

含磷化合物对 PBT/PC 合金酯交换反应的影响

雷彩虹

(广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006)

摘要 采用差示扫描量热(DSC)仪研究了聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)和PBT/聚碳酸酯(PC)在两次升降温过程中熔融和结晶行为的变化,比较了亚磷酸三苯酯、十八烷基亚磷酸酯、季戊四醇二亚磷酸酯3种含磷化合物对PBT/PC合金酯交换反应的影响。研究发现,添加十八烷基亚磷酸酯的PBT/PC合金的结晶温度可达194.0℃,而且两次升降温过程中熔点和结晶温度的变化小于1.0℃。相比亚磷酸三苯酯和季戊四醇二亚磷酸酯,十八烷基亚磷酸酯作为PBT/PC合金酯交换反应的抑制剂,抑制效果较好。

关键词 聚对苯二甲酸丁二酯 聚碳酸酯 酯交换反应

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/聚碳酸酯(PC)合金具有翘曲变形小、尺寸稳定性好、收缩痕小及线性热膨胀系数小等优点。但是,在成型加工过程中PBT和PC之间容易发生酯交换反应^[1]。一方面,酯交换反应产物充当增容剂^[2],可以改善PBT和PC两相间界面,研究已证明若酯交换反应完全被抑制,则PBT/PC体系属于不相容体系^[3]。但是另一方面,两者之间一旦发生了酯交换反应,则会使PBT组分的结晶能力明显下降^[4],从而引起合金材料的热变形温度、力学性能等明显劣化。因此,如何有效控制PBT与PC之间的酯交换反应程度对保持PBT/PC合金优良的综合性能是至关重要的。

当然在PBT/PC合金中,即便不存在酯交换反应,PC的存在也会对PBT的熔融结晶行为产生一定的影响。PBT组分在差示扫描量热(DSC)仪两次扫描过程中熔融结晶行为的差别是由于酯交换反应程度加深所致,因此采用DSC仪两次循环扫描则可以消除非酯交换反应对PBT组分熔融结晶行为带来的影响。研究已发现,含磷化合物^[5-6]可以抑制PBT与PC之间的酯交换反应,其中亚磷酸三苯酯(TPPi)和磷酸三苯酯(TPP)是最常用的抑制剂^[7-8]。笔者采用DSC法两次循环扫描研究TPPi、十八烷基亚磷酸酯、季戊四醇二亚磷酸酯3种含磷化合物对PBT与PC之间酯交换反应的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBT: 1100-211M, 结晶温度(T_c) 184.3℃, 熔点(T_m)为225.6℃, 台湾长春企业集团;

PC: 3205PJ, 玻璃化转变温度(T_g)为148.9℃, 韩国三洋化成工业公司;

季戊四醇二亚磷酸酯: 安徽化工研究院;

TPPi: 张家港北兴化工有限公司;

十八烷基亚磷酸酯: 上海至鑫化工有限公司。

1.2 主要仪器、设备

转矩流变仪: XSS-300型, 上海科创橡塑机械设备有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: DHG-9023A型, 上海益恒实验仪器有限公司;

DSC仪: Pyris 6型, 美国PE公司。

1.3 试样制备

将PBT、PC分别在120℃下干燥4 h, 然后将PBT、PC以60:40的质量比在转矩流变仪中共混制样。混合温度250℃, 混合转速70 r/min, 混合时间10 min。与纯PBT/PC合金一样, 采用相同的共混条件分别制备含有TPPi、十八烷基亚磷酸酯、季戊四醇二亚磷酸酯这3种含磷化合物的PBT/PC合金试样, 其中TPPi、十八烷基亚磷酸酯、季戊四醇二亚磷酸酯分别占PBT/PC合金总量的0.5%、1.0%、1.5%和2.0%。为了研究这3种含磷化合物对纯PBT结晶行为的影响, 将PBT分别与占PBT质量分数2.0%的这3种含磷化合物在转矩流变仪中共混制样。将混合好的样品压成约1 mm厚的薄片, 然后在薄片上截取质量为10~15 mg的小片作为DSC扫描用试样。

