

PC/HBPS 共混体系相容性的研究

张爱英¹ 李玉柱² 张帆² 陆路德³

(1. 江苏常熟理工学院, 常熟 215500; 2. 无锡商业职业技术学院, 无锡 214153; 3. 南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要 通过熔融共混法制备了聚碳酸酯/高支化聚苯乙烯(PC/HBPS)共混物,用差示扫描量热(DSC)仪和扫描电子显微镜(SEM)研究了其相容性。结果表明,采用不同的测试方法得到的共混体系各组分的相容性结果不同。用DSC分析,HBPS的质量分数小于等于1.5%时,PC/HBPS共混物只有一个玻璃化转变温度(T_g),为完全相容体系;在PC中共混质量分数2.0%的HBPS时,共混物具有两个 T_g ,为部分相容体系。用SEM分析,HBPS的质量分数小于等于2.0%时,PC/HBPS共混物呈两相结构,HBPS以近似球状粒子均匀地分布在连续相PC中,相界面模糊,具有部分相容性。

关键词 高支化聚苯乙烯 聚碳酸酯 共混体系 相容性

聚碳酸酯(PC)因具有良好的力学性能、耐热性能、电性能和高的透光率,特别是好的冲击性能和耐高、低温性能而被广泛应用于电子电气、汽车、照明、仪表、光学、建材、包装等领域。但PC的熔体粘度很高,成型加工较为困难,使得PC在应用中受到一定的限制,因此需对其进行改性以满足高的力学性能、好的耐热性能及优良的成型加工性能的多重要求。

高支化聚合物的分子结构表面有很高的官能度,在有机溶剂中有很大的溶解度,且有较低的熔体粘度和溶液粘度^[1~5],因而在聚合物助剂载体、药物缓释剂、聚合物催化剂、无溶剂涂料、聚合物改性剂^[6~8]等方面有广阔的应用前景,目前正受到国内外科学界的广泛关注,成为高分子领域的又一热点。笔者用高支化聚苯乙烯(HBPS)作为流动改性剂,与PC熔融共混制备了PC/HBPS共混物,用差示扫描量热(DSC)仪和扫描电子显微镜(SEM)研究了PC/HBPS体系的相容性。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯:化学纯,上海化学试剂公司;

氯甲基化苯乙烯:分析纯,比利时Acros Organics公司;

氯化亚铜:分析纯,上海试剂一厂;

2,2'-联吡啶:分析纯,上海化学试剂公司;

PC: IR2200,日本出光石油化学公司。

1.2 主要设备、仪器

料斗式干燥机:STG-U40型,张家港市轻工机械有限公司;

密炼机:Brabender Plastiorder 2002型,德国

Brander公司;

塑料造粒机:SCP-160型,常州第二轻工机械厂;

注塑机:SZ-100/80型,上海塑料机械厂;

DSC仪:DSC-7型,美国Perkin-Elmer公司;

SEM:JSM-6360LA型,日本Jeol公司。

1.3 PC/HBPS 共混物的制备

(1) HBPS 的合成

将氯甲基化苯乙烯依次用5%的NaOH水溶液、蒸馏水洗涤3次,再用 Na_2SO_4 干燥;将苯乙烯减压蒸馏;将氯化亚铜分别以冰乙酸和甲醇洗涤,50℃真空干燥。在3只250 mL圆底烧瓶内按不同比例分别依次加入氯甲基化苯乙烯、苯乙烯、氯化亚铜和2,2'-联吡啶,在氮气保护下,密封置于(120±1)℃的恒温油浴内聚合。反应结束后,以丁酮溶解,用乙醇沉淀,然后过滤、干燥,得到HBPS。控制氯甲基化苯乙烯与苯乙烯的物质的量之比分别为1:20、1:15、1:10,得到的HBPS分别记为HBPS-1、HBPS-2、HBPS-3。

(2) PC/HBPS 共混物及其试样的制备

将干燥的PC加入密炼机中,在260℃密炼10 min。然后将干燥的HBPS加入,混炼5 min,出料,造粒,用注塑机制备标准试样。

1.4 性能测试

在升温速率20℃/min下用DSC仪测定共混物的玻璃化转变温度(T_g);

缺口冲击强度试样在液氮下脆断,断面喷金,然后用SEM观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 用 DSC 分析 PC/HBPS 共混体系的相容性

