

核壳结构和层状结构改性剂的制备及其对PC性能的影响

张志毅^{1,2} 赵宁¹ 魏伟¹ 吴东¹ 孙予罕¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 通过乳液聚合法制备含有纳米 SiO_2 或纳米 CaCO_3 的核壳结构改性剂、含有蒙脱土的层状结构改性剂, 并将这些改性剂与聚碳酸酯(PC)混合, 考察其对PC性能的影响。结果表明, 加入改性剂后, PC的加工性能得到很好的改善, 冲击强度提高30%~50%, 拉伸强度和弯曲强度基本不降低。改性剂还使PC的储能模量降低, 损耗模量提高。同时, 用扫描电镜对PC及其合金的拉伸和冲击断面进行观察, 并观察了改性剂粒子在PC合金中的分散情况, 从微观上解释了PC合金力学性能的改变。

关键词 聚碳酸酯 核壳结构 层状结构 无机粒子 力学性能 加工性能

聚碳酸酯(PC)是工程塑料的主要品种之一, 其产量在五大工程塑料中仅次于尼龙, 居第二位。它具有突出的冲击韧性, 良好的透明性、尺寸稳定性和电绝缘性, 而且具有使用温度范围宽、耐蠕变、耐候、无毒^[1~3]等特性, 是一种综合性能优良的工程塑料。PC广泛应用于电子电气、仪器仪表、家电、照明用具、纺织器材、机械、汽车部件、建筑材料、医疗器具、体育用品、玩具、娱乐器具及日常生活用品等^[6], 特别是用于光盘的PC发展很快。但PC也存在一些缺点, 主要是由于其分子链的高刚性和大的空间位阻使其具有较高的熔体粘度, 因此加工较困难, 难于制作大型薄壁制品, 且制品残余应力大, 易发生应力开裂^[7]。另外, PC的耐溶剂性和耐磨损性较差, 且价格居五大工程塑料之首。这些缺点使它在许多领域中的应用受到了限制。当前, 国内外生产厂家和研究机构都在PC合金上加大了开发力度, 扩大它的应用范围并试图降低成本。

由于纳米材料的奇特功能, 可赋予高分子材料很多特殊的性能, 所以有机聚合物/无机纳米粒子复合材料成为当前材料研究的热点之一。在这些无机粒子中, 蒙脱土(MMT)成为研究的重点之一, MMT具有纳米尺寸的层状结构, 有机聚合物可进入其层间。

笔者利用MMT独特的层状结构, 合成了以MMT为骨架, 层间聚合微交联的丙烯酸丁酯, 外边包裹聚甲基丙烯酸甲酯的层状结构改性剂。同时, 合成了以纳米 SiO_2 或纳米 CaCO_3 为核, 丙烯酸酯类聚合物为壳的核壳结构改性剂。这些改性剂表层为聚甲基丙烯酸甲酯, 内层为无机粒子或聚丙烯酸丁酯, 既能较好地与PC相容, 又可以提高PC的冲击性能, 同时可以改善PC的加工性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: IR-2200, 熔体流动速率12 g/10 min, 日本出光石油化学株式会社;

甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、过硫酸铵: 分析纯, 天津市东丽区天大化学试剂厂;

十二烷基苯磺酸钠、二乙烯基苯: 分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司;

γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(KH-570): 分析纯, 南京曙光化工厂;

纳米 CaCO_3 : 山西兰花华明纳米材料有限公司;

纳米 SiO_2 : 江苏河海纳米材料有限公司;

钠基MMT: 浙江安吉宇宏粘土有限公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: ZC-35型, 南京科亚公司;

注塑机: SJ-68-400型, 承德精密试验机有限公司;

万能塑化仪: PLV-151型, 德国Brabender公司;

悬臂梁冲击试验机: UJ-40型, 承德试验机厂;

电子万能试验机: WDS型, 承德精密试验机有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): XL30US型, 荷兰飞利浦公司;

透射电子显微镜(TEM): H-600型, 日本日立公司;

高分辨透射电子显微镜(HREM): H-9000型, 日本日立公司;

动态热机械分析(DMA)仪: DMTA V型, 美国

流变科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) 纳米 SiO_2 和纳米 CaCO_3 的表面处理