1.4 DSC扫描程序

将制备好的试样分别放置在DSC仪的铝坩埚内, 氮气保护气氛, 然后按照以下的温度控制程序进行两次循环扫描: (1) 50℃恒温1 min, 然后以10℃/min的升温速率升至290℃; (2) 290℃恒温3 min, 然后以10℃/min的降温速率降至50℃。

2 结果与讨论

2.1 纯 PBT/PC 在 DSC 两次升降温过程中的熔融结晶行为

图 1 示出纯 PBT/PC 在 DSC 两次升降温过程中的熔融和结晶曲线。由图 1 可见,第 2 次升降温过程中的熔点 T_{m2} 和结晶温度 T_{c2} 均低于第 1 次升降温过程中的熔点 T_{m1} 和结晶温度 T_{c1} (熔点取熔融峰值温度,结晶温度取结晶峰值温度)。而且第 2 次升降温过程中的熔融峰和结晶峰相比第 1 次升降温过程中的熔融峰和结晶峰变宽、变矮,说明在 DSC 第 2 次升降温过程中 PBT 与 PC 之间酯交换反应进一步加强,可结晶的 PBT 组分进一步减少。M. Kimura 等^[9] 也发现随着酯交换反应程度的增强, PBT/PC 的熔点和结晶温度降低。令 $\Delta T_m = T_{m1} - T_{m2}$, $\Delta T_c = T_{c1} - T_{c2}$, 则 ΔT_m 和 ΔT_c 的数值越小,表示 PBT 和 PC 之间酯交换反应的程度越小。此外,由图 1 还可以看出, PBT/PC 体系中 PC 相的 T_g 约为 129.96℃, 低于纯 PC 的 T_g (148.9℃), 这说明在 PBT/PC 合金中酯交换反应确实存在,反应形成的嵌段或无规共聚物充当了 PBT 与 PC 之间的增容剂,使 PC 相的 T_g 向 PBT 相的 T_g 靠拢,从而改善了 PBT、PC 之间的相容性,与 T. Suzuki 等^[12] 的结论一致。由图 1 还可看出,第 2 次升温过程中,205℃左右出现一个熔融凸肩,这可能是由于在第 1 次降温过程中形成的一些新的晶体再熔融时形成的^[10]。

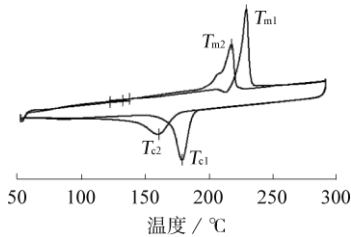


图 1 纯 PBT/PC 合金在两次升降温过程中的 DSC 曲线

2.2 不同抑制剂下 PBT/PC 合金在 DSC 两次升降温过程中的熔融结晶行为

表 1 列出了添加不同含量 TPPi 的 PBT/PCi 合金在 DSC 两次升降温过程中的熔融和结晶温度。由表 1 可知,在 TPPi 质量分数为 0.5% 时, PBT/PC/TPPi 的结晶温度 T_{c1} 高于纯 PBT/PC 的 T_{c1} ,而且也高于纯 PBT 的结晶温度(184.3℃)。一方面这可能是由于 TPPi 的引入导致 PBT 与 PC 之间酯交换反应程度减弱;另一方面可能是由于添加的 TPPi 对 PBT 起到了一定的结晶促进作用。PBT/PC/TPPi 的 ΔT_m 和 ΔT_c 远小于纯 PBT/PC 对应的数值。这说明

TPPi 的引入有效地抑制了 DSC 两次升降温过程中 PBT 与 PC 间的酯交换反应。随着 TPPi 含量的增加, T_{c1} 进一步升高, ΔT_m 和 ΔT_c 进一步减小, PBT 与 PC 之间的酯交换反应程度进一步减弱。

