

文章编号:1673-9981(2009)01-0065-04

有机硅磷酸酯对 PBT/PC 酯交换反应的影响

雷彩虹

(广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘 要:用差示扫描量热仪对 PBT/PC 体系在升降温过程中酯交换反应进行了循环跟踪,将有机硅磷酸酯及亚磷酸三苯酯对 PBT/PC 体系酯交换反应的抑制作用进行了比较,并研究了对 PBT/PC 体系力学性能及热性能的影响. 研究表明,有机硅磷酸酯能抑制 PBT/PC 体系酯交换反应、提高 PBT/PC 共混体系的热稳定性.

关键词:聚碳酸酯; 聚对苯二甲酸丁二醇酯; 酯交换反应

中图分类号: TQ322.3

文献标识码: A

聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)/聚碳酸酯(PC)体系是典型的结晶/非晶共混体系,在它们的分子结构中都含有酯基,在成型加工及二次受热过程中 PBT 和 PC 之间很容易发生酯交换反应,一旦发生了酯交换反应,则会使体系的结晶能力明显下降,从而引起材料的力学性能、耐热性降低^[1]. 因此,研究和控制 PBT/PC 体系的酯交换反应就相当重要.

亚磷酸三苯酯(TPPi)作为抑制剂已被详细探讨并报道^[2]. 有机硅磷酸酯是分子结构主链上含有硅的磷酸酯,其具有高的耐热性,与亚磷酸三苯酯相比,更适合 PBT/PC 的高温加工环境. 到目前为止,尚未见将其应用到 PBT/PC 中的报道. 本文用差示扫描量热仪(DSC)分析了有机硅磷酸酯对 PBT/PC 酯交换反应的影响,并与常用的亚磷酸三苯酯进行了比较.

1 实验部分

1.1 原料及试样的制备

台湾长春有限公司生产的 PBT,其熔点为 228.9℃;韩国三洋有限公司生产的 PC,其玻璃化转变温度为 148.9℃. 抑制剂有自行合成的有机硅

磷酸酯,张家港北兴化工有限公司生产的亚磷酸三苯酯. 其它试剂有苯酚、1,1,2,2-四氯乙烷、CH₂Cl₂ 及甲醇,均为化学纯,市场购得.

将由双螺杆挤出机挤出的粒料,在相同的工艺条件下用注塑机制备出标准力学性能测试样条、维卡软化温度测试样条及厚为 0.8 mm 的薄片. 在薄片的相同位置上截取质量为 10~15 mg 的小片,作为 DSC 扫描的样品. 粒料的组成为 $m(\text{PBT}) : m(\text{PC}) = 4 : 1$,抑制剂含量占 PBT/PC 总质量的 2%.

1.2 仪器

美国 PE 公司生产的 Spectrum 400 型傅立叶红外光谱仪,美国 PE 公司生产的 Pyris 7 型差示扫描量热仪(DSC),南京瑞亚生产的 TSE-40 型双螺杆挤出机,宁波海天生产的 LJ80NC 型注塑机.

1.3 DSC 测试

将制备好的 PBT/PC 样品分别放置在 DSC 的铝坩埚内,并在氮气保护气氛下按照以下的温度控制程序,进行两次循环扫描. 由 30℃ 升至 290℃ 的升温过程,其中 30℃ 下恒温 1 min,290℃ 下恒温 3 min,升温速率为 10℃/min;由 290℃ 降至 30℃ 的降温过程,降温速率为 10℃/min. 分别令 t_{m1} 和 t_{m2}

收稿日期:2009-01-06

作者简介:雷彩虹(1975—),女,山西孝义人,副教授,博士.

为两次升温过程中的熔点, t_{c1} 和 t_{c2} 分别为两次降温过程中的结晶温度, 其中熔点取熔融峰值温度, 结晶温度取结晶峰值温度。

1.4 力学性及耐热性测试

拉伸性能和弯曲性能分别按照 ISO527 及 ISO178 标准进行测试, 测试速率分别为 50 mm/min 和 2 mm/min; 冲击性能按照 ISO180 标准进行测试; 维卡软化温度按照 ISO306 标准进行测试, 其中负荷为 5 kg, 升温速率为 50 °C/h。

1.5 FTIR 测试

先将约 4 g 的粒料放在索氏抽提器中, 在 50 °C 下用 PC 的良溶剂 CH_2Cl_2 连续抽提 48 h, 然后往 CH_2Cl_2 溶液中添加甲醇, 把溶解物沉淀出来并过滤, 得到的沉淀物经过 24h 干燥后在傅立叶红外光谱仪上进行红外光谱测试; 用苯酚/四氯乙烷溶剂溶解不溶物, 其中 $m(\text{苯酚}) : m(\text{四氯乙烷}) = 60 : 40$, 再采用上述方法得到沉淀物, 将沉淀物经 24 h 干燥后进行红外光谱测试。

