

聚酯共混改性聚碳酸酯研究进展

李仙会 陈正南 陈瑞珠

(南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要 综述近年来国内外聚酯共混改性聚碳酸酯的研究进展, 分类介绍聚碳酸酯/半芳香族聚酯、聚碳酸酯/脂肪族或脂环族聚酯及聚碳酸酯/液晶聚酯等各共混体系, 讨论了各体系的相行为、相容性、力学性能及光学性能等。而脂肪族或脂环族聚酯共混改性聚碳酸酯是提高其综合性能的一条好途径。

关键词 聚碳酸酯 半芳香族聚酯 脂肪族聚酯 液晶聚酯 共混

聚碳酸酯(PC)是五大工程塑料之一。因其具有良好的力学性能、耐热性能、电性能和高的透光率, 特别是好的耐冲击性能和耐高低温性能, 因而被广泛用于电子电器、汽车、照明、仪表、光学、建材、包装和生活日用品等。通常所用的是双酚 A 型 PC, 因分子链中含有大量的苯环, 分子刚性较大, 空间位阻大, 故其熔融温度高, 加工困难, 难于制得大型薄壁制品, 制品残余应力大, 易发生应力开裂, 而且 PC 的耐磨性和耐溶剂性差。这些都使得 PC 在应用中受到限制, 因此对 PC 的改性研究成为很重要的研究课题。而用聚酯与 PC 共混是改性 PC 的一种好方法。笔者就近年来聚酯共混改性 PC 的研究状况进行综述。

1 半芳香族聚酯改性 PC

1.1 聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)改性 PC

PBT 具有优异的力学性能, 耐化学腐蚀, 易于成型加工等特点。用它与 PC 共混, 可提高 PC 的流动性, 改善加工性和耐化学药品性。但是由于 PBT 易结晶, PC 与 PBT 共混时易发生相分离, 界面粘结性差, 形成的共混体系冲击强度低。提高 PBT 与 PC 相容性的方法有两种, 其一是加入增容剂, 其二是使 PC 与 PBT 之间发生酯交换反应。

用弹性体作为 PC/PBT 的抗冲击改性剂, 体系的拉伸强度、缺口冲击强度和弯曲强度都较 PC 有大幅提高。(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)也可以作为 PC/PBT 的增容剂^[1]。

刘佑习等^[2]采用在 PC/PBT 体系中添加离聚体 Surlyn 9020[(乙烯/甲基丙烯酸)共聚物部分羧基被中和后的产物]改善其冲击性能。不含离聚体时, 体系冲击强度为 251.23 J/m, 离聚体含量为 5 份时, 为 379.78 J/m; 随着离聚体含量的增加, 共混体系的缺口冲击强度也相应提高, 但当离聚体含量超过 15 份后, 冲击性能逐渐降低。

PC 和 PBT 之间发生酯交换反应, 可以提高其相容性。长井寿司^[3]用 PC 和 PBT 在酯交换催化剂的存在下, 制得 PC/PBT 共混物, 其综合性能良好。共混物只有一个玻璃化转变温度(T_g), 说明两者相容性好, 而且透光率能达到 89.8%, 有很好的透明性。在另外一篇专利^[4]中用与 PC 折光率相近的玻璃纤维增强 PC/PBT, 不但体系的综合性能良好, 而且还有很好的透明性, 可以做玻璃的代替材料。

L. K. Nicholson 等人^[5]用磺化的 PBT 与 PC 共混, PBT 的磺化率为 0 ~5% 时, 共混体系的结晶率为 40%, 磺化率为 5% ~11% 时, 结晶率为 25% ~30%, 随着磺化率增大, 结晶率降低, 体系透明性变好。

1.2 聚对苯二甲酸乙二酯(PET)改性 PC

PET 也具有较好的力学强度和耐化学药品性。PC/PET 既有 PC 的刚性和耐热性, 又有 PET 的耐溶剂性。而且 PET 的加入还能改善 PC 的加工流动性。

