

聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯 共混物的增容改性

罗 筑¹, 于 杰², 陈兴江², 刘一春¹, 李 宏³, 廖永灵¹

(1. 贵州大学材料冶金学院, 贵州 贵阳 550003; 2. 贵州省材料技术创新基地, 贵州 贵阳 550003;
3. 贵州师范大学, 贵州 贵阳 550003)

摘要:研究了利用酯交换反应生成的共聚酯对 PC/PBT 共混体系的增容效果, 以及对材料的力学性能、微观结构和耐有机溶剂性能的影响。结果表明, 随相容剂加入量的增大, 材料力学性能出现极大值, 材料微观形态显示, 相容剂加入对材料增容效果显著, 而加入量不足或过量时, 在界面的分布的连续性降低, 增容作用降低, 性能下降。相容剂的加入使材料耐有机溶剂性能得到进一步提高。

关键词:聚碳酸酯; 聚对苯二甲酸丁二醇酯; 酯交换; 共混

中图分类号: TQ325.14

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0162-04

Study of compatible modification of PC/PBT blends

LUO Zhu¹, YU Jie², CHEN Xing-jiang², LIU Yi-chun¹, LI Hong³, LIAO Yong-ling¹

(1. College of Material and Metallurgical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China;

2. Material Technology Innovation Base of Guizhou Province, Guiyang 550003, China;

3. Guizhou Normal College, Guiyang 550003, China)

Abstract: A compatibilizer was synthesized by transesterification, and the compatibility of PC/PBT blending material modified by the compatibilizer was studied, with the mechanical properties, microstructure and solvent resistance property tested and analyzed. Results showed that the maximal value of different mechanical properties was discovered with different content of the compatibilizer. The microphotographs of the material fracture surface showed that the compatibility of PC/PBT was obviously improved by the compatibilizer, and the solvent resistance property of the blends was further improved by the compatibilizer. On the other hand, deficient or excessive content of the compatibilizer was distributed discontinuously on interface, so the effect of the compatibility and properties of the material were decreased.

Key words: polycarbonate; polybutylene terephthalate; transesterification; blend

双酚 A 聚碳酸酯(PC)是几乎无色的玻璃态无定型聚合物,是一种综合性能优良的工程塑料,但熔体黏度高,加工性能差,尤其是耐有机溶剂性能差,使应用范围受到限制。聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)为结晶型工程塑料,具备优异的电性能、耐有机溶剂和化学腐蚀性能、易于成形加工等特点,将其与 PC 共混,可提高 PC 的流动性和耐化学性。两者虽然溶解度参数较为接近,可部分相容^[1-2],但由于共混时 PBT 的结晶促进相分离,存在较大的团聚现象^[3],产生冲击脆性,而采用弹性体增韧的方法则导致强度的降低^[4-5]。通过增容提高两者相容性,改善界面状况,是提高共混材料力学性能的有效手段。一定条件下熔融共混及后续的加工中可产生酯交换反应,形成的共聚酯可提高相容性,但不受控的酯交换反应使分子量下降,导致共混体系力学性能劣化。

笔者首先在催化剂作用下利用 PC 与 PBT 酯交换反应制得含共聚酯成分的相容剂,然后在采取抑制酯交换反应的措施下,将其加入到 PC/PBT 共混体系中,研究对材料的力学性能、微观结构和耐溶剂性能的影响,并通过微观形态分析对结果进行验证。

1 实验部分

1.1 主要材料

PC, 中黏度, 重庆长风化工厂生产; PBT, HV1010, 韩国乐喜公司生产; 钛酸酯, NDZ311, 南京曙光化工厂生产; 亚磷酸三苯酯(TPPi), 试剂, 新西试剂厂。

