

PC 与 PCCD 相容性的研究^{*}

周克斌¹ 陈宇宏² 丁雪佳¹ 柳沥翔²

(1. 北京化工大学,北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室,北京 100029;

2. 北京航空材料研究院,北京 100095)

摘要 用溶解度参数法包括三维溶解度参数基团贡献算法、反气相色谱法以及差示扫描量热(DSC)法研究了聚碳酸酯(PC)和聚(1,4-环己烷二甲酸-1,4-环己烷二甲醇)酯(PCCD)的相容性。研究了色散、极性和氢键作用力对PC和PCCD相容性的影响。用基团贡献算法得到PC和PCCD的三维溶解度参数非常接近,并且每一维度(即色散,极性,氢键)的溶解度参数都很接近;反气相色谱法结果显示PC的溶解度参数为 $18.1(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,PCCD的溶解度参数为 $17.3(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,两者的溶解度参数也很接近;DSC结果显示两者共混物只有一个玻璃化转变温度(T_g),且在两单组分 T_g 之间。这三种方法都证实了PC和PCCD是完全相容的。

关键词 三维溶解度参数 基团贡献法 反气相色谱法 DSC 相容性

随着聚合技术的发展和运用,溶解度参数逐步被推广应用于聚合物-聚合物体系中。聚合物之间的相容性影响共混物的形态和物理性能,提高各组分之间的热力学相容性,可以防止共混物在加工和使用过程中发生聚集或相分离,改善产品的性能^[1]。因此,如何分析和表征聚合物共混物的相容性具有重要意义。

聚碳酸酯(PC)具有透明、质轻、冲击强度高、尺寸稳定性和耐热性好,吸水性低及介电性能优良等特性,其应用正在向航空、航天、坦克、高速列车、汽车等领域渗透^[2]。通常所用的是双酚A型PC,其结构如图1所示,分子链中含有大量苯环,分子刚性和空间位阻大,故其熔融温度高,可成型性差,难于制成大型薄壁制品,且制品残余应力大,不利于光学透明件的成型,这些都使PC的应用受限制。

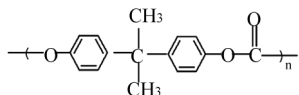


图1 PC的分子结构

共混改性是获得新型高分子材料的一种工艺简单而又有效的方法,但采用共混改性技术制备透明材料的一个重要原则是要求共混组分间的折射率相近或材料能完全相容^[3]。聚(1,4-环己烷二甲酸-1,4-环己烷二甲醇)酯(PCCD)是典型的脂肪族聚酯,它具有低应力光学系数和突出的紫外线稳定性,还具有优越的熔融加工性、良好的力学性能^[4],满足与PC共混的要求^[5],其结构如图2所示。

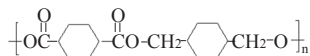


图2 PCCD的分子结构

笔者用溶解度参数法包括三维溶解度参数算法、反气相色谱法、差示扫描量热(DSC)法研究了PC和PCCD的相容性,通过计算值和实验结果比较,为揭示PC与PCCD的相容性提供理论依据。

1 三维溶解度参数

Hildebran^[6]用溶解度参数(δ)的概念推导了正规溶液的混合焓(ΔH):

$$\Delta H = RT\phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1)$$

式中:R为玻尔兹曼常数;T为温度; ϕ_1 和 ϕ_2 为两组分的体积分数; δ_1 和 δ_2 为两组分的溶解度参数。

因此要获得混合焓的最小值,两组分的溶解度参数要接近。C M Hansen^[7]将液体的内聚能视为色散力、极性和氢键三种分子间作用力的贡献之和,建立了一个三维溶解度参数体系,即溶解度参数可分三部分,它们之间的关系是:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (2)$$

