

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.08.003

酯交换反应对 PTT/PC 合金相形态、熔融与结晶行为的影响^{*}

薛美玲,孙剑,李涛

(青岛科技大学高分子科学与工程学院,橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东青岛 266042)

摘要:研究了聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)/聚碳酸酯(PC)熔融共混过程中酯交换反应对合金相形态、熔融及结晶行为的影响。傅立叶变换红外光谱分析结果表明,在无酯交换剂存在时,PTT与PC间有酯交换反应发生。差示扫描量热分析结果表明,酯交换反应抑制了与链段和分子运动有关的一切松弛过程,使玻璃化转变温度及冷结晶温度升高,并强烈抑制结晶过程。扫描电子显微镜研究表明,酯交换反应产物显著改善了组分间的相容性。

关键词:聚对苯二甲酸丙二酯/聚碳酸酯合金;酯交换反应;相形态;结晶行为

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)08-0015-05

Effect of Transesterification Reaction on Phase Morphology, Melting and Crystallization Behaviors of Poly (trimethylene terephthalate) / Polycarbonate Blends

Xue Meiling, Sun Jian, Li Tao

(Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract : The effects of transesterification reaction in the melt-blending process on the phase morphology, melting and crystallization behaviors of the poly (trimethylene terephthalate) (PTT) / polycarbonate (PC) blends were investigated. Fourier transform infrared spectroscopy analyzing results indicated that transesterification reaction occurred between PTT and PC when there was no transesterification agent in the blends. Differential scanning calorimetry analyzing results showed that all relaxations related to the movements of segments and molecular were hindered by transesterification reaction, which resulted in the increase of glass transition temperature and cold crystallization temperature, and significantly restrained crystallization process. Moreover, scanning electron microscope images revealed that the component compatibility of the PTT / PC blends was improved by the transesterification reaction products.

Keywords : poly (trimethylene terephthalate) / polycarbonate alloy ; transesterification reaction ; phase morphology ; crystallization behavior

热塑性聚酯由于自身结构单元中酯基的化学特性和端基的活泼性,熔融加工时易发生酯交换反应和各种降解反应(水、热降解)。水降解可以通过严格控制加工条件得以避免,Wang Xue-Song等^[1]研究表明,数均分子量超过3.5万的聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)在温度低于300℃时,即使在干燥空气中也几乎不发生热降解。但酯交换反应在两种聚酯熔融共混时却难以避免。酯交换反应对不相容或部分相容共混体系有正负两方面的影响:反应生成的嵌段聚合物既可适当改善组分间的相容性^[2],又对共混物的热性能、结晶性能等产生不利影响^[3]。因此酯交换反应一直是聚酯合金研究的一个重要内容。

热塑性聚酯共混体系熔融加工时的酯交换反应是指聚酯分子主链上酯基和端羟基,以及端羧基

之间可能发生的两大类别的4种链段交换反应,如图1所示。

图1中A为同一分子内的链内酯基-链内酯基酯交换反应,生成低分子线型和环状均聚物;B为分子间的链内酯基-链内酯基酯交换反应,生成低分子线型均聚物和嵌段物;C为同一分子内端基与链内酯基之间的酯交换反应,生成低分子线型和环状均聚物;D为分子间端基与链内酯基之间的酯交换反应,生成低分子线型均聚物和线型嵌段物。酯

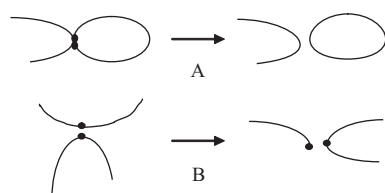
^{*} 国家自然科学基金项目(51173089)、山东省科技攻关计划项目(2010GGX10332)

