

新型增韧剂对 PBT/PC 合金增韧的研究

刘富栋 王海玲 李燕敏 于元章*

(山东理工大学化学工程学院,淄博 255049)

摘要 以双烯烃、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯为单体,采用种子聚合技术,合成了具有核-壳结构的接枝共聚物(MIS树脂),并与PBT/PC合金共混。结果表明,MIS树脂为15~18份时,PBT/PC合金的冲击强度最大。加入MIS树脂后,PBT/PC合金的断层明显,而且出现了很多小空洞,提高了PBT/PC合金的力学性能。MIS树脂可以用做PBT/PC合金的低温增韧剂。

关键词 PBT PC 增韧 核壳结构

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)为乳白色半透明到不透明、结晶型的热塑性聚酯。聚碳酸酯(PC)是与碳酸相应的聚酯的总称,目前最有工业价值的是芳香族PC,其中以双酚A型PC为主。

PBT为结晶聚合物,而PC为非晶聚合物,所以PBT/PC合金是典型的非晶/结晶聚合物共混体系。由于PBT与PC的界面粘接性较差,致使PBT/PC冲击强度低,常需加入第三组分如丁二烯类接枝共聚物、丙烯酸酯类或烯酸类橡胶等改善其力学性能。由于这两种聚合物都是酯结构,当它们熔融混合时容易发生酯交换,形成无规共聚物,失去各自的优良性能,并发生分解和变色。笔者以双烯烃、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯为单体,采用种子聚合技术,合成了性能优异的具有核-壳结构的接枝共聚物(MIS树脂),将其添加到PBT/PC共混体系中明显提高了PBT/PC塑料合金的性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

双烯烃:聚合级,齐鲁石化公司;
苯乙烯:聚合级,齐鲁石油化工公司;
甲基丙烯酸甲酯:聚合级,吉林石化公司;
丙烯酸丁酯:聚合级,上海华谊有限公司;
PBT:530,杜邦公司;
PC:121R,美国GE公司;
交联剂(DVB):淄博东大化工公司;
分子量调节剂:工业级,进口;
乳化剂:工业级,淄博齐翔公司;
抗氧剂乳液:自制。

1.2 主要仪器及设备

高压聚合釜:GSH-2型,威海坤昌化工机械公司;

电子天平:FA2014N型,上海精科仪器公司;
超级恒温水浴锅:3Y-501型,江苏双捷仪器厂;
强力电动搅拌机:JB300-D型,上海标本模型厂;

可见分光光度计:722G型,上海精科仪器厂;
电热恒温鼓风干燥箱:YLD-2000型,上海新苗医疗器械厂;

转矩流变仪:RM-200A型,哈尔滨哈普电气公司;

悬臂梁冲击试验机:XJJ-5型,承德试验机公司;

电子万能试验机:WDW-1020型,中国科学院长春新科公司;

差示扫描量热分析仪:Pyris 1型,美国PERKIN-ELEMER公司;

电子显微镜:H-700型,日本日立公司。

2 新型PBT/PC合金低温增韧剂的合成

2.1 种子聚合法制备大粒径胶乳粒子

将去离子水和各种助剂按照配方量依次加入高压釜中,氮气置换,抽真空,然后加入双烯烃,开启搅拌,并升温至65℃左右进行聚合,每小时测定一次转化率,待胶乳转化率达到92%时停止反应,脱气后,制得平均粒径为80 nm左右的小粒径胶乳。

2.2 接枝聚合

接枝聚合过程是在胶乳粒子外层接枝与PBT/PC相容性好的硬性单体,形成核-壳结构。按照配方量将制备的大粒径胶乳粒子、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乳化剂、引发剂和其它聚合助剂依次加入常压搅拌釜中,升温到65℃进行接

* 通讯作者

收稿日期:2011-06-08

枝聚合,反应 3.5 h 后再加入苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乳化剂、引发剂进行二次接枝,反应 3.5 h 结束聚合,得到接枝胶乳,测定转化率。

