

PC/PET共混体系的动态流变性能研究

蒋文真

吴水珠 卢家荣 赵建青 曾 钊

(广州市合诚化学有限公司,广州 510620) (华南理工大学高分子材料科学与工程系,广州 510640)

摘要 采用平板动态流变仪研究了聚碳酸酯/聚对苯二甲酸乙二酯(PC/PET)共混体系熔体在设定温度下的动态流变性能,探讨了(苯乙烯/马来酸酐)无规共聚物(SMA)、丙烯酸酯共聚物(M1)以及(乙烯/丙烯酸酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物(M2)3种增容剂对PC/PET共混体系相容性的影响;考察了不同增容剂、PET含量对PC/PET共混体系的动态复合粘度、动态储能模量及损耗因子等动态流变参数的影响。结果发现,3种增容剂均能增强分子间作用力和分子链之间的缠结,提高界面粘合,其中M2的增容效果最有效。

关键词 聚碳酸酯 聚对苯二甲酸乙二酯 动态流变

聚碳酸酯(PC)是性能优异的工程塑料,具有冲击强度高、抗蠕变、尺寸稳定性好、耐热、透明、介电性能优良等优点,但是PC的熔体粘度大,流动性差,耐溶剂性差,特别是对有机溶剂和碱性药品的耐受性差,在溶剂和碱性环境下易发生应力开裂和溶胀,并且对缺口敏感^[1-2]。PC与聚对苯二甲酸乙二酯(PET)部分相容,二者共混可保留PC的耐热性,又可改善其耐溶剂性和耐应力开裂性,并可提高体系的流动性。在PC/PET共混体系中加入第三组分如增容剂、弹性体、成核剂及填充剂,可进一步改善共混物的性能。目前关于PC/PET共混体系改性研究的报道很多^[3-9],但有关其动态流变性能的研究报道却并不多见。动态粘弹性是聚合物材料加工性能和使用性能的重要表征^[10-12]。笔者采用平板动态流变仪研究了PC/PET共混体系熔体在设定温度下的动态流变性能,探讨了PET含量及(苯乙烯/马来酸酐)无规共聚物(SMA)、丙烯酸酯共聚物(M1)、(乙烯/丙烯酸酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物(M2)3种增容剂对PC/PET共混体系的动态复合粘度(η^*)、动态储能模量(G')及损耗因子($\tan \delta$)等动态流变参数的影响,以期最终产品的成型加工条件优化及产品性能改进提供参考。

1 实验部分

1.1 原材料

PC:日本帝人公司;

PET:中国普什集团;

SMA、M1、M2:均为市售;

抗氧化剂:瑞士汽巴公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机:SJSH-Z-30型,南京橡塑机械

厂;

平板动态流变仪:ARES/RFS型,美国TA公司。

1.3 试样制备

将PC、PET放在110℃的鼓风烘箱中干燥6h,3种增容剂SMA、M1、M2在55℃真空干燥12h以上,然后以一定比例加入双螺杆挤出机进行熔融共混,挤出物切粒后在100℃干燥8h以上备用。

1.4 流变性能测试

采用平板动态流变仪对动态流变性能进行测试。平板直径25mm,平板间距2.0mm,应变3%,温度265℃,扫描频率范围0.08~300rad/s。

2 结果与讨论

2.1 增容剂对动态流变性能的影响

图1和图2分别为添加不同增容剂的PC/PET共混体系的 η^* 和 G' 随角频率(ω)的变化规律曲线。从图1、图2可见,共混体系熔体的 η^* 均随 ω 的减小而增大,且低频区增大的幅度较大。而熔体的 G' 均随 ω 的减小而减小,其中M2改性的PC/PET共混体系熔体的 G' 随 ω 的减小趋向平缓。另外,在整个频率扫描范围内,M2改性体系的 η^* 和 G' 始终高于其它两者,SMA改性体系则最小。这说明3种增容剂中M2对改善PC与PET之间的相容性的效果最佳。

增容剂SMA含有大量酸酐基团,在熔融加工过程中能与PC基体及PET的残留端羟基发生化学键合,使分散相在切应力作用下形变更加困难,基体大分子也由于分散相对它的牵制作用增强而更加难以解缠,从而导致熔体粘度增加,但该化学键合的反应活性相对较低。增容剂M1为丙烯酸酯类共聚物,

