韧剂用量与 PC/ABS 合金力学性能的关系

Fig. 1 Variation of mechanical properties with toughening agent content for PC/ABS blends

增韧剂用量较少时,对 PC/ABS 合金的增韧效果不明显。随着添加量的增大,合金的缺口冲击强度逐渐增大。采用 EVA-g-MAH 增韧 PC/ABS 合金,添加 3 份时合金的缺口冲击强度达到最大为 50.3 kJ/m^2 ,提高了 43%。当 EVA-g-MAH 的用量大于 3 份时,随助剂添加量的增大,PC/ABS 合金的缺口冲击强度逐渐减小。EVA-g-MAH 添加量达到 8 份时,合金的缺口冲击强度变化曲线趋于平直。这主要是由于接枝物与 PC 组分反应程度增大,从而提高了基体树脂的整体相容性,抵消了由于增韧

剂基质 EVA 含量的增大导致合金力学性能的降低。采用双单体改性的纳米碳酸钙填充增韧 PC/ABS 合金,当复合微粒含量为 7 份时,PC/ABS 合金的悬臂梁缺口冲击强度由 32.2 kJ/m^2 增加到最大值 41.3 kJ/m^2 ,填充量超过 7 份时,复合材料的缺口冲击强度开始减小。

2.2 增韧剂对 PC/ABS 合金刚性的影响

结合图 1 增韧剂用量与 PC/ABS 合金拉伸强度关系曲线可以看出,随 EVA-g-MAH 添加量的逐渐增大,PC/ABS 合金的拉伸强度呈降低趋势,添加 3 份 EVA-g-MAH 增韧的 PC/ABS 合金的拉伸强度降低了 2.07 MPa,降幅为 4.04%。这是因为 EVA 的力学强度比较低,接枝物与基体树脂反应程度有限,使得 EVA-g-MAH 的添加降低了 PC/ABS 合金的刚性。

对于纳米 CaCO_3 复合微粒填充的 PC/ABS 合金,添加量不超过 2 份时,随着纳米 CaCO_3 复合微粒填充量的增大,PC/ABS 合金的拉伸强度逐渐提高;当填充量大于 2 份时,随纳米 CaCO_3 填充量的增大,合金的拉伸强度逐渐下降。当纳米碳酸钙复合微粒填充量达到 7 份时,复合材料的拉伸强度降低了 2.65%。纳米碳酸钙复合微粒增韧 PC/ABS 合金,在一定范围内提高了 PC/ABS 合金的刚性,弥补了弹性体增韧合金的同时降低合金拉伸强度的不足。

2.3 PC/ABS 复合材料力学性能的变化

增韧剂作用的 PC/ABS 复合材料,考虑其综合性能对复合材料的应用具有实用价值。

由表 1 显示出,不同增韧剂对 PC/ABS 合金增韧作用效果最优时,PC/ABS 复合材料的拉伸断裂伸长率都得到增大,增加程度与材料韧性的增加成正比比例关系,EVA-g-MAH 增韧的 PC/ABS 合金的拉伸断裂伸长率增大量大于填充纳米碳酸钙复合微粒作用的效果;对复合材料的弯曲强度和弯曲模量降低程度的影响,改性纳米碳酸钙小于 EVA-g-MAH。综合考虑材料性能表明,EVA-g-MAH 和改性纳米碳酸钙适合于增韧 PC/ABS 合金。

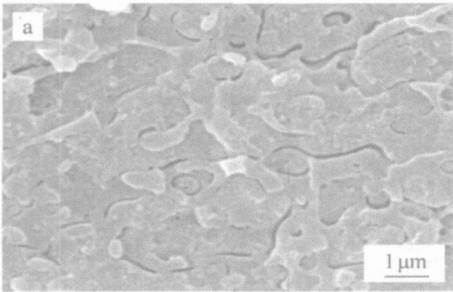
2.4 增韧剂对 PC/ABS 合金微观结构的影响

PC/ABS 合金的微观结构非常复杂,而其性能与微观结构有密切的关系,增韧剂的添加在一定程度上改善了合金内部的微观结构。图 2 为合金样条在液氮中充分冷冻后脆断面的 SEM 照片,低温条件下合金中 PC 分子链在断裂时没有发生取向,可