2.3 接枝胶乳的后处理

对于高度分散的胶体微粒来说,靠重力作用及加速很难使其凝聚,需要加入凝聚剂,笔者以 H_2SO_4 、 $CaCl_2$ 等作为凝聚剂,采用单釜凝聚工艺。

在带有搅拌的大烧杯中加入蒸馏水和凝聚剂,开启搅拌并升温,达到凝聚温度后缓慢加入制备的接枝乳液,再继续升温至 $85^\circ C$ 左右,停止加热,熟化 15 min,用过滤袋洗涤三次,放在 $48^\circ C$ 的烘箱中干燥得到产品。

3 分析方法和性能测试标准

胶乳固含量按 GB 2958-1982 测定;

聚合转化率按 ZD.J/D08-003-1999 测定;

胶乳粒径用 TEM 测定;

粒度分布按 GB 2916-1989 测定;

冲击强度按 ASTM D 256-2006 测定;

接枝率用抽提法测定。

4 结果与讨论

4.1 橡胶核粒径的影响

在抗冲型 MIS 树脂合成中,控制适宜的橡胶核粒径是技术关键。理论上讲,粒径太小时,易被合金共混材料发展中的银纹所吞没,起不到终止银纹的效果;粒径太大时,虽然能很好的终止银纹的发展,但橡胶相与连续相的接触面积下降,诱发产生的银纹数目下降。橡胶核粒径存在一个与银纹尺寸有关的最佳值。图 1 示出 MIS 橡胶核粒径与 PBT/PC/MIS 共混物冲击强度的关系。

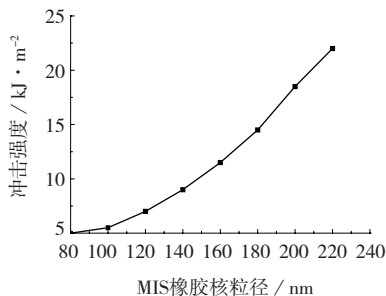


图 1 橡胶核粒径与 PBT/PC/MIS 共混物冲击强度的关系

新型 PBT/PC 合金低温增韧剂共混增韧 PBT/PC 合金时,在不考虑其透明性和浊性情况下, MIS 树脂的橡胶核的粒径在一定范围内越大,对增强 PBT/PC 合金韧性的效果越明显。由于粒径太大时,橡胶相和连续相的接触面积会下降。可以推

断,粒径在 80~220 nm 范围内,还未到粒径的最大极限,可以尽可能合成大粒径的橡胶核。

4.2 MIS 含量对合金增韧性能的影响

PBT 与 PC 各 50 份,随着 MIS 树脂含量的变化, PBT/PC 合金的冲击强度也有所不同。图 2 示出 MIS 树脂含量与 PBT/PC 合金冲击性能的关系。

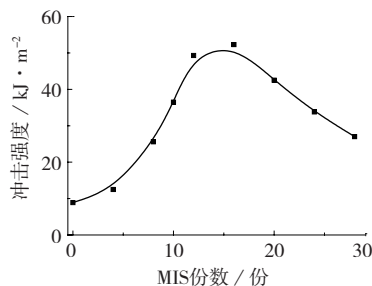
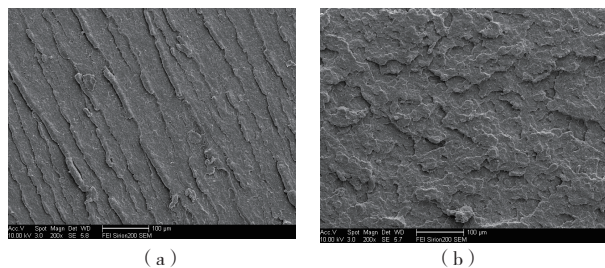


