http://pmse.scu.edu.cn

甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物对刚性有机粒子增强聚碳酸酯共混物的增容作用

洪雨彤，苏昱凯，柴 娟，王炳涛，郭正虹
（浙大宁波理工学院 材料科学与工程学院，浙江 宁波 315100）

摘要：基于刚性有机粒子苯乙烯-丙烯腈共聚物（SAN）高强高模的特性，通过熔融共混法制备了聚碳酸酯（PC）/SAN/甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物（MBS）的共混物，研究了MBS对共混物相形态和力学性能的影响。结果表明，MBS趋向于分布在PC与SAN的相界面处，增强了SAN粒子与PC基体之间的互相作用，使得SAN作为刚性有机粒子能更好地发挥增强增韧的效应。添加质量分数8%的MBS能使PC/SAN(75/25)共混物的拉伸强度、弹性模量、断裂伸长率和冲击强度分别提升4%，11%，62%和216%。而当MBS过量时（>16%），界面处的MBS胶束趋向于饱和，过量的MBS粒子出现在SAN相内部，使得PC/SAN(75/25)/MBS16中的SAN相尺寸有所增大，而具有较大SAN粒子尺寸的共混物表现出相对较低的断裂伸长率。

关键词：聚碳酸酯；刚性有机粒子；相容性；增强；增韧
中图分类号：TQ323.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）08-0074-07

在聚合物基体中引入弹性体或橡胶，以诱发银纹、空穴和剪切屈服等方式来提高聚合物韧性的工作已经取得了很大的成功。但是弹性体和橡胶的拉伸强度、弹性模量和T_g通常低于基体，不可避免地造成改性后的聚合物在强度刚度和热变形温度等方面性能的恶化。

Kurauchi等[1]在研究聚碳酸酯（PC）与苯乙烯-丙烯腈共聚物（SAN）共混物拉伸行为时发现，当高强高模的SAN通过熔融共混以球状分布在PC中时，PC/SAN共混物的屈服强度和断裂伸长率都高于纯PC，并提出了“冷拉”的概念，认为当刚性有机粒子（ROF）的泊松比大于基体时，在受到轴向拉伸应力作用的情况下，粒子垂直于轴向的赤道面上会产生很大的静压强，一旦静压强超过其脆-韧转变临界点，原本脆性的刚性粒子便可以通过发生塑性屈服的形式吸收大量能量，从而起到既增强又增韧的效果。此外，Wu[2,3]等还发现，当裂纹扩展至粒子与基体界面处时，粒子脱粘并产生空穴的现象可以阻止裂纹的发展，因此界面脱粘和诱发周围塑性基体屈服是ROF实现增强增韧的重要原因。

高强高模的粒子和相对柔韧的聚合物基体是实现刚性有机粒子增强的必要条件[4]，可作为ROF增强相的聚合物主要有SAN[5,6]、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）[7]、聚苯乙烯（PS）[8]等，能被ROF增韧的聚合物主要有韧性的聚乙烯（PE）[9,10]、聚丙烯（PP）[11]、聚氯乙烯（PVC）[12]，准韧性的PA[13]，PC[1,4,5]和PBT[14,15]，以及包括PC/PET[16]和PVC/ABS[17]在内的一部分韧性聚合物共混物。但是，高强高模的ROF与韧性基体在分子结构上通常有较大差异，两者相容性一般较差，导致材料受载荷作用时基体中的应力不能有效地向ROF传递，界面脱粘无法耗散足够多能量，以及ROF分散相尺寸较大等问题，限制了ROF的增强增韧效果。

本文采用核壳型增容剂甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯共聚物（MBS）对刚性有机粒子改性的聚合物体系（PC/SAN共混物）进行增容改性，研究了PC/SAN/MBS共混物的相形态与力学性能，并深入探讨

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0156
收稿日期：2022-09-29
基金项目：浙江省基础公益研究计划工业项目（LGG21E030004）；国家自然科学基金资助项目（51991355）
通讯联系人：郭正虹，主要从事高分子材料的共混与复合改性研究，E-mail: guozhenghong@nbt.edu.cn

了MBS对于SAN粒子塑性屈服行为的影响。

1　实验部分

1.1　原材料

PC:三菱工程塑料株式会社,牌号FIN-5000R,密度1.23 g/cm³;SAN:中国台湾塑胶工业股份有限公司,牌号NF2200,熔体流动速率(MFR)2.9 g/10 min、密度1.07 g/cm³;MBS:广州华生塑料有限公司,牌号S050,MFR为1.98 g/10 min。

