

聚碳酸酯与聚酯的相容性研究

陈宇宏^{1,2} 袁 渊¹ 郭宝华²

(1. 北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 清华大学, 北京 100084)

摘要 分别采用熔融共混法和溶液共混法制备配比不同的聚碳酸酯/聚双(4-羟苯基)丙烷苯二甲酸酯(PC/PARL)。熔融共混法制备的 PC/PARL 具有良好的透明性, DSC 和 DMA 测试表明其具有单一的玻璃化转变温度, 说明 PC 与 PARL 具有良好的相容性。溶液共混法制备的 PC/PARL 外观不透明, FTIR 分析表明 PC 与 PARL 相容性不好。扭矩流变分析表明 PC 与 PARL 在熔融共混时相容是由于 PC 与 PARL 在高温下发生了酯交换反应, 反应产物起到了增容剂的作用。SEM 分析进一步证实了这一观点。

关键词 聚碳酸酯 聚双(4-羟苯基)丙烷苯二甲酸酯 共混改性 熔融共混 相容性

聚碳酸酯是一类分子链中含有

O

O R O C 链节的高聚物, 其中真正具有

使用价值的是芳香族聚碳酸酯, 尤以双酚 A 型聚碳酸酯(BPA-PC, 以下简称 PC) 最为重要。PC 是一种综合性能优异的工程塑料, 具有良好的冲击韧性、透明性、尺寸稳定性、电气绝缘性和无毒等优点, 因此被广泛用于电子电气、机械设备、医疗器械及采光材料等领域。但由于其分子链中含有大量的苯环, 分子刚性和空间位阻都很大, 因此也存在易应力开裂、加工流动性差、耐磨性和耐化学药品性差等缺点。针对这些缺点而进行的共混改性研究很多, 如 PC/ABS、PC/聚烯烃、PC/PA、PC/SMAN、PC/PMMA、PC/POM 等合金就是很好的例子^[1,2], 但与 PC 相比, 改性后的 PC 合金往往失去了透明性和耐高温性能。

聚酯是饱和二元酸和二元醇通过缩聚反应制得的线形聚合物, 分子结构与 PC 比较接近, 因此有可能与 PC 具有较好的相容性从而可制备出透明的 PC 合金。但常规聚酯如聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯与 PC 的相容性并不好, 难以制备出透明的 PC 合金, 而且耐高温性能不如 PC^[3,4]。

笔者选取一种新型聚酯——聚双(4-羟苯基)丙烷苯二甲酸酯(PARL)作为 PC 的改性组分, 通过透明性测试、DSC、DMA、FTIR 及 SEM 等多种方法, 研究了在不同的制备条件下 PC 与 PARL 的相容性, 分析并验证了 PC 与 PARL 的相容原理, 为 PC/PARL 合金的应用打下了基础。

1 实验部分

1.1 原材料

双酚 A 型聚碳酸酯(PC): 美国 Dow 化学公司;

聚双(4-羟苯基)丙烷苯二甲酸酯(PARL): 日本 Unika 公司。

1.2 设备及仪器

双螺杆挤出机: ZSK-25 WLE 型, 德国 Werner Pleiderer 公司;

高速混合机: SHR-10A 型, 张家港华丰机械有限公司;

注塑机: HTF110X 型, 宁波海天机械有限公司;

电热鼓风干燥箱: 101-3AB 型, 天津泰斯特仪器有限公司;

示差扫描量热仪(DSC): DSC-7 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

雾度计: XL211 型, 美国 Silver Spring 公司;

动态热机械分析(DMA)仪: DMA2980 型, 美国 TA 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet 560 型, 美国 Nicolet 公司;

扭矩流变仪: HAAKE RECORD 90 型, 德国 HAAKE 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JEOL-5600LV 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

(1) 熔融共混法

将 PC 和 PARL 按比例先进行预混, 然后放入烘箱进行干燥处理, 干燥温度为 105~125℃, 时间为 20~24 h。将干燥过的混合料在双螺杆挤出机上共混, 共混温度为 280~320℃, 然后水冷、造粒。粒料经过干燥后在注塑机上注射成透光试样, 注射温度为 300~330℃, 模具温度为 80~120℃。

