

聚碳酸酯与聚乙烯的增容研究进展

赵 印 尹 波 杨鸣波

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要 介绍国内外聚碳酸酯(PC)与聚乙烯(PE)的增容研究进展。PC与PE共混体系的增容方法有接枝改性增容、辐射增容等共混组分的直接反应增容,以及加入PE接枝共聚物或其它共聚物的反应性增容剂增容。讨论了目前研究中存在的问题,并指出了增容PC与PE体系的发展趋势。

关键词 聚碳酸酯 聚乙烯 增容

目前全球合成树脂产量已经达到1.3亿t,其中以聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)为主的聚烯烃约占35%。但是聚烯烃的分子链结构及凝聚态结构决定了其力学性能、热性能等不能达到某些领域的使用要求。因此,提高聚烯烃常温或静态下的刚性而不降低其韧性,提高其低温或高应变速率下的韧性而不降低其刚性,使这一量大、价廉、加工方便的通用型高聚物在力学性能、热性能等方面达到或超过某些工程塑料的指标是一项十分有意义的工作^[1]。

聚碳酸酯(PC)是一种综合性能良好的热塑性工程塑料,具有优良的电绝缘性能、宽广的使用温度以及良好的尺寸稳定性,其最突出的特性是具有高的冲击性能,特别是低温冲击性能。但PC存在熔体粘度大、加工流动性差、加工成型困难、容易产生应力开裂、耐溶剂性差、易降解等缺点,其性能有待进一步改进。

将PC与PE共混,既可以使各组分材料性能互补,还能针对不同产品对材料性能进行设计。但是,PE是非极性结晶性聚合物,而PC是极性无定形聚合物,彼此的形态、结构、溶解度参数等差异很大,导致相界面作用力弱,在受外力作用时,体系中的缺陷容易在界面发展成裂纹而导致材料破坏,所以PC与PE体系属极不相容的共混体系^[2],因此不管是研究上还是实际应用中,对PC与PE体系进行增容一直是一个重要的课题。

1 共混组分直接反应增容

1.1 接枝改性增容

PE与PC直接共混易形成相容性差的共混物,但若在PE上接枝易与PC反应的官能团则体系的相容性将会得到大大改善。国外研究者早在20世纪80年代后期就利用挤出和密炼等不同的混合方式对马来酸酐接枝聚烯烃(PO-g-MAH)进行了大量的研究,其中Y. G. Gaylord^[3,4]对于PO-g-MAH的接枝规律以及副反应的控制做了大量的工作。国内的王益龙^[5]、陈连周^[6]等也于20世纪90年代在该领域开展了研究工作。在前人研究工作^[7]的基础上,林明德等^[8]用自制的马来酸酐接枝高密度聚乙烯(HDPE-g-MAH)代替HDPE,唐頔超等^[9]用马来酸酐熔融接枝线型低密度聚乙烯(LLDPE-g-MAH)代替LLDPE改性PC,考察了共混物的力学性能和分散相形态。结果表明,接枝在PE主链上的酸酐与

PC发生化学反应可以改进共混组分间的相容性。但是他们所用的马来酸酐接枝PE都是自制合成的,不利于工业化生产,同时马来酸酐的强腐蚀性与其毒性限制了应用,所以仅仅利用形成接枝物来取代原来的PE的方法有待改进。

1.2 辐射增容

辐射增容是在不使用任何化学试剂的情况下,将共混组分或体系通过紫外光、 γ 射线、等离子体等辐射后,将C=O、—C—O—等含氧官能团引入到聚烯烃分子链上。吴石山等^[10]利用该方法在聚烯烃分子链上引入了极性基团,改善了聚烯烃与尼龙6、聚乙烯醇等的相容性,明显改善聚烯烃共混材料的力学性能。在前人研究工作的基础上,近年来也有研究者把辐射增容的方法应用到PE/PC共混体系中,吴石山^[11,12]把少量经紫外光辐照改性的HDPE加入到HDPE/PC中,以求达到对体系增容的目的。实验证明,HDPE分子链上引入的C=O等极性基团使共混物中两组分存在氢键和化学反应,改善了组分间的相容性,且随紫外光强度提高其增容效果明显增强;共混物的力学性能尤其是缺口冲击强度得到了较大提高。与未增容HDPE/PC(80/20)体系相比,加入20%辐照改性HDPE(辐照度78 W/m²,辐照24 h)的HDPE/PC拉伸屈服强度从26.3 MPa提高到30.2 MPa,缺口冲击强度从51 kJ/m²提高到158 kJ/m²。