张军^[6]研究了 PET 共混改性 PC 体系的结构、形态和性能及催化剂的作用。当 PC/PET = 25/75 时, 在介电损耗角正切-温度曲线上, 两个内移的玻璃化转变峰之间出现了第三个峰, 这表明在 PC 和 PET 两相之间形成了界面层, 此时 PC 和 PET 的相容性最好。催化剂的加入会促进酯交换反应的进行, 使原本两个玻璃化转变峰(88.8℃、149.2℃)变成了一个峰(115.9℃), 而且也降低了熔点和熔融热。同时还发现加入催化剂后, 体系的力学强度有不同程度的降低, 这是由于酯交换反应改变了共混物的相结构所造成。

催化剂种类对 PC/PET 体系的酯交换反应有较大影响。通过使用几种不同的催化剂进行比较, 发现钨系催化剂与传统的催化剂(如钛类)相比有较高的催化活性, 而且没有副反应。同时也发现酯交换反应主要发生于两相的界面处^[7]。

当 PC 和 PET 酯交换反应到一定程度时, 可以生成 PC/PET 的共聚物, 这是一种无定型的均相共聚物。Dezhu Ma^[8]研究了该共聚物与 PET 和 PC 的三元共混体系, DSC 的结果表明, PC/PET 共聚物是 PC 和 PET 共混很好的增容剂。当 PC/PET 共聚物的含量到 60% 时, 体系是完全相容的。而且 PC/PET 共聚物的加入可以降低 PC 相和 PET 相之间的界面张力。

Zhi-Li Liao 等^[9]研究了橡胶增韧的 PC/PET 共混体系的力学性能。在体系中添加聚丙烯酸丁酯, 随着加入量增加, 脆韧转变温度降低, 缺口冲击强度提高, 当加入 2.5 份的橡胶组分时, 脆韧转变温度为 65℃, 缺口冲击强度为 480 J/m; 而加入 20 份时, 脆韧转变温度为 0℃, 缺口冲击强度为 680 J/m。

1.3 PET/PCL 共聚酯改性 PC

PET/PCL 是由乙二醇、低分子量聚己内酯和对苯二甲酸共聚而成的一种多嵌段共聚酯。

Dezhu Ma 等人^[10]研究了 PET/PCL 共聚酯共混改性 PC 的相容性,当共聚酯中的对苯二甲酸乙二醇酯(ET)含量为 60% 以下时,共混体系只有一个 T_g ,说明 PET/PCL 共聚酯与 PC 是相容性体系。

Zhong-ping Zhang 等人^[11]采用 IR 和 ¹H-NMR 分析了 PET/PCL 共聚酯(ET/CL = 50/50)与 PC 的共混体系。发现 PC 既能与共聚酯中的 PET 链段发生酯交换反应,也能与共聚酯中的 PCL 链段发生酯交换反应,通过¹H-NMR 分析表明 PC 与两种链段发生酯交换的比例是相当的。加入 Ti 化合物可显著促进酯交换反应。

1.4 以脂环族二醇制得的半芳香族聚酯改性 PC

以脂环族二醇制得的聚酯是由对苯二甲酸(或间苯二甲酸)与 1,4-环己烷二甲醇(或其它的脂环族二元醇)及乙二醇缩聚而得的聚酯。

由对苯二甲酸与 1,4-环己烷二甲醇和乙二醇合成共聚酯国内已有报道^[12],并对该聚酯的结晶行为进行了研究。共聚酯的结晶速率随环状单体加入量增加而降低,当 1,4-环己烷二甲醇加入量为 15% (mol) 时,结晶速率明显低于 PET,而当 1,4-环己烷二甲醇的含量达到 25% (mol) 时,所得的聚酯不结晶。