2 结果与讨论

2.1 PBT/PC 体系中酯交换反应的 DSC 研究

图 1 为无抑制剂 PBT/PC 体系在两次升降温过程中的 DSC 曲线。由图 1 可见, 第 2 次升降温过程中的 t_{m2} 和 t_{c2} 均低于第 1 次升降温过程的 t_{m1} 和 t_{c1} , 而且与第 1 次升降温过程中的熔融峰和结晶峰相比, 第 2 次升降温过程中的熔融峰和结晶峰变宽变矮。表明, 在第 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。Kimura^[3] 等人也发现, 随着酯交换反应程度的增强, 熔点及结晶温度降低。

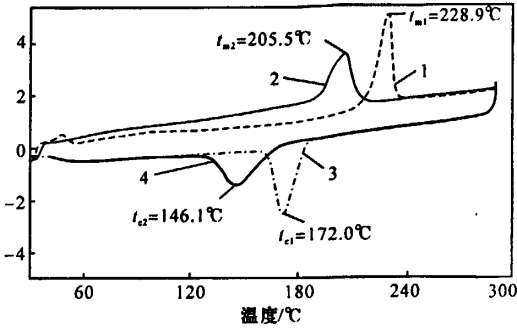


图 1 无抑制剂的 PBT/PC 的 DSC 曲线

1—第 1 次升温曲线; 2—第 2 次升温曲线; 3—第 1 次降温曲线; 4—第 2 次降温曲线

Fig. 1 DSC curve of pure PBT/PC blend

1—heating curves during the first heating stage; 2—heating curves during the secondary heating stage; 3—cooling curves during the first cooling stage; 4—cooling curves during the secondary cooling stage

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 之间的酯交换反应程度越小。表 1 为 PBT/PC 体系的 DSC 测试结果。由表 1 可知, 虽然 PBT/PC+TPPi 体系的结晶温度和熔点比 PBT/PC 体系的有所提高, 但 Δt_c 数值与纯体系的相差不大; PBT/PC+有机硅磷酸酯体系的结晶温度高达 195.4 °C, 比 PBT/PC 体系的高 23.4 °C, 比 PBT/PC+TPPi 体系的高 16.7 °C, 而且 Δt_m 和 Δt_c 数值均小于 PBT/PC 体系, 尤其是 Δt_c , 比 PBT/PC 体系的约低 27.0 °C。这表明, 在 PBT/PC 共混过程及 DSC 两次循环扫描过程中, PBT/PC+有机硅磷酸酯体系与 PBT/PC+TPPi 体系相比, 其结晶性能明显得到改善。有机硅磷酸酯可有效地抑制 PBT 和 PC 在共混过程及 DSC 两次循环扫描过程中酯交换反应的发生。

表 1 PBT/PC 体系的 DSC 测试结果

Table 1 DSC results of PBT/PC system with different inhibitors °C

体系	t_{m1}	t_{m2}	Δt_m	t_{c1}	t_{c2}	Δt_c
PBT/PC	228.9	205.5	23.4	172.0	146.1	25.9
PBT/PC+TPPi	229.7	213.4	16.3	178.7	151.7	27.0
PBT/PC+有机硅磷酸酯	227.3	220.1	7.2	195.4	195.2	0.2

2.2 不同抑制剂对 PBT/PC 体系力学性能及耐热性的影响

不同抑制剂的加入对 PBT/PC 体系的力学性能及耐热性有影响(表 2). 由表 2 可知,抑制剂的加入对 PBT/PC 体系的力学性能影响不大,但对维卡

软化温度有明显的地影响. PBT/PC+有机硅磷酸酯体系的维卡温度比 PBT/PC 体系的高 23.3 ℃、比 PBT/PC+TPPi 体系的高 6.6 ℃. 表明,PBT/PC+有机硅磷酸酯体系的耐热性明显地得到改善,与表 1 中结晶温度提高的结果相一致.