1.2 共混物的制备

将 PC 和 PBT 在 110℃ 下于热风循环干燥箱中干燥 8 h 后将各组分按配方称好, 用 TSE-40 双螺杆

挤出机(长径比为44)挤出造粒。

相容剂的制作主要为利用酯交换反应形成一部分共聚酯,PC与PBT按6:4的质量比,钛酸酯对酯交换反应有催化作用^[6],本实验加入0.2%质量分数的钛酸酯作催化剂,加工温度为280℃,控制螺杆转速,物料在料筒内停留2 min。

在PC/PBT共混体系中加入相容剂制作共混物时,则应阻止酯交换反应发生,研究表明加入亚磷酸三苯酯可与催化剂形成络合物,有效抑制酯交换反应的发生^[2],实验中将亚磷酸三苯酯作为抑制剂加入,加工温度为250℃。

1.3 性能检测

1.3.1 力学性能

将共混物粒料干燥后注塑成标准样条,在INSTRON 8501型材料试验机上测定材料拉伸性能,在XJJ-50型简支梁冲击试验机上测定材料冲击性能。

1.3.2 熔体流动指数

采用XRL-400型熔体指数测定仪,温度260℃,负荷1.2 kg,口模直径2 mm,切料时间2 min,换算成10 min流出物料的质量。

1.3.3 结构分析和断口微观形态分析

采用MAGNA750型红外光谱仪对样品进行结构分析;对试样开出尖锐缺口,并用锋利的刀片在缺口根部刻出划痕,试样在液氮中浸泡3 h后取出迅速冲断,用二氯甲烷对冲击断口进行48 h的蚀刻后进行喷碳处理,用KYKY-1000B型扫描电镜对断口进行观测和分析。

1.3.4 耐溶剂性能检测

以跨距70 mm支撑试样平行段(截面4 mm×10 mm)两端,上表面中部施加0.5 kg砝码,常温下完全浸入二氯甲烷,观察并记录试样表面开裂时的浸泡时间。

2 结果与讨论

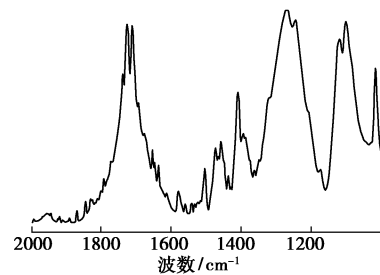
2.1 红外光谱分析

PC单元链的结构式为 $\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—O—C(=O)—O—}$, PBT

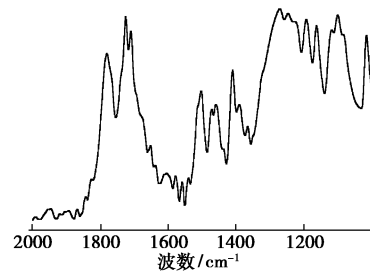
单元链的结构式为 $\text{—C(=O)—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—C(=O)—O—(CH}_2\text{)}_4\text{—}$ 。由于PC和PBT的C=O基团的相邻原子(基团)不同,PC的C=O伸缩吸收峰在 1780 cm^{-1} 附近,PBT的C=O伸缩峰则在 1720 cm^{-1} 附近。

熔融共混时加入钛酸酯对PC、PBT之间的酯交换反应起到催化作用,酯交换反应生成嵌段或无规

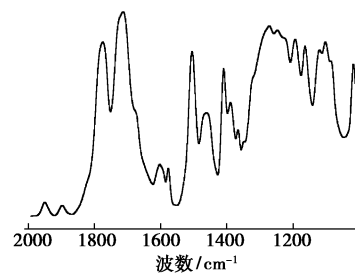
共聚酯。PBT的红外光谱如图1(a)所示,PC、PBT按6:4混合,加入1%酯交换反应抑制剂亚磷酸三苯酯,加工温度为250℃下共混造粒,红外光谱如图1(b),以上PBT的C=O红外峰出现分裂,Hopfe等的研究表明,与PBT晶体有序结构中出现的g-t-g和t-t-t不同的构象形式有关,当在熔融的无序状态下时,分裂峰合并为一较宽的单峰^[7]。图1(b)表明,PC的加入并未明显改变PBT的结晶状况。而PBT按6:4混合,加入0.2%的钛酸酯催化剂时,加工温度为280℃下共混造粒,机筒内停留时间2 min,红外光谱如图1(c),PBT的C=O红外峰为一单峰,且与



