

CHDM 改性 PET 共聚酯的合成及其与 PC 合金的研究

陈正南 李仙会 陈瑞珠

(南京工业大学材料科学与工程学院,南京 210009)

摘要 采用对苯二甲酸、1,4-环己烷二甲醇、乙二醇合成共聚酯,测定了共聚酯的特性粘度,研究了 1,4-环己烷二甲醇含量对共聚酯玻璃化转变温度及熔点的影响。结果发现,共聚酯的玻璃化转变温度随 1,4-环己烷二甲醇含量的增加而上升,而熔点则下降,达到低共熔点后又上升。研究了该共聚酯与聚碳酸酯合金体系的相容性,测试了合金的冲击强度和拉伸强度。

关键词 1,4-环己烷二甲醇 共聚酯 聚碳酸酯/聚酯合金

由对苯二甲酸(PTA)与 1,4-环己烷二甲醇(CHDM)缩合而成的聚酯称 PCT 聚酯,是聚酯家族的新品种,其耐热性好,吸湿率低,具有优良的力学性能和耐化学腐蚀性能,正受到学术界的普遍关注。

CHDM 改性聚对苯二甲酸乙二酯(PET)共聚酯是一类由 PTA(或间苯二甲酸)与 CHDM 及脂肪族小分子二元醇(如乙二醇 EG)共聚而得的一类聚酯,与 PET 或 PCT 相比,由于大分子链结构的规整性被破坏,结晶度大大下降,甚至可得到完全不结晶的,力学性能优良的透明聚酯,称 PECT 共聚酯^[1,2]。

PET/聚碳酸酯(PC)合金具有高耐热性和良好的加工性能,但由于两相界面粘结不牢,导致合金的力学性能较差。国外已见用 PECT 共聚酯改性 PC 的报道^[3,4]。合适的共聚酯与 PC 组成的合金的冲击强度和延展性均有提高,加工性能得到改善,与 PC 相比透光率基本不受影响。笔者即采用 CHDM 代替部分 EG 共聚改性 PET,通过差示扫描量热(DSC)法对该共聚酯进行表征,并对共聚酯与 PC 的共混性能及共混物的力学性能等进行了初步的研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

精 PTA:工业品,扬子石化公司;

EG:分析纯,上海凌峰化学试剂厂;

CHDM:化学纯,美国 Eastman 公司;

PC:Lexan 141,美国 GE 公司;

亚磷酸三苯酯:化学纯,仪征化纤研究院;

钛酸四异丁酯:化学纯,南京曙光化工厂;

Sb₂O₃:化学纯,市售。

1.2 主要仪器与设备

DSC 仪:DSC-204 型,美国 NET2SCH 公司;

双螺杆挤出机:TE-35 型,南京科亚公司;

注塑机:ZT-400 型,浙江震达机械厂;

万能材料试验机:DLY-6 型,长春材料试验机厂;

悬臂梁冲击试验机:UJ-40 型,承德试验机厂。

1.3 试样制备

(1) 共聚酯的制备

PECT 共聚酯的合成主要分为两步。第一步为酯化反应,第二步为缩聚反应。

在聚合釜内加入规定量的 PTA、EG、CHDM。酯化阶段催化剂为钛酸四异丁酯,在氮气保护下,控制反应温度为 180~220℃,待出水量达到理论出水量时,酯化反应结束。加入缩聚反应催化剂 Sb₂O₃,并补加部分钛酸四异丁酯,将温度升至 250℃,将气压从常压逐渐减至 60 Pa,控制反应温度为 250~280℃,反应 5~6 h,即可得到共聚酯。

调节 EG 与 CHDM 的相对比例,既可得到部分结晶的共聚酯,又可得到完全非晶的共聚酯,笔者合成的共聚酯全以 PECT 表示。

(2) 合金的制备

将 PECT、PC 及各种助剂按照一定的比例加入双螺杆挤出机内共混造粒,粒料干燥后用注塑机制样。挤出机和注塑机的温度均控制在 270~290℃。

1.4 性能测试

特性粘度的测定 采用多点法,于 25℃在 1:1 的苯酚/四氯乙烷混合溶液中测定。

玻璃化转变温度(T_g)和熔点(T_m)测定 采用 DSC 仪,将样品先加热到 260℃,恒温 2 min,消除热历史后测定。升温 and 降温速率均为 10℃/min。