表 2 不同抑制剂对 PBT/PC 体系力学性能及耐热性的影响
Table 2 Effect of different inhibitors on the mechanical and thermal properties of PBT/PC system

体系	拉伸强度 /MPa	弯曲模量 /MPa	弯曲强度 /MPa	缺口冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	维卡软化温度 /℃
PBT/PC	57.4	2800	79.2	6.4	130.5
PBT/PC+TPPi	58.2	2650	78.6	6.6	47.2
PBT/PC+有机硅磷酸酯	56.8	2600	77.9	6.2	153.8

2.3 不同抑制剂对 PBT/PC 酯交换产物的影响

研究表明^[2],PBT 和 PC 之间一旦发生酯交换反应,反应初期的产物为嵌段共聚物,随着酯交换程度加深,反应产物将转变成为无规共聚物. 通常在 PBT/PC 体系中包含纯 PBT、纯 PC 及它们的嵌段共聚物和无规共聚物. 在这样的混合体系中,纯 PC 和无规共聚物可溶解于 CH₂Cl₂ 溶剂中,而纯 PBT 和嵌段共聚物溶解于苯酚/四氯乙烷溶剂中. 图 2 为添加不同抑制剂后 PBT/PC 在 CH₂Cl₂ 及苯酚/四氯乙烷溶剂中溶解物的红外光谱. 由图 2(a)可见,

在波长 1710 cm⁻¹ 及 1760cm⁻¹处均出现了振动峰,它们分别对应的是 PC 羰基伸缩振动峰和 PBT 羰基伸缩振动峰,而在 PBT/PC+有机硅磷酸酯体系中两处的振动峰均变弱. 由此可知,在无、有抑制剂的体系中均存在无规共聚物. 由图 2(b)可见,在 1710cm⁻¹处及 1760cm⁻¹处同样出现了振动峰. 这说明,溶解物中除了纯 PBT 外,也存在嵌段共聚物. 由此可知,有机硅磷酸酯作为抑制剂不能完全消除体系中的共聚物,只能降低体系中无规共聚物的生成.

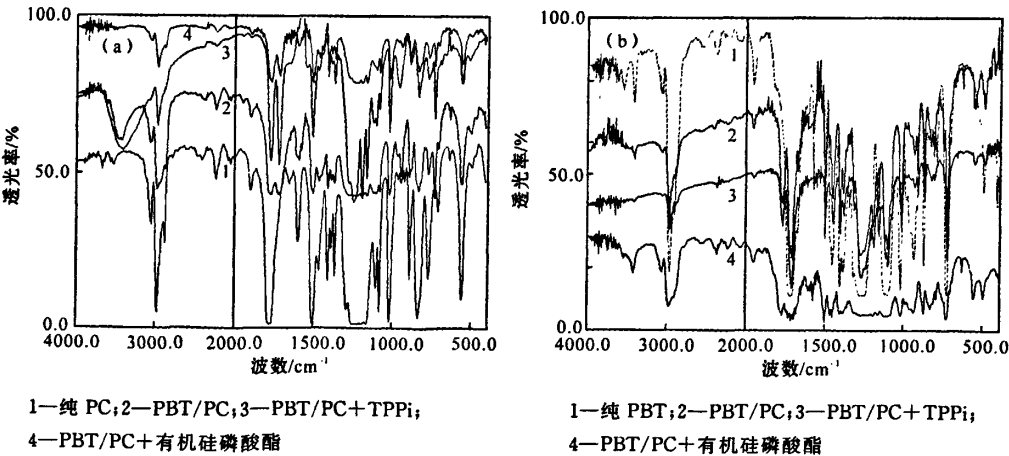


图 2 在 CH₂Cl₂ 和苯酚/四氯乙烷中溶解物的红外光谱

(a)在 CH₂Cl₂ 中溶解物的红外光谱;(b)在苯酚/四氯乙烷中溶解物的红外光谱

Fig. 2 FTIR curves of the solute in CH₂Cl₂ and phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane for PBT/PC system with different inhibitors
(a) FTIR curves of the solute in CH₂Cl₂; (b) FTIR curves of the solute in phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane

3 结 论

在 PBT/PC 合金体系中加入有机硅磷酸酯后,该体系在初始共混物及 DSC 两次循环扫描过程中,其结晶性能明显提高、耐热性得到改善。有机硅磷酸酯与 TPPi 相比,其更能有效抑制 PBT/PC 共混物中的酯交换反应。

参考文献:

[1] 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.

[2] DEVAUX J, GODARD P, MERCIER J P. Bisphenol-a polycarbonate-poly (butylene terephthalate) transesterification[J]. J Polym Sci; Polym Phys, 1982, 20(10): 1875-1881.

[3] 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): 1629-1638.

Effect of silicone phosphate on the transesterification reaction between PBT and PC

LEI Cai-hong

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

Abstract: In this paper, the differential scanning calorimetry (DSC) was used to follow the transesterification between poly (butylene terephthalate) and polycarbonate during heating and cooling scans. The effects of silicone phosphate and triphenyl phosphite (TPPi) on the transesterification reaction between PBT and PC were compared. Also the effect on the mechanical and thermal properties was compared. The results show that silicone phosphate can inhibit the transesterification reaction and improve the thermal stability of PBT/PC blends.

Key words: polycarbonate; poly(butylenes terephthalate); transesterification