联系人:薛美玲,副教授,主要研究方向为高分子材料高性能和低成本化、高分子材料成型加工过程中的形态结构演变和控制及聚合物合金化中的结晶问题

收稿日期:2012-05-28

交换引起酯基周围的化学环境发生变化,使 PTT (ν_{CO}) 向高波数方向移动,聚碳酸酯(PC) (ν_{CO}) 向低波数方向移动。若酯交换程度足够大,则两酯基的伸缩振动吸收趋于均一化。因此可根据 PTT, PC 中酯基伸缩振动吸收谱带的变化来表征酯交换发生与否及酯交换程度。

链内酯基-链内酯基酯交换反应:



端酯基-链内酯基酯交换反应:

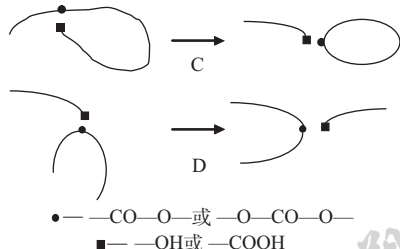


图1 酯交换反应的种类

PTT/PC 合金集 PTT 的优良性能和 PC 突出的抗冲击性及耐热性于一体,可作为新型合金材料用于汽车、电气、户外设备等领域。但合金化期间易于发生的酯交换反应对合金的力学性能、耐热性及结晶性能等产生重要影响,而目前对 PTT/PC 合金酯交换反应的研究尚鲜有报道。尽管对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/PC 和聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/PC 酯交换反应的研究结果^[4], PTT/PC 可以借鉴,但 PTT 与 PET 和 PBT 无论在分子构型、链段活动性和结晶能力上均存在较大差别。因此研究熔融共混期间 PTT 与 PC 之间的酯交换反应及其对 PTT/PC 相形态、熔融及结晶行为的影响,对 PTT/PC 合金的产业化具有重要的实际意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTT: Corterra CP 509201, 特性粘度 $[\eta]=0.91 \text{ dL/g}$,壳牌化学美国休斯敦生产厂;

PC: Lexen 141, 熔体流动速率为 10.5 g/(10 min) ,美国通用公司塑料分部;

环氧树脂(EP): E-03,环氧当量 $\overline{EEW}$ 为 2222~5000,天津合成材料研究所;

钛酸丁酯、亚磷酸三苯酯: 分析纯,天津试剂一厂。

1.2 主要仪器与设备

转矩流变仪: Haaka (Polylab Os) 型,德国赛默飞世尔科技公司;

扫描电子显微镜(SEM): XL30 型,飞利浦公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Mettler DSC-822e 型,瑞士梅特勒公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Bio-Rad FTS-3000 型,美国伯乐公司。

1.3 试样制备

将 PTT 与 PC 分别按一定质量比均匀混合,并将混合料在真空干燥箱中于 130°C 干燥 12 h 以上。共混时即时从干燥箱中取出干燥粒料,迅速加入预先称量并干燥好的相容剂 EP,混合均匀后立即放于转矩流变仪中熔融共混,得到 PTT/PC 合金试样。混炼温度为 250°C ,转速为 64 r/min ,共混时间为 10 min。共混 2 min 后加入酯交换剂钛酸丁酯或酯交换抑制剂亚磷酸三苯酯继续熔融共混。混炼结束后,迅速出料并放于冰水中冷却。

1.4 性能测试

SEM 观察: 熔融共混结束后将试样迅速于冰水中淬冷,真空干燥后于液氮中脆断。断面浸于二乙撑三胺中 2 h 以蚀刻掉 PC 相,经水洗、真空干燥、断面喷金后,用 SEM 观察并拍照。

DSC 测试: 测试时以空气作参比, N_2 气氛(流量为 20 mL/min),测试前温度和热量用钢标定。熔融共混结束瞬间取少量试样放于液氮中淬冷,然后将其由室温以 10°C/min 的升温速率升至 280°C ,恒温 2 min 后再以 10°C/min 的降温速率降至室温。