表 1 TPPi 含量对 PBT/PC 合金熔融结晶行为的影响

TPPi 质量 分数 / %	$T_{m1} / ^\circ\text{C}$	$T_{m2} / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_m / ^\circ\text{C}$	$T_{c1} / ^\circ\text{C}$	$T_{c2} / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_c / ^\circ\text{C}$
0	225.8	216.4	9.4	177.3	159.2	18.1
0.5	225.9	222.4	3.5	185.3	183.6	1.7
1.0	225.6	223.0	2.6	188.4	186.8	1.6
1.5	224.9	223.6	1.3	190.1	188.6	1.5
2.0	224.9	223.7	1.2	192.1	190.9	1.2

表 2 列出在不同十八烷基亚磷酸酯含量下, PBT/PC 合金的熔融结晶行为。与 TPPi 类似,相比纯 PBT/PC,在十八烷基亚磷酸酯质量分数为 0.5% 时, T_{c1} 约提高了 16.7℃, ΔT_m 和 ΔT_c 远小于纯 PBT/PC 对应的数值。这说明十八烷基亚磷酸酯在质量分数为 0.5% 时已可以有效地抑制 PBT 和 PC 之间的酯交换反应。与 TPPi 不同的是,随着十八烷基亚磷酸酯含量的增加, T_{c1} 及 ΔT_m 和 ΔT_c 变化不大。含量相同的情况下,添加十八烷基亚磷酸酯的 ΔT_m 和 ΔT_c 小于添加 TPPi 的试样。这说明十八烷基亚磷酸酯比 TPPi 对抑制 PBT/PC 在 DSC 二次升降温过程中的酯交换反应更有效,而且添加十八烷基亚磷酸酯试样的 T_{c1} 比添加 TPPi 试样的 T_{c1} 更高。

表 2 十八烷基亚磷酸酯含量对 PBT/PC 合金熔融结晶行为的影响

十八烷基亚磷酸 酯质量分数 / %	$T_{m1} / ^\circ\text{C}$	$T_{m2} / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_m / ^\circ\text{C}$	$T_{c1} / ^\circ\text{C}$	$T_{c2} / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_c / ^\circ\text{C}$
0	225.8	216.4	9.4	177.3	159.2	18.1
0.5	226.5	225.5	1.0	194.0	193.0	1.0
1.0	226.5	225.6	0.9	193.9	193.0	0.9
1.5	226.6	225.7	0.9	193.9	193.0	0.9
2.0	226.3	225.5	0.8	193.8	192.8	1.0

表 3 列出在不同季戊四醇二亚磷酸酯含量下, PBT/PC 合金的熔融结晶行为。

表 3 季戊四醇二亚磷酸酯含量对 PBT/PC 合金
熔融结晶行为的影响

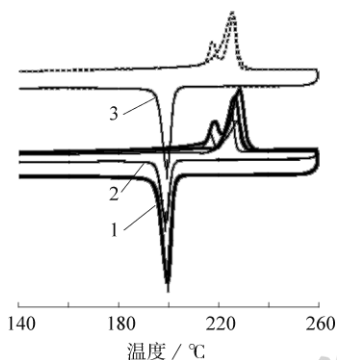
季戊四醇二亚磷 酸酯质量分数 / %	$T_{m1} / ^\circ\text{C}$	$T_{m2} / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_m / ^\circ\text{C}$	$T_{c1} / ^\circ\text{C}$	$T_{c2} / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_c / ^\circ\text{C}$
0	225.8	216.4	9.4	177.3	159.2	18.1
0.5	224.4	220.0	4.4	182.3	180.1	2.2
1.0	224.5	220.2	4.3	182.3	180.0	2.3
1.5	224.3	220.1	4.2	182.4	180.1	2.3
2.0	224.6	220.5	4.1	182.5	180.3	2.2