J. A. Campbell^[13]等人用 1,4-环己烷二甲醇和对苯二甲酸与间苯二甲酸制得的共聚酯对 PC 进行共混改性,通过 DSC、DMTA 均测得体系有单个 T_g ,表明二者是相容体系。

D. L. Allen 等^[14]采用 1,4-环己烷二甲醇和乙二醇与对苯二甲酸、间苯二甲酸缩聚而成的共聚酯共混改性 PC。共聚酯与 PC 比例一定的情况下,共聚酯中乙二醇与 1,4-环己烷二甲醇的配比对共混物性能有影响。当乙二醇/1,4-环己烷二甲醇摩尔比为 0.7/0.3 时,共聚酯与 PC 共混体系的光线透过率最高为 67%,冲击强度最高 85.34 J/m;当乙二醇/1,4-环己烷二甲醇摩尔比为 0.35/0.65 时,共混体系的光线透过率最低为 87.4%,冲击强度最低为 976.12 J/m。

C. K. Samios^[15]用由 1,4-环己烷二甲醇、乙二醇和对苯二甲酸(摩尔比为 1/2/3)制得的聚酯与 PC 共混。该类聚酯的加入可以增强 PC 的延展性能和耐烃类溶剂开裂性能。由 DMA 分析显示,共混物为相容体系。力学性能分析得知,随体系内聚酯含量增加,其强度有轻微降低,最后趋于定值,而断裂伸长率却从 153% 升高到了 300%。

S. W. Scott^[16]用由 1,4-环己烷二甲醇与对苯二甲酸合成的聚酯与 PC 共混。用该聚酯共混改性 PC 可以提高共混体系的断裂伸长率,降低其熔体粘度和弯曲弹性模量。在体系中加入玻璃纤维可以提高弯曲弹性模量、拉伸强度和弯曲强度,但断裂伸长率大幅度降低。因此,有理由相信控制玻璃纤维和聚酯在共混物中的比例,一定可以得出一种力学性能比 PC 更优异,而加工性能也好于 PC 的共混体系。

还有专利^[17]报道,用不同比例的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇和乙二醇的混合二醇与对苯二甲酸制得共聚酯,用它来对 PC 进行共混,得到的共混物冲击强度高,弯曲弹性模量和强度大,而且透明性很好。

2 脂肪族或脂环族聚酯改性 PC

因为 PC 中含有大量的苯环,使得它有较大的变黄指数。通常的改性方法虽然可以提高 PC 的综合性能,但仍然有一些性能降低,如透明性。脂肪族或脂环族聚酯因为其结构中不含有芳环,故可以改善 PC 的耐黄变性能。

2.1 聚己内酯改性 PC

研究表明聚己内酯(PCL)共混改性 PC 是相容体系。这可从共混物的 T_g 和共混物的熔点得到证明。

对 PCL 共混 PC 的相行为研究表明,虽然 PC 在 150℃ 以下是不结晶的,但是共混后,当 PCL 含量高于 40% 时,在富 PCL 的区域 PCL 和 PC 都结晶。此时 PC 结晶主要是由于 PCL 诱导结晶引起的。而在富 PC 区,两种结晶都被抑制。在 PCL 含量低于 40% 时,两组分则都是不结晶的^[18]。TGA 研究表明,PCL 的加入降低了体系的分解温度,即使只是在 PC 中加入 10% 的 PCL 也使体系分解温度明显降低。

M. Shuster^[19]研究了 PCL 含量低于 30% 的 PC/PCL 体系。当 PCL 含量低于 20% 时,共混物的屈服强度和拉伸弹性模量都有一定的提高,但是其冲击强度却降低了约 50%,断裂伸长率也从 65% 降低到了 10%。表 1 为 PC/PCL 共混物的密度。从表 1 可以看到,实测值比计算值要大。研究还表明,随 PCL 用量增加, T_g 逐渐降低。对于这些现象不能用体系结晶来解释,因为 PCL 含量低于 40% 时,体系是不结晶的。通过进一步的研究,认为这是由 PCL 加入所产生的反增塑作用引起的。

表 1 PC/PCL 共混物的密度

组成 (PC/PCL)	实测密度值 /g · cm ⁻³	计算密度值 /g · cm ⁻³	差值
100/0	1.200	1.200	0
95/5	1.201	1.195	0.006
90/10	1.203	1.189	0.014
80/20	1.203	1.179	0.024
70/30	1.196	1.168	0.028
0/100	1.094	1.094	0