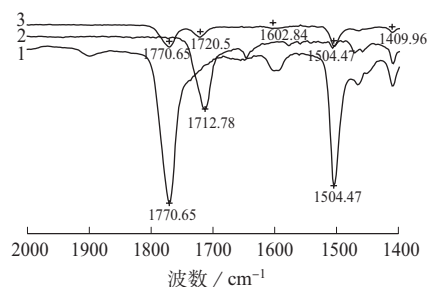
FTIR 测试: 将待测试样压成薄膜,用 FTIR 仪测试,测试模式为反射。

2 结果与讨论

2.1 PTT/PC 熔融共混期间的酯交换反应

在 PTT/PC 熔融共混时,对同一配比的试样在同一共混加工条件下分别做加酯交换抑制剂、酯交换剂及空白实验,共混时间均为 10 min。结果发现,加酯交换抑制剂亚磷酸三苯酯(用量为 0.05 份)的试样共混结束后不变色;加酯交换剂钛酸丁酯(用量为 0.05 份)的试样共混结束后明显变黄,并有许多小气泡产生;而空白试样共混结束后稍微有变色。说明空白试样在熔融共混过程中发生了酯交换反应,而加酯交换抑制剂的试样其酯交换反应被抑制。

图 2 为纯 PTT, PC 及 PTT/PC (50/50) 在 250 °C 下熔融共混 10 min 后的 FTIR 谱图。由图 2 可见,纯 PTT, PC 的羰基特征吸收峰分别在 1712.78 cm^{-1} 和 1770.65 cm^{-1} 处,这与文献[5]相符。PTT/PC 在 1720.5 cm^{-1} 和 1770.65 cm^{-1} 处有两个特征吸收峰,分别对应 PTT/PC 中 PTT 和 PC 的两个羰基特征吸收峰,PTT 的羰基特征吸收峰向高波数方向移动 7.72 cm^{-1} ,表明 PTT 与 PC 间有酯交换反应发生。



1—纯 PC ; 2—纯 PTT ; 3—PTT/PC (50/50)

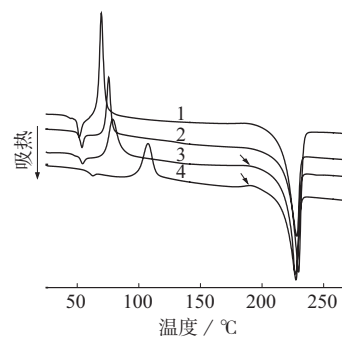
图 2 纯 PTT, PC 及 PTT/PC (50/50) 在 250 °C 下熔融共混 10 min 后的 FTIR 谱图

2.2 酯交换反应对 PTT/PC 熔融及结晶行为的影响

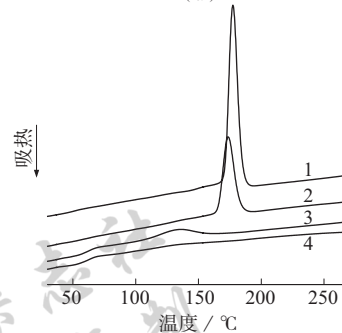
图 3 为酯交换剂钛酸丁酯、酯交换抑制剂亚磷酸三苯酯对 PTT/PC 熔融及结晶行为的影响,表 1 给出了相应熔融与结晶过程的 DSC 数据。

由图 3a 和表 1 可见,纯 PTT 在温度为 49.0 °C 时出现玻璃化转变吸热峰,随之即出现与玻璃化转变吸热峰有部分叠加的冷结晶峰 (69.7 °C),表明 PTT 分子在温度一旦超过玻璃化转变温度 (T_g) 后,其相邻链段即呈现出很强的有序排列结晶的能力。相对于纯 PTT 的熔融行为,PTT/PC (70/30) 的 T_g 稍有升高,但冷结晶峰不再与玻璃化转变峰重叠,且冷结晶温度显著升高,为 78.9 °C 。表明 PTT/PC (70/30) 中不但 PTT 链段开始运动的阈值升高,其冷结晶能力也显著降低。引起 PTT/PC (70/30) 中 PTT 链段活动能力降低的原因可能为:(1) 刚性 PC 链段对 PTT 链段活动能力的干扰,因为在 PTT 链段开始运动时,PC 链段尚处于僵硬的玻璃态(其 T_g 约为 145 °C);(2) 酯交换产物抑制了链段运动。