图 2 PBT/PC 合金的缺口冲击强度与 MIS 树脂含量的关系

由图 2 可以看出, MIS 含量在 15~18 份时 PBT/PC 合金的冲击强度最大,超过这个范围,合金冲击强度反而降低。这是因为 MIS 接枝层 St-MMA 与 PBT/PC 合金有良好的相容性,在 PBT/PC/MIS 共混物中呈现“海-岛”结构,受到外力冲击时橡胶相产生形变,吸收冲击能量。同时又能将能量传递给相邻的 MIS 粒子,使产生的裂纹不再发展。MIS 粒子越多,越容易发生应力场的相互作用,但当橡胶粒子过多时,产生的裂纹超过了临界点,应变能随即变为热能,反而使材料破坏。

4.3 共混体系的冲击断面分析

图 3 为 PBT/PC 合金冲击断裂后的断面形貌的低倍 SEM 照片。



a—PBT/PC (50/50); b—PBT/PC/MIS (50/50/10)

图 3 PBT/PC 共混体系冲击断面 SEM 照片

从图 3a 可以看到, PBT 和 PC 以 50/50 直接共混时,共混体系中 PC 为分散相,分散较为均匀, PBT 为连续相, PC 与 PBT 之间有一定的相容性。但是断面的银纹小,而且比较整齐有序。从图 3b 可以看到,当加入 MIS 之后,断面的银纹大,整个断面比较粗糙,即出现了较多的银纹和剪切带。银纹和剪切带的大量产生和银纹与剪切带相互作用,消耗

了大量的能量,使共混体系的韧性大幅度提高。

图 4 为 PBT/PC 合金冲击断裂后的某个银纹处形貌的高倍 SEM 照片。

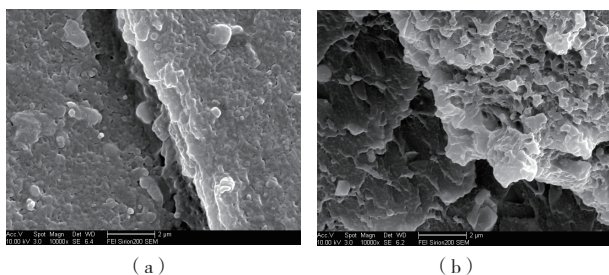


图 4 PBT/PC 共混体系冲击断面 SEM 照片

由图 4 可以看出,图 4a 比图 4b 的断层要明显,而且出现了很多小空洞,这是由于加入 MIS 后,在样品断裂时,橡胶粒子作为应力集中点,裂纹尖端基体产生高弹形变,使裂纹尖端钝化,缓解了应力集中,抑制了裂纹的快速扩展,界面空洞化及基体大范围的高弹形变吸收了能量,提高了综合增韧效果。

4.4 PBT/PC 合金的加工性能

在 200 °C 条件下测试 PBT/PC 合金体系 (PBT:PC=50:50) 的加工性能,螺杆转速为 40 r/min, PBT/PC 合金的加工性能如图 5 所示。

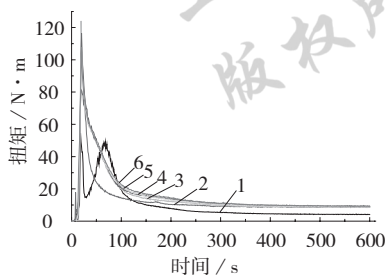


图 5 增韧剂对 PBT/PC 合金加工性能的影响

从图 5 可以看出,没有加入 MIS 增韧剂的 PBT/PC 合金,经过 3 min 两种物料混合均匀,达到平衡时的扭矩为 18 N·m,加入 MIS 增韧剂后, PBT/PC 合金的平衡扭矩为 30 N·m。

4.5 共混物的物相分析

每种物质都有特定的晶格类型和晶胞尺寸,晶胞中各原子的位置是一定的,因而对应确定的衍射图形,对于一束波长确定的单色 X 射线,同一物相产生固定的衍射花样,静态试样的衍射花样在谱图上表现为一系列衍射峰。各峰的峰位 2θ (衍射角) 和相对强度是确定的。图 6、7 分别是 PBT 和 PC