式中: δ_d 、 δ_p 和 δ_h 分别为色散溶解度参数、极性溶解度参数和氢键溶解度参数。

溶剂的溶解度参数可通过实验从蒸发热数据来测定。聚合物的溶解度参数可通过溶剂对聚合物的溶胀或稀释聚合物溶液的特征参数来确定,也可以像其它热力学性质一样,通过基团的贡献计算^[8]:

$$\delta_d = \sum F_{di} / V \quad (3)$$

$$\delta_p = (\sum F_{pi}^2)^{1/2} / V \quad (4)$$

$$\delta_h = (\sum E_{hi} / V)^{1/2} \quad (5)$$

式中: F_{di} 为色散组分的基团贡献; F_{pi} 为极性组

^{*} 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA03Z534)

收稿日期:2011-07-27

分的基团贡献; E_{hi} 为氢键组分的基团贡献。

两种聚合物在结构上的相似程度可以通过在三维坐标中的距离来计算:

$$\delta_m = [(\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 + (\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2 + (\delta_{h,1} - \delta_{h,2})^2]^{1/2} \quad (6)$$

聚合物之间的距离越小即 δ 越小, 则两聚合物之间的相容性越好。

2 基团贡献法计算 PC 和 PCCD 的三维溶解度参数

表 1 列出了估算 PC 和 PCCD 溶解度参数所需的基团贡献值^[9]。

表 1 估算 PC 和 PCCD 溶解度参数所需的基团贡献值

基团	$F_{di} / (J^{1/2} cm^{2/3} mol^{-1})$	$F_{pi}^2 / (J^{1/2} cm^{2/3} mol^{-1})^2$	$E_{hi} / (J \cdot mol^{-1})$
二取代苯基	1270	110 ²	0
醚基	100	400 ²	3000
酯基	390	490 ²	7000
季碳基	-70	0	0
甲基	420	0	0
二取代环己烷基	1430	0	0
亚甲基	270	0	0

PC 和 PCCD 的密度测试是由北京化工研究院国家化学建筑材料测试中心, 按照 ASTM D792-07 标准测试, 结果为 $\rho_{PC} = 1.194 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{PCCD} = 1.145 \text{ g/cm}^3$, 笔者采用的均聚物重复单元分子量分别是 $M_{PC} = 254 \text{ g/mol}$, $M_{PCCD} = 296 \text{ g/mol}$, 根据密度 ρ 的关系式 ($V = M/\rho$), 求得 $V_{PC} = 212.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{PCCD} = 258.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。

由式(2)~式(5)计算得:

$$\delta_{PC} = 17.8 (J/cm^3)^{1/2}$$
$$\delta_{PCCD} = 18.3 (J/cm^3)^{1/2}$$

表 2 列出了所计算的各种溶解度参数值。

表 2 溶解度参数值及 PC 与 PCCD 之间的三维空间距离

聚合物	$\delta/(J/cm^3)^{1/2}$			
	δ_d	δ_p	δ_h	δ
PC	16.2	3.1	6.9	17.8
PCCD	16.6	3.1	7.1	18.3

PC 和 PCCD 聚合物结构上的相似程度可以通过在三维坐标中的距离来计算, 由式(6)计算可得:

$$\delta_m = [(\delta_{d,pc} - \delta_{d,pccd})^2 + (\delta_{p,pc} - \delta_{p,pccd})^2 + (\delta_{h,pc} - \delta_{h,pccd})^2]^{1/2}$$
$$= [(16.6 - 16.2)^2 + (3.1 - 3.1)^2 + (6.9 - 7.1)^2]^{1/2} = 0.45$$

通常情况下, 如果两种聚合物相容, 则两聚合物间的空间距离一般在 10 以下, PC 与 PCCD 之间的

距离为 0.45, 可以初步断定两者的相容性很好。

通过基团贡献法估算的 PC 和 PCCD 的三维溶解度参数非常接近, 并且每一维度(即色散、极性、氢键)的溶解度参数都很接近, 这表明两种聚合物的相容性极好, 文献表明两种聚合物的溶解度参数比较接近^[10], 这也与相容性实验的结果一致, 这说明估算的方法可行。