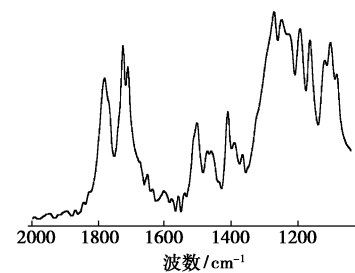
(a) PBT



(b) 加入抑制剂的 PC/PBT 共混物



(c) 加入催化剂的 PC/PBT 共混物



(d) 加入相容剂和抑制剂的 PC/PBT 共混物

图1 红外光谱

图 1(a)比较,一些可能与结晶有关的精细结构发生变化,表明酯交换反应形成的共聚酯严重阻碍了 PBT 的结晶过程,在此条件下获得的共混物呈透明状,亦说明该共混物向无定形的单相转化,形成的共聚酯可作为 PC、PBT 的相容剂。PC、PBT 按质量比 6:4 混合,加入 12% 的前述已产生酯交换反应的 PC/PBT 共混物(相容剂),同时加入 1% 质量分数的抑制剂亚磷酸三苯酯,250℃ 下共混造粒,红外光谱如图 1(d),与图 1(b)比较无明显差异,表明抑制剂的作用明显,未进一步产生明显的酯交换反应。

2.2 材料的力学性能

制备的相容剂、未加入相容剂的 PC、PBT 按质量比 6:4 的配合,250℃ 下共混造粒的性能比较见表 1,制做的相容剂熔体流动指数显著升高,表明酯交换反应导致分子量降低,使力学性能劣化,强度和冲击韧性大幅降低。

表 1 催化作用下生成的相容剂与相同配比的共混物性能对比

试样	拉伸强度/ MPa	拉伸模量/ MPa	无缺口冲击强度/ kJ·m ⁻²	缺口冲击强度/ kJ·m ⁻²	熔体流动指数/ g·(10 min) ⁻¹
相容剂	52.3	1708	15.8	4.2	8.9
PC 与 PBT 质量比 6:4	69.2	1961	20.4	8.7	4.2

PC、PBT 按质量比 6:4,以及同时加入不同分量的相容剂和 1% 质量分数的抑制剂在 250℃ 下共混,相容剂含量对力学性能影响的检测结果如图 2,表明加入相容剂,使拉伸强度、尤其是冲击强度提高,在相容剂质量分数为 9% 附近出现极大值,在 3% 附近出现极小值,拉伸模量除相容剂质量分数为 3%

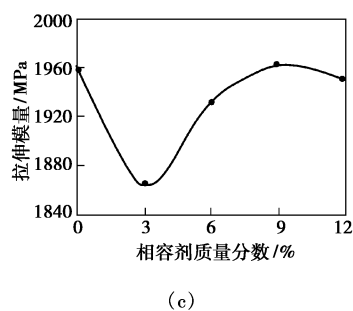
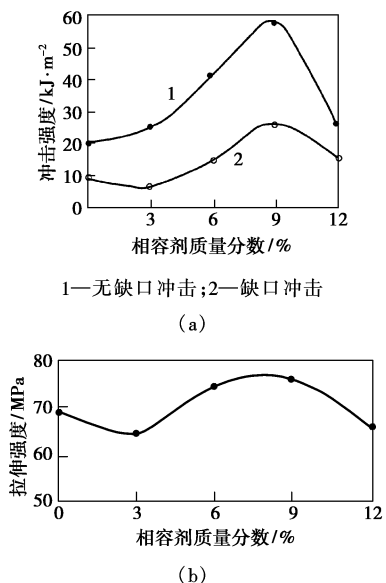


