

### 特点描述

- ◆ 通过仪器分析进行多方面评估，可以更详细地了解因树脂材料捏合条件等成型条件的差异而引起的特性变化，这些数据对于研究最佳成型条件很有效。
- ◆ 可以使用 MALDI-TOFMS 分析成型过程中树脂材料分子结构的变化。

### ■ 引言

在树脂注射成型中，温度、压力、时间等各种成型条件都会影响成型品的性能，因此需要研究最佳条件。在共混树脂的情况下，由于成型过程中捏合的差异而引起的特性变化尤其值得关注。此次，从多个角度测量了聚碳酸酯 (PC) / 丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS) 共混树脂样本在不同捏合条件下 (经过捏合处理和未经捏合处理) 的特性，证实了捏合条件的影响。

### ■ 试样

此处，PC:ABS=50:50 的样本 A 不使用捏合机捏合，仅通过成型机捏合进行注射成型，PC:ABS = 50:50 的样本 B 使用捏合机捏合并进行注射成型，对该两种材料的特性进行了比较。样本照片如图 1 所示，成型条件如表 1 所示。

表 1 成型温度和捏合时间

	捏合处理	加热条件
样本 A	无	成型机的捏合 260°C、约 250 秒
样本 B	有	捏合机的捏合 260°C、120 秒 + 成型机的捏合 260°C、约 250 秒



图 1 样本照片

### ■ 组成均匀性的确认

在样本 A 和样本 B 中，使用傅里叶变换红外分光光度法 (FTIR) 证实了共混树脂组成均匀性的差异。采用 1 次反射 ATR 法进行测量，在哑铃型试样 (参见图 1) 靠近中央和两端的 3 个位置进行了测量。

表 2 测量条件

仪器	: IRTracer-100、QATR™ 10 (钻石棱镜)
波数范围	: 400-4000 cm <sup>-1</sup>
分辨率	: 4 cm <sup>-1</sup>
平均采集次数	: 40 次
切趾函数	: Happ-Genzel
检测器	: DLATGS



图 2 IRTracer™-100

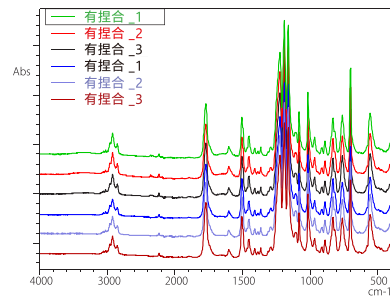


图 3 红外光谱

从图 3 来看，两个样本共 6 个位置的光谱形状一致，从红外光谱来看，认为样本之间没有由于捏合条件的不同而产生差异。

### ■ 热分析

利用 DSC (差示扫描量热计) 进行了测量。图 5 所示为 DSC 曲线。在 110°C 左右测量了 ABS 的玻璃化转变，在 140°C 左右测量了 PC 的玻璃化转变。玻璃化转变是耐热性的指标。样本 A 和样本 B 之间没有观察到差异。



图 4 DSC-60Plus

表 3 测量条件

仪器	: DSC-60Plus
加热速度	: 20°C /min
试样量	: 8 mg
气氛	: 氮

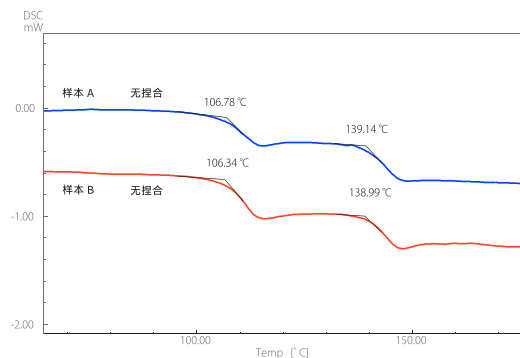


图 5 DSC-曲线

## ■ 黄度测量

比较成型后试样的外观，样本 A 和样本 B 的色调不同。为此，使用紫外可见分光光度计 (UV) 评估了黄度。黄度根据反射率计算。经过捏合处理的样本 B 黄度较高。