笔者用 PCL 熔融共混改性 PC,当体系中 PCL 含量低于 30% 时所得到的力学性能(见表 2)也和以上的文献结论相吻合。

表 2 不同含量 PCL 共混 PC 的力学性能

PCL 含量 /%	拉伸强度 /MPa	冲击强度 /J · cm ⁻²
0	63.05	0.505
9.1	69.70	0.163
13.0	67.27	0.130
16.7	70.58	0.081

清水久永等^[20]用 5% ~15% 的 PCL 和 PC 共混,以玻璃纤维作为增强材料,用酯交换催化剂来促进 PCL 和 PC 之间

的酯交换反应,最终制得了加工性能好、高刚性的透明材料。其耐黄变性能有所改善,力学性能和透明性都很好,透光率约为 92%。

2.2 聚(1,4-环己烷二甲酸-1,4-环己烷二甲醇)酯改性 PC
聚(1,4-环己烷二甲酸-1,4-环己烷二甲醇)酯(PCCD)是由 1,4-环己烷二甲酸和 1,4-环己烷二甲醇制得的聚酯。为了改善 PC 的透明性和耐黄变性能,美国专利^[21]用 PCCD 对 PC 进行共混改性。该聚酯 T_g 为 53℃, T_m 为 200℃。该聚酯可以大大改善 PC 的流动加工性能,提高缺口冲击强度和耐候性。该共混体系的透明性也很好,可见光透过率为 88% ~90.2%,可作为光盘料使用。

F. Hoefflin^[22]研究了 PCCD 含量对共混改性 PC 物理性能的影响,见表 3。

表 3 PCCD 含量对 PC/PCCD 力学性能的影响

PC 含量 / %	PCCD 含量 / %	冲击强度 / J · m ⁻¹	弯曲强度 / MPa
100	0	853.44	92.39
80	20	853.44	88.27
65	35	906.78	79.98
50	50	960.12	75.85
35	65	1066.80	65.50
20	80	1280.16	57.92
10	90	960.12	51.71
0	100	640.08	47.58

从表 3 可以得出,随着 PCCD 含量的增加,缺口冲击强度提高,直到 PCCD 含量为 75%时,达到最大,此后增加 PC-CD 含量,缺口冲击强度逐渐降低,最后降到纯 PCCD 的缺口冲击强度。而挠曲强度随着 PCCD 含量的增加成线性降低。所以当 PC/PCCD = 25/75 时,体系可以获得较为理想的力学性能。而且 PC/PCCD = 25/75 体系的可见光的透光率大于 80%。

C. E. Scott 等^[23]用由 1,4-环己烷二甲酸与 1,4-环己烷二甲醇(CHDM)和 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇(TMCD)缩聚而成的共聚酯与 PC 共混。所用的 CHDM 和 TMCD 均为反式,因为它可提供更好的冲击强度。使用的 PC 是二烷基二苯基环烷基 PC 和双酚 A 型 PC。试验发现,对于相同的聚酯组成,采用不同的 PC,会影响体系的相容性。如 CHDM/TMCD = 40/60 时的共聚酯与上述前一种 PC 形成的共混体系透明,只有一个 T_g ,而与双酚 A 型 PC 形成的体系不透明,且有两个 T_g 。另有文献报道^[24],由于聚酯中 CHDM 和 TMCD 的应用,使得共混体系具有良好的耐化学药品性和加工性,而力学强度保持不变,柔韧性 with 纯 PC 相比也显著提高了。

2.3 其它非芳香族聚酯改性 PC

F. H. Borman Willen 等人^[25]用聚(1,4-环己烷二甲酸-1,4-丁二醇)酯(PBCD)共混改性 PC。发现 24.8% 的 PC 分别与 74.4% 的 PCCD、PBCD 或聚(对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲醇)酯(PCT)共混,PC/PBCD 体系的冲击强度最低,只

有 26.67 J/m,而 PC/PCCD 和 PC/PCT 的冲击强度分别为 1013.46 J/m 和 640.08 J/m。因此一般关于 PC/PBCD 共混体系的应用介绍的很少。而在共混体系中添加少量 ABS 改性剂,有利于提高其冲击强度。