1.2　样品制备

PC使用前先置于真空烘箱中120 ℃干燥8 h,SAN和MBS使用前先置于真空烘箱中80 °C干燥2 h。将干燥后的PC,SAN和MBS按照一定比例混合后一同加入哈克转矩流变仪(Thermohaake rheomixer 600,德国),在220 °C,60 r/min的条件下熔融共混6 min。熔融共混物先在平板硫化机中于220 °C预热5min,再在220 °C,20 MPa的条件下热压3 min后快速转移至另一台平板硫化机上,于20 MPa冷压5 min,然后脱模成型,制成拉伸样条和冲击样条用于测试及表征。

为方便表述,将PC/SAN质量比为x/y,含有MBS的质量分数z%的共混物记为PC/SAN(x/y)/MBSz,例如,PC/SAN(75/25)/MBS8代表PC/SAN质量比为75/25,含有MBS的质量分数为8%的共混物。

1.3　测试与表征

1.3.1　拉伸性能测试:在万能电子试验机(型号Model RTW10,深圳瑞格尔)上按照国标GB/T 1040.1-2006进行测试。哑铃型样条的尺寸为25 mm×4 mm×2 mm,测试拉伸速率为5 mm/min,测试温度24 °C。测试结果计算时,取8根样条的平均值。

1.3.2　冲击性能测试:在冲击试验机(型号SANS-ZBC 1400-2,深圳新三思)上按照ISO180/179标准进行冲击性能测试。矩形样条的尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,测试前预先铣出深度为2 mm的缺口,测试温度24 °C。测试结果计算时,取6根样条的平均值。

1.3.3　扫描电子显微镜表征:采用扫描电子显微镜(SEM,型号Hitachi S-4800,日本)进行表征,电子加速电压为3 kV,样品测试前表面喷金处理。拉伸样条分别截取样条的拉伸屈服部分与未屈服部分,于60 mL水、40 mL乙醇、20 g氢氧化钠配制成的碱液中刻蚀72 h后取出,冲洗干净表面残余碱液后烘干。

1.3.4　透射电子显微镜表征:试样采用超薄切片机(型号UC-7,德国Leica)在-160 °C切片,切片厚度100 nm左右。切片的试样用RuO_4染色后,采用透射电子显微镜(TEM,型号JEM-1230,日本)进行表征,加速电压为120 kV。

2　结果与讨论

2.1　MBS对于不同PC/SAN比例共混物的影响

含有不同PC/SAN比例的PC/SAN和PC/SAN/MBS共混物的相形态采用透射电镜表征。如Fig.1所示,PC/SAN(85/15)的相形态呈现出典型的"海-岛"结构,SAN以椭圆球状分布在连续相PC基体中。当SAN质量分数从15%提升至25%,PC/SAN(75/25)仍保