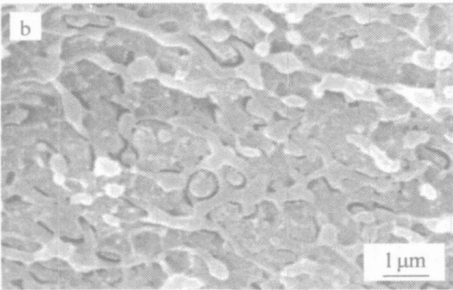
表 1 增韧剂对 PC/ABS 复合材料力学性能的影响

Table 1 Effect of toughening agent on mechanical properties of PC/ABS blends

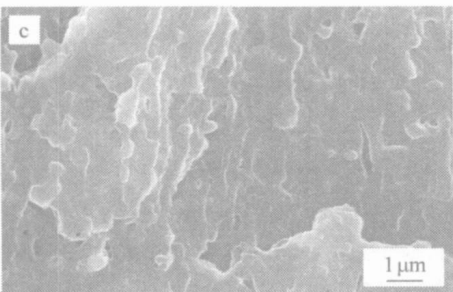
复合材料组成		缺口冲击强度/(kJ/m ²)	拉伸强度/MPa	伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa
<i>m</i> (PC)	<i>m</i> (ABS) = 60 40	32.18	51.20	42.83	84.85	2272.75
<i>m</i> (PC)	<i>m</i> (ABS) <i>m</i> (EVA-g-MAH) = 60 40 3	50.32	49.13	86.16	79.65	2063.18
<i>m</i> (PC)	<i>m</i> (ABS) <i>m</i> (纳米 Ca(O ₃)-60 40	41.25	50.10	62.92	83.81	2187.61



m(PC) : *m*(ABS) = 60:40



m(PC) : *m*(ABS) : *m*(EVA-g-MAH) = 60:40:3



m(PC) : *m*(ABS) : *m*(纳米CaCO₃) = 60:40:7

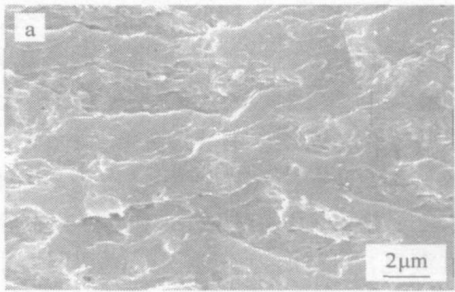
图 2 PC/ABS 合金的低温脆断 SEM 照片

Fig. 2 SEM fractographs showing the microstructure of uncompatibilized PC/ABS blend under low temperature
以认为图片直观地反映了增韧剂和 ABS 微团在 PC 相中的真实分布情况。

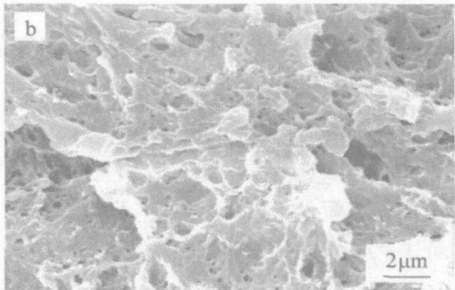
由图 2 可以看出,EVA-g-MAH 增韧的 PC/ABS 合金断面比较粗糙,这是由于 EVA-g-MAH 的添加强化了合金中各微团的分散程度,使得各微团的分散更均匀,细化。断裂面呈凸凹起伏形貌表明微团间的结合强度增强。合金中弹性核数量也有一定程度的增加。结合图 1 可知,在弹性核粒径一定时,添加 3 份 EVA-g-MAH 将使 PC/ABS 复合材料

发生脆韧转变。纳米碳酸钙复合微粒增韧的 PC/ABS 合金的断裂面比较平滑,但参差不齐,表明复合微粒提高了基体树脂中微团间的相容性。

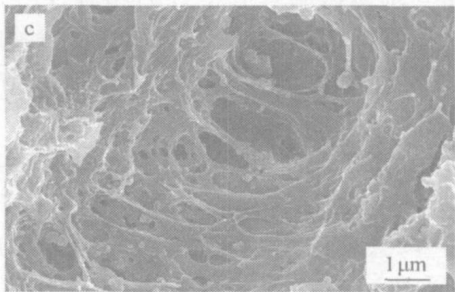
图 3 为 PC/ABS 合金在常温下的缺口冲击断面 SEM 照片。由图 3 可以看出,在冲击力的作用下,PC/ABS 共混的试样缺口冲击断面比较粗糙,表明 PC/ABS 共混材料为韧性断裂。EVA-g-MAH 增韧的 PC/ABS 合金的断面粗糙程度增强。同时可以观察到,均匀分散的弹性核在外力作用下发生了形变,