的 XRD 谱图。

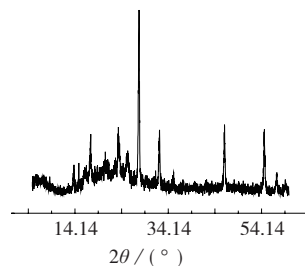


图 6 PBT 的 XRD 谱图

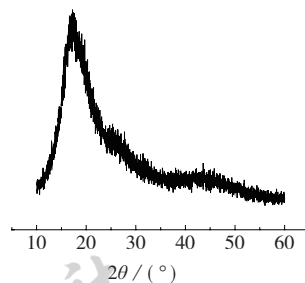


图 7 PC 的 XRD 谱图

由图 6、图 7 可以看出, PBT 有明显的结晶衍射峰,这与 PBT 为结晶聚合物相吻合,而 PC 没有明显的衍射峰,这与 PC 为非晶聚合物相吻合。

在 PBT 中仅掺入 PC,对冲击强度的改善效果不是很突出,若同时加入橡胶类物质,则增韧效果大大提高。PC 的加入使 PBT 结晶度下降,使 PBT 次结晶引起制品易翘曲的缺点得以改善。混合物的谱图是各组分产生的衍射峰或散射峰的简单叠加。图 8 是 PBT/PC 合金的 XRD 谱图。

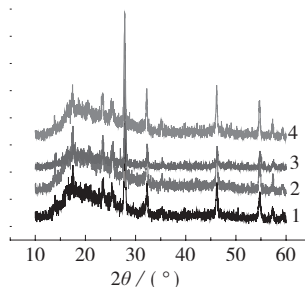


图 8 PBT/PC 合金的 XRD 谱图

由图 8 可以看出,随着 MIS 树脂份数的增加, PBT/PC 共混体系仍然有明显的结晶衍射峰,共混体系为结晶聚合物。

5 结论

实验室制备的 MIS 树脂与 PBT/PC 合金共混, MIS 树脂在 15~18 份左右时, PBT/PC 合金冲击强度最大,超过这个范围合金冲击强度降低。原因

是 MIS 粒子越多,越容易发生应力场的相互作用,但当橡胶粒子过多时,产生的裂纹超过了临界点,应变能变为热能,使材料破坏。

加入 MIS 树脂后,PBT/PC 合金的断层明显,而且出现很多小空洞,这是由于样品断裂的橡胶粒子作为应力集中点,裂纹尖端基体强迫高弹形变,使得裂纹尖端钝化,缓解了应力集中,抑制了裂纹的快速扩展,界面空洞化及基体大范围的强迫高弹形变吸收了能量,提高了综合增韧效果。

STUDY OF TOUGHENING OF NEW TOUGHENING AGENT ON PBT/PC BLENDS

Liu Fudong, Yu Yuanzhang, Li Yanmin, Xue Jingwei

(Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

ABSTRACT A core-shell structure of graft copolymer(MIS resin) was synthesized with double-olefins, styrene, methyl methacrylate as monomers by using the seed polymerization, and the MBS resin blended with PBT/PC alloy. The results showed that when the MIS resin content were 15 ~ 18 parts, the impact strength of the PBT/PC alloy reached the highest. After adding the MIS resin, the chasm of the PBT/PC alloy was obvious, and many small holes appeared. the mechanical properties of the PBT/PC alloy was improved. The MIS resin could be used as PBT/PC alloy toughening agent at low temperature.

KEYWORDS PBT, PC, Toughening, core-shell structure

参考文献

- [1] 于元章,张磊,傅忠君,等.PBT/PC 工程塑料低温抗冲改性剂的研制[J].塑料工业,2007,35(6):46-49.
- [2] 孟宪谭,姜文凤,张磊.种子聚合合法合成 MBS 树脂的研究[J].塑料工业,2002,30(6):12-14.
- [3] 杨仁春,李健,关光华,等.透明抗冲改性剂 MBS 树脂的制备[J].现代化工,2003,23(增刊):137-140.
- [4] Zhou C, Chen M, Tan Z Y, et al. The influence of St in MBS on the properties of PVC/MBS blends[J]. European Polymer Journal, 2006, 42: 1811-1818.

