

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.09.005

聚碳酸酯回收料的增韧改性

杨敦, 杨霖, 徐巍, 王拴紧, 肖敏, 孟跃中

(广东省低碳化学与过程节能重点实验室, 中山大学, 广州 510275)

摘要: 研究了市售的两种增韧剂对聚碳酸酯(PC)回收料力学性能的影响。结果表明,两种增韧剂均能大幅提高PC回收料的缺口冲击强度和断裂伸长率,当两种增韧剂的质量分数均为6%时,PC回收料的冲击强度由21 kJ/m²均提高至60 kJ/m²左右,断裂伸长率也从15%提高至100%以上,增韧效果明显,但拉伸强度有所下降。同时,考察了两种增韧剂对PC回收料低温韧性的影响,动态力学性能研究表明,牌号为B-31的增韧剂能明显改善PC回收料的低温韧性。

关键词: 聚碳酸酯; 回收料; 增韧; 低温韧性

中图分类号: TQ316.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)09-0022-03

Toughening Modification of Recycled Polycarbonate

Yang Dun, Yang Lin, Xu Wei, Wang Shuanjin, Xiao Min, Meng Yuezhong

(The Key Laboratory of Carbon Chemistry & Energy Conservation of Guangdong Province, Sun Yet-san University, Guangzhou 510275, China)

Abstract : The effects of two commercially available tougheners on the mechanical properties of recycled polycarbonate(r-PC) were studied. The results show that both of the agents can enhance the impact strength and the elongation at break of r-PC effectively, but reduces its tensile strength. When the mass fraction of the two tougheners is 6% respectively, the impact strengths of the r-PC blends are increased both from 21 kJ/m² to 60 kJ/m² similarly, and the elongations at break are increased from 15% to 100% above. Dynamic mechanical analysis results show that the B-31 toughener can significantly improve the toughness of r-PC at low temperature effectively.

Keywords : polycarbonate ; recycled materials ; toughening ; low temperature toughness

聚碳酸酯(PC)是一种综合性能优良的工程塑料^[1],在国民经济领域中有着广泛的应用,如光学、电子电气、建筑、汽车、办公设备、包装、运动器材、旅行用品、医疗保健等领域,其中光学和电子电气是其最重要的两大市场,各占总消费量的近1/4。

但是PC经过多次回收再加工,易发生降解,其力学性能,特别是缺口冲击强度会明显下降。PC回收料的改性利用对降低生产成本和环境保护都具有非常重要的意义。研究发现,将PC回收料与其它高分子材料共混或者对其进行扩链能够极大地改善材料力学性能^[2-6]。在实际加工生产中,增韧剂的含量是一个重要的控制因素,也是决定材料成品成本的关键因素。笔者研究了两种不同结构的增韧剂:A-688增韧剂以甲基丙烯酸甲酯为壳,丙烯酸酯橡胶为核的核壳聚合物;B-31增韧剂为丙烯酸酯接枝的苯乙烯类弹性体对PC回收料力学性能的影响,并对增韧改性后PC回收料的低温韧性做了进一步的研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC回收料(r-PC):熔体流动速率6.0 g/10 min,市场回收;

增韧剂(A-688,B-31):丙烯酸酯接枝弹性体聚合物,市售。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机:POTOP-3 / SHJ2型,广州市普同实验分析仪器有限公司;

注塑机:Y-450型,东莞市石碣镇冠明机械厂;

万能试验机:SANS(Model CMT)型,深圳新三思集团;

悬臂梁冲击试验机:SANS(ZBC-4B)型,深圳新三思集团;

动态力学分析仪:DMA 242D型,德国耐驰仪

联系人:王拴紧,博士,教授,主要从事高分子材料合成及加工改性研究

收稿日期:2014-06-25

器制造有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6330F 型, 日本 JEOL 株式会社。

1.3 试样制备

将 r-PC 在 120 ℃ 下干燥 12 h, 按照一定比例分别将两种增韧剂与 PC 回收料用双螺杆挤出机进行熔融共混, 挤出温度为 240 ~ 270 ℃, 螺杆转速为 50 r/min, 挤出后风冷并切粒。在 120 ℃ 下干燥 4 h 后密封备用。

在注塑温度为 280 ~ 295 ℃, 模具温度为 40 ℃, 压力 9 MPa 的条件下, 用注塑机制备。

1.4 性能测试与表征

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试, 试样尺寸为 4 mm × 10 mm × 80 mm, 缺口深度 2 mm。

拉伸性能按 ASTM D368 测试, 试样有效部分尺寸为 25 mm × 4.32 mm × 1 mm, 拉伸速率 50 mm/min。

动态力学分析 (DMA): 采用拉伸振动的模式, 振动频率为 10 Hz, 振幅为 50 μm, 试样尺寸为 10 mm × 5 mm × 2 mm, 测试温度为 -150 ~ 40 ℃, 升温速率 2 K/min。