根据 T_g 和共混物相容性的关系准则^[9,10],如果两种聚合物完全相容,只有一个 T_g ;如果两种聚合物不相容或部分相容,则会出现两个 T_g ,若两个 T_g 分别与纯组分的 T_g 接近,没有明显的位移,则为不相容;若两个 T_g 中至少有一个相对于纯组分的 T_g 有明显的位移,则为部分相容。纯 HBPS、纯 PC 和 PC/HBPS 共混体系的 DSC 分析结果如表 1 所示。从表 1 可看出,当共混物中 HBPS-1、HBPS-2、HBPS-3 的质量分数不超过 1.5% 时,共混体系只有一个 T_g ,且接近于纯 PC 的 T_g ,依据准则,PC 与 HBPS 是完全相容的;当 HBPS-1、HBPS-2、HBPS-3 的质量分数为 2.0% 时,共混体系具有两个 T_g ,一个为 PC 相,与纯 PC 的 T_g 接近,另一个为 HBPS 相,与纯 HBPS-1、HBPS-2、HBPS-3 的 T_g 相比,分别提高 27、26、28℃,明显向 PC 相靠近,说明 PC 与 HBPS 具有部分相容性。

表 1 纯 HBPS、纯 PC 及其共混物的 T_g

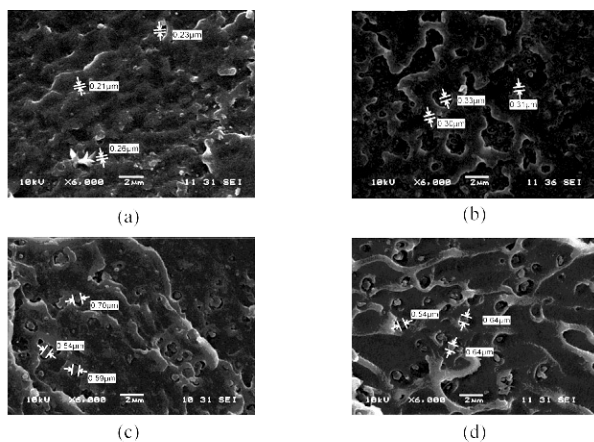
材 料	$T_g / ^\circ\text{C}$	材 料	$T_g / ^\circ\text{C}$
HBPS-1	92	PC/HBPS-2(99.5/0.5)	150
HBPS-2	91	PC/HBPS-2(99.0/1.0)	148
HBPS-3	89	PC/HBPS-2(98.5/1.5)	149
PC	151	PC/HBPS-2(98.0/2.0)	149, 117
PC/HBPS-1(99.5/0.5)	150	PC/HBPS-3(99.5/0.5)	150
PC/HBPS-1(98.5/1.5)	149	PC/HBPS-3(98.5/1.5)	149
PC/HBPS-1(98.0/2.0)	147, 119	PC/HBPS-3(98.0/2.0)	147, 117

2.2 用 SEM 分析 PC/HBPS 共混体系的相容性

对于聚合物共混体系而言,要使材料具有良好的物理力学性能则需控制分散相的尺寸和结构。分散相分散得越细小、越均匀,材料的性能越佳。图 1 是不同 HBPS-3(以 HBPS-3 为例,HBPS-1、HBPS-2 类同)质量分数的 PC/HBPS-3 共混物的 SEM 照片。

从图 1 可以看出,共混物的相形态均为两相,具有部分相容性^[11],HBPS-3 粒子均以近似球状均匀地分布在连续相 PC 中,随着 HBPS-3 用量的增加,粒子数量增加,粒子大小没有太大的变化。但是当 HBPS-3 质量分数为 2.0% 时,两相界面变得稍微明显,说明两相之间粘结力较弱。

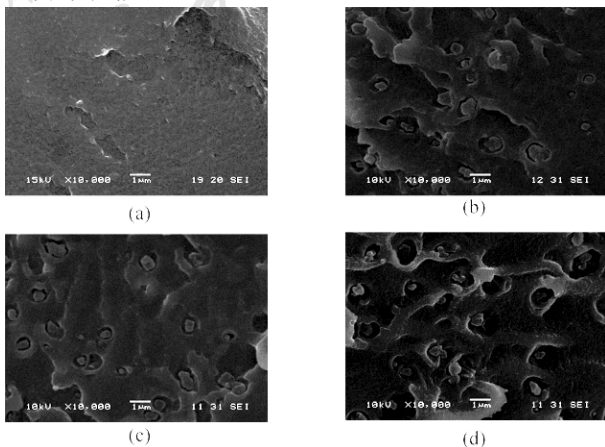
图 2 是纯 PC 及其与三种不同 HBPS 的共混物的 SEM 照片。从图 2a 可以看出,纯 PC 的断面平整而光滑,为典型的脆性断裂;而在图 2b、图 2c、图 2d 中,分散相 HBPS 均以近似球状粒子分散在连续相



a—HBPS-3 质量分数为 0.5%; b—HBPS-3 质量分数为 1.0%; c—HBPS-3 质量分数为 1.5%; d—HBPS-3 质量分数为 2.0%