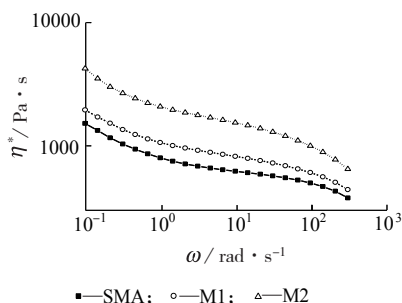


图 1 含不同增容剂 PC/PET 共混体系的 $\eta^* - \omega$ 关系曲线

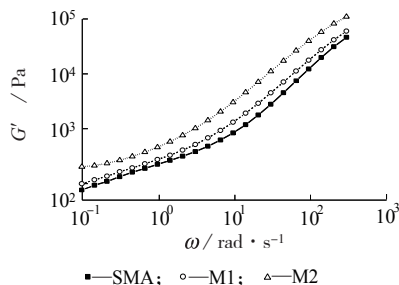


图 2 含不同增容剂 PC/PET 共混体系的 $G' - \omega$ 关系曲线

分子链上的酯基在熔融状态可与 PC、PET 分子链上结构相似的酯基发生酯交换反应,原位生成嵌段共聚物起到增容剂的作用,增强了分子间作用力和分子链之间的缠结,提高了界面粘合。而 M2 增容最为有效,其分子内含环氧基团,具有很高的反应活性,在熔融加工过程与 PC 基体及 PET 的残留端羟基发生了化学键合,同时内含的酯基使其又能够与 PC、PET 发生酯交换实现相容,从而大大增强了分子间作用力和分子链之间的缠结,提高了界面粘合,因而熔体粘度也较其它两者大。

图 3 为含不同增容剂 PC/PET 共混体系的 $\tan \delta - \omega$ 曲线, $\tan \delta$ 按式(1)计算:

$$\tan \delta = G'' / G'$$

式中: G'' ——剪切损耗模量。

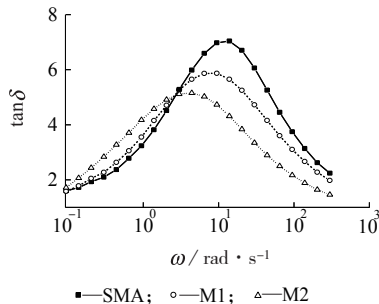


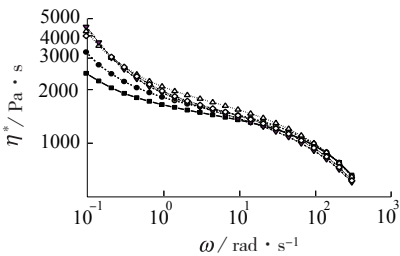
图 3 含不同增容剂 PC/PET 共混体系的 $\tan \delta - \omega$ 关系曲线

由图 3 可看出,随着 ω 的增加, $\tan \delta$ 均呈现先增加后减小的趋势,这是因为 ω 较低时,链段运动完全跟不上外力的变化,内耗较小; ω 很高时,链段运动完全跟不上外力的变化,内耗也较小;在中间频率

范围内,链段运动没有完全跟上外力的变化,运动过程中将消耗大量能量用以改变分子链段构象和克服链段运动的内摩擦阻力,于是出现内耗峰。另外整个扫描频率内 $\tan \delta$ 均保持在 1 以上,也就是说 G'' 高于 G' ,表明体系的粘性较弹性强。

2.2 PET 含量对动态流变性能的影响

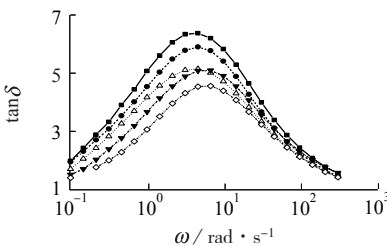
鉴于 M2 对 PC/PET 具有较佳的增容作用,因此使用质量分数为 5% 的 M2 作为增容剂来探讨 PET 含量对体系动态流变性能的影响。图 4 为不同 PET 含量时 PC/PET 共混体系的 $\eta^* - \omega$ 的曲线。从图 4 可见,共混体系熔体的 η^* 均随 ω 的减小而增大,且越往低频增大的幅度越大,表现出反应性增容的特性。另外,熔体在低频处的 η^* 也随着 PET 含量的增加而增大,但增加至一定量(35%)时不再有明显的变化。这可能是因为 PET 的存在会有利于增容剂 M2 与树脂间的化学键合作用,从而增强了分子间作用力和分子链之间的缠结,提高了界面粘合,熔体粘度随 PET 含量增加而增大。但随着 PET 含量增加到一定值,增容剂与共混体系的化学作用基本达到饱和, PET 呈现过剩状态,熔体粘度不再有明显变化。