力学性能的测定 拉伸强度按照 GB/T 1040-1992 测定;冲击强度按照 GB/T 1843-1996 测定。

2 结果与讨论

2.1 CHDM 含量对共聚酯 T_g 和 T_m 的影响

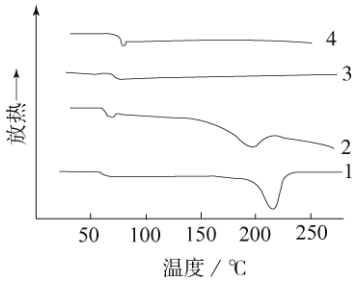
CHDM 含量对共聚酯 T_m 和特性粘度的影响见表 1。

表 1 CHDM 含量对共聚酯 T_m 和特性粘度的影响

聚酯代号	EG/CHDM ¹⁾	$T_m / ^\circ\text{C}$	$[\eta] / \text{mL}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PET	100 / 0	255	0.57
PECT-10	90 / 10	210	0.54
PECT-20	79 / 21	198	0.40
PECT-30	70 / 30		0.51
PECT-40	60 / 40		0.60
PCT	0 / 100	290 ²⁾	

注: 1) 摩尔比; 2) 文献值。

从表 1 可看出, 随着 CHDM 含量的增加, 共聚酯的熔点下降。从图 1 共聚酯的 DSC 曲线也可以看出, 用相同质量的共聚酯样品做 DSC 测试, 随着共聚酯中 CHDM 含量的增加, 熔融峰变小, 结晶程度下降, 当 CHDM 在 EG 总量中的比例达 30% (文献[2]称达 25%) 时, DSC 曲线上只出现 1 个玻璃化转变, 此时的共聚酯即为非晶聚酯。外观上, 从 PET 到 PECT-30, 样品的透明性增加, 也证实了逐渐接近非晶聚酯。而纯 PCT 是熔点为 290℃ 的结晶聚酯。当 CHDM 在二元醇总量中的比例为 40% 时, 在降温曲线上有一个高度很低的结晶平台, 而在升温过程中无明显的熔融峰, 这是因为 CHDM 加入后结晶速度变快了, 而 CHDM 含量为 40% 时, 结晶度又很小, 结晶峰和熔融峰都不明显。所以可以预测, 如果 CHDM 的含量继续增加, 将会得到 T_m 上升, 结晶程度增加的结果, Paul A. Aspy 等^[5] 也证实了这种结果。



1—PECT-10 共聚酯; 2—PECT-20 共聚酯;
3—PECT-30 共聚酯; 4—PECT-40 共聚酯

图 1 共聚酯的 DSC 曲线

表 1 还列出了共聚酯特性粘度的数据。需要说明的是, 所制得的共聚酯由于实验室条件有限, 特性粘度都偏低。

将 CHDM 在复合二元醇中的摩尔分数对共聚酯的 T_g 作图, 如图 2 所示。

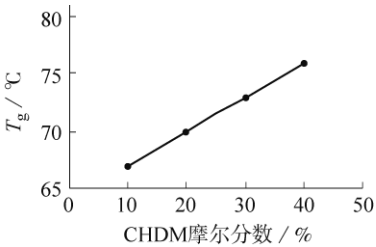
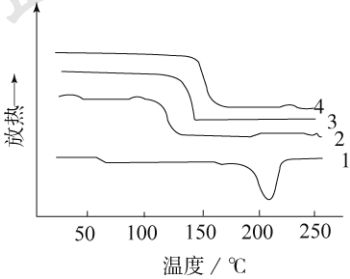


图 2 CHDM 含量对共聚酯 T_g 的影响

从图 2 可看出, T_g 随着共聚酯中 CHDM 摩尔分数的增加而呈线性增高。这是因为共聚酯中采用部分的 CHDM 代替了 EG, 使得大分子链的刚性增加, 链的柔顺性变差, 内旋转阻力变大, 因而导致 T_g 升高。而 PCT 的 T_g 则达到 96.6℃^[2], 比纯 PET 高近 30℃, 将图 1 中直线延长到 CHDM 摩尔分数为 100% 时可发现, T_g 接近 PCT 的 T_g 。

2.2 合金相容性的研究

选取 PECT-10 (CHDM 摩尔分数为 10%) 的共聚酯, 分别按照 10/90、40/60 的比例与 PC 共混, 做 DSC 测试, 结果如图 3 所示。



1—PECT-10 共聚酯; 2—PECT-10/PC = 10/90;
3—PECT-10/PC = 40/60; 4—PC

图 3 PECT-10 与 PC 共混物的 DSC 曲线

图 3 中, 曲线 1 为 CHDM 摩尔分数 10% 的共聚酯样品, 该共聚酯既有玻璃化转变, 又有熔融峰, 这表明在 CHDM 含量为 10% 的共聚酯中既有结晶部分, 又有非晶部分。此外, 无论该共聚酯与 PC 是按照 10/90 还是 40/60 共混, 其合金都只显示出 1 个 T_g , 这说明共聚酯与 PC 的相容性较好。