天津新添世界单套规模最大丙烯项目

渤化集团渤化石化公司丙烷脱氢项目开工,可年产 60 万吨聚合级丙烯,成为国内首套、世界单套规模最大丙烯制造项目,建成后渤化石化公司将成为中国北方最大的丙烯生产销售基地。

该项目采用美国鲁姆斯公司的专利技术,收率高、能耗少、低碳化、运行稳定,符合国家产业鼓励政策和排放标准。一期工程总投资约 37.5 亿元,计划 2013 年 6 月建成。投产后,预计年销售收入 60 亿元,利税 10 亿元。(中聚网)

澳迈塑料机械展示新一代造粒机

澳迈塑料机械和近期合并的马格泵系统一同参展 2011 年的 CHINAPLAS 国际橡塑展,除展示新一代具有优越先进技术和经济性的 SPHERO 水下造粒系统外,还展出首次推向中国市场的整套 EBG 带式输送造粒系统。

新一代 SPHERO 水下造粒机采用改进的料粒-水混合浆直线出口设计,降低了对能量的需求,可以更好地控制工艺水流。该机型还采用了新型的互锁装置,用单手就可以轻易地打开切割室,这是一项全新的技术。

EBG 带式输送造粒系统可与 BAOLI 拉条造粒机配套使用,EBG 带式输送造粒系统的牵引料条是专为生产高度填充和易碎的材料而设计的。

该系统提供了广泛的冷却选择,可采用空气冷却、水冷却以及两者相结合的冷却方式,大大优化了特殊领域的适用灵活性和专业性。例如,一种高温聚合物在挤出温度 400℃ 时可以先慢慢空气冷却,再进行水冷却。通过冷却温度的逐渐下降,避免料条内部温度急速下降的冷却模式。

对于干式拉条造粒系统,BAOLI 干式拉条造粒机有三种出口宽度尺寸的机型:100 mm、200 mm 和 300 mm。不

断改进的切割工具可确保设备使用寿命,提高产量。

(中聚网)

PPG 航空材料事业部推出品牌高级透明材料

法国巴黎—PPG 工业公司航空玻璃部门在巴黎航空展上推出高性能抗裂航空透明材料品牌。

PPG 玻璃新业务开发与产品创新全球总监 Anthony Stone 说,PPG 航空材料事业部推出的 OPTICOR 高级透明材料是 50 多年来为航空领域打造的首款新型透明塑料。

Stone 说,航空工业迫切需要一款既能保持光学清晰度也能被塑造成各种复杂形状的轻质透明塑料,而 Opticor 高级透明材料则完全可以满足这一需求。该产品质量轻、抗裂性好、耐火度高,我们预期它能够取代用作客舱玻璃舷窗的传统亚克力材料。另外,它还是金属与非金属涂层的优良基材,所以也能够用作驾驶舱玻璃。

Stone 表示,PPG 计划在其位于美国加利福尼亚州西尔马的航空玻璃生产基地安装 Opticor 高级透明材料生产设备并加工制作玻璃舷窗。此外,PPG 还将在其位于阿拉巴马州亨茨维尔以及意大利伦巴第克雷莫纳省(米兰附近)的生产基地制造此类玻璃舷窗产品。PPG 既是飞机窗户的制造商也是机窗所用塑料材料的生产商。我们能更好地控制产品质量与供应量。

Stone 还提到,Opticor 高级透明材料已经被湾流公司选作 G650® 新型商务机客舱玻璃舷窗外表面的材料。这款 PPG 独有的塑料产品通过与拉延亚克力材料层压得到更高的刚度,然后与能够加热防雾的内舷镀膜玻璃进行组装。Opticor 高级透明材料成功通过了美国联邦航空管理局关于授予飞机型号合格证书的质量鉴定检测。(中聚网)