图 2 相容剂含量对力学性能的影响

实验点有所降低外,无明显变化。尽管加入力学性能较差的相容剂及加入的抑制剂有增塑作用,但通过提高 PC、PBT 的相容性可提高材料的力学性能。

2.3 材料的微观形态分析

PC、PBT 均按质量比 6:4 配合,未经蚀刻的低温冲击断面形态如图 3(a)所示,断面表面平整。经酯交换反应的相容剂经蚀刻的低温冲击断面形态如图 3(b)所示,相容剂中的共聚酯大大提高了耐溶剂性能,使相容剂试样的蚀坑变得不明显。不加相容剂、及不同相容剂加入量,并加入抑制剂的共混材料低

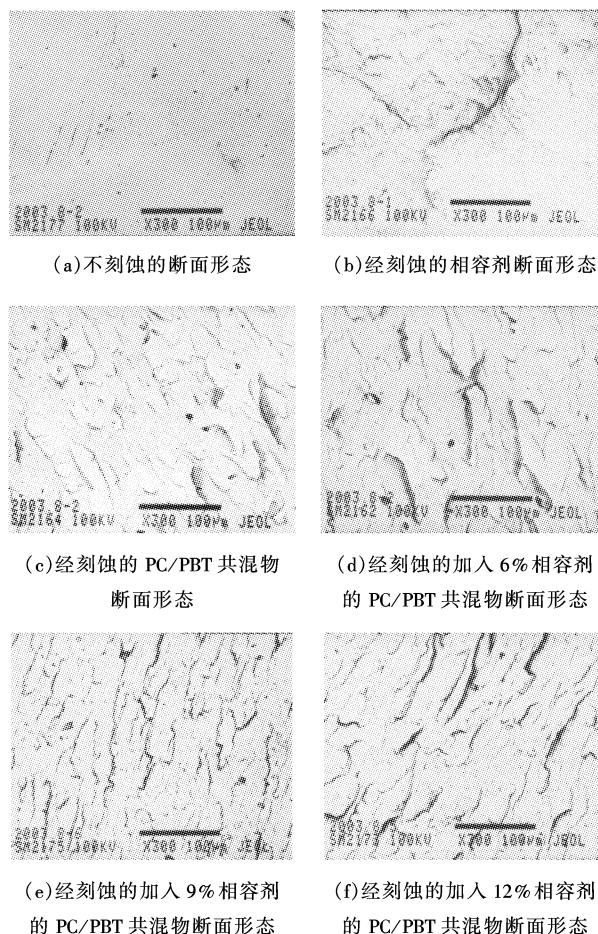


图 3 PC/PBT 共混物的断面扫描电镜形态 (已反色处理)

温冲击断面经蚀刻后的 SEM 照片如图 3(c)、(d)、(e)、(f),图中的蚀坑为 PC 被溶解后残留的凹坑,由于 PC 黏度较高,虽 PC 分量占优,但两者基本共为连续相。

未加入相容剂的断面形态如图 3(c),其特征与加入适量相容剂的断面形态有所不同,界面厚度小。如图 3(d)、(e)、(f)所示,黑色条纹为界面被溶胀的部分(为便于观察,图中已作反色处理,实际照片中应为白色条纹),相界面为 PC、PBT 成分的过渡,相容剂的加入增大了界面厚度。如图 3(d),相容剂加入量较小时,相容剂不能在界面连续分布,无法形成连续的有一定厚度的界面;如图 3(e),相容剂质量分数为 9%时,相容剂在界面的连续性和结构的细化较为理想;如图 3(f),随着相容剂含量的进一步增加,蚀坑尺寸反而增大,界面层厚度仍继续增大,但界面层的连续性有所降低,表明分布于界面的过量的共聚酯相容剂倾向于自身的聚集产生“粗化”现象,破坏了连续性,反而对 PC、PBT 的相容性产生不利影响,同时过量的力学性能不佳的相容剂的加入,也会对材料力学性能产生不良影响。材料微观形态特征的变化规律与性能变化规律相一致。