3 反气相色谱法测定 PC 与 PCCD 的溶解度参数

反气相色谱是利用气相色谱技术, 研究聚合物聚集状态性质的一种方法。它是将聚合物样品涂布在色谱载体表面或将聚合物粉末与载体混合装入色谱柱, 选择一个与聚合物有适当作用的低分子物质即分子探针, 注入色谱柱中, 测定其保留体积。普通的气相色谱是将被研究的物质作为流动相, 而固定液涂于载体表面作为固定相。在本实验中的“反相”是将聚合物样品作为固定相, 而探针分子随载气作为流动相, 因此称之为反相气相色谱。聚合物的分子运动形式、分子聚集状态不同, 它和探针分子之间就具有不同的相互作用, 相互作用不同, 相应的保留体积也不一样, 可以通过恒温下测定保留体积随载气流速的变化来计算探针分子在聚合物中的活度, 探针分子与聚合物, 聚合物与聚合物之间的相互作用参数, 各种低分子物质在聚合物中的扩散系数, 还可以研究共聚物组成和微相结构^[11]。

3.1 反气相色谱测定聚合物溶解度参数的原理^[12]

探针分子与聚合物的相互作用为 X_1 , 当探针分子在聚合物中浓度很低时, Flory-Huggins 相互作用参数可表示为:

$$X_1 = \ln(273.2RV_2/P_1^0V_g^0V_1) - 1 - P_1^0(B_{11} - V_1)/RT \quad (7)$$

式中: V_1 、 P_1^0 分别是探针分子在实验温度下的摩尔体积和饱和蒸汽压; V_g^0 是柱压为零时探针分子在固定相上的比保留体积, 载气流量很低时可用保留体积代替; B_{11} 是探针分子在气相中的第二维系数; V_2 为聚合物的比容; T 为绝对温度。

聚合物的溶解度参数由以下公式计算:

$$(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{X_1}{V_1}) = (\frac{2\delta_2}{RT})\delta_1 - (\frac{\delta_2^2}{RT} + \frac{X_s}{V_1}) \quad (8)$$

式中: V_1 为探针分子的摩尔体积; δ_1 和 δ_2 分别是探针分子和待测高聚物的溶解度参数; X_s 是过量熵对溶解度参数的贡献。以 $(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{X_1}{V_1})$ 对 δ_1 作图, 从斜率可得 δ_2 。

3.2 PC 和 PCCD 的溶解度参数计算

原料:PC 和 PCCD 由实验室合成。所用反气相色谱仪(IGC)购于美国 Sigma-Aldrich 公司。基于理论,选择不同的溶剂作为探针分子,包括癸烷、壬烷、辛烷、庚烷、甲苯、二氯甲烷、乙醇、三氯甲烷和丙酮,根据不同溶剂探针分子与聚合物之间的 Flory-Huggins 相互作用参数,得到聚合物在一定温度下的溶解度参数。

表 3 试验结果分析

探针分子	$\delta_1 / (\text{Pa})^{1/2}$	X_1		$[\delta_1^2 / RT - X_1 / V_1] / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	
		PC	PCCD	PC	PCCD
癸烷	15500	-0.94	-0.55	74588	69938
壬烷	15500	-0.67	-0.25	74588	69938
辛烷	15600	-0.15	0.34	75694	70951
庚烷	15100	-0.31	0.32	70166	65888
甲苯	18200	-0.56	0.14	104438	97274
二氯甲烷	19800	0.83	1.66	122126	113473
乙醇	26000	0.57	1.11	190670	176244
三氯甲烷	19000	-0.39	0.31	113282	105374
丙酮	20300	0.09	1.32	127654	118535

根据式(8)及表3测试结果,将PC和PCCD的 $(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{X_1}{V_1})$ 对 δ_1 作图,见图3,从直线的斜率即可得到聚合物的溶解度参数。