(2) 溶液共混法

将 PC 和 PARL 按比例溶入三氯乙烷中, 然后进行搅拌, 并加热到 40 ~60℃ 使之加速溶解, 然后在模具中进行浇注, 并真空干燥、制成薄膜。

1.4 性能测试

透光度按 GB 2410-1980 测试;

DSC 测试温度范围为 50 ~220℃, 升温速度为 5℃/min;

DMA 测试温度范围为 30 ~200℃, 升温速度为 5℃/min;

FTIR 测试试样用三氯甲烷溶解。

2 结果与讨论

2.1 PC/PARL 的透明性

对于聚合物共混改性来说, 组分之间的相容性十分重要。只有相容体系才会兼有两种聚合物的优良性能, 形成综合性能优异的新材料, 对折射率不同的树脂来说, 相容性更是共混后透明的重要保证。PC 和 PARL 均为透明树脂, 折射率分别为 1.586 和 1.607, 两者的折射率相差较大。根据共混物的透明性与两相的相容性的关系, 如果折射率不同的两种树脂的共混物是透明的, 则这两种树脂一般应该具有较好的相容性^[5]。

采用熔融共混法制备的 PC/PARL 外观透明, 图 1 表明了 PC/PARL 的组成与透光度之间的关系。由图 1 可见, 不同配比的 PC/PARL 均具有良好的透明性, 透光度均在 80% 以上。因此可以初步判定, 在熔融共混条件下, PC 和 PARL 应该相容。

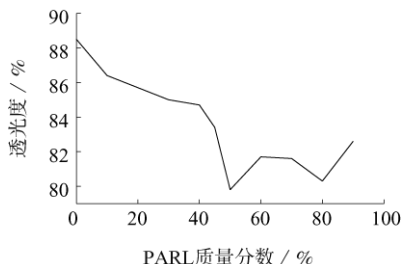
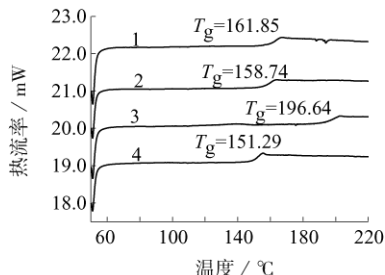


图 1 熔融共混 PC/PARL 的透光度与 PARL 质量分数的关系

2.2 PC/PARL 的 DSC 和 DMA 分析

根据玻璃化转变温度 (T_g) 和共混物的相容性的关系准则^[5,6], 如果两种聚合物完全相容, 则共混物为均相体系, 即只有一个 T_g ; 若不相容或部分相容, 则会表现出两个 T_g 。可根据聚合物的 DSC 曲线或 DMA 曲线测定 T_g 。图 2 示出了 PC、PARL 和熔融共混法制备的 PC/PARL 的 DSC 曲线。图 3 和图 4 则分别示出 PC 和熔融共混法制备的 PC/PARL 的

DMA 曲线。从图 2 ~图 4 可以看出, 与单纯的 PC 或 PARL 一样, PC/PARL 也表现出单一的 T_g , 而没有表现出两个与 PC 和 PARL 有关的 T_g 。因此在熔融共混条件下, PC 与 PARL 应该是相容的, PC/PARL 的结构是均相结构。