2.4 耐溶剂性能

将 3 种材料:PC、PC/PBT(质量比 6:4)共混物、PC/PBT(质量比 6:4)并加入 9% 质量分数的相容剂和 1% 质量分数抑制剂的共混物,进行耐二氯甲烷溶剂试验,记录表面开裂时间,结果见表 2。结果表

明,PBT 的加入大大提高了材料耐溶剂性能,而部分相容剂的加入使耐溶剂性能的提高更为显著,较为连续的具备一定厚度的相界面层增大了 PBT 对 PC 的保护作用。

表 2 耐溶剂性能比较

耐溶剂性能	PC	PC/PBT	PC/PBT + 相容剂
表面开裂时间/h	0.5	4.1	6.8

参考文献

- [1] Kalkar A K, Siesler H W, Pferfer F, *et al.* Molecular orientation and relaxation in poly(butylene terephthalate)/polycarbonate blends[J]. *Polymer*, 2003, 44(23): 7251 - 7264.
- [2] van Bennekom A C M, Vandenberg D, Bussink J, *et al.* Blends of amide modified polybutylene terephthalate and polycarbonate: phase separation and morphology[J]. *Polymer*, 1997, 38(20): 5041 - 5049.
- [3] Kalhor M S, Gabrys B J, Wojciech Z, *et al.* Small angle neutron scattering study of SPBT/PC blends[J]. *Polymer*, 2001, 42(4): 1679 - 1690.
- [4] 冯继云,李松,张增民. PC/弹性体体系的性能、结构及应用[J]. *中国塑料*, 1992, 6(2): 25 - 33.
- [5] 赵梓年,沈惠玲,张巧恩. 相容剂对 PBT/PC 共混体系性能的改进[J]. *现代塑料加工应用*, 2001, 13(3): 13 - 15.
- [6] van Bennekom A C M, Plumiers D T, Bussink J, *et al.* Blends of amide modified polybutylene terephthalate and polycarbonate: transesterification and degradation[J]. *Polymer*, 1997, 38(12): 3017 - 3024.
- [7] Pompe H G, Eichhorn K J. Ordered structures and progressive transesterification in PC/PBT melt blends studied by FT i. r. spectroscopy combined with d. s. c. and n. m. r.[J]. *Polymer*, 1997, 38(10): 2321 - 2327. ■
- [5] Minghua Ho, Daming Wang, Hsyucjen Hsich, *et al.* Perparation and characterization of RGD-immobilized chitosan scaffolds[J]. *Biomaterials*, 2005, 26: 3197 - 3206.
- [6] 姚康德,尹玉姬,成国翔,等. 壳聚糖基聚合物的生物医学研究进展[J]. *高技术通讯*, 1998(9): 55 - 58.
- [7] Raju K M, Raju M P. Synthesis and swelling properties for superabsorbent copolymers[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2001, 20(2): 146 - 154.
- [8] Khalid M N, Agnely F, Yagoubi N. Water state characterization, swelling behavior, thermal and mechanical properties of chitosan based networks[J]. *European Journal of Pharamaceutical Sciences*, 2002, 15(5): 425 - 432.
- [9] Miya M, Iwamoto R, Mima S. Ft-ir study of inter-molecular interactions in polymer blends[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1984, 22: 1149 - 1151.
- [10] 柳明珠,程熔时,钱人元. 聚乙烯醇水凝胶溶胀特性研究[J]. *高分子学报*, 1996(2): 234 - 239. ■

(上接第 161 页)

参考文献

- [1] Bernkop-Schnurch A, Hornof M, Guggi D. Thiolated chitosans[J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2004, 57(1): 9 - 17.
- [2] Kerec M, Bogataj M, Veranic P, *et al.* Permeability of pig urinary bladder wall: the effect of chitosan and the role of calcium[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2005, 25: 113 - 121.
- [3] Wan Ngah W S, Ghani S A, Kamari A. Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96: 443 - 450.
- [4] Wan Ngah W S, Kamari A, Koay Y J. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper(II) on chitosan and chitosan/PVA beads[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2004, 34: 155 - 161.