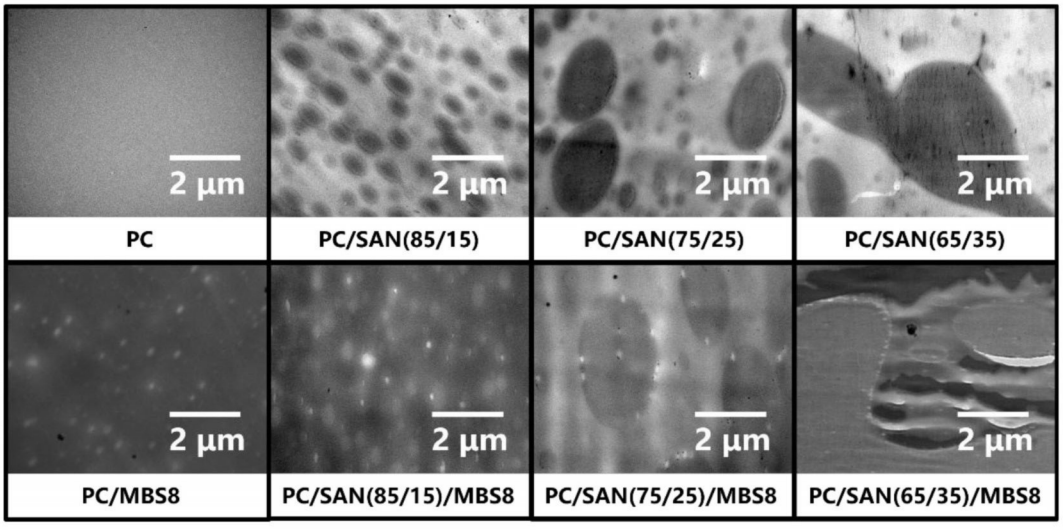


Fig. 1　TEM images of PC/SAN and PC/SAN/MBS blends

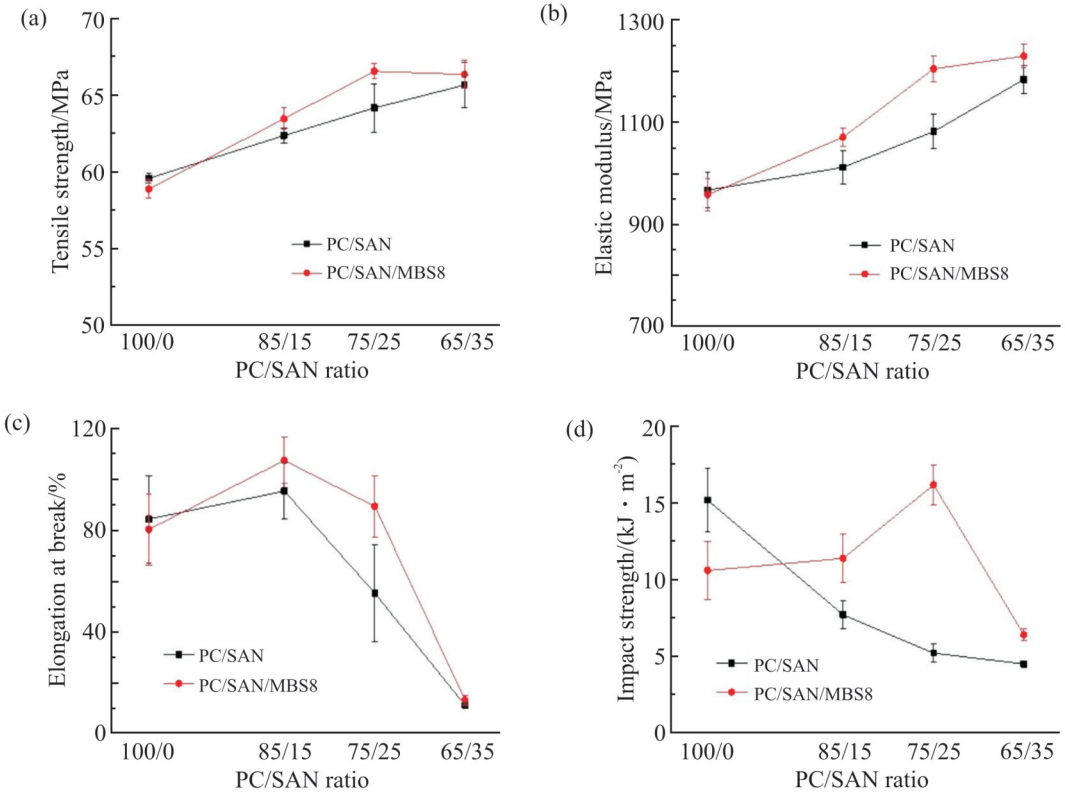


Fig. 2 (a) Tensile strength, (b) elastic modulus, (c) elongation at break and (d) impact strength of PC/SAN and PC/SAN/MBS blends

持为“海-岛”结构，但共混物中出现了粒径较大的SAN分散相。这是由于SAN含量提升导致更多SAN熔体小液滴在熔融共混过程中发生互相碰撞，进而融合成为更大的液滴。当SAN质量分数进一步提升至35%时，由于更多SAN熔体液滴之间更加频繁地碰撞融合，熔融共混提供的剪切力已经不足以维持SAN形成分散液滴，PC/SAN(65/35)呈现出双连续相结构。透射电镜图片中的MBS相比于PC与SAN相颜色较浅，MBS在纯PC与PC/SAN共混物中均以粒径约为0.1~0.2 μm小球的形态分布。MBS壳层中聚苯乙烯组分与SAN具有较好的相容性，同时，壳层中的甲基丙烯酸甲酯组分能与PC基体在熔融共混过程中发生酯交换反应从而产生相互作用，因此MBS粒子趋向于分布在PC与SAN相界面处。对比PC/SAN与PC/SAN/MBS共混物的电镜图片可以看出，在共混物中PC/SAN比例维持不变的情况下，加入8% MBS并不会显著影响共混物中刚性粒子SAN的分布状态。

