

MAH 接枝 E/MAK 对 PC 增韧的研究

吕通建 薛丹 吴爽 段伟 邹怡多 张琳

王艳秋

(辽宁大学化学科学与工程学院, 沈阳 110036)

(沈阳科通塑胶科技有限公司, 沈阳 110036)

摘要 采用一种含有强极性官能团的新型增韧剂马来酸酐接枝(乙烯/甲基丙烯酸酯)共聚物[(E/MAK)-g-MAH]对聚碳酸酯(PC)进行增韧研究。实验结果表明,随着(E/MAK)-g-MAH含量的增加,PC/(E/MAK)-g-MAH共混体系的冲击强度显著提高。当(E/MAK)-g-MAH质量分数为20%时,冲击强度达 59.6 kJ/m^2 ,是纯PC冲击强度的近6倍。另外(E/MAK)-g-MAH还使共混体系的断裂伸长率提高,流动性得到明显改善。

关键词 极性官能团 聚碳酸酯 马来酸酐 (乙烯/甲基丙烯酸酯)共聚物 增韧剂 冲击强度

聚碳酸酯(PC)是德国Bayer公司于1958年首先工业化生产的一种应用广泛的工程塑料^[1],目前其产量居工程塑料的第二位。PC是一种无毒、无味、无色透明的材料,透光率高、折射率高,力学性能优良,耐热性、耐燃性及绝缘性较好,且其制品尺寸稳定,被广泛应用于机械、电子电气、医疗器材及光学照明等领域。但是PC的耐疲劳强度较低、对缺口敏感,易产生应力开裂,且流动性能较差^[2]。

(乙烯/甲基丙烯酸酯)共聚物(E/MAK)因具有极性支链和非极性主链的结构特点,所以它与极性材料和非极性材料均有一定的相容性。

但是由于E/MAK中极性官能团含量较低,使得其与许多极性较强的基体相容性不是很好,因此它对极性较强的基体所起到的抗冲击改性作用不是十分明显。笔者通过反应挤出在E/MAK分子链上接枝了马来酸酐(MAH)强极性官能团^[3],以增加E/MAK的极性^[4],赋予其更强的功能性,以期达到增韧PC的目的。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: 301-10, 日本住友化学公司;
E/MAK: 1125, 法国阿托菲纳股份有限公司;
过氧化二异丙苯(DCP): 天津中和化工厂;
MAH: 天津中和化工厂;
硅烷偶联剂: KH-560, 南京曙光化工总厂;
抗氧剂: 1076, 天津市力生化工厂。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机: GH-100Y型, 北京市塑料机械厂;

双螺杆挤出机: TSE-30型, 南京瑞华机械电子有限公司;

注塑机: WG-100型, 无锡格兰机械有限公司;

数字式试验机: WSM-2000型, 长春市智能仪器设备研究所;

熔体流动速率(MFR)仪: SRZ-400C型, 长春市智能仪器设备研究所;

冲击试验机: JJ-11型, 长春市智能试验机研究所。

1.3 试样制备

(1) MAH接枝E/MAK[(E/MAK)-g-MAH]的制备

将经干燥的E/MAK、MAH、引发剂DCP加入双螺杆挤出机进行熔融挤出得(E/MAK)-g-MAH。

(2) PC/(E/MAK)-g-MAH共混体系的制备

将经干燥的PC、(E/MAK)-g-MAH及其它助剂按比例混合均匀,通过双螺杆挤出机熔融挤出,经水冷却、切粒、干燥后得到PC/(E/MAK)-g-MAH共混体系,并用注塑机制成标准试样。

1.4 性能测试^[5]

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试;

悬臂梁冲击强度按GB/T 16420-1996测试;