由表 3 可知,季戊四醇二亚磷酸酯质量分数为 0.5% 时合金的 ΔT_m 和 ΔT_c 小于纯 PBT/PC 合金的对应值,也说明了季戊四醇二亚磷酸酯可以有效地抑制 PBT 和 PC 之间的酯交换反应。随着季戊四醇

二亚磷酸酯含量的增加, ΔT_m 和 ΔT_c 变化不大。相比添加 TPPi 和十八烷基亚磷酸酯的体系, 添加季戊四醇二亚磷酸酯体系的 T_{c1} 稍低, 而 ΔT_m 和 ΔT_c 稍高。可见, 季戊四醇二亚磷酸酯作为 PBT 和 PC 之间酯交换反应的抑制剂, 其效果不如 TPPi 和十八烷基亚磷酸酯。

2.3 不同抑制剂下 PBT 在 DSC 两次升降温过程中的熔融结晶行为

图 2 给出不同抑制剂在填充质量分数均为 2.0% 时对纯 PBT 熔融结晶行为的影响。



1—十八烷基亚磷酸酯; 2—TPPi; 3—季戊四醇二亚磷酸酯

图 2 不同抑制剂对纯 PBT 熔融结晶行为的影响

从图 2 可见, 添加 TPPi、十八烷基亚磷酸酯和季戊四醇二亚磷酸酯试样的结晶温度接近, 均高于纯 PBT 的结晶温度 (184.3°C), 这 3 种含磷化合物在 PBT 中均起到了结晶促进作用, 从而解释了表 1 和表 2 中添加 TPPi 和十八烷基亚磷酸酯试样的结晶温度高于纯 PBT 的结晶温度的现象。在 PBT/PC 合金中, 影响 PBT 结晶行为的因素有 PC 组分的影响、PC 和 PBT 间酯交换反应程度的影响和外加抑制剂的影响。在这 3 种体系中 PC 的含量相同, 因此 PC 对 PBT 结晶行为的影响相同。这样, 通过比较 3 种含磷化合物的 PBT/PC 合金中 PBT 相结晶温度的高低, 可以判断 PBT 和 PC 之间酯交换反应程度的高低。表 1 中 TPPi 质量分数为 0.5% 时, T_{c1} 小于表 2 中十八烷基亚磷酸酯对应含量下的 T_{c1} , 可见, 相比 TPPi, 十八烷基亚磷酸酯对 PBT/PC 合金的酯交换反应抑制更有效。表 3 中添加季戊四醇二亚磷酸酯试样的 T_{c1} 均小于纯 PBT 的结晶温度, 虽然

季戊四醇二亚磷酸酯可以有效地促进 PBT 的结晶, 但作为抑制剂, 对酯交换反应的抑制程度不如 TPPi 和十八烷基亚磷酸酯。

3 结论

通过比较 PBT/PC 合金的结晶温度及 DSC 两次升降温过程中的熔融结晶行为, 发现在含量相同的情况下, 添加十八烷基亚磷酸酯的 PBT/PC 试样的结晶温度最高, 在 DSC 两次升降温过程中熔点和结晶温度变化最小。作为酯交换反应抑制剂, 相比 TPPi 和季戊四醇二亚磷酸酯, 十八烷基亚磷酸酯的抑制效果最好。