紫外光辐照官能化技术具有操作简便、安全可靠、无化学污染等特点,是一种高效、简便、无污染的绿色改性技术,但是其用于辐照处理的时间较长,不利于工业化生产。

2 反应性增容剂增容

近年来使用反应性增容剂增容PC与PE体系的研究越来越受到重视。要求在体系中引入的增容剂(通常为接枝型或嵌段型共聚物)与共混物的两相都相容,或其中一部分与一相相容而另一部分与另一相相容,并优先积聚在两相的界面上而不单独存在于共混物的任意一相中,这样可以增加两相界面之间的相互作用,降低混合自由焓,从而增加体系的相容性。由于PC分子中含有极性基团酯基,这些反应性增容剂大多一方面与PC能发生反应,另一方面又与共混的其它组分具有较好的相容性,从而达到增容目的。

2.1 PE 接枝共聚物

PE 接枝共聚物是在 PE 分子链上接枝易与 PC 发生强相互作用如化学反应的支链,从而达到增容目的。用于增容 PC 与 PE 体系的 PE 接枝共聚物有 PE-g-MAH、PE 接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯 (PE-g-GMA)、低密度聚乙烯接枝烯基双酚 A 醚 (LDPE-g-DBAE)、PE 接枝烯丙基双酚 A 醚 (PE-g-DABPAE)、PE 接枝二烯丙基双酚 A (PE-g-DABPA) 等。

PE-g-GMA 甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 分子中含有活性强的环氧基团,可以在共混反应体系中与某些极性高聚物的官能团发生反应,从而提高接枝物与极性高聚物的相容性,此外还可以在体系中同时添加苯乙烯 (St) 单体以促进接枝^[13]。有的研究者用 HDPE-g-GMA、(HDPE/LDPE)-g-GMA 为增容剂增容 PC/超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 体系^[14]。以 HDPE-g-GMA 为增容剂时,共混体系中 UHMWPE 的用量为 4 份,增容剂用量为 6 份时,共混体系的冲击强度最高、断裂伸长率较大、拉伸强度下降不多^[15],具有一定的应用价值。以 (HDPE/LDPE)-g-GMA 为增容剂时,当增容剂用量为 6 份时,共混物的冲击强度达到最大值 66 kJ/m²,比未增容 PC/UHMWPE 提高了 28.5 kJ/m²^[16]。

PE-g-DBAE 杨鸣波等合成的 PE-g-DBAE 对 PE/PC 共混体系的增容机理^[17]是:在共混过程中,接枝物迁移到两相的界面处,由于增容剂的化学结构与 PC 分子链结构单元极为相似,而增容剂中含有的 PE 链段与共混组分中的 PE 相容,使增容剂的两个组分象桥梁一样将 PE 与 PC 紧紧拉在一起并表现为相互混溶,使体系相容性改善。杨鸣波等研究了 LDPE-g-DBAE 增容 PE/PC 体系,测试了该共混物的力学性能和热性能。试验表明,PE/PC 的耐热温度、拉伸强度和冲击强度都比未加增容剂时有较大提高,提高增容剂的接枝率更有利于改善共混物的性能。徐鸣等^[18]研究了 LDPE-g-DBAE 对 HDPE/PC (65/35) 共混体系性能的影响,结果表明,增容后的共混物热变形温度为 92℃,拉伸强度为 30.2 MPa,冲击强度为 29.8 kJ/m²,分别比未加增容剂时的 82℃、27.3 MPa 和 15.5 kJ/m² 有较大提高,并发现增容剂的最佳质量分数约为 10%。李忠明等^[19]发现 PC 含量约为 15 份时,以 LDPE-g-DBAE 增容的 PE/PC 合金出现超常的增韧现象。观察发现,未增容的合金呈典型的脆性断裂,增容的合金在 PC 为 15 份时,PC 出现明显的塑性变形,并形成纤维,据此提出纤维化增韧机制,并结合结构模型用该机制初步解释了 PE/PC 合金的超常增韧现象。李忠明等^[20]还研究了 LDPE-g-DBAE 对 HDPE/PC 共混体系中 HDPE 结晶速率的影响,并与增容剂为 LDPE-g-MAH 时做对比。结果表明,HDPE 使 PC 的结晶速率减慢,增容剂 LDPE-g-DBAE 使结晶速率进一步减缓,但是当加入 LDPE-g-MAH 时,PC 的结晶速率反而加快。

PE-g-DABPA 杨鸣波等^[21]合成了 LDPE-g-DABPA,通过重量法和 X 射线光电子能谱法 (XPS) 确认了接枝反应的发生,用红外光谱 (IR) 证明 LDPE-g-DABPA 与 PC 之间的确