将纳米 SiO_2 或纳米 CaCO_3 在真空烘箱中于 105°C 干燥 2 h, 称取 10 g 加入到装有 300 mL 二甲苯的圆底烧瓶中, 加入 3 g KH-570, 通 N_2 保护, 在二甲苯的回流温度下回流 4 h, 冷却, 过滤。将过滤得到的纳米 SiO_2 或纳米 CaCO_3 用 300 mL 二氯甲烷作洗涤液在索氏提取器中提取 10 h, 再于 60°C 下真空干燥 24 h, 研磨, 备用。

(2) 改性剂的制备

在装有搅拌器、冷凝管, 并通 N_2 的 2 L 三口烧瓶中加入 1000 mL 去离子水、20 g MMT (或表面处理过的纳米 SiO_2 、纳米 CaCO_3)、10 g 十二烷基苯磺酸钠, 加热到 70°C 后一次性加入 1 g 过硫酸铵, 在 0.5 h 内滴加由 90 g 丙烯酸丁酯和 0.9 g 二乙烯基苯配成的混合液, 反应 2 h, 再在 0.5 h 内滴加 90 g 甲基丙烯酸甲酯, 反应 4 h, 冷却, 过滤, 喷雾干燥得到白色粉末。将含纳米 SiO_2 、纳米 CaCO_3 、MMT 的改性剂分别称为纳米 SiO_2 改性剂、纳米 CaCO_3 改性剂和 MMT 改性剂。

(3) PC 合金的制备

先将 PC 于 100°C 真空干燥 12 h, 改性剂于 80°C 真空干燥 12 h。将干燥过的 PC 和改性剂以 9:1 的质量比机械混合后, 用双螺杆挤出机挤出, 加工温度 $230 \sim 250^\circ\text{C}$, 螺杆转速 25 r/min。再用注塑机加工成拉伸、弯曲和冲击试样, 注塑温度 250°C , 模具温度 80°C 。

1.4 性能测试

冲击强度按 ASTM D256-1992 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率 10 mm/min;

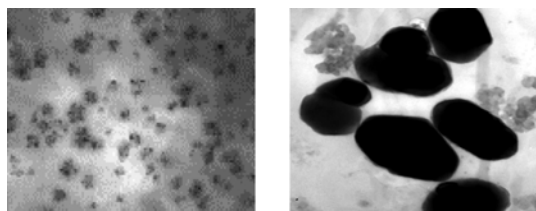
弯曲强度按 ASTM D790-1992 测试;

TEM、SEM、DMA 等均按其标准条件测试。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO_2 改性剂和纳米 CaCO_3 改性剂的 TEM 照片

图 1 为纳米 SiO_2 改性剂和纳米 CaCO_3 改性剂的 TEM 照片。从图 1 可以看出, 纳米 SiO_2 和纳米 CaCO_3 以纳米尺寸分散在聚合物中, 分散都非常均匀, 没有团聚现象。纳米 SiO_2 改性剂粒径为 20 ~ 50 nm, 纳米 CaCO_3 改性剂粒径为 100 ~ 200 nm, 这两种改性剂可统称为具有核壳结构的改性剂。



(a) (b)

a—纳米 SiO_2 改性剂; b—纳米 CaCO_3 改性剂

图 1 纳米 SiO_2 改性剂和纳米 CaCO_3 改性剂的 TEM 照片

2.2 MMT 改性剂的 HREM 照片

图 2 为 MMT 改性剂的 HREM 照片。从图 2 可以看出, 聚合物已经插层到了 MMT 的层间。MMT 的层间距由原来的 1 nm 增大到 2 ~ 3 nm, 形成了具有层状结构的有机聚合物/无机纳米粒子复合材料。这种改性剂可称为层状结构的改性剂。