PC/SAN和PC/SAN/MBS共混物的力学性能如Fig.2所示。由Fig.2(a,b)可知，随着PC/SAN共混物中SAN组分含量的上升，共混物的拉伸强度和弹性模量逐步上升。由于PC与SAN为部分相容体系，PC与SAN的相界面可以在样条拉伸形变的过程中向刚性粒子SAN传递一部分PC基体受到的应力，因此，强度与模量较高的SAN（72.3 MPa, 1390 MPa）能对强度与模量较低的PC（59.6 MPa, 967 MPa）起到增强作用，并且SAN含量越高越有助于提高共混物的强度与刚性。MBS的加入对纯PC（即图中所示PC/SAN质量比为100/0时）的拉伸强度和弹性模量影响不大，而对于PC/SAN(85/15)，PC/SAN(75/25)和PC/SAN(65/35)均有增强作用。核壳型增容剂MBS强度偏低且模量不高（54.1 MPa, 1081 MPa），因此MBS本身对基体并不具备增强能力，但在刚性粒子SAN存在的情况下，MBS可以通过增容作用来加强PC与SAN的相界面，从而进一步促进SAN粒子对PC的增强作用。

由Fig.2(c)可知，PC/SAN(85/15)的断裂伸长率相比于纯PC略有提升，这是典型的刚性粒子填充韧性聚合物体系的“冷拉”现象，SAN粒子通过在拉伸屈服的过程中自身发生塑性形变和引起周围PC基体的塑性形变吸收更多的能量，从而达到增韧效果。但是随着SAN比例的继续提高，PC/SAN共混物的断裂伸长率迅速下降，这可能与PC/SAN(75/25)和PC/SAN(65/35)的相形态有着直接关系。由共混物相形态分析可知，

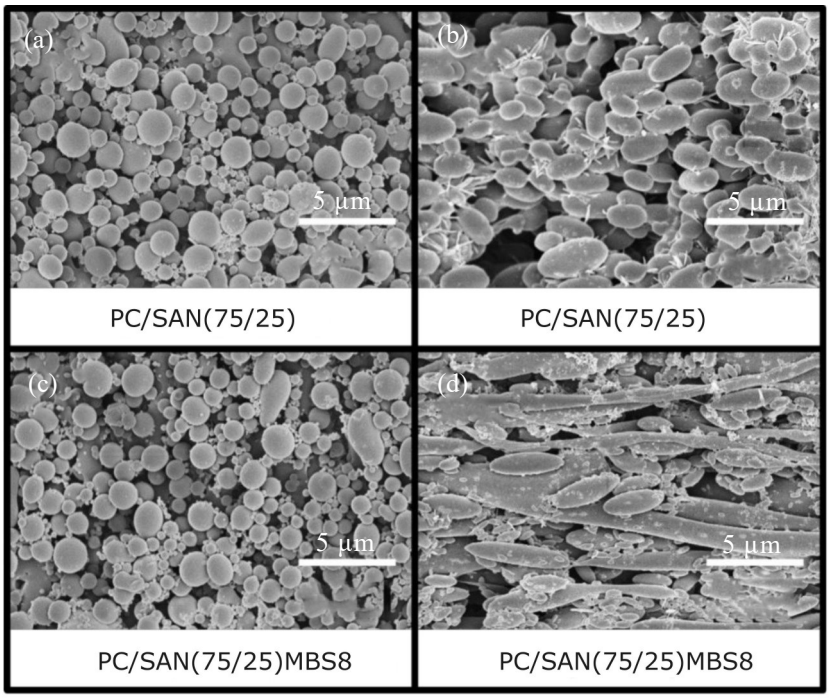


Fig. 3 SEM images of neck for etched tensile specimens
(a): unyielded region of PC/SAN(75/25); (b): yielded region of PC/SAN(75/25); (c): unyielded region of PC/SAN(75/25)/MBS8; (d): yielded region of PC/SAN(75/25)/MBS8

PC/SAN(75/25)中出现了直径大于 2 μm 的 SAN 粒子，而 PC/SAN(65/35)中更是出现了尺寸更大的 SAN 连续相。在一些刚性粒子填充韧性聚合物体系中（例如 PBT/PMMA，PA6/SAN 和 PA6/PS 体系），当刚性粒子相尺寸达到 1~5 μm 时，“冷拉”现象会消失，这可能是由于较大的粒子导致了应力集中，由应力集中诱发的微裂纹使得共混物在拉伸过程中过早产生断裂，PC/SAN(75/25)和 PC/SAN(65/35)中较大尺寸的 SAN 粒子导致了共混物断裂伸长率的下降。