参考文献

- [1] Devaux J, Godard P, Mercier J P. Bisphenol A polycarbonate-poly (butylene terephthalate) transesterification [J]. J Polym Sci: Polym Phys, 1982, 20(10): 1 875 - 1 901.
- [2] Suzuki T, Tanaka H, Nishi T. Miscibility and transesterification in bisphenol A polycarbonate/poly (ethylene terephthalate) blends [J]. Polymer, 1989, 30(7): 1 287 - 1 297.
- [3] Pompe G, Haubler L. Investigations of transesterification in PC/PBT melt blends and the proof of immiscibility of PC and PBT at completely suppressed transesterification [J]. J Polym Sci: Polym Phys, 1997, 35(13): 2 161 - 2 168.
- [4] Murff S R, Barlow J W, Paul D R. Thermal and mechanical behavior of polycarbonate-poly (ethylene terephthalate) blends [J]. J Appl Polym Sci, 1984, 29(11): 3 231 - 3 240.
- [5] Delimoy D, Bailly C, Devaux J. Morphological studies of polycarbonate-poly (butylene terephthalate) blends by transmission electron microscopy [J]. Polym Eng and Sci, 1988, 28(2): 104 - 112.
- [6] Delimoy D, Goffaux B, Devaux J. Thermal and morphological behaviors of bisphenol A polycarbonate/poly (butylene terephthalate) blends [J]. Polymer, 1995, 36(17): 3 255 - 3 566.
- [7] 杨勇, 张师军. 酯交换抑制剂对 PBT/PC 共混物体系性能的影响 [J]. 合成树脂及塑料, 2004, 21(4): 61 - 64.
- [8] 白绘宇, 张勇, 张隐西, 等. 酯交换反应稳定剂对 PBT/PC 共混物性能和结构的影响 [J]. 中国塑料, 2004, 18(3): 23 - 26.
- [9] Kimura M, Salee G, Porter R S. Blends of poly (ethylene terephthalate) and a polyarylate before and after transesterification [J]. J Appl Polym Sci, 1984, 29(5): 1 629 - 1 638.
- [10] Hsiao B S, Gardner K H, Wu D Q, et al. Time-resolved X-ray studies of poly (aryl ether ether ketone) crystallization and melting behavior, Part 2: melting [J]. Polymer, 1993, 34(19): 3 996 - 4 003.

EFFECT OF PHOSPHITE INHIBITORS ON THE TRANSESTERIFICATION REACTION IN PBT/PC BLEND

Lei Caihong

(Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

ABSTRACT The influence of triphenyl phosphite, octadecyl phosphite and pentaerythritol diphosphite on the melting and crystallization behavior of PBT in the PBT/PC blend by using two cycles of differential scanning calorimetry were examined. The results showed that the crystalline temperature of PBT/PC/octadecyl phosphite was near 194.0℃ and the difference of the melting and crystalline temperature between the two cycles was less than 1.0℃. Compared with triphenyl phosphite and pentaerythritol diphosphite, octadecyl phosphite was more effective for the inhibition of transesterification reactions in PBT/PC blend.

KEYWORDS poly(butylene terephthalate), polycarbonate, transesterification

杜邦开发出适合薄壁电子部件的新型 LCP

杜邦开发出一种 LCP 的新型号 Zenite, 主要面对的市场是薄壁的电子产品和微型电子部件领域, 例如 Zenite ZE55201 LCP 典型的应用包括电子连接器, 插槽和转接板等。

Zenite ZE55201 LCP 通过减少树脂收缩的各向异性, 从而降低了最终产品的翘曲性。它在流动方向的收缩率与 30% 玻纤含量的 LCP 相似, 但是在横向流动方向的收缩率却比 30% 玻纤含量的 LCP 低 50%。

另一个牌号为 Zenite ZE55201 BK010, 尽管玻纤和矿物填充含量为 50%, 但是在力学性能与流动性能方面和其它高填充 LCP 系列相比毫不逊色。 (Specialchem)

Mathson 公司开发出新型双层加油管

美国汽车部件制造商 Mathson 工业公司开发出一种双层塑料加油管, 可替代传统的金属镶嵌的加油管。新设备只用了 3 个部件, 而传统的金属加油管却包括了 11 个部件。新设计为一个摩擦焊接单元, 包括具备静电放电性能的氟改性聚邻苯二甲酰胺内层以及非静电放电的外层。加油管外壳的高度一体化支架是由 50% 玻纤增强的聚酰胺制造而成。 (工塑网)