为验证以上推测,在熔融共混时加入 0.05 份的亚磷酸三苯酯对酯交换反应加以抑制,其熔融行为如图 3a 中的曲线 2 所示。可以看出,加入亚磷酸三苯酯的 PTT/PC 试样的 T_g 与未加酯交换抑制剂时相比虽然无明显变化,但冷结晶温度却明显降低,为



(a)



(b)

1—纯 PTT ; 2—PTT/PC / 亚磷酸三苯酯 (70/30/0.05) ;

3—PTT/PC (70/30) ; 4—PTT/PC / 钛酸丁酯 (70/30/0.05)

a—熔融曲线; b—结晶曲线

图 3 钛酸丁酯、亚磷酸三苯酯对 PTT/PC 熔融及结晶行为的影响

表 1 钛酸丁酯、亚磷酸三苯酯对 PTT/PC 熔融、结晶参数的影响

项 目	纯 PTT	PTT/PC / 亚磷酸三苯酯 (70/30/0.05)	PTT/PC (70/30)	PTT/PC / 钛酸丁酯 (70/30/0.05)
$T_g / \text{°C}$	49.0	50.6	50.2	57.5
$T_{cc} / \text{°C}$	69.7	75.6	78.9	107.7
$\Delta H_{cc} / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	21.6	13.1	23.0	16.2
$T_m / \text{°C}$	229.8	228.3	227.5	227.1
$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	66.0	35.8	44.8	36.7
$T_c (\text{onset}) / \text{°C}$	184.6	182.9	156.0	
$T_c (\text{peak}) / \text{°C}$	177.5	173.6	131.6	
$\Delta H_c / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	50.8	26.3	16.4	

注: T_{cc} 为冷结晶温度, ΔH_{cc} 为冷结晶焓, T_m 为熔点, ΔH_m 为熔融焓, $T_c (\text{onset})$ 为结晶峰起始温度, $T_c (\text{peak})$ 为结晶峰峰值温度, ΔH_c 为结晶焓。

75.6 °C ,表明酯交换反应的确降低了链段的活动能力。另外,在熔融共混时也加入了 0.05 份钛酸丁酯以催化酯交换反应,其熔融行为如图 3a 中的曲线 4 所示。可以看出,加入钛酸丁酯的 PTT/PC 试样的 T_g 明显升高约 7 °C ,冷结晶温度显著升高约 30 °C ,进一步验证了酯交换反应对链段运动的抑制作用。此外,图 3a 和表 1 的结果均表明,酯交换反应对熔点影响不大,原因可能是冷结晶能力差的曲线 3 和曲线 4 所代表试样在熔融前出现了结晶重排现象(图 3a 中箭头所示),使结晶完善程度提高,从而缩小了与曲线 1 和曲线 2 所代表试样的差距。

另外,由图 3b 可见,纯 PTT 结晶峰尖锐,而

PTT/PC (70/30) 的结晶过程与纯 PTT 相比,结晶极不充分,主要体现在其 $T_{c(\text{onset})}$ 由 184.6℃ 降至 156℃, $T_{c(\text{peak})}$ 由 177.5℃ 降至 131.6℃; 结晶尖峰变为跨度约为 90℃ 的低矮峰,说明 PTT/PC (70/30) 试样在冷却过程中结晶受到强烈抑制,远没有充分结晶。而这些没有充分结晶的链段在随后的升温过程中,一旦温度超过其 T_g 后便可进行有序重排列引起冷结晶,图 3a 中 PTT/PC (70/30) 试样在熔融曲线上呈现出显著冷结晶峰恰好验证了这一点。加入 0.05 份亚磷酸三苯酯的 PTT/PC (70/30) 试样结晶峰尖锐,说明其结晶比较充分。但其峰值结晶温度相对于纯 PTT 仍向低温方向移动 4℃,这主要是由于刚性 PC 链段对 PTT 链段有序排列干扰的结果。相反,图 3b 中加入 0.05 份钛酸丁酯试样的结晶过程几乎完全被抑制。