MFR按GB/T 3682-1989测试,测定温度 300°C ,负载12 N。

2 结果与讨论

2.1 (E/MAK)-g-MAH含量对共混体系冲击强度的影响

图1示出(E/MAK)-g-MAH含量对PC/(E/MAK)-g-MAH共混体系冲击强度的影响。由图1可看出,随着(E/MAK)-g-MAH含量的增加,PC/(E/MAK)-g-MAH共混体系的冲击强度显著提高,当(E/MAK)-g-MAH质量分数为20%时,冲击强度达 59.6 kJ/m^2 ,是纯PC冲击强度的近6倍。(E/

MAK) -g-MAH 的加入弥补了 PC 对缺口冲击敏感的缺陷,这是因为 (E/MAK) -g-MAH 的分子链上有强极性的羰基,它可与 PC 的端羟基或酯基发生脱水酯化反应,生成反应型接枝共聚物,从而能够很好地提高 PC 与 (E/MAK) -g-MAH 的相容性^[6]。随着两者相容性的提高,共混体系不易形成大球晶,彼此能紧密结合,使得韧性得到很大提高。当共混体系受到冲击力时,(E/MAK) -g-MAH 引发大量银纹,PC 基体则产生剪切屈服,通过这种内外形变,使 PC/(E/MAK) -g-MAH 共混体系能够较好地吸收冲击能而具有一定的韧性,从而防止了材料的脆性断裂^[7]。

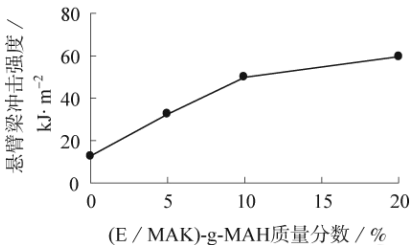


图 1 (E/MAK) -g-MAH 含量对 PC/(E/MAK) -g-MAH 共混体系冲击强度的影响

2.2 (E/MAK) -g-MAH 含量对共混体系其它力学性能的影响

表 1 示出 (E/MAK) -g-MAH 含量对 PC/(E/MAK) -g-MAH 共混体系其它力学性能的影响。由表 1 可看出,随着 (E/MAK) -g-MAH 含量的增加,共混体系的断裂伸长率有很大提高,而拉伸强度和弯曲强度则有所降低。这是因为 E/MAK 是一种热塑性弹性体,其分子结构中的甲基丙烯酸酯基能够为分子链提供柔韧性和弹性,使断裂伸长率提高;但 E/MAK 分子链的刚性较差,使拉伸强度和弯曲强度有所降低。

表 1 (E/MAK) -g-MAH 含量对 PC/(E/MAK) -g-MAH 共混体系其它力学性能的影响

项 目	(E/MAK) -g-MAH 质量分数 / %			
	0	5	10	20
弯曲强度 /MPa	106.5	98.6	94.5	89.7
拉伸强度 /MPa	68.8	63.5	61.0	42.8
断裂伸长率 /%	92	120	145	186

2.3 (E/MAK) -g-MAH 含量对共混体系流动性的影响

图 2 示出 (E/MAK) -g-MAH 含量对 PC/(E/MAK) -g-MAH 共混体系流动性的影响。由图 2 可知,随着 (E/MAK) -g-MAH 含量的增加,PC/(E/MAK) -g-MAH 共混体系的 MFR 不断增大,当 (E/MAK) -g-MAH 质量分数为 5% 时,共混体系的 MFR 就得到了明显的改善;当 (E/MAK) -g-MAH 质量分数为 20% 时,MFR 接近纯 PC 的 5 倍。

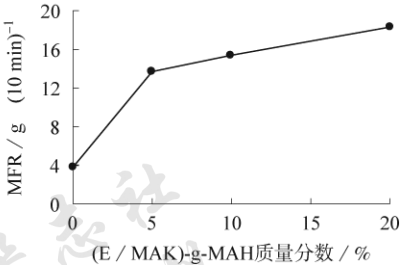


图 2 (E/MAK) -g-MAH 含量对 PC/(E/MAK) -g-MAH 共混体系流动性的影响

3 结论

(E/MAK) -g-MAH 的加入在不同程度上提高了 PC 的冲击强度,弥补了 PC 对缺口敏感的缺陷。随着 (E/MAK) -g-MAH 含量的增加,PC/(E/MAK) -g-MAH 共混体系的冲击强度显著提高,当 (E/MAK) -g-MAH 质量分数为 20% 时,冲击强度是纯 PC 的近 6 倍。另外,(E/MAK) -g-MAH 的加入还使共混体系的断裂伸长率有很大提高,流动性得到明显的改善。