图 1 PC/HBPS-3 共混物的 SEM 照片(×6 000 倍)

PC 中,断面有空穴和屈服现象发生,为韧性断裂,且随着 HBPS 中氯甲基化苯乙烯用量的增加,共混物的相界面变得稍微明显。据报道^[12],在 HBPS 质量分数小于 2.0% 时,共混物仍然有良好的流动性能和力学性能。



a—PC; b—HBPS-1 质量分数 2.0%; c—HBPS-2 质量分数为 2.0%; d—HBPS-3 质量分数为 2.0%

图 2 纯 PC 和 PC/HBPS 共混物的 SEM 照片(×10 000 倍)

3 结论

(1) 采用不同的测试方法研究共混体系各组分的相容性,结果不同。

(2) 用 DSC 分析,HBPS 的质量分数小于等于 1.5% 时,PC/HBPS 共混物只有一个 T_g ,为完全相容体系;在 HBPS 的质量分数为 2.0% 时,PC/HBPS 共混物具有两个 T_g ,为部分相容体系。

(3) 用 SEM 分析,HBPS 的质量分数小于等于 2.0% 时,PC/HBPS 共混物呈两相结构,HBPS 都以近似球状粒子均匀地分布在连续相 PC 中,相界面模糊,具有部分相容性。

参考文献

- 1 Ambade A V, Kumar A. Controlling the degree of branching in vinyl polymerization. *Prog Polym Sci*, 2000, 25: 1141
- 2 Matyjaszewski K, Wang J L, Grimaud T, et al. Controlled "living" atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate using various initiation systems. *Macromolecules*, 1998, 31: 1527
- 3 Yan D, Zhou Z, M idler A H E. Molecular weight distribution of hyperbranched polymers generated by self-condensing vinyl polymerization in presence of a multifunctional initiator. *Macromolecules*, 1999, 32: 245
- 4 Mori H, B ker A, Krausch G, et al. Surface-grafted hyperbranched polymers via self-condensing atom transfer radical polymerization from silicon surfaces. *Macromolecules*, 2001, 34: 6871
- 5 Khan M, Huck W T S. Hyperbranched polyglycidol on Si/SiO₂ surfaces via surface-initiated polymerization. *Macromolecules*, 2003, 36: 5088
- 6 Kim Y H, Webster O W. Hyperbranched polyphenylenes. *Macromolecules*, 1992, 25: 5561
- 7 Mulkern T J, Tan N C B. Processing and characterization of reactive polystyrene/hyperbranched polyester blends. *Polymer*, 2000, 41: 3193
- 8 Nunez C M, Chiou B S, Andraday A L, et al. Solution rheology of hyperbranched polyesters and their blends with linear polymers. *Macromolecules*, 2000, 33: 1720
- 9 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.
- 10 封朴. 聚合物合金. 上海: 同济大学出版社, 1997.
- 11 王国全, 王秀芬. 聚合物改性. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- 12 Ren Q, Li A Y, Jiang B B, et al. Studies on the blends of polycarbonate and highly branched polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94: 2425

COMPATIBILITY OF POLYCARBONATE/HIGHLY BRANCHED POLYSTYRENE BLENDS

Li Aiying¹, Li Yuzhu², Zhang Fan², Lu Lude³

(1. Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China; 2. Wuxi Institute of Commerce, Wuxi 214153, China;

3. College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

ABSTRACT Compatibility of PC/HBPS blends prepared by melting blending was studied with differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that conclusions were different when the measurement approaches were different. There was only a single T_g value for the blends containing less than 1.5% HBPS, and the system consisting of PC and HBPS was completely compatible, however, there were two distinct T_g values for the blends of 2.0% HBPS, and the system was partially compatible by DSC analysis. Morphology studies by SEM showed that the system containing less than 2.0% HBPS was of two-phase morphology with more or less spherical droplets of the minor HBPS phase dispersed in the continuous PC phase, the morphological interface was blurry, consequently, the system was partially compatible.

KEYWORDS highly branched polystyrene, polycarbonate, blend, compatibility

请订阅《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》

优惠销售 2000 ~2005 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》出版了, 共收录论文 100 篇, 尤其突出了复合材料及其在汽车上的应用, 欢迎订阅。中国工程塑料工业协会加工应用专委会配合 2000 ~2005 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会编辑、出版了 6 本《论文集》。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价(含邮费)销售。

1. 《论文集》, 优惠价为 200 元/套, 单册价格如下:

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》论文 100 篇, 正文 338 页, 50 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 45 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 40 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 30 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文

集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 25 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘版, 优惠价为 150 元/盘。

本光盘除收录上述 6 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1300 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行八一分理处

帐 号: 1602001209014424079