图 6 UV-2600i

表 4 测量条件

仪器	: UV-2600i、ISR-2600Plus
测量波长范围	: 380-780 nm
数据间隔	: 1.0 nm
扫描速度	: 中速
狭缝宽度	: 5.0 nm

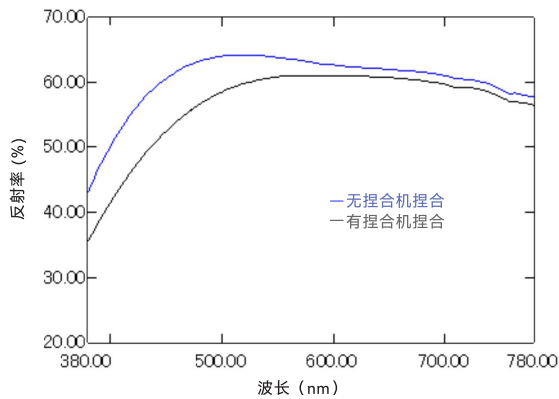


图 7 各试样的反射光谱

表 5 黄度的计算结果

	捏合	黄度
样本 A	无	3.44
样本 B	有	12.99

## ■ 拉伸试验

显示使用精密万能试验机进行拉伸试验的结果。

表 6 仪器构成和试验条件

精密万能试验机	: AGX-V
称重传感器	: 5 kN
夹具	: 气动平推型夹具
引伸计	: TRViewX240S
软件	: TRAPEZIUM™ X-V
试验速度	: 1 mm/min 50 mm/min (以 0.3% 应变切换)
标点间距	: 75 mm
试验数	: n=5
试样宽度	: 10 mm
试样厚度	: 4 mm
夹具距离	: 115 mm



图 8 AGX™ -V



图 9 测量情形

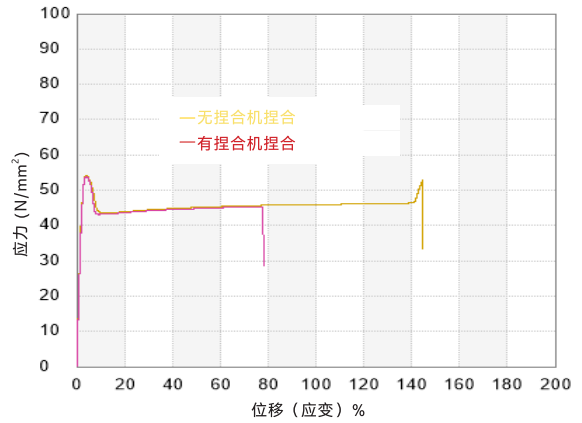


图 10 试验曲线

表 7 试验结果

	捏合	拉伸强度 (Mpa)	弹性模量 (Mpa)	断裂伸长率 (%)
样本 A	无	54.23	2459.13	120.92
样本 B	有	53.90	2492.45	71.75

尽管拉伸强度和弹性模量没有发现大的差异，但样本 B 的断裂伸长率比样本 A 小。

## ■ 硬度试验

使用超显微动态硬度计 (DUH) 进行了硬度试验。



图 11 DUH™ -210

表 8 测量条件 (符合 ISO/TS 19278)

试验机	: DUH-210
压块	: 三角锥压头
试验模式	: 加载、卸载试验
试验力	: 500 mN
加载、卸载时间	: 30 秒
保留时间	: 40 秒
试验次数	: 5 次 (摘录中央的 3 次)
室温	: 23±2°C
湿度	: 50±10%