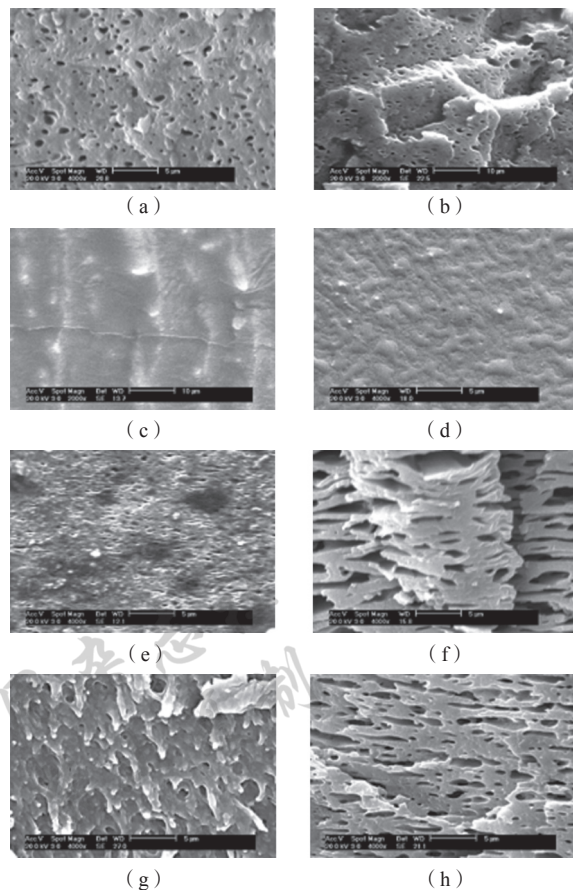
以上研究表明,PTT/PC 在熔融共混过程中有酯交换反应发生,酯交换反应抑制了与链段和分子运动有关的一切松弛过程。

2.3 酯交换反应对 PTT/PC 相形貌的影响

图 4 为酯交换剂钛酸丁酯、酯交换抑制剂亚磷酸三苯酯对 PTT/PC 相形貌的影响,图 4 中 SEM 照片上的空洞为蚀刻掉的 PC 相。由图 4a 和图 4b 可以看出,图 4a 中的 PC 分散相更加均匀、细化,相界面稍模糊,表明熔融共混过程中发生了酯交换反应且酯交换产物明显改善了 PTT 与 PC 间的相容性。而从图 4c 可以看出,加入 0.05 份的钛酸丁酯后,两相结构消失,PC 相已无法蚀刻掉。

与图 4b 相比,图 4e 相畴均匀、细化,相界面模糊,表明 EP 对 PTT 和 PC 有增容作用。而由图 4d 可以看出,未加亚磷酸三苯酯的合金两相结构几乎消失,PC 相已难以蚀刻掉,进一步表明酯交换产物显著改善了组分间的相容性。

对比图 4a、4b、4d 和 4e,可以发现相容剂 EP 存在时,若熔融加工时不加亚磷酸三苯酯,则两相结构几近消失,表明 PTT/PC/EP 体系中酯交换反应的程度要远大于相应的非增容体系,原因可能是 EP 的侧羟基促进了 PTT 和 PC 的醇解。亚磷酸三苯酯对增容 PTT/PC/EP (50/50/2.7) 相形貌的影响可进一步说明 EP 对酯交换的促进作用,与图 4f 相比,图 4h 的 PC 相显著细化,说明 EP 显著改善了 PTT 和 PC 间的界面状态;若不加亚磷酸三苯酯,则相形态如图 4g 所示,两相结构几乎消失。



a—PTT/PC (70/30); b—PTT/PC/亚磷酸三苯酯(70/30/0.05);
c—PTT/PC/钛酸丁酯(70/30/0.05);
d—PTT/PC/EP (70/30/2.7);
e—PTT/PC/EP/亚磷酸三苯酯(70/30/2.7/0.05);
f—PTT/PC (50/50); g—PTT/PC/EP (50/50/2.7);
h—PTT/PC/EP/亚磷酸三苯酯(50/50/2.7/0.05)