3 液晶聚酯改性 PC

液晶聚酯具有非常好的热性能和力学性能,由于液晶聚酯所具有的特殊结构,可以用来改善 PC 的熔融加工性能和力学性能。通常用于改性 PC 的液晶聚酯是热致型液晶聚酯。

T. T. Hsieh 等人^[26]用由对羟基苯酸和 2-羟基-6-萘酸合成的液晶聚酯与 PC 进行共混。该体系的两相是不相容的,但因液晶聚酯和 PC 之间存在一定的酯交换反应,所以当液晶聚酯含量较高时(大于 30%)就会变为部分相容的体系。

同时还发现,此时 PC 相的 T_g 提高,这主要是由于酯交换反应使得 PC 中引入了刚性很大的液晶聚酯的链段,增加了 PC 链的刚性所致。

J. H. Chang^[27]用含有烷侧基的液晶聚酯(由溴代对苯二甲酸和己基对苯二酚聚合得到)对 PC 进行溶液共混。该体系为不相容体系。液晶聚酯的加入使得体系的耐热性有所降低。

例如当液晶聚酯含量为 20% 时,其起始分解温度为 424℃,而纯 PC 的起始热分解温度为 485℃。当液晶聚酯含量在 0 ~20% 时,共混物的力学性能明显升高,当液晶聚酯的含量为 10% 时,其力学性能最大,拉伸强度为 120 MPa,模量为 1.93 GPa,而纯 PC 相应的值只有 57 MPa 和 1.51 GPa。当液晶聚酯含量高时,体系性能下降,主要是由于两相间的界面粘接力差引起的。

在热力学上,刚性分子和柔性分子很难相容,所以对液晶聚酯与 PC 而言,简单的二元共混很难达到好的相容性。利用嵌段或接枝共聚物作为增容剂是相容化技术的一个重要手段。加入含有液晶链段的嵌段或接枝共聚物可以起到很好的增容作用。杜新宇^[28]研究了热致液晶聚酯 PET/60PHB 与 PC 共混,以液晶聚酯酰胺和 PC 的多嵌段共聚物作为增容剂。增容剂的加入有效地降低基体 PC 的 T_g ,提高了两者的相容性。随嵌段共聚物含量的增加,共混物拉伸强度有所提高,拉伸弹性模量提高了 15%,同时,冲击强度也得到了提高。通过 SEM 的观察发现,嵌段共聚物的加入改进了共混体系中两相间界面粘合,促进了液晶高分子分散相的变形。

肖茹等^[29]以 60PHBPET/PC 嵌段共聚物作为增容剂,研究了 PC 和液晶共聚酯(60PHBPET)的共混体系,只要加入少量(2% ~4%)增容剂就能改善 PC/60PHBPET 共混体系的分散性和相稳定性。

K. H. Wei^[30]研究由对羟基苯酸和 2-羟基-6-萘酸合成的液晶共聚酯(摩尔比为 27/73)与 PC 共混,以 PC 和羟基苯酸酯与对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物进行酯交换的产物作

为增容剂。结果显示加入少量(2%)的增容剂可以明显提高 PC/液晶共聚酯共混体系的力学性能,拉伸弹性模量提高 24%,拉伸强度提高 54%。但是体系的冲击强度却有所降低。

4 结语

对 PC 共混改性可以大大改善它的加工流动性,提高其综合性能,是扩大 PC 应用范围的好方法,其中脂肪族或脂环族聚酯因其本身所固有的特性,可以改善 PC 的耐黄变性能和冲击强度,并能保持其好的透明性,因而是提高 PC 综合性能的一条好的途径。