PET 的质量分数为:■—5%; ●—20%; ▲—35%; ▼—47.5%; ◇—60%

图 4 不同 PET 含量时 PC/PET 共混体系的 $\eta^* - \omega$ 关系曲线

图 5 为不同 PET 含量时 PC/PET 共混体系的 $\tan \delta - \omega$ 的关系曲线。



PET 的质量分数为:■—5%; ●—20%; ▲—35%; ▼—47.5%; ◇—60%

图 5 不同 PET 含量时 PC/PET 共混体系的 $\tan \delta - \omega$ 关系曲线

由图 5 可看出,随着 ω 的增加, $\tan \delta$ 均呈现先增加后减小的变化趋势,出现内耗峰。另外,随着 PET 含量的增多,其内耗峰的峰值逐渐减小。同样地,整个扫描频率内 $\tan \delta$ 均保持在 1 以上,也就是说 G'' 始

终高于 G' , 表明体系的粘性较弹性强, 是典型的粘弹性行为。

3 结论

3 种增容剂中, M2 对 PC/PET 共混体系的增容最为有效, 其分子内含有反应活性很高的环氧基团, 熔融过程中可与 PC 基体及 PET 的残留端羟基发生化学键合, 同时内含的酯基使其又能够与 PC 相容, 从而增强了分子链之间的缠结, 提高了界面粘合。PET 的存在有利于增容剂 M2 与树脂间的化学键合作用, 熔体粘度随 PET 含量增加而增大。但随着 PET 含量增加到一定值, 增容剂与共混体系的化学作用基本达到饱和, PET 呈现过剩状态, 熔体粘度不再有明显变化。

参考文献

- [1] Steven C M, Robert B M. Reactive compatibilization of polypropylene and polyamide66 with carboxylated and maleated polypropylene[J]. Polymer Engineering and Science, 1999, 39(10): 1921 - 1929.
- [2] 赫妮娜, 刘俊龙. 聚碳酸酯合金研究进展[J]. 工程塑料应用, 2006, 35(1): 69 - 72.

- [3] 刘振兴, 刘翅, 李谷, 等. PC/PET/PE-g-MAM 共混体系结晶性能的研究[J]. 工程塑料应用, 1999, 27(3): 20 - 22.
- [4] 姚凌, 孔翠英, 王锦明, 等. PC/PET/弹性体合金的研制[J]. 中国塑料, 1991, 5(2): 24 - 30.
- [5] 曾邦禄, 杨鸣波, 刘明清, 等. PC/PET/弹性体共混物的初步研究[J]. 工程塑料应用, 1990, 18(1): 3 - 6.
- [6] 郑文革, 漆宗能, 王佛松. PC/PET 共混体的酯交换反应对共混体相容性及 PET 结晶与熔融行为的影响[J]. 自然科学进展, 1995, 5(5): 535 - 540.
- [7] 陈正南, 李仙会, 陈瑞珠. CHDM 改性 PET 共聚酯的合成及其与 PC 合金的研究[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(6): 8 - 10.
- [8] 席世平, 冯意初, 刘翅, 等. PC/PET/PE-g-MAH 三元共混物的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(1): 94 - 96.
- [9] 郭卫红, 王晓光, 徐东东, 等. 低温固相反应挤出 PET/PC 合金中的多重网络增韧结构[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(11): 2200 - 2204.
- [10] 卢家荣, 吴水珠, 曾钊, 等. 聚碳酸酯/尼龙 6 共混体系动态流变性能研究[J]. 塑料科技, 2008, 36(6): 22 - 26.
- [11] 郑强, 杨碧波, 吴刚, 等. 多组分高分子体系动态流变学研究[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(9): 1483 - 1490.
- [12] Moan M, Huitric J, M æ l æ ric P, et al. Rheological properties and reactive compatibilization of immiscible polymer blends[J]. Journal of Rheology, 2000, 44(6): 1227 - 1245.

DYNAMIC RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PC/PET BLENDS

Jiang Wenzhen¹, Wu Shuizhu², Lu Jiarong², Zhao Jianqing², Zeng Fang²

(1. Guangzhou Honsea Chemistry Co., Ltd., Guangzhou 510620, China;

2. Department of Polymer Science & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT Dynamic rheological properties of PC/PET blends were studied by plate dynamic rheometer at set temperatures and different frequencies, and the effects of the amount of compatibilizers and PET on the rheological parameters such as the complex viscosity, storage modulus and loss factor were also investigated. The results indicated that the three kinds of compatibilizers could enhance the interactions between PC and PET by reducing coalescence and interfacial tension, resulting in enhancement of the interfacial viscosity and adhesion.

KEYWORDS polycarbonate, PET, dynamic rheological property

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填写《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____ 邮政编码 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ E-mail: _____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031