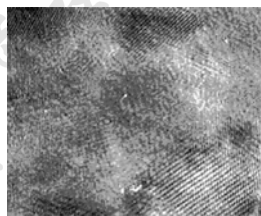


图 2 MMT 改性剂的 HREM 照片

2.3 PC 及其合金的力学性能

图 3 为 PC 及其合金的力学性能示意图。从图 3 可以看出, 纳米 SiO_2 改性剂和 MMT 改性剂均可以使 PC 的冲击强度得到较大幅度的提高, 其中纳米 SiO_2 改性剂可以使 PC 的冲击强度提高约 50%, MMT 改性剂可以使 PC 的冲击强度提高约 45%, 拉伸强度和弯曲强度基本不降低。这是由于当试样受到冲击力作用时, 均匀分散在 PC 中的改性剂粒子吸收大量的能量, 从而使冲击强度提高; 而当试样受到拉伸和弯曲作用时, 虽然 PC 合金中 PC 分子链不如合金化前容易取向, 但改性剂粒子在拉伸变形和弯曲变形中仍可吸收大量的能量, 导致拉伸强度和弯曲强度基本能与 PC 持平。

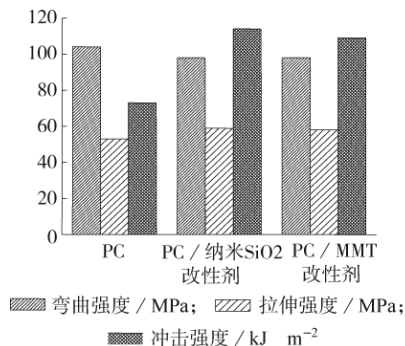
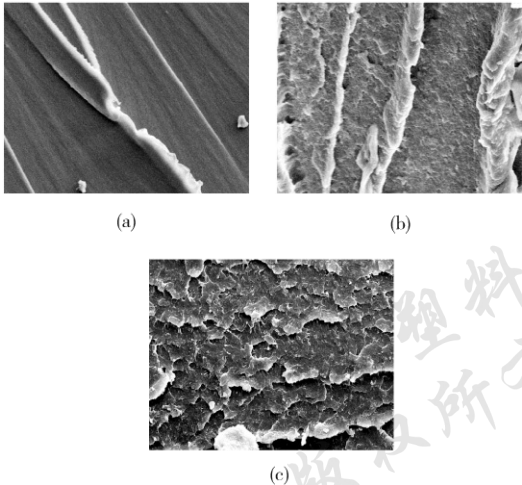


图 3 PC 及其合金的力学性能

2.4 PC 及其合金在常温下冲击断面和拉伸断面的 SEM 照片

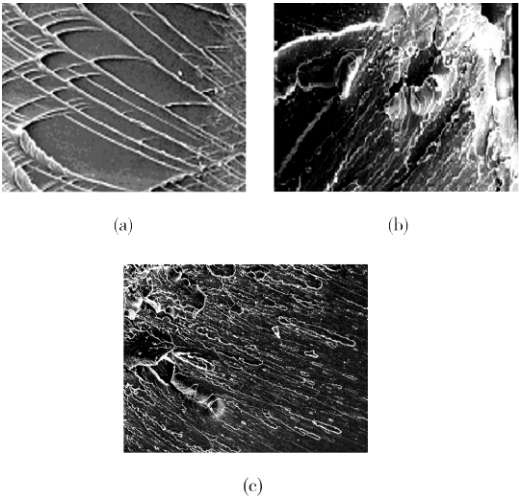
图 4 为 PC 及其合金在常温下的冲击断面 SEM 照片。从图 4 可以看出, 在冲击力的作用下, 当不加改性剂时, 试样冲击断面非常光滑; 当加入纳米 SiO₂ 改性剂后, 试样冲击断面变得非常粗糙; 当加入 MMT 改性剂后, 试样冲击断面被分割成凸凹不平的粗糙表面。改性剂的加入, 减缓了 PC 分子链在受到外力时的快速取向, 改性剂粒子成为应力集中点, 吸收大量的能量, 阻止了银纹的快速扩展, 从而使 PC 的冲击性能提高。



a—PC; b—PC / 纳米 SiO₂ 改性剂; c—PC / MMT 改性剂

图 4 PC 及其合金的冲击断面 SEM 照片

图 5 为 PC 及其合金在常温下的拉伸断面 SEM 照片。从图 5 可以看出, 在拉应力的作用下, PC 具有像蜘蛛网一样的拉伸断面, 但加入改性剂后, PC 的拉伸断面变得不规则。