2.3 共聚酯与 PC 共混合金的力学性能

将不同配比 EG/CHDM 合成的共聚酯按照 20/80 的比例与 PC 共混, 合金材料的缺口冲击强度和拉伸强度的变化如图 4、图 5。

从图 4 可看出, 经过 CHDM 改性的 PET 与 PC 共混后, 冲击强度提高。当 CHDM 摩尔分数为 20% ~ 22% 时, 冲击强度达到最大值; 当 CHDM 含量超过 22% 后, 冲击强度又下降。其原因有待于进一步讨论, 笔者认为这与共聚酯中 CHDM 摩尔分数为

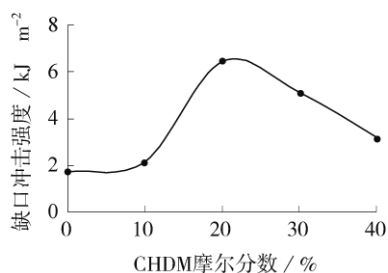


图 4 CHDM 含量对合金冲击强度影响

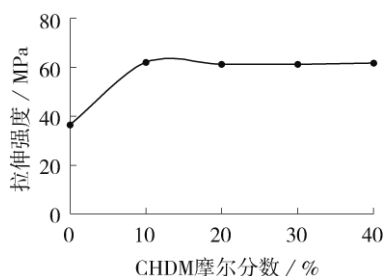


图 5 CHDM 含量对合金拉伸强度影响

22% 左右出现非晶聚酯有关。

从图 5 可看出, 加入 CHDM 后, 合金的拉伸强度提高, 但由于拉伸强度的提高是因为 CHDM 的加入改善了 PET 与 PC 的相容性导致的, 所以拉伸强

度随 CHDM 含量的增加无明显变化。

3 结论

(1) CHDM 改性 PET 共聚酯的 T_g 随着 CHDM 含量的增加呈线性增高, 这表明通过 CHDM 改性后, 共聚酯的耐热性提高了。

(2) CHDM 改性 PET 共聚酯的 T_m 随着 CHDM 含量的增加而降低。当 CHDM 在乙二醇总量中达到 30% 时, DSC 曲线上只出现 1 个玻璃化转变, 共聚酯即为非晶聚酯。

(3) 共聚酯与 PC 的共混体系为完全相容体系, 与纯 PC 相比, 降低了加工温度, 较之 PET/PC 共混体系力学性能有所提高, 特别是冲击强度提高明显。

参考文献

- 1 赵耀明. 非纤维用热塑性聚酯工艺与应用. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- 2 应燕, 王铁军, 杨昌正, 等. 高分子材料科学与工程, 2001, 16 (1): 120
- 3 Campbell J A. Polymer, 2001, 42 (10): 4 731
- 4 Samios C K. Polymer, 2000, 41 (15): 5 759
- 5 Paul A Aspy. Modern Plastics, 1983, 60: 74

STUDY ON THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 1,4-CYCLOHEXANE DIMETHANOL MODIFIED PET COPOLYESTER AND ITS ALLOY WITH PC

Chen Zhengnan, Li Xianhui, Chen Ruizhu

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT Copolyesters were synthesized with terephthalic acid (TPA), 1,4-cyclohexane dimethanol (CHDM) and ethylene glycol (EG). The influence of CHDM content on T_g and T_m of copolyesters was investigated by means of DSC. The results showed that T_g rose as CHDM content increased, while T_m decreased first until a eutectic was reached and then rose as CHDM concentration continued to increase. Besides these, the tensile strength and notch impact strength of the alloy of these copolyesters with PC was also concerned.

KEYWORDS 1,4-cyclohexane dimethanol, copolyester, polycarbonate/polyester alloy

请 订 阅 《工 程 塑 料 应 用》

邮发代号 24-42 全国各地邮局均可订阅

《工程塑料应用》, 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版, 期刊价格见右表。您可通过邮局或银行直接向《工程塑料应用》杂志社订阅。欢迎读者来函 (附名片) 免费索取样刊。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031 传真: (0531) 5816706-808 5947355

电话: (0531) 5816706-805, 802, 801 5947355

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行八一分理处

帐 号: 1602001209014424079

《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	23
1990 ~1992	12	1.4	16.8	27
1993、1994	10	2.4	24	34
1995	6	2.8	16.8	27
1996	6	4	24	34
1997	6	5	30	40
1998	12	3.5	42	52
1999	12	4	48	58
2000	12	5	60	70
2001	12	5.5	66	82
2002	12	6	72	88
2003	12	6.5	78	94
合计	128		490.8	629