参考文献

- 1 塑料工业编辑部. 塑料工业, 1997, 25(2): 59
- 2 刘佑习. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(2): 67
- 3 长井孝司. 日本专利, 特开平 9-176464. 1997-7-8
- 4 长井孝司. 日本专利, 特开平 9-95607. 1997-4-8
- 5 Nicholson L K. Polymer, 1999, 40(22): 6099
- 6 张军, 等. 高分子材料科学与工程, 1990, 6(4): 25
- 7 Fiorini M. Polymer, 1997, 38(2): 413
- 8 Ma Dezhu. J Polym Sci: Part B, 1999, 37(21): 2960
- 9 Liao Zhi-Li. J Appl Polym Sci, 1994, 52(8): 1115
- 10 Ma Dezhu. Polymer, 1995, 36(20): 3963
- 11 Zhang Zhong-ping. J Polym Sci: Part A, 2001, 39(1): 232
- 12 应燕, 等. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(1): 120
- 13 Campbell J A. Polymer, 2001, 42(10): 4731
- 14 Allen D L, et al. USP 4786692. 1988-11-22
- 15 Samios C K. Polymer, 2000, 41(15): 5759
- 16 Scott S W. USP 4391954. 1983-07-05
- 17 Scott C E, et al. USP 6011124. 2000-01-04
- 18 Cheung Y W. Macromolecules, 1994, 27(9): 2512
- 19 Shuster M. Polym Eng & Sci, 1994, 34(21): 1613
- 20 清水久永, 等. 日本专利, 特开平 10-287804. 1998-10-27
- 21 Brian W M, et al. USP 2002035207. 2002-03-21
- 22 Hoefflin F. WO 99/63002. 1999-12-09
- 23 Scott C E, et al. USP 5942585. 1999-08-24
- 24 Bussink J, et al. USP 4267096. 1981-05-12
- 25 Borman Willem F H, et al. USP 5486562. 1996-01-23
- 26 Hsieh T T. J Appl Polym Sci, 2000, 77(10): 2319
- 27 Chang J H. Polym Eng & Sci, 1997, 37(9): 1564
- 28 杜新宇, 等. 复合材料学报, 1999, 16(3): 34
- 29 肖茹, 等. 合成技术及应用, 1998, 13(2): 14
- 30 Wei K H. J Appl Polym Sci, 1997, 63(12): 1527

ADVANCE IN THE RESEARCH OF BLENDING POLYCARBONATE WITH POLYESTER

Li Xianhui, Chen Zhengnan, Chen Ruizhu

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

ABSTRACT The advance in the research of the blending polycarbonate with polyester at home and abroad is reviewed. Such blending polycarbonates with polyesters as polycarbonate/semi-aromatic polyester, polycarbonate/aliphatic or alicyclic polyester and polycarbonate/liquid crystalline polyester blending systems were introduced. The optical, mechanical properties and miscibility of these blends were also discussed in detail. Blending polycarbonate with aliphatic or alicyclic polyester is a valuable method to improve the comprehensive properties of polycarbonate.

KEYWORDS polycarbonate, semi-aromatic polyester, aliphatic polyester, liquid crystalline polyester, blend

欢迎订阅《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》

为推动我国工程塑料加工应用技术进步,中国工程塑料工业协会加工应用专委会于 2002 年 10 月 26 日~29 日在浙江余姚市召开“2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会”。为配合这次会议,《工程塑料应用》杂志社从本次会议征集的众多来稿中优选了 100 篇优秀论文,编辑出版了本次会议的论文集。论文内容涉及有关工程塑料的合成、改性、生产、加工、应用、测试、模具、加工设备、文献综述、供需市场及预测等。在这些论文中,既有 WTO 与中国石油和化学工业、直面入世后的中国工程塑料工业、我国塑料机械制造业概况及展望等对行业发展有关的指导性专论;也有塑料加工新工艺、塑料改性实用技术、塑料模具设计及热流道等新技术、塑料模具优质材料及表面处理技术、计算机在塑料模具设计制造中的应用等反映塑料改性、加工、应用等最新发展的论文。

该论文集内容丰富、技术水平高,集中当前行业人士关

心的“热点”、“难点”问题,展示了我国工程塑料加工应用技术研究的最新成果,适于从事工程塑料研究、生产和教学的同行们阅读。欢迎订阅。

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 50 元/册;
《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》 36 元/册;
《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 40 元/册。

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

电话:0531-5816706-802, 805 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