微观形貌表征: 取拉伸试样经液氮冷冻淬断后, 对淬断面进行真空薄层喷金处理, 在 SEM 上观察微观形貌, 并拍照。

2 结果与讨论

2.1 增韧剂对 r-PC 力学性能的影响

图 1 为两种增韧剂的含量对 r-PC 的力学性能的影响。从图 1 可知, 加入两种增韧剂 A-688 和 B-31 后, r-PC 的缺口冲击强度和断裂伸长率均大幅度地提高, 且随着增韧剂含量的增加而增大。当两种增韧剂的质量分数均为 6% 时, 共混物的缺口冲击强度由 21 kJ/m² 提高至 60 kJ/m² 左右, 增加到原来的 3 倍; 当不加增韧剂时, r-PC 的断裂伸长率为 15%, 当增韧剂质量分数为 6% 时, 共混物的断裂伸长率提高至 127%, B-31 增韧 r-PC 共混物的断裂伸长率提高至 100%, 增韧效果非常明显。

但从拉伸性能可以看出, r-PC 韧性的提高是以其拉伸强度的降低为代价的。随着增韧剂含量的增加, r-PC 的拉伸强度有一定的下降。同样当增韧剂质量分数为 6% 时, r-PC 拉伸强度分别从 57 MPa 下降至 54 MPa 和 52 MPa。

作为增韧剂的丙烯酸酯接枝弹性体聚合物, 其以颗粒状均匀地分散在基体连续相中, 形成宏观均

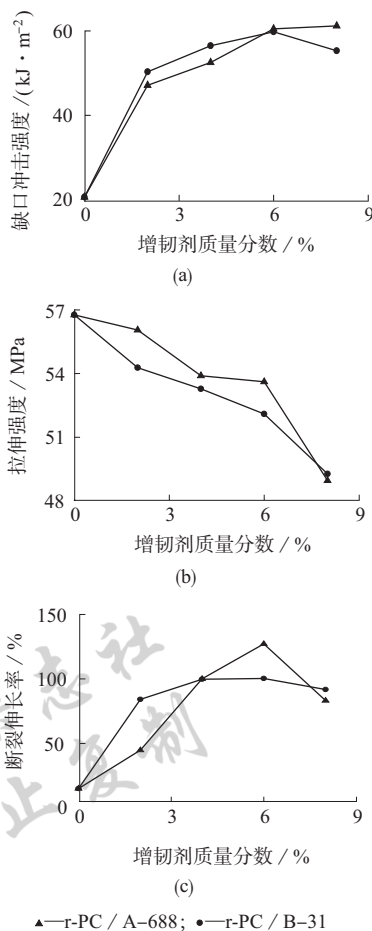


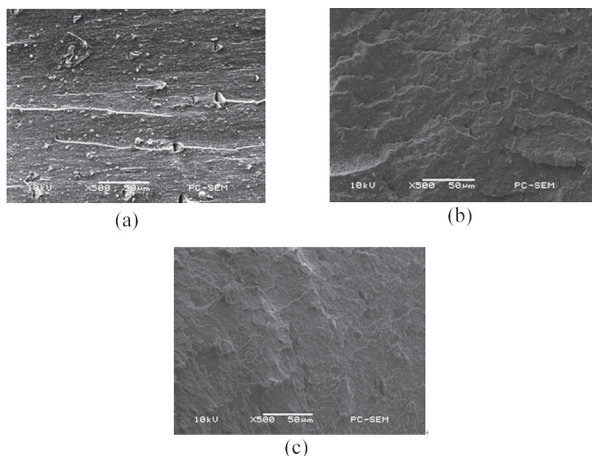
图 1 两种增韧剂含量对 r-PC 的力学性能的影响

相、微观分相的“海-岛”结构。当增韧改性后的 PC 材料受到冲击时, 增韧剂粒子作为应力集中点既可引发银纹又可以引发剪切带, 剪切带和银纹的产生及发展要消耗大量的能量; 另一方面, 核壳聚合物中壳层的反应基团与基体作用, 使得壳核粒子在其周围的塑料基体中产生静应力, 导致塑料相的自由体积增大, 从而产生微剪切变形, 以此消耗能量达到增韧目的, 使得体系的冲击性能和断裂伸长率显著增大, 与此同时体系的拉伸性能受损。

图 2 是 r-PC 及增韧 r-PC 的 SEM 照片。由图 2 对比可知, 增韧体系的加入, 使 r-PC 的断面变得相对平滑, 且断裂表面没有大小不均的孔洞分布, 说明增韧粒子在 PC 基体中没有发生团聚, 粒子均匀分布于 PC 基体中, 增韧剂与 r-PC 具有良好的界面相容性。