加入 8% MBS 对纯 PC 的断裂伸长率影响不大，但是 PC/SAN(85/15)/MBS8 的断裂伸长率相比于 PC/SAN(85/15)略有提升，PC/SAN(75/25)/MBS8 的断裂伸长率相比于 PC/SAN(75/25)提升了 62 %。这与 MBS 对于 PC/SAN 共混物拉伸强度与弹性模量的提升效果相类似，MBS 本身对 PC 并不能起到有效的增韧作用，但是 MBS 可以通过增强 PC 与 SAN 的相界面使得 SAN 粒子能更有效地诱发周围 PC 基体形变，从而促进 SAN 粒子对 PC 的增韧作用。值得注意的是，MBS 并不能提升 PC/SAN(65/35)断裂伸长率，这是因为当 PC/SAN 共混物的相形态转变为双连续相时，共混物变脆，受拉伸发生屈服颈缩后会立即断裂，而不会产生屈服平台。即使加入 MBS 也无法通过增强 PC 与 SAN 的相界面有效阻止已经形成连续相的 SAN 迅速诱发的微裂纹，使得共混物在屈服后立即断裂。

Fig.2(d)为 PC/SAN 与 PC/SAN/MBS 共混物冲击强度随共混物 PC/SAN 比例变化的折线图。研究表明，分散相粒子尺寸的增大会增强其诱发应力集中的能力，SAN 相尺寸更大的共混物在受到冲击时，更容易发生破坏，因此 PC/SAN 共混物的冲击强度随着 SAN 比例的上升而下降。由于 PC 对微裂纹的高度敏感性，加入 8% MBS 同样会在基体中引入粒子相诱发应力集中从而降低纯 PC 的冲击强度。而对于 PC/SAN (85/15)，PC/SAN(75/25) 和 PC/SAN(65/35)，加入 MBS 均能提高它们的冲击强度，这是因为分布在 SAN 粒子表面起到增容剂作用的 MBS 增强了 PC 与 SAN 的作用力，使 SAN 粒子在样品受到冲击时能更有效地引起周围 PC 基体形变吸收了部分能量，此外，MBS 的丁苯橡胶核也能吸收冲击能量，从而达到增韧效果。

2.2　刚性有机粒子的塑性屈服行为

$CaCO_3$ 等无机刚性粒子主要是通过引发周围韧性基体产生塑性形变发挥增韧效果，其自身在材料破坏后仍然保持形状尺寸不变。不同于无机刚性粒子，ROF 除上述作用之外，还能在基体拉伸屈服过程中以自身发生塑性形变的方式，使材料在发生破坏之前吸