1—PC/PARL = 6/4; 2—PC/PARL = 7/3; 3—纯 PARL; 4—纯 PC

图 2 PC、PARL 和熔融共混 PC/PARL 的 DSC 曲线

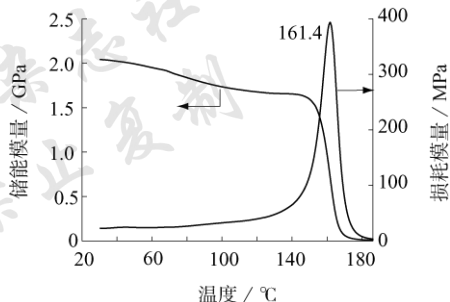


图 3 PC 的 DMA 曲线

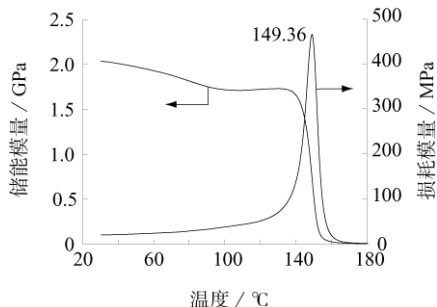


图 4 熔融共混 PC/PARL 的 DMA 曲线

2.3 共混条件对 PC 与 PARL 相容性的影响

测试溶液共混法制备的 PC/PARL 的 DSC 曲线, 发现共混物表现出结晶聚合物的特征 (熔点为 213.2℃), 而没有明显的 T_g 。因此不能用透明性和单一 T_g 原则来判断 PC 与 PARL 在溶液共混条件下的相容性。进一步用 FTIR 图分析了熔融共混法和溶液共混法制备的 PC/PARL。根据 FTIR 研究聚合物共混物相容性的原理^[5], 对于相容聚合物共混体系, 由于分子间较强的相互作用, 它所产生的光谱相对于两聚合物单组分的光谱带会产生偏移; 而对于不相容体系, 则会完全重现两聚合物组分的特征吸收谱带。结果表明, 溶液共混 PC/PARL 很好地重

现了纯 PC 和 PARL 的特征吸收谱带, 而熔融共混 PC/PARL 的一些基团的谱带位置发生了偏移, 见图 5。例如对纯 PC 和溶液共混 PC/PARL, 与 C—O 的振动有关的峰值均出现在 1080 cm^{-1} 处, 而在熔融共混型 PC/PARL 的 FTIR 谱图中偏移至 1070.3 cm^{-1} 处。这说明在溶液共混的条件下, PC 和 PARL 并不能很好地相容; 而在熔融共混的条件下, 则表现出良好的相容性。

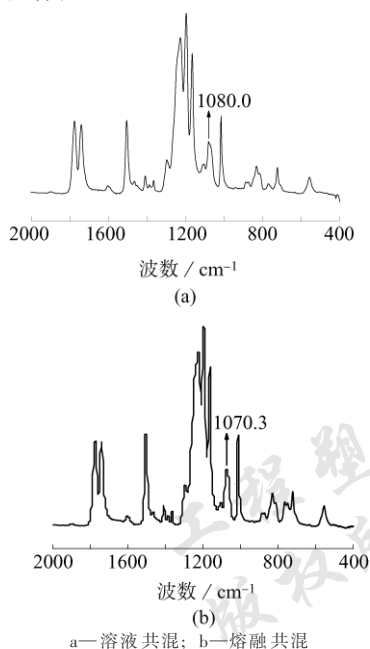
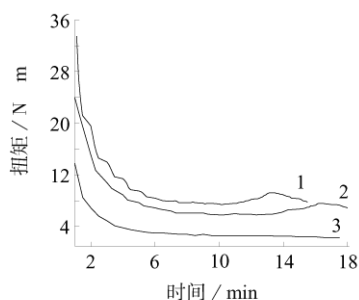


图 5 熔融共混和溶液共混 PC/PARL 的 FTIR 谱图

2.4 熔融共混过程的酯交换反应与 PC 和 PARL 的相容性之间的关系

PC 和 PARL 之所以只有在熔融共混后才具有良好的相容性, 可能是因为 PC 和 PARL 均为聚酯, 在溶液共混的低温条件下不会发生反应; 而在熔融共混的高温过程中两种聚酯之间发生了化学反应。图 5 中熔融共混 PC/PARL 的一些弱谱带(如在 $720\sim 830\text{ cm}^{-1}$ 区域内)与溶液共混 PC/PARL 相比发生了变化, 这也说明熔融共混时可能存在化学反应。