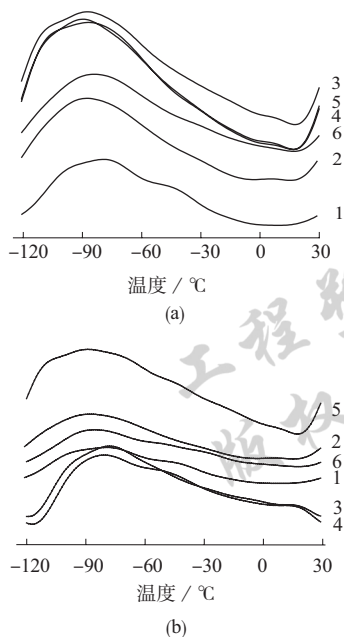
2.2 r-PC, PC 及增韧 r-PC 的低温韧性

图 3 是 r-PC, PC 及不同结构增韧剂改性 r-PC 的 tanδ 曲线。当温度降到玻璃化转变温度以下时, 弹性体会变成刚硬的玻璃态。对于不同温度下使用



a—r-PC ; b—r-PC / A-688 ; c—r-PC / B-31

图2 r-PC及增韧r-PC的SEM照片



1—r-PC ; 2—PC ; 3—2% (增韧剂的质量分数,下同) ; 4—3% ; 5—3.5% ; 6—4%

a—r-PC / A-688 共混物 ; b—r-PC / B-31 共混物

图3 r-PC, PC 及不同增韧剂改性 r-PC 的 $\tan\delta$ 曲线

的弹性材料,存在高分子链的小链段或侧基等的次级转变^[7]。DMA测试可以检测出这种次级转变,从而表征材料的低温性能。内耗等于损耗模量与储能模量之比,材料的低温内耗峰的位置越向低温区偏移,强度越强,耐寒性及低温冲击性能越好。由图3可以看出,无论是PC回收料、PC新料还是增韧改性后的PC料,材料在低温区都有一个 β 转变,而随着A-688增韧剂的增加,内耗峰既不向更低温区移动,强度又几乎没有变化;但随着B-31增韧剂的增加,内耗峰强度发生变化,当质量分数为2%,3%

和3.5%时,强度增加,且2%和3%时达到最大,表明材料的低温韧性得到提高。添加量继续增加后,内耗强度又回到原来的水平。

3 结论

(1) 在r-PC中加入两种增韧剂(A-688, B-31),能够使共混物的缺口冲击强度和断裂伸长率得到显著提高。当两种增韧剂的质量分数均为6%时,共混物的缺口冲击强度由21 kJ/m²提高至60 kJ/m²左右,增加到原来的3倍;共混物的断裂伸长率也从15%分别提高至127%和100%,但共混物的拉伸强度下降。

(2) 相比于增韧剂A-688, B-31能明显改善材料的低温韧性。其中,当其质量分数为2%和3%时效果最好。B-31对r-PC的低温韧性的提高更为明显。

参考文献

- [1] 饶国瑛,郑晓霖.PC合金相容性与制品冲击强度关系研究[J].高分子材料科学与工程,2002,18(3):140-146.
Rao Guoying, Zheng Xiaolin. The relation between the compatibility of PC alloy and the impact-resistance intensity of its products[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2002, 18(3):140-146.
- [2] Hsu J P, Wong J J, Tseng S J. Modeling the melt trans-esterification of polycarbonate[J]. Journal of Applied Polymer of Science, 2008, 108(2):694-704.
- [3] Tang Xiaowen, Guo Weihong, Yin Guorong, et al. Reactive extrusion of recycled poly(ethylene terephthalate) with polycarbonate by addition of chain extender[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(4):2 602-2 607.
- [4] Buccella M, Caldara M. Thermo-mechanical properties of polyamide 6 chemically modified by chain extension with polyamide / polycarbonate blend[J]. Journal of Polymer Research, 2012, 19:1-9.
- [5] Si Qingbo, Zhou Chao, Yang Haidong. Toughening of polyvinylchloride by core-shell rubber particles:influence of the internal structure of core-shell particles[J]. European Polymer Journal, 2007, 43:3 060-3 067.
- [6] 何继辉,陈树喜.扩链剂在再生PC中的应用研究[J].化学新型材料,2009,37(2):109-110.
He Jihui, Chen Shuxi. Application of chain extender in the modification for recycled polycarbonate[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(2):109-110.
- [7] 张贞祥.低温高抗冲阻燃聚碳酸酯的制备及性能研究[D].广州:华南理工大学,2013.
Zhang Zhenxiang. Preparation and properties of flame retardant polycarbonate with high impact strength at low temperature[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2013.