参考文献

- 高俊刚,李源勋.高分子材料.北京:化学工业出版社,2000.243
- 许健南.塑料材料.北京:中国轻工业出版社,2001.237
- Lakshmi A C V, Balamurugan M. Hydrophilicity and surface energy of polyethylene modified by radition grafting of acrylamide. Polymer Bulletin, 2001, 47: 99
- Xanthos M, Dagli S S. Compatibilization of polymer blends by reactive processing. Polym Eng and Sci, 1991, 31(3): 929
- 厉蕾,左逢兴.塑料技术标准手册.北京:化学工业出版社,1996. 912
- 师昌绪.材料大辞典.北京:化学工业出版社,1999. 1140
- 王文广.塑料改性实用技术.北京:中国轻工业出版社,2001. 324

STUDY ON TOUGHENING MODIFICATION OF PC BY (E/MAK) -g-MAH

Lü Tongjian, Xue Dan, Wu Shuang, Duan Wei, Zou Yiduo, Zhang Lin

(Institute of Chemical Science and Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Wang Yanqiu

(Shenyang Ketong Polymer Plastics Co. Ltd., Shenyang 110036, China)

ABSTRACT Polycarbonate(PC) was toughened by a new type of toughening agent maleic anhydride grafting ethylene/methac-

rylate copolymer[(E/MAK) -g-MAH] which contained polar functional groups. The results showed that impact strength of PC/(E/MAK) -g-MAH blend increased markedly with the increasing of (E/MAK) -g-MAH content. When (E/MAK) -g-MAH content was 20%, the impact strength reached 59.6 kJ/m^2 , which was nearly six times as much as that of pure PC. In addition, the elongation at break was increased and the flowability was improved markedly.

KEYWORDS polar functional group, polycarbonate, maleic anhydride, ethylene/methacrylate copolymer, toughening agent, impact strength

郑州聚氯乙烯绝缘电缆首进欧洲

由郑州锦水实业有限公司对外报价签约,郑州市第二电缆厂用聚氯乙烯做外部绝缘体制造的共 2.46 万 m 17 盘电线电缆和架空导线,日前发往英国。这是郑州向英国出口的首批电线电缆,是继郑州市第二电缆厂产品在占领非洲市场后向欧洲市场迈出的第一步。

(王景春)

天冠集团用 CO₂ 生产全降解塑料

河南天冠集团利用 CO₂ 作原料生产的全降解塑料日前经国家塑料制品质量检验监督中心检测,各项指标全部合格。目前该集团已建成 50 t/a 的中试生产线。

据介绍,天冠集团 30 万 t 燃料乙醇项目达产后,每年可产生 20 万 t CO₂。CO₂ 现每吨售价为 800 元左右,而以它为原料生产的全降解塑料吨售价高达 2 万余元。为充分利用这一副产品,天冠集团利用中山大学研制的具有高活性、高催化效率的催化剂,使 CO₂ 与环氧化物反应,生成全降解塑料。采用该材料制成的塑料制品堆肥可在半年内降解,不会产生白色污染。

(李瑞)

可乐丽耐高温尼龙 9T 用于汽车零配件

日本可乐丽公司的子公司——美国 Kuraray 公司近期开发生产的耐高温尼龙 9T(商品名 Genestar)已被推广用于汽车齿轮、轴承、阀门和滑动及结构部件、燃油管系统等。