为了验证 PC 和 PARL 在熔融共混过程中是否真正经历了化学反应, 测定了纯 PC 和 PC/PARL 的扭矩-时间流变曲线, 见图 6。扭矩显示了物料粘度的大小。如果没有发生化学反应, 在共混温度下, 物料的粘度应该保持不变, 或者粘度因降解随时间而降低。但图 6 表明, 当共混进行到一定时间以后, 粘度不再相对稳定而是稳步升高, 然后才逐渐降低。显然这时 PC 和 PARL 之间存在某种化学反应。而纯 PC 的粘度没有突然增加, 而是随时间增加而缓



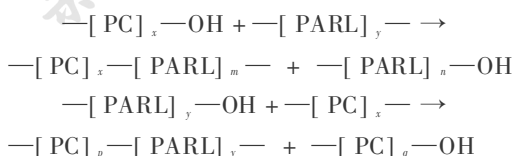
1—PC/PARL=55/45; 2—PC/PARL=60/40; 3—PC

图 6 熔融共混 PC/PARL 和纯 PC 的扭矩-时间流变曲线

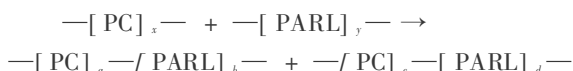
慢地降低。

分析 PC 和 PARL 的分子结构特点, 两者间不可能有交联反应。另外, 图 6 中出现的峰值并不明显, 不符合交联反应的特征。PARL 为聚酯类聚合物, PC 的分子结构与聚酯相似。不同的聚酯之间在高温下一般比较容易发生酯交换反应。根据酯交换反应有关理论, PC 和 PARL 的酯交换反应可能主要有以下形式^[7,8]:

(1) 醇解型酯交换



(2) 直接型酯交换



由以上反应形式可以看出, 无论哪一类酯交换反应, 产物均会含有 PC 和 PARL 的嵌段共聚物, 因为这种共聚物同时含有 PC 和 PARL 嵌段, 所以可以作为纯 PC 和 PARL 之间的增容剂, 从而大大改善 PC 和 PARL 的相容性。

利用 SEM 研究了 PC/PARL(60/40) 的微观结构, 见图 7 和图 8。观察图 7、图 8 熔融共混 PC/PARL 在酯交换反应前后的形态结构可以看出, PC 和 PARL 在熔融共混温度下还没有酯交换时, 体系的结构为两相结构, 图 7 中的白色颗粒为 PARL 分散相, 连续相为 PC; 而图 8 表明, 当 PC 和 PARL 在熔融共混温度下共混一段时间后, 酯交换得以进行, 体系的结构为均相结构。

因此在熔融共混温度下, PC 和 PARL 酯交换反应产物起到了增容剂的作用, 使得改性后的体系成为均相体系, 这是 PC 和 PARL 在熔融共混条件下相容的原因。而溶液共混温度很低, 不会发生类似的