图 4 钛酸丁酯、亚磷酸三苯酯对 PTT/PC 相形貌的影响

3 结论

无酯交换剂存在时,PTT/PC 在熔融共混过程中有酯交换反应发生。酯交换反应抑制了与链段和分子运动有关的一切松弛过程,使玻璃化转变温度及冷结晶温度升高,并强烈抑制结晶过程,但改善了组分间的相容性。

参考文献

- [1] Wang Xue-Song, Li Xin-Gui, Yan De-Yue. Thermal decomposition kinetics of poly (trimethylene terephthalate) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 69 (3): 361-372.
- [2] Indose A, Klaus-Jochen E, Hartmut K, et al. A study on reaction-induced miscibility of poly (trimethylene terephthalate) / polycarbonate blends [J]. J Phys Chem-B, 2009, 113 (6): 1569-1578.
- [3] Xue Mei-Ling, Yu Yong-Liang, Sheng Jing, et al. Crystallization behavior of poly (trimethylene terephthalate) / polycarbonate

- blends [J]. J Macromol Sci, Part B: Polym Phys, 2005, 44 (4): 531-547.
- [4] 雷彩红. 含磷化合物对 PBT/PC 合金酯交换反应的影响[J]. 工程塑料应用, 2007, 35 (12): 61-64.
- [5] Tattum S B, Cole D, Wilkinson A N. Controlled transesterification and its effects on structure development in polycarbonate-poly (butylenes terephthalate) melt blends [J]. J Macromol Sci, Part B: Polym Phys, 2000, 39 (4): 459-479.

白炭黑检测新国标 12 月开始执行

国家标准化管理委员会日前发布了新近批准的国家标准,其中有 GB/T 28600-2012《橡胶配合剂沉淀水合二氧化硅平均孔径的测定》和 GB/T 28601-2012《橡胶配合剂沉淀水合二氧化硅凝胶含量的测定》。两标准将于 2012 年 12 月 1 日起执行。(慧聪网)

生物基塑料年产量突破百万吨大关

巴西国家化学公司(Braskem)不久前公布的数据显示,全球生物基聚合物年产量已突破 100 万 t,迈过一个具有标志性的门槛。随着技术的不断进步,现在生物基聚烯烃和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的产品性能已经与石油基产品不相上下,聚碳酸酯(PC)等工程塑料的生物基产品商业化也已提上议程。弗里多尼亚(Freedonia)集团最新研究报告也显示,全球生物塑料需求量将显著增加,比如 2016 年前美国生物塑料需求量年均增长率将达到 20%,到 2016 年,美国生物塑料需求量将达到 25 万 t,超过 2011 年的两倍,其中非降解生物塑料需求量将近一半。生物基塑料工业的发展似乎不再是雷声大雨点小。

生物基聚乙烯(PE)是目前商业化进展最顺利的生物塑料产品,也是全球产量最大的生物基塑料。目前,生物基 PE 约占生物塑料 28% 的市场份额。尽管与石油基 PE 相比,目前生物基 PE 因生产成本较高,使其售价高出石油基产品 15%~20%,不过对于一些特定的目标市场,这样的价格仍然可以被接受。有业内人士表示,随着越来越多的生物基 PE 生产商进入市场以及技术的进一步发展,生物基 PE 售价偏高问题有望得以解决。比如,美国陶氏化学和日本三井化学分别出资 50%,计划在巴西建设世界上最大的生物聚合物投资项目,该厂将于 2015 年投产,每年生产 35 万 t 的 PE 树脂,将用于软包装、保健和医疗市场。有分析认为,该合资公司的经营范围涵盖从甘蔗到生物高分子的整个产业链,因此生产成本有望接近石油基产品。