Genestar 以前主要用于电子电气等领域,如各种接插件、打印机、LED 反光板、微型电话机和数码相机。随着产能提高,可乐丽公司开始集中开发其在汽车领域的应用。据称,Genestar 的吸湿性远低于尼龙 46 和尼龙 6T,低温韧性优于尼龙 46,耐化学药品性、耐燃油性和耐水解性优于尼龙 6T,另一优点是其玻璃化转变温度高达 125℃。

另外,据称 Genestar 的自润滑性和耐磨性也好于其它尼龙、聚甲醛和液晶聚合物。随着 Genestar 产量的提高,其价格已接近尼龙 46、尼龙 6T、LDP,具有很强的竞争潜力。

(毅佳)

首诺在上海建设 PVB 汽车玻璃用内层装置

美国首诺公司将在上海建设 Saflex 品牌聚乙烯醇缩丁醛(PVB)汽车玻璃用内层装置,产品将面向中国汽车市场。投资约 5000 万美元的装置将于 2007 年中期投产,产能约为 1 万 t/a。PVB 树脂将由首诺在其它地区的生产工厂供应。

(钱伯章)

Key 塑料在沪建汽车配件厂

日前,汽车塑料部件和组件供应商 Key 塑料公司宣布将与上海一家汽车装饰发展中心合资成立上海 Key 汽车塑料

配件有限公司,目前正等待中国有关部门的审批。

该合资公司将在上海建立两个生产厂,进行注塑、内外饰喷漆及各种器件组装。

Key 塑料公司总部设在美国密歇根州,主要设计生产汽车外饰、内饰和功能零部件及组件,其全球业务包括 39 个制造厂、4 个技术中心和模具设施,在北美、欧洲和亚洲提供同步的管理和生产服务,年销售额超过 7 亿美元。

Cyclics 公司建成 CBT 树脂装置

近日 Cyclics 公司建成第一套生产 CBT 树脂的工业化装置,该装置位于德国施瓦赤登,初期生产能力为 2490 t/a,2006 年生产能力预计将超过 4540 t/a。

CBT 树脂具有异常的性质,当加热至 170 ~240℃时,它可熔化至似水一样的粘度,并且可催化聚合成热塑性聚对苯二甲酸丁二酯(PBT),该树脂可用于混配、浇铸、模塑和复合。

该工艺采用废 PBT 催化分解的单体制取。2005 年底,该公司将建设第二套 CBT 树脂装置,第二套 CBT 将组合采用新近开发成功的专利工艺,从对苯二甲酸丁二醇酯单体直接生产 CBT 树脂,这比从 PBT 出发可大大降低生产费用。

(钱伯章)

日本在华独资 22 万 t PVC 项目日前动工

2005 年 7 月 22 日,东曹(广州)化工有限公司在广州南沙经济开发区举行聚氯乙烯(PVC)项目奠基仪式。该项目是日本在华独资的首个 PVC 生产项目,年产 PVC 22 万 t,总投资 7500 万美元,预计 2006 年 12 月投产。

东曹(广州)化工有限公司由 4 家日本上市企业组成。其中出资比例 67% 的东曹株式会社是日本一家大型综合石油化工企业,其 PVC 产量居日本首位,在日本拥有年产 108 万 t 的氯乙烯单体生产能力,并将于 2005 年 11 月完成年产 40 万 t 氯乙烯单体的增产工程。其他出资者是日本三菱商事株式会社、三井物产株式会社和丸红株式会社 3 大贸易商社。

该公司生产 PVC 树脂所需原料氯乙烯单体全部由东曹株式会社从日本提供。东曹(广州)化工有限公司负责人表示,他们之所以在广州南沙建厂是因为以南沙工厂为中心、半径 100 km 内囊括了他们原有的全部客户。产品将全部销往中国市场,重点是广东省及周边地区。

目前中国已成为世界第二大 PVC 消费国,广东省的 PVC 年需求量约为 180 万 t,占全国市场的 26%,但此前广州省内尚无一家 PVC 树脂生产厂家。

(工塑)