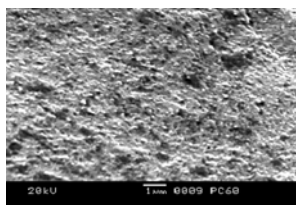


图7 熔融共混 PC/PARL 酯交换反应前的 SEM 照片

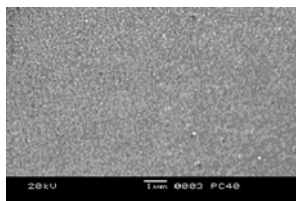


图8 熔融共混 PC/PARL 酯交换反应后的 SEM 照片

酯交换反应,因此在溶液共混条件下 PC 与 PARL 的相容性不好。

3 结论

(1) 熔融共混制备的 PC/PARL 具有良好的透明性,具有单一的玻璃化转变温度,PC 与 PARL 的相容性很好。

(2) 溶液共混制备的 PC/PARL 不透明,红外分析表明,PC 和 PARL 的相容性不好。

STUDY ON COMPATIBILITY OF PC AND PARL

Chen Yuhong^{1,2}, Yuan Yuan¹, Guo Baohua²

(1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

ABSTRACT Polycarbonate (PC) /PARL blends with different formulation were prepared by melt and solution blending separately. The melt blending PC/PARL blends had good transparency. DSC and DMA tests showed that the blends exhibited a single glass transition temperature, which indicated that PC and PARL were completely miscible. Concerning solution blending PC/PARL blends, the appearance was nontransparent, and IR tests showed that PC and PARL were immiscible. The torque-time measurements showed that PC and PARL were miscible after melt blending due to ester exchange reaction and the reaction product acted as an effective compatibilizer. SEM tests also verified this point ulteriorly.

KEYWORDS polycarbonate, PARL, blending modification, melt blending, compatibility

新型抗氧剂 KY-1330 面世

山西省化工研究院精细所积极研究开发新产品,最近又为抗氧剂家族添新宠——抗氧剂 KY-1330。

KY-1330 为高分子量受阻酚抗氧剂,具有低挥发、耐萃取、不着色、抗氧效率高、电绝缘性好、与聚合物树脂相容性好等优点,适用于各种聚合物及有机材料的抗氧稳定化,特别是与亚磷酸酯、硫代酯类、苯并呋酮、碳自由基捕获剂等辅助抗氧剂配合有良好的协同效果,在高温加工和要求高耐萃取性的应用场合赋予制品优异的加工稳定性和良好的持久稳定性,其应用领域包括聚烯烃、PET 和 PBT 等热塑性聚酯、聚酰胺、苯乙烯类树脂及聚氨酯、天然橡胶等弹性体材料,特别适用于高温加工的聚烯烃管材、注塑制品、电线电缆等制品的加工领域。此外,其可用于与食品接触的包装材

(3) 熔融共混条件下的 PC 与 PARL 相容是由于 PC 与 PARL 在高温下发生了酯交换反应,反应产物起到了增容剂的作用。而溶液共混条件下不会发生类似的酯交换反应,因此在溶液共混条件下 PC 与 PARL 不能很好地相容。

参考文献

- 1 李馥梅.聚碳酸酯合金.工程塑料应用,2000,28(1):42
- 2 阳范文,赵耀明.聚碳酸酯合金的研究现状与发展趋势.中国塑料,2001,15(3):27
- 3 韩德昌,张志英.PC/PET 共混物的非等温结晶动力学.高分子材料科学与工程,1994,10(4):65
- 4 Halder R S, Mirsra A, Deopura B L. Chemistry of the ternary blends of poly(ethylene terephthalate), bisphenol-A-polycarbonate, and polypropylene. Polymer Engineering and Science, 1989, 29(6):359
- 5 吴培熙,张留城.聚合物共混改性.北京:中国轻工业出版社,1996.
- 6 封朴.聚合物合金.上海:同济大学出版社,1997.
- 7 Inaki M, Mila C, Gonzalo M G. Miscibility in blends of polycarbonate and an aromatic polyester. Makromol Chem, 1983, 184: 1741
- 8 Masao K, Rogers S P. Blends of poly(butylene terephthalate) and polyarylate before and after transesterification. Journal of Polymer Science, 1983, 21:367

料。该产品具有良好的应用前景。

(王克智)

我国塑料制品行业存在三大不足

业界分析人士认为,我国塑料制品行业格局有待重新调整。不足之处主要表现在几个方面:第一,产品结构性矛盾突出,低档产品生产能力严重过剩,而高档产品及与新兴产业配套产品的生产水平低下,开发能力不足。第二,多数企业规模小、生产分散、管理不科学,造成原材料消耗大、能耗高,经济效益差。一些本可以发挥规模效益的产品,如薄膜、管材、土工合成材料等,企业年生产量一般为几千吨,而发达国家一般的一家企业高达几万吨甚至十几万吨。第三,装备亟须换代。塑料制品生产机械尤其是塑料模具制造水平较低,开发新产品所需的一些大型精密加工设备和高档的大型复杂模具仍然需要进口。

(张晓红)