存在强的相互作用,LDPE-g-DABPA 能改善 PE/PC 体系的相容性。PE/PC 共混物的力学性能测试^[22]结果表明,LDPE-g-DABPA 的加入使体系的拉伸强度基本持平,冲击强度提高极大,耐热性能略有降低,流动性能得到改善。LDPE-g-DABPA 的加入使 HDPE/PC (85/15) 体系的冲击强度由 13.86 kJ/m² 提高到 55.31 kJ/m²,提高了 3 倍多;PC 为 25 份时,体系的冲击强度由原来的 26.40 kJ/m² 提高到 48.46 kJ/m²,提高了近 1 倍,裂纹扩展功由原来的 0.095 5 J 提高到 0.202 5 J,提高 1 倍以上。

2.2 其它共聚物

共聚物具有结构变化的灵活性以及可嵌段的特性,理论上通过共聚反应可以得到任何结构的增容剂,以满足各种增容需要。用于增容 PE/PC 共混体系的共聚物有:一般共聚物,如(苯乙烯/丁二烯)共聚物、(苯乙烯/乙烯/丁烯)嵌段共聚物、(苯乙烯/乙烯/丁二烯)嵌段共聚物等^[23];丙烯酸类共聚物,如(乙烯/甲基丙烯酸)共聚物 (E/MA)^[24]、(乙烯/丙烯酸)共聚物 (E/AA) 等; (乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物 (E/VAC);含环氧官能团的共聚物;共聚物离聚体;双增容剂等。

丙烯酸类共聚物 E/MA 增容 PC/PE 共混体系的研究有大量的专利文献报道。共混体系以 PC 为基体,PE 为分散相,只需添加适量的增容剂,共混物的冲击性能和加工性能将得到明显改善,热性能和耐化学药品性能基本不变。

近年来,研究者主要研究了 E/AA 对 PE/PA 共混体系的增容作用,而关于 E/AA 反应增容 PE/PC 体系的研究较少,但是从理论上来说,由于 E/AA 的主链是乙烯基,因为结构上相似,它们都能与聚烯烃良好相容,这得到很多研究者的证实^[25,26]。又由于 E/AA 支链上的羧基团能与 PC 上的酯基发生酸酯交换反应,使 PC 分子链接枝在 E/AA 上,从而可以实现 PE、PC 两相相容性的提高。廖永霞等^[27]通过 IR 分析研究了 PE/PC/(E/AA) 共混体系的反应情况。赵印等^[28]通过核磁共振谱 (¹H-NMR) 分析、凝胶渗透色谱法 (GPC)、差示扫描量热法 (DSC) 研究了不同配比的 PC/(E/AA) 共混体系在加工过程中的反应情况,考察了有机金属催化剂氧化二丁基锡 (DBTO) 用量以及反应时间对体系的影响。结果表明,在 DBTO 存在条件下,随反应时间的增加,PC 和 E/AA 的反应持续进行,刚开始主要生成普通型接枝共聚物 (E/AA)-g-PC; 随着时间的延长开始生成 H 形聚合物 (E/AA)-g-PC-g-(E/AA),但时间超过 15 min (在哈克转矩流变仪内停留的时间) 之后体系同时发生剧烈的断链反应,生成的产物不稳定。经反复抽提得到的反应产物不溶物部分表现出 250 ~260℃ 少量 PC 的结晶行为,由溶剂诱导作用导致的 PC 结晶在这里表现出随反应时间的增加结晶程度和完全性由大到小再增大的变化。

E/VAC 由于 E/VAC 支链上的酯基能与 PC 上的酯基发生酯交换反应,使 PC 分子链接枝在 E/VAC 上,所以从理论上讲 E/VAC 可以实现 PE 与 PC 体系的增容。

目前国内外关于用 E/VAC 来实现反应性增容的研究主

要集中在聚对苯二甲酸丁二酯/尼龙 6 (PBT/PA6) 体系^[29]和 PE/PBT 体系^[30],对于增容 PE/PC 体系的研究只有零星报道,利用 E/VAC 增容 PC 与 PE 体系的研究有待加强。刘新民等^[31]发现 E/VAC 能够改善 PE/PC 体系的加工流动性和冲击强度,但明显降低了体系的拉伸性能和软化点。廖永霞^[27]、赵印^[28]研究发现,随 PC 含量增加,发生酯交换反应的 E/VAC 会增多,但仍存在最佳配比,PC/(E/VAC) 的最佳配比应该大于 65:35;在一般的加工时间(3~4 min)下,酯交换反应能够发生,随反应时间的延长,生成再接枝 H 形聚合物的可能性增大;体系在无催化剂作用下仍能反应,但是反应的程度不高,随着催化剂用量的增加,体系内部反应明显加快。催化剂的用量不能小于 0.25 份。