Braskem 除利用当地的甘蔗乙醇为原料来生产乙烯和 PE 之外,还积极推进生物基聚丙烯(PP)商业化生产,目前正在建设的 3 万~5 万 t/a 的生产厂,预计 2013 年投产。德国朗盛公司此前表示,将采用 Braskem 公司的生物基丙烯生产合成橡胶。目前日本马自达公司已经开始探索将生物 PP 应用于汽车行业,计划到 2013 年推出部分采用纤维素 PP 材料的汽车。

随着生物基聚烯烃应用范围的扩大,其商业化进程将稳步推进,业内人士指出,由于具有和石油基产品相同的性能,生物基聚烯烃产能未来将持续扩大,并稳居全球生物塑料产量第一的宝座。

聚乳酸(PLA)是全球应用最广的可降解生物基材料。作为聚苯乙烯的绿色替代产品,PLA 已经被用于制造酸奶杯和其它食品容器、塑料袋等。由于有稳定的应用,PLA 装置的规模也普遍在 10 万 t 级, NatureWorks 位于美国的 14 万 t/a PLA 生产装置已平稳运行多年,普拉克公司在泰国 7.5 万 t/a PLA 生产装置今年 2 月也已投产。此外, NatureWorks 还将在泰国建设一个 14 万 t/a 的 PLA 生产装置,计划于 2015 年投产。

尽管性能稍差和生产成本较高仍制约着 PLA 的进一步商业化推广,但业内依然比较看好 PLA 的前景。不少专家认为,目前 PLA 的成本依然有下降空间,而通过与石油基产品共混或者添加改性剂,可以提高 PLA 的性能。技术的不断改进,也让 PLA 自身的性能有了很大提高。比如,在今年 4 月,普拉克公司宣布,采用该公司独有技术后, PLA 产品可以在 80~150℃保持稳定,从而使 PLA 在食品包装的应用范围进一步扩大。

与生物基聚烯烃相比,100% 的生物基 PET 商业化推广进程相对滞后,但是相关的准备和研究工作也在有条不紊地进行。

在众多食品公司的强势推动下,采用甘蔗乙烯生产的生物基乙二醇已经被广泛用于 PET 的生产。如今这些企业正在积极探索,采用生物质生产 PET 另一种合成原料精对苯二甲酸(PTA),随之推出完全由可再生材料合成的生物基 PET。

可口可乐公司已承诺,2020 年该公司所有的 PET 容器都将 100% 采用生物材料。为实现这一目标,2011 年 12 月,可口可乐公司与美国生物技术公司吉沃(Gevo)和 Virent 签署协议,开发商业规模生物合成对二甲苯的工艺,实现 PTA 原料的绿色化。

日本东丽公司也积极进行生物基 PET 商业化试点。2011 年东丽成功利用 Gevo 公司的生物基对二甲苯全球首次生产出纯生物基 PET。不久前东丽公司与 Gevo 签订合同,优先购买 Gevo 制造的生物基对二甲苯,用于小规模生产生物基 PET。东丽将通过此次合作开发生物基 PET 量产技术,并计划在 2013 年推出商业化产品。

以生物原料生产的 PC 和聚羟基脂肪酸酯(PHA)等塑料产品也受到市场的关注,但要实现全面的商业化推广,依然还有很长的路要走。

以生物质生产的异山梨醇为原料生产 PC 的工艺与传统的化学法相比,不需要使用有毒的光气和安全性广受争议的双酚 A,日本三菱和法国罗盖特公司都计划开发此产品。但均表示其经济性和质量有待于提高。(聚合网)