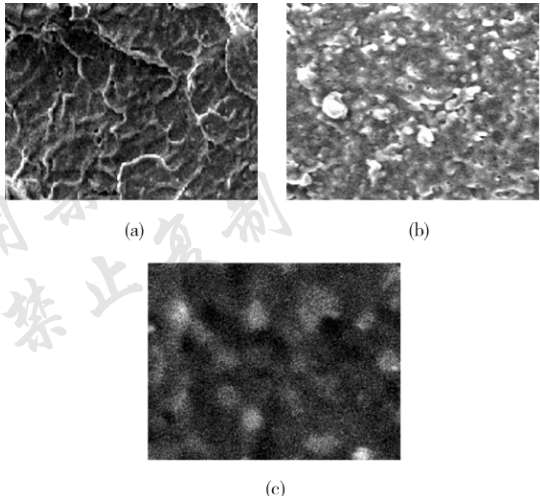


a—PC; b—PC / 纳米 SiO₂ 改性剂; c—PC / MMT 改性剂

图 5 PC 及其合金的拉伸断面 SEM 照片

2.5 PC 合金的低温脆断 SEM 照片

图 6 为 PC 合金拉伸试样在液氮中充分冷却后脆断的 SEM 照片。由于 PC 分子链在断裂时没有发生取向, 而是以无规线团的形式存在, 所以可以认为图 6 是改性剂粒子在聚合物中的真实分布情况。这几种改性剂粒子都均匀分散在 PC 中, 而且纳米 SiO₂ 改性剂的粒径最小, 纳米 CaCO₃ 改性剂的粒径最大, MMT 改性剂是以片状结构分散在 PC 中的, 这与前面的电镜照片分析结果相一致。改性剂粒子的均匀分布为 PC 冲击强度的提高提供了微观结构上的基础。



a—PC / 纳米 SiO₂ 改性剂; b—PC / 纳米 CaCO₃ 改性剂;

c—PC / MMT 改性剂

图 6 PC 合金的低温脆断 SEM 照片

2.6 PC 及其合金的加工性能

图 7 为 PC 及其合金的加工性能示意图。从图 7 可以看出, 加入改性剂粒子后, PC 的加工性能均得到很大改善, 最大扭矩和平衡扭矩都降低, 达到平衡扭矩的时间也缩短, 其中含有 MMT 改性剂和纳米 SiO₂ 改性剂的 PC 合金的加工性能较好。这几种改性剂均可以满足目前高速挤出和制备大型薄壁制品的需要。

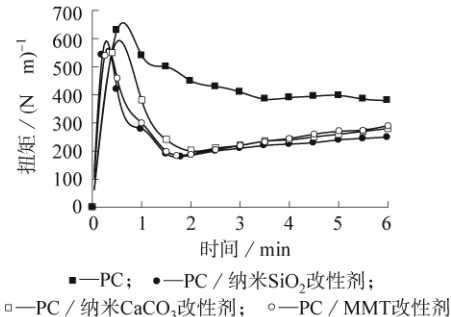


图 7 PC 及其合金的加工性能示意图

2.7 PC 及其合金的动态力学性能

图 8 为 PC 及其合金的 DMA 图。从图 8 可看出, PC 中加入改性剂粒子后, 储能模量都有不同程度降低, 其中加入纳米 CaCO_3 改性剂的 PC 合金降