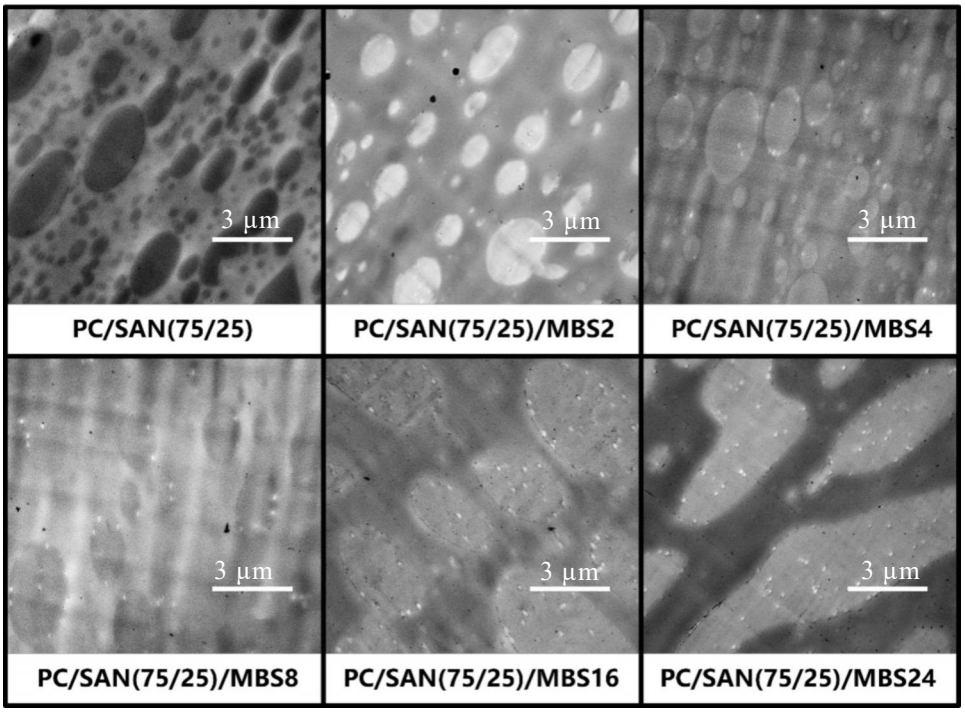


Fig. 4 TEM images of PC/SAN(75/25) with different MBS mass fracrtions

收更多能量从而起到增韧作用。Fig.3(a)为刻蚀去基体PC后PC/SAN(75/25)拉伸样条颈部未屈服部分的扫描电镜图，可以观察到在共混物未发生屈服的区域中，SAN呈近似于圆形或椭圆形的小球。Fig.3(b)为PC/SAN(75/25)拉伸样条颈部发生屈服区域的扫描电镜图，SAN粒子呈长短轴比约为1.5~2的椭圆状，可见经历过屈服后SAN颗粒发生了明显的塑性形变。如Fig.3(c)所示，PC/SAN(75/25)/MBS8样条未屈服部分的SAN粒子呈与PC/SAN(75/25)相似的圆形或椭圆形的小球，并且经历屈服后的样条中的SAN粒子呈长短轴比约为3~4的椭圆状。对比Fig.3(b)与Fig.3(d)不难发现，添加MBS后的共混物中，SAN粒子在样条经历屈服后具有更大的长短轴比。这说明MBS增强了PC与SAN两相之间的作用力，使拉伸过程中垂直于拉伸应力方向上PC基体产生的静压力能更加有效地作用于SAN粒子，造成SAN粒子发生更大程度的塑性形变，吸收更多的能量。

2.3 MBS含量对于PC/SAN共混物的影响

如Fig.4所示，当MBS质量分数在2%至8%区间时，MBS主要趋向于分散在PC与SAN的相界面处，同时有少量MBS分散在SAN相内部，MBS在含量较低时不会对共混物相形貌产生显著地影响。而当MBS质量分数提升至16%时，由于PC与SAN相界面处的MBS胶束开始趋向于饱和，较多的MBS粒子开始出现在SAN相内部，并使得PC/SAN(75/25)/MBS16中的SAN相尺寸有所增大。随着MBS质量分数进一步提升至24%，更多的MBS进入SAN相，使得SAN与MBS两相体积进一步增大，导致熔融共混过程中裹带着MBS相的SAN熔体液滴更容易融合，因而SAN在PC/SAN(75/25)/MBS24中开始趋向于产生连续相。

Fig.5为不同MBS含量PC/SAN(75/25)的力学性能。由Fig.5(a)与Fig.5(b)可知，当MBS质量分数从2%提升至8%时，PC/SAN(75/25)的拉伸强度和弹性模量由于MBS的增容作用有小幅度提高。而当MBS含量进一步提升，由于进入SAN粒子内部的MBS不再起到增容作用，PC/SAN(75/25)的强度与模量不再继续增加。Fig.5(c)表明，2%~16% MBS的加入能通过增容作用有效提高PC/SAN(75/25)的断裂伸长率，但PC/SAN(75/25)/MBS24出现了断裂伸长率的突降。类似地，Fig.5(d)也表明在含量较低时，MBS含量的提升有利于提高PC/SAN(75/25)的冲击强度，但当MBS含量较高时，PC/SAN(75/25)/MBS的冲击强度反而会下降。这种断裂伸长率与冲击强度下降的现象与2.1节中高SAN含量时共混物韧性的下降现象十分类似，由于刚性粒子SAN尺寸的增大使得其诱发应力集中的效应变强，导致共混物在拉伸或冲击过程中