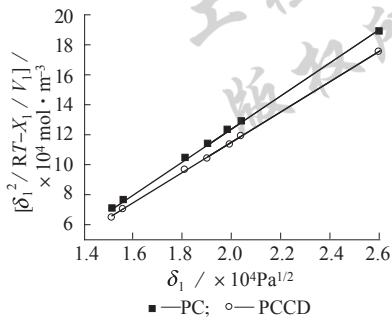


图3 PC和PCCD的溶解度参数计算

从图3可看出,两直线的斜率很接近,即两种聚合物的溶解度参数接近,由此线性关系得到PC和PCCD的溶解度参数分别为 $\delta_{PC} = 18.1 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, $\delta_{PCCD} = 17.3 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,从反气相色谱实验结果得出两种聚合物的溶解度参数也很接近,进一步验证了PC与PCCD的相容性很好。

4 DSC 法表征 PC 与 PCCD 的相容性

图4为不同PCCD含量的PC/PCCD共混物的DSC曲线,出峰处是共混物的玻璃化转变温度(T_g)。由图4可以看出,所有共混物只有一个 T_g ,对于二元共混体系而言,当两组分之间混容性良好

而形成均相体系时,共混物只有一个 T_g 并介于单组分高聚物的 $T_{g,1}$ 和 $T_{g,2}$ 之间^[13],因此PCCD和PC是相容的。

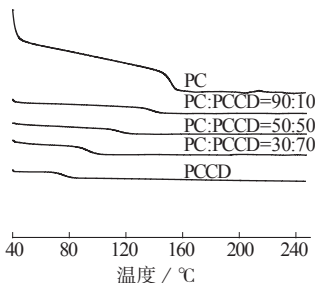


图4 PC与PCCD不同共混配比样品的DSC曲线

5 结论

(1)通过基团贡献法估算的PC的三维溶解度参数为 $17.8 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,PCCD的三维溶解度参数为 $18.3 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,这两种均聚物的总溶解度参数相近,其次各个维度(色散、极性、氢键)的溶解度参数都很接近,这导致两聚合物之间的空间距离十分接近,表明它们之间的相容性很好,这与相容性实验结果一致,说明此方法可行。

(2)通过反气相色谱法测定了PC的溶解度参数为 $18.1 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,PCCD的溶解度参数为 $17.3 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,结果显示两者的溶解度参数接近,并与理论计算结果基本保持一致。

(3)DSC结果表明,共混物只有一个 T_g 且处于两单组分的 T_g 之间,因此PC和PCCD完全相容。

参考文献

- [1] Utracki L A. Polymer alloys and blends[M]. Munich: hanser, 1989.
- [2] 史国力,李复生,田红兵.聚碳酸酯在汽车和航空透明材料领域应用的研究进展[J].材料导报,2006,20(5):404-407.
- [3] 官建国,袁润章.光学透明材料的现状和研究进展I:光学透明高分子材料[J].武汉工业大学学报,1998,20(2):11-14.
- [4] Corrado B, Maurizio F, Paola M, et al. Laura Sisti synthesis and characterisation of novel PBT and PCCD telechelic Ionomers prepared by end capping[J]. European Polymer Journal, 2007(43): 3943-3952.
- [5] Shaikh A G, Pal S K, Ravi G R, et al. Miscible polycarbonate polyester blends: WO 2007/084478 A2[P]. 2007-07-26.
- [6] Hildebrand J H, Scott R L. The solubility of nonelectrolytes(3rd ed) [M]. New York :Reinhold, 1950.
- [7] Hansen C M. The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient [M]. Copenhagen: Danish Technical Press, 1967.
- [8] Small P A. Some factors affecting the solubility of polymers[J]. Journal of Applied Chemistry, 1953(3):71-79.
- [9] 李俊山.估算橡胶助剂溶解度参数用基团贡献值的研究[J].