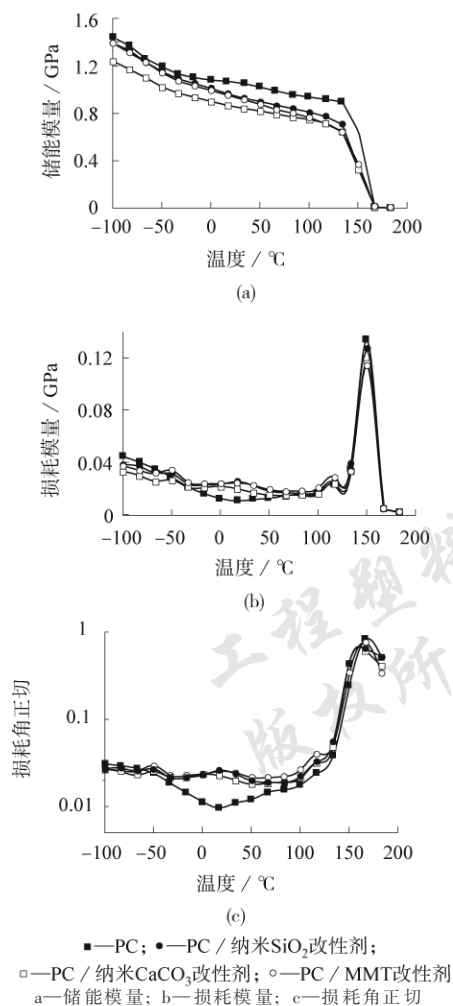


图 8 PC 及其合金的 DMA 图

低最多; 与此相对应, PC 中加入改性剂粒子后, 损耗模量和损耗角正切都有不同程度的提高, 其中加入纳米 SiO_2 改性剂或 MMT 改性剂的 PC 合金提高较大, 特别是在 125 ~ 150 °C 时, 当 PC 合金受到外力作用时能够吸收大量的能量, 冲击强度提高。

3 结论

通过乳液聚合的方法制备了含有纳米 SiO_2 或纳米 CaCO_3 的核壳结构改性剂及含有 MMT 的层状结构改性剂, 并利用这些改性剂对 PC 进行改性。纳米 SiO_2 改性剂使 PC 的冲击强度提高约 50%, MMT 改性剂使 PC 的冲击强度提高约 45%, 加入改性剂后 PC 的拉伸强度和冲击强度基本不降低, 加工性能得到很大改善。改性剂粒子在 PC 中均匀分散, 使 PC 的分子链取向变得困难, 拉伸和冲击断面变得粗糙且改性剂粒子在 PC 中成为应力集中点。

参考文献

- 1 Legrand D G, Bendler J T. Handbook of Polycarbonate Science and Technology. New York: Marcel Dekker Inc, 1999.
- 2 Laredo E, Grimaud M, Muller A, et al. Influence of aging and crystallinity on the molecular motions in bisphenol-A polycarbonate. J Polym Sci: Polym Phys, 1996, 34(17): 2863
- 3 Deshpande M M, Jadhav A S, Gunari A A, et al. Polycarbonate synthesis by the melt phase carbonate-ester interchange reaction of bisphenol-A diacetate with dimethyl carbonate. J Polym Sci: Polym Chem, 1995, 33(4): 701
- 4 Rivaton A. Recent advances in bisphenol-A polycarbonate photodegradation. Polym Degrad Stab, 1995, 49(1): 163
- 5 Marks M J. Interfacial synthesis and characterization of random and segmented block bisphenol A-tetrabromobisphenol A copolycarbonates. J Appl Polym Sci, 1994, 52(4): 467
- 6 Cho K, Yang J, Kang B I, et al. Notch sensitivity of polycarbonate and toughened polycarbonate. J Appl Polym Sci, 2003, 89(11): 3115

PREPARATION OF MODIFIERS WITH CORE-SHELL STRUCTURE AND MODIFIERS WITH LAMINAR STRUCTURE AND THEIR INFLUENCE ON THE PROPERTIES OF POLYCARBONATE

Zhang Zhiyi^{1,2}, Zhao Ning¹, Wei Wei¹, Wu Dong¹, Sun Yuhuan¹

(1. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. Graduate School of Chinese Academic of Sciences, Beijing 100039, China)

ABSTRACT The modifiers with core-shell structure containing nano- SiO_2 or nano- CaCO_3 and modifiers with laminar structure containing MMT were prepared by emulsion polymerization. These modifiers were blended with polycarbonate(PC) separately and their influence on the properties of PC was investigated. The results showed that the processability of PC was greatly improved, the impact strength increased by 30% - 50% by adding the modifiers. Moreover, the tensile strength and flexural strength did not decrease, and the storage modulus and loss modulus of PC increased. The tensile and impact cross sections of PC and its alloys as well as the dispersion of modifiers in PC were observed by scanning electron microscopy. The influence of modifiers on the mechanical properties of PC was explained in the sight of microcosmic.

KEYWORDS polycarbonate, core-shell structure, laminar structure, inorganic particle, mechanical property, processability