巴顿菲尔推出高速 PE-RT 管材挤出生产线

由于耐高温聚乙烯(PE-RT)管材优秀的长期静液压强度以及相对于其它材料的众多优点, 它在国内地板供暖管道系统中的市场占有率正在稳步上升。佛山市巴顿菲尔塑料设备有限公司凭借着在管材挤出方面的丰富经验, 成功开发出高速度的 PE-RT 管材挤出生产线。

生产线采用了巴顿菲尔高性能的单螺杆挤出机 BCE1-60-30B, 它的经过优化设计的屏障螺杆和开槽机筒保证了均质的熔体以及稳定的挤出货量。挤出机配备的高扭矩齿轮箱, 足以应付生产 PE-RT 时挤出背压比 HDPE 更高的情况。

生产线主要生产 20 mm × 2.0 mm 以及 16 mm × 2.0 mm 这两种规格的 PE-RT 管材, 采用的模具是长期成功地用于生产 HDPE 管材的篮式模头。

生产线总冷却长度约为 27 m, 包括了一台双室真空定径机以及三台冷却水槽。冷却长度配置的目的是为了满足不同冷却量, 同时考虑了盘管所需要的额外的冷却。

巴顿菲尔在其多种类型切割机之中选择了飞刀切割机来配套 PE-RT 管材生产线。高速度生产的 PE-RT 管材由直接安装在飞刀切割机 AC 伺服电机上的刀具切断, 产生的切

口非常平滑而且不产生任何锯屑。

PE-RT 管材通常以成卷的方式提供, 以便于地板采暖管道系统的安装。巴顿菲尔专门开发了半自动的双工位盘管机 HW1300/2, 适用于最大直径 32 mm 的管材。盘管机有两种工作模式, 启动新卷时采用低速模式, 正常生产时采用带张力控制的全速模式。由电机驱动连续排线装置, 保证盘管整齐, 最大盘管长度为 300 m。在盘管机运行包括启动新卷的整个过程中仅需一人操作。 (芳)

三螺杆挤出机研制成功

挤出机是塑料机械的主要品种之一, 占塑料机械总产值的 31%, 用挤出机加工的塑料制品占其总量的 1/3 左右。三螺杆挤出机因结构比较复杂, 在我国研发才刚刚起步。北京中兴新创塑料机械有限公司成功地自主开发出三螺杆挤出机, 该产品不仅具有加料容易, 真空口不缺料, 物料停留时间短, 产量高, 单耗少等特点, 还有非常优异的混合塑化效果, 这种挤出机机型在国内尚属首创。 (芳)

韩国研究人员开发出塑料太阳能电池

韩国光州科学技术院宣布, 该院研究人员利用植物光合作用原理, 开发出了一种以塑料为材料的太阳能电池, 这种电池造价远远低于普通太阳能电池。

该塑料太阳能电池的光电能量转换率达 6.5%, 已经接近 7% 的商业化标准。由于电池以塑料为主要材料, 因此成本比采用多晶硅为材料的普通太阳能电池低得多。与以往只能吸收太阳光中可见光的太阳能电池不同, 这款电池除能吸收可见光外, 还可以吸收近红外线, 这是因为它采用了两块太阳能电池重叠的叠层结构, 从而提高了对太阳能的利用率。 (经日)

线性茂金属聚乙烯实现国产

我国在代表前沿茂金属技术的线性茂金属聚乙烯产品的生产开发上取得重大突破。大庆石化公司为了满足市场和用户需求, 在国内首次开发出线性茂金属聚乙烯颗粒, 实现了国产化生产。这种光学性能、冲击性能和密封性能优异的产品, 主要用于高强度包装薄膜。

目前国内线性茂金属聚乙烯颗粒不但可用于生产流延膜, 在农业棚膜中的应用也比较普遍, 同时还可用于生产工业重包装袋。目前, 全球有十几家跨国公司可以工业化生产线性茂金属树脂。线性茂金属树脂是茂金属烯烃的开发热点, 也是发展最快的品种。

大庆石化公司开发的线性茂金属聚乙烯, 填补了我国在这一尖端产品生产上的空白。 (中石新网)