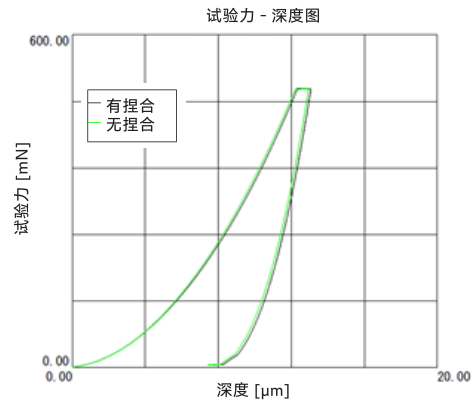


图 12 试验曲线

表 9 试验结果

	捏合	H <sub>IT</sub> (MPa)
样本 A	无	166.46
样本 B	有	160.36

两个样本之间的压痕硬度 (H<sub>IT</sub>) 没有发现显著差异。

## 分子结构变化的测量

到前一项为止的结果显示，样本 A 和样本 B 在黄度和断裂伸长率方面存在差异。预测这种差异是由于捏合条件的差异导致树脂化学结构发生了变化，为了证实这一点，使用激光解吸电离飞行时间质谱仪（MALDI-TOF MS）进行了测量。结果如图 14 所示。



图 13 MALDI-8020

表 10 测量条件

仪器	: MALDI-8020
激光光源	: 固体激光器 ( $\lambda=355\text{ nm}$ )
基质	: DCTB、NaI (阳离子化剂)
质谱范围	: $m/z$ 1-5000
检出离子	: 正离子模式
飞行模式	: 线性模式
延迟提取条件	: $m/z$ 2500

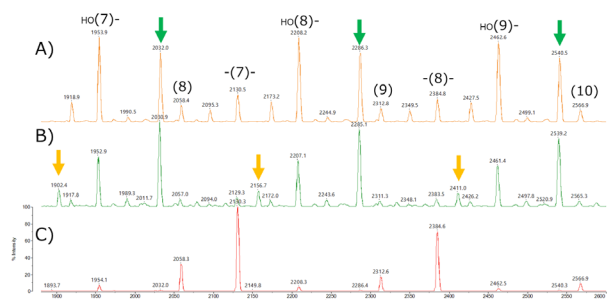


图 14 通过 MALDI-TOF MS 比较

A) 无捏合, B) 有捏合, C) PC

→ : 捏合产生的新信号

→ : 共混 (成型) 中的特征信号

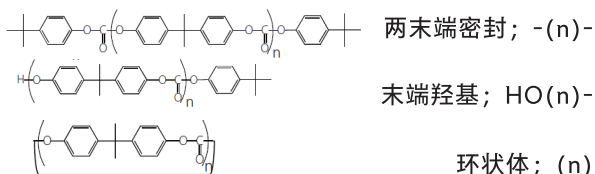


图 15 聚碳酸酯 (PC) 的末端结构

无论是否经过捏合机处理，共混产品中来自 PC 的信号都发生了变化。与原始 PC 相比，样本 A 和 B 两末端的密封体数量相对减少，一末端的羟基数量增加。此外，在经过捏合机处理的样本中，一末端的羟基减少，虽然无法估计化学结构，但产生了新的特征信号（黄色箭头）。有可能是由于长时间的捏合，一末端的羟基发生了某种反应，这可能就是这一信号的来源。

尽管无法清楚地分析黄度和断裂伸长率变化的原因，但至少可以证实 PC 的末端基团由于捏合过程中的化学反应而发生了变化。除了强度等材料物理特性的变化之外，相信化学变化和分子结构变化的分析对于进行适当的成型也是有效的。

## 结论

本次捏合条件的差异并未导致组成均匀性、拉伸强度、弹性模量、硬度、玻璃化转变温度产生差异，并且未证实捏合的效果。另一方面，在黄度和断裂伸长率方面，通过捏合处理，显示出特性的下降。还证实了捏合引起分子结构发生了变化。这里介绍的多方面评估不仅可以详细了解捏合引起的条件差异，还可以详细了解整个成型过程中因条件不同而引起的材料特性变化，认为是研究最佳成型条件时的有效方法。

岛津应用云



AGX、TRAPEZIUM、DUH、IRTracer、及 QATR 是岛津制作所株式会社或其相关公司在日本及其他国家 / 地区的商标。



岛津企业管理 (中国) 有限公司  
岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明:

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;  
\* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。  
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2023 年 7 月