m(PC) : *m*(ABS) = 60:40



m(PC) : *m*(ABS) : *m*(EVA-g-MAH) = 60:40:3



m(PC) : *m*(ABS) : *m*(纳米CaCO₃) = 60:40:7

图 3 PC/ABS 合金的缺口冲击断面 SEM 图

Fig. 3 SEM micrographs of the impact-fractured surfaces of PC/ABS blends

弹性体对基体树脂的增韧机理主要为银纹化。填充纳米碳酸钙复合微粒的 PC/ABS 合金的缺口冲击断面同样比较粗糙,断面间存在明显的滑移和褶皱,增韧机理主要为剪切流动。断面出现圆球状凸凹不平的形貌表明纳米碳酸钙颗粒在冲击力作用下牵出。纳米碳酸钙颗粒的存在增大了高聚物剪切流动过程中受到的阻力。

2.5 增韧剂对 PC/ABS 合金增韧增容作用的分析

2.5.1 对 PC/ABS 合金增韧 EVA-g-MAH 中的弹性体 EVA 和纳米 CaCO_3 与基体树脂形成微观相分离,宏观相相容的整体。它们镶嵌在树脂基体中形成应力集中中心,在冲击力作用下,PC/ABS 复合材料局部产生较大的压应力梯度,增韧剂通过自身作用将树脂给予的点应力分散为整个颗粒表面的球面应力,树脂基体由一维的横向断裂发展成为二维的横纵向断裂,引起基体树脂大面积微开裂,吸收大量的冲击能量,从而提高了复合材料的内聚能。

无机纳米碳酸钙颗粒镶嵌在 PC/ABS 合金基体中,形成应力集中点使基体树脂产生的裂纹扩展受阻和钝化,最终终止裂纹不致发展成为破坏性开裂。同时纳米 CaCO_3 表面接枝的有机层与树脂基体形成弹性过渡区,接枝层发生形变引发基体树脂产生银纹和变形,吸收冲击能量,从而达到协同增韧的效果。

EVA 增韧 PC/ABS 又区别于纳米碳酸钙,基质 EVA 被分割成若干均匀分散的弹性核,由于 EVA 具有较好的柔韧性和较大的形变能力,EVA 通过自身改变吸收和分散冲击能量。使得增韧效果优于纳米碳酸钙复合微粒的作用效果。

2.5.2 对 PC/ABS 合金增容 纳米 CaCO_3 复合微粒填充到 PC/ABS 合金体系中,表面接枝的聚苯乙烯分子链与基体树脂具有良好的相容性,与树脂基体相互链段缠绕或锚嵌,处于微团界面上的复合微粒对基体树脂起到乳化桥联作用,从而增容 PC/ABS 合金。

EVA-g-MAH 与 PC、ABS 共混,EVA-g-MAH 的酸酐基团与 PC 末端的羟基发生酯化反应,原位产生增容作用,增强了合金中微团界面间的结合强度,改善了 PC/ABS/EVA 合金微团间的相容性,使 PC/ABS 合金熔合为完整的整体。

3 结论

(1) EVA-g-MAH 和纳米碳酸钙复合微粒对

PC/ABS 合金具有显著的增韧效果,添加 3 份 EVA-g-MAH 使 PC/ABS 合金发生了脆韧转变,合金的缺口冲击强度达到最大值 50.3 kJ/m^2 ,增幅为 43%,合金的拉伸强度下降了 4.04%;添加 7 份纳米碳酸钙复合微粒将 PC/ABS 合金的缺口冲击强度提高到 41.3 kJ/m^2 。

(2) 增韧剂的添加增大了 PC/ABS 合金的拉伸断裂伸长率。

(3) EVA-g-MAH 中的 EVA 在基体树脂中形成了弹性核,其增韧机理主要为银纹化;纳米碳酸钙复合微粒协同有机接枝物的增容作用和无机纳米颗粒的增韧作用,显著提高了 PC/ABS 合金的韧性和刚性,其增韧机理主要为剪切流动。

(4) 弹性体的增韧效果优于纳米刚性颗粒对 PC/ABS 合金的增韧,纳米刚性颗粒在增韧的同时一定范围内起到增强作用。

参考文献:

- [1] 唐颂超,蒋丽霞,周达飞. PC/ABS 及 PC/ABS/PE-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.
- [2] 郑宁来. 相容剂的发展与应用[J]. 上海塑料, 2000 (1): 8-13.
- [3] CHOI K J, LEE G H, AHN S J. Compatibilizing effect of poly (methyl methacrylate) in polycarbonate/ Poly (acrylonitrile-co-butadiene-styrene) blend[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 59(3): 557-560.
- [4] 吕通建,吴爽,沈燕侠,等. PC 及 PC/ABS 合金的增韧研究[J]. 塑料工业, 2004, 32(6): 25-26.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 查留锋,毋伟,曾晓飞,等. E/VAC 对 PC/ABS 合金力学性能及其微观结构的影响[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(1): 5-7.
- [9] 张雪芹,毋伟,曾晓飞,等. 纳米 CaCO_3 复合微粒对 ABS 性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(1): 107-110.

Toughening of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene (PC/ABS) blends by ethylenevinyl acetate-grafted maleic anhydride copolymer (EVA-g-MAH) and modified nano-CaCO₃

ZHA LiuFeng¹ WU Wei¹ CHEN JianFeng¹ WANG Gang²

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

2. Luhui Plastics & Rubber Manufactory, Dongguan, Guangdong 523590, China)

Abstract: Ethylenevinyl acetate-grafted maleic anhydride copolymer (EVA-g-MAH) and surface modified nano-CaCO₃ were melt blended with polycarbonate (PC) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) using a double-screw extruder in order to prepare PC/ABS composite materials. Investigation of the mechanical properties showed significant improvement in the single-notched impact strength of PC/ABS blends could be obtained by the addition of 3 parts per hundred of EVA-g-MAH or 7 parts per hundred of nano-CaCO₃ composite particles. The notch impact strength of the PC/ABS blends reached maximum values of 50.3 kJ/m² in the presence of EVA-g-MAH and 41.3 kJ/m² with added modified nano-CaCO₃. Crazing in the case of EVA-g-MAH and shear yielding in the case of modified nano-CaCO₃ are believed to be the main origins of the toughening effect, with toughening effect of the former being superior. The toughening mechanism involves delocalization of the part point tension over the whole surface. The tensile strength is also improved by filling with modified nano-CaCO₃ particles.

Key words: PC/ABS alloy; nano-CaCO₃; mechanical property; toughening; microstructure

下 期 预 告

生物质三组分热解反应及动力学的比较研究	黄 娜等	树枝形分子的合成及其对纳米 CdS 生长的控制	刘少锋等
4-氨基苯甲酸与 5-磺基水杨酸混合物在含与不含			李慧琴等
夹带剂超临界 CO ₂ 中的溶解度研究	郭建建等	麻炭的制备及其微观结构	李慧琴等
空心多孔纳米载体材料的载药方法研究	汪 波等	固体超强酸 S ₂ O ₈ ²⁻ / Fe ₂ O ₃ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃ 催化制备	
-Al ₂ O ₃ 催化剂上乙醇脱水制乙烯的实验研究	黎 颖等	生物柴油的研究	王志华等
纳米 Sr _x Ca _{1-x} TiO ₃ 固溶体粉体的制备及性能表征		双官能团聚乳酸大分子引发剂的合成	李 斗等
	和 平等	8 味抗艾滋病中药的性味与微量元素的相关性	赵 军等
反相乳液法制备不同形貌超细二氧化硅研究	沈淑玲等	气相色谱-质谱法测定荷地中 42 种残留农药	董金斌等
盐酸环丙沙星/二氧化硅复合粒子的原位制备及		锌铝水滑石的香豆素-3-甲酸和 9-蒽甲酸共插层	文 征等
其缓释性能研究	王志辉等	活性炭联合陶瓷膜超滤纯化香菇多糖	张 佳等
纳米 HMC-49 分子筛上 1-己烯异构化/芳构化		新型可注射温敏水凝胶的制备及其释药性能	章永望等
的研究	房 东等	绿色技术创新与环境库兹涅茨曲线	蔡中华
碳纤维/环氧树脂复合材料的热氧老化机理研究		一维黏性可压缩流体冲击波解的渐近稳定性	陈亚洲等
	张艳萍等	聚吡咯纳米线的合成及形貌表征	徐冠军等
抗脱落铁基二氧化铅电极的研究	陈雅娴等	多卤化物引发苯乙烯原子转移自由基聚合官能度	闫新华等
高等规度聚丙烯腈的合成	徐 晶等	的研究	
N-(4-氯苯基)金刚烷甲酰胺的合成	万有志等	叔丁醇体系中动物油脂制备生物柴油	黄 瑛等