含环氧官能团共聚物 有专利^[32]报道(乙烯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物能增容 PE/PC 体系。这类增容剂的环氧官能团具有较高的反应活性,能与 PC 的端羟基、端羧基反应,形成相应的接枝共聚物,提高共混体系的相容性。

离聚体 N. Mekhilef 等^[33]研究了乙烯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸钠离聚体和乙烯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸盐离聚体对 PE/PC 共混体系的增容作用。

双增容剂 Masclal 等^[34]用聚羟基二酐 A 醚与(乙烯/甲基丙烯酸)共聚物的钠盐同时增容 HDPE/PC 体系,这种增容方法是针对极不相容共混体系进行设计的,通过添加两种增容剂产生强制性增容从而提高共混体系的相容性,其中(乙烯/甲基丙烯酸)共聚物的钠盐对能结晶的组分还起到成核剂的作用。

3 结语

目前,对 PC 与 PE 体系的相容性研究相对较少,其增容的方法也很有限。但是随着我国工业的迅速发展,PC 与 PE 共混物的应用领域将不断扩展,需求量将日益增加,对 PC 与 PE 的相容性要求也将日益提高。今后 PC 与 PE 体系增容研究的趋势和方向将是增容剂选用的高效无毒化、共聚物增容机理研究、E/AA 或 E/VAC 反应增容研究,对 PC 与 PE 体系相容性的深入研究,对于获得质高、价廉的 PC 与 PE 共混材料具有重要的意义。

REVIEW ON THE COMPATIBILIZATION TECHNIQUES OF PE/PC BLENDS

Zhao Yin, Yin Bo, Yang Mingbo

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT The compatibilization techniques of PE/PC blends are reviewed. The PC/PE blends are compatibilized by using grafting, radiation method and adding PE grafting copolymer or other reactive compatibilizers. The problems in these works are discussed and development trend of the compatibilization techniques is pointed out in this paper.

KEYWORDS polyethylene, polycarbonate, compatibilization

高性能聚碳酸酯纳米复合材料问世

美国康纳尔大学最近研究成功一种可用作手机外壳的高性能聚碳酸酯(PC)纳米复合材料,并在中国的手机制造

参考文献

- Peter P. Journal of Plastics Engineering, 1988, 44(6): 47
- 郑学晶,等. 中国塑料, 1999, 13(2): 27
- Gaylord Y G. J Appl Polym Sci, 1989, 38: 359
- Gaylord Y G. J Appl Polym Sci, 1992, 44: 1 941
- 王益龙,等. 高分子材料科学与工程, 1993(1): 105
- 陈连周,等. 中国粘胶剂, 1996, 5(4): 1
- Samay. J Appl Polym Sci, 1995, 56: 1 423
- 林明德,等. 中国塑料, 1994, 8(3): 40
- 唐颂超,等. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(5): 150
- 吴石山,等. 现代塑料加工应用, 2000, 12(3): 39
- 吴石山,等. 塑料工业, 2000, 28(1): 20
- 吴石山. 化学学报, 2002, 60(7): 1 353
- 高茜斐,等. 合成材料老化与应用, 2001, 30(4): 17
- 阳范文,等. 中国塑料, 2001, 15(7): 58
- 阳范文,等. 中国塑料, 2002, 16(2): 37
- 阳范文,等. 中国塑料, 2003, 17(7): 34
- Yang M B, et al. Polymer Engineering and Science, 1998, 38(6): 879
- 徐鸣,等. 塑料工业, 1998, 26(5): 25
- 李忠明,等. 高分子学报, 2001(1): 32
- 李忠明,等. 中国塑料, 1997, 11(4): 26
- 杨鸣波,等. 中国塑料, 2000, 14(4): 53
- 杨鸣波,等. 工程塑料应用, 2002, 30(2): 1
- 陈宁,等. 合成材料老化与应用, 2004, 33(2): 49
- 阳范文,等. 中国塑料, 2001, 15(3): 28
- Hu J W. Polymeric Materials Science and Engineering, 1993, 9(1): 42
- Dalai S. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(3): 553
- 廖永霞,等. 高分子学报, 2006(6): 907
- 赵印,等. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(6): 201
- Seon J. Polymer Engineering And Science, 2003, 43(6): 1 298
- Pesneau I. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(14): 3568
- 刘新民,等. 现代塑料加工应用, 2004, 16(4): 7
- EP 0577555A1, 1995.
- Mekhilef N, et al. Polym Eng Sci, 1992, 32(13): 894
- Masclal, et al. Advance in Polymer Technology, 1995, 14(4): 327

厂试用。该材料采用新的纳米粘土表面处理方法,可确保其在 PC 基体中分散更均匀,并在较高加工温度下不分解。该复合材料几乎不褪色,而且物性也得到改善。(锐)