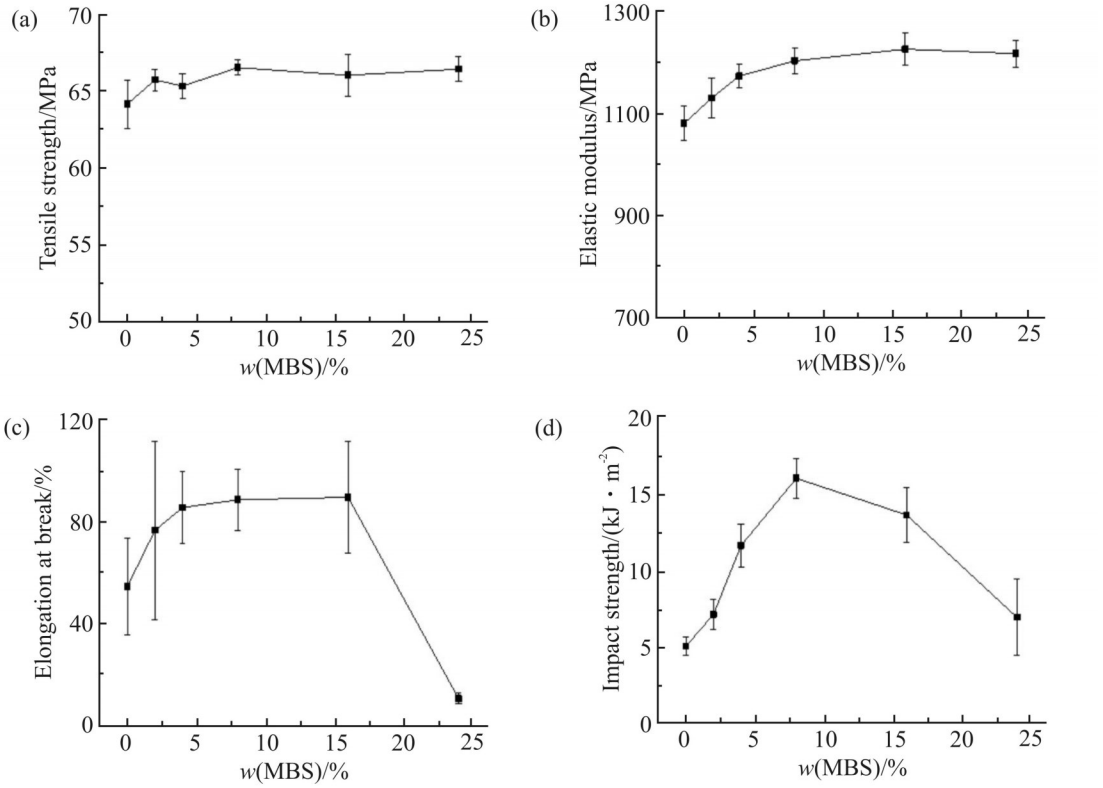


Fig. 5 (a) Tensile strength, (b) elastic modulus, (c) elongation at break and (d) impact strength of PC/SAN(75/25) with different MBS mass fractions

更容易发生破坏。

3　结论

本文研究了核壳型增容剂 MBS 对于 PC/SAN 共混物相形态及力学性能的影响，采用增容剂改性 PC/SAN 共混物方法简便、成本低廉，既能通过改善 SAN 与 PC 基体之间的互相作用实现增强增韧，又能通过改变共混物相形态的方式进一步调控共混物的力学性能。主要得出如下结论：

（1）核壳型增容剂 MBS 能够增强 SAN 与 PC 基体之间的互相作用，进而促进 SAN 粒子更好地发挥 ROF 增强增韧效应。

（2）MBS 在质量分数较低（≤8%）时，趋向于分布在 PC 与 SAN 相之间，对共混物相形态不会产生显著影响，并有助于共混物强度与韧性的提升；当 MBS 质量分数过高（≥16%）时，较多的 MBS 开始进入 SAN 相内部，SAN 粒子尺寸增大，导致共混物韧性下降。

（3）PC/SAN 共混物的相形态与其韧性表现出关联性，具有较大 SAN 粒子尺寸的共混物表现出相对较差的韧性。

参考文献：

[1] Kurauchi T, Ohta T. Energy absorption in blends of polycarbonate with ABS and SAN[J]. Journal of Materials Science, 1984, 19: 1699-1709.

[2] Wu J S, Wang K E, Yu D M. Fracture toughness and fracture mechanisms of PBT/PC/IM blends. part V: effect of PBT- PC interfacial strength on the fracture and tensile properties of the PBT/PC blends[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38: 183-191.

[3] Wu J S, Yu D M, Mai Y W, *et al*. Fracture toughness and fracture mechanisms of PBT/PC/IM blends. part IV. impact toughness and failure mechanisms of PBT/PC blends without impact modifier [J]. Journal of Materials, 2000, 35: 307-315.

[4] Koo K K, Inoue T, Miyasaka K. Toughened plastics consisting of brittle particles and ductile matrix[J]. Polymer Engineering & Science, 1985, 25: 741-746.