橡胶工业, 1995 (42) : 394 - 395.

[10] 游长江, 石小华. 溶解度参数预测共混物的相容性[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(1) : 162.

[11] Shi Fenghui, Dai Zhishuang, Zhang Baoyan. Characterization of the surface tension and solubility parameter of expoxy resin by using inverse gas chromatography[J]. Chinese Journal of Chroma-

tography, 2010, 28(7) : 697 - 701.

[12] 程晓敏, 夏晓婷, 潮静. 反气相色谱法研究共聚酯的表面性质及共混体系的相容性[J]. 安徽大学学报: 自然科学版, 2007, 32(2) : 79 - 81.

[13] 过梅丽, 赵得禄. 高分子物理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2005.

STUDY OF PC AND PCCD'S MISCIBILITY

Zhou Kebin¹, Chen Yuhong², Ding Xuejia¹, Liu Lixiang²

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

ABSTRACT The method of solubility parameter including group contribution calculation method of three dimensional solubility parameter, IGC and DSC was used to study miscibility of polymer PC and PCCD. The effect of dispersion, polar and hydrogen bonding interactions between molecules on the miscibility of PC and PCCD were considered. The three dimensional solubility parameters were calculated by using group contribution method, solubility parameters of each dimension(dispersion, polar and hydrogen bonding) were very close. IGC showed $\delta_{PC} = 18.1 (J/cm^3)^{1/2}$, $\delta_{PCCD} = 17.3 (J/cm^3)^{1/2}$. The two parameters were very close. DSC showed PC and PCCD blends had only a T_g , and between PC's T_g and PCCD's T_g . The three method including group contribution method, IGC and DSC demonstrated that PC and PCCD were compatible.

KEYWORDS three dimensional solubility parameter, group contribution method, inverse gas chromatography(IGC) , DSC, miscibility

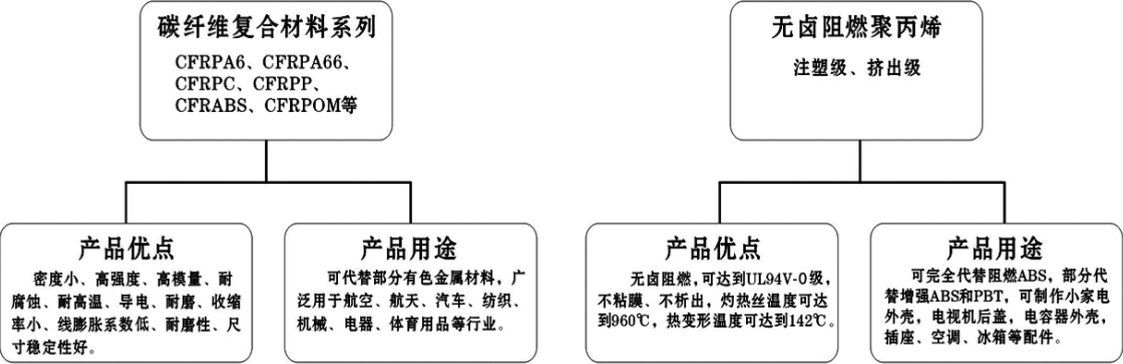


余姚市汇合塑化有限公司

www.hh53.com

余姚市汇合塑化有限公司创立于二〇〇五年,公司下辖两个生产基地,一个检测公司,是开发碳纤维复合材料等前瞻性产品的专业改性公司。公司二〇〇七年通过环评认证,通过ISO9001: 2000管理体系认证,是中国塑料加工工业协会改性委员会常务理事单位,是宁波地区唯一的科研实验开发生产基地,是中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会委员单位。

产品简介



工厂电话: 0574-62501577
传真: 0574-62532511
联系人: 李志刚 18958321380
地址: 浙江余姚舜汇东路96号 邮编: 315400

销售部电话: 0574-62530511
传真: 0574-62530511
联系人: 赵明 13857497450