[5] Su Y K, Sai T, Ran S Y, *et al*. Morphology and mechanical behaviors of rigid organic particles reinforced polycarbonate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: e49762.

[6] 吴书航, 乔小勇, 王建峰, 等. 炭黑对苯乙烯-丙烯腈共聚物/聚己内酯复合材料流变、力学及电学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(2): 67-72.

Wu S H, Qiao X Y, Wang J F, *et al*. Effect of carbon black on

rheological, mechanical and electrical properties of styrene-acrylonitrile copolymer/polycaprolactone blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(2): 67-72.

[7] Yang B, Xu X, Shi Z Q, *et al*. Rheological, flame retardancy, and thermomechanical properties of polymethyl methacrylate composites: effects of flame retardant and toughener[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: e52418.

[8] Zhi X, Liu J, Zhang H B, *et al*. Simultaneous enhancements in electrical conductivity and toughness of selectively foamed polycarbonate/polystyrene/carbon nanotube microcellular foams [J]. Composites Part B:Engineering, 2018, 143: 161-167.

[9] Zhang B A, Zhong W T, Fu Z S, *et al*. Polyethylene/crystalline ethylene- propylene copolymer/amorphous ethylene- propylene copolymer in- reactor alloys synthesized by periodic switching polymerization process: an excellent toughener for polypropylene [J]. European Polymer Journal, 2021, 154: 110563.

[10] 卫进, 陈占春, 寇子明, 等. 在剪切应力场下少量HMWPE诱导HDPE的微观结构[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(5): 32-34.
Wei J, Chen Z C, Kou Z M, *et al*. Morphologies of HDPE induced by small amount of high molecular weight polyolefin and shear stress produced by dynamic packing injection molding [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(5): 32-34.

[11] Kim D K, Lee S H, Hong S K, *et al*. Low-temperature-toughened polypropylene blends with highly packed elastomeric domains [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4:7834-7840.

[12] Di X Y, Zhang Y P, Zhang N, *et al*. Toughening action in marble tailings/PVC composite plates: rheological and mechanical properties[J]. Construction and Building Materials, 2022, 340: 127680.

[13] Huang J, Paul D R. Comparison of fracture behavior of nylon 6 versus an amorphous polyamide toughened with maleated poly (ethylene- 1- octene) elastomers[J]. Polymer, 2006, 47: 3505-3519.

[14] Tran N T, Pham N T H. Investigation of the effect of polycarbonate rate on mechanical properties of polybutylene terephthalate/polycarbonate blends[J]. International Journal of Polymer Science, 2021, 2021: 7635048.

[15] Peng J, Wei G S, Zhang Y D. Studies on mechanical and rheological properties of poly(vinyl chloride) modified with elastomers and rigid organic particles[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88: 2478-2483.

[16] Luo F, Liu X H, Liu C T, *et al*. Dynamic viscoelasticity and molecular orientation in uniaxially drawn PC/PET blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136: 47514.

[17] Liu B J, Wang Y L, Gao Y, *et al*. Effect of the matrix plasticization behavior on mechanical properties of PVC/ABS blends[J]. Journal of Polymer Engineering, 2017, 37: 239-245.

Compatibilization of Methyl Methacrylate-Butadiene-Styrene Copolymer on the Rigid Organic Particles Reinforced Polycarbonate

Yutong Hong, Yukai Su, Juan Chai, Bingtao Wang, Zhenghong Guo

(*School of Materials Science and Engineering, NingboTech University, Ningbo 315100, China*)

ABSTRACT: Based on the high strength and modulus of styrene-acrylonitrile copolymer (SAN), polycarbonate (PC)/SAN/methyl methacrylate-butadiene-styrene copolymer (MBS) blends were prepared via melt blending and the effect of MBS on the morphologies and mechanical properties of the blends was discussed. MBS is found to selectively locate on the phase interface of PC and SAN, which enhances the interaction between SAN particles and PC matrix, inspiring stronger strengthening and toughing effects of SAN as rigid organic fillers. The incorporation of 8% MBS improves the tensile strength, elastic modulus, elongation of break and impact strength of PC/SAN(75/25) blends by 4%, 11%, 62% and 216%, respectively. Moreover, it is found that PC/SAN or PC/SAN/MBS blends with lager SAN domain size tend to exhibit lower elongation at break.

Keywords: polycarbonate; rigid organic particles; compatibilization; reinforcement; toughen