

PC/EAA 共混体系在加工过程中的反应*

廖永霞 赵 印 杨 伟 冯建民 杨鸣波**

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 采用差示扫描量热法(DSC)和核磁共振氢谱法($^1\text{H-NMR}$)研究了不同聚碳酸酯(PC)/乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)共混体系在加工过程中的大分子反应,考察了有机金属催化剂二丁基锡(DBTO)含量和反应时间对体系的影响.采用哈克(Haake)转矩流变仪的混合器作反应釜,索氏抽提器分离产物.结果表明,PC和EAA在加工中反应剧烈,在共混体系的界面原位形成接枝或交联的PC-EAA共聚物,随催化剂用量增大、反应时间延长易生成共交联的PC-EAA共聚物,但混合时间过长,体系的断链反应会加剧,生成产物不稳定.

关键词 PC/EAA 共混体系, 反应加工, $^1\text{H-NMR}$, DSC

绝大部分不相容聚合物共混体系的力学性能比体系各组分单独的性能差,其原因是各组分分子链间的相互作用较差,导致(a)熔体的界面张力增大,阻碍混合过程中组分的分散,发生低应力或静态条件下的相重排(如聚集);(b)固态下界面粘合较差,产生相间的缺陷、薄弱点,引起力学失效.对这类共混体系可以通过加入带官能团的聚合物组分引起界面反应使共混体系在制备过程中原位生成嵌段或接枝共聚物来实现增容^[1-16].

酸酐、羧酸、羧酸衍生物、胺、羟基环氧以及可产生离子键的反应性基团等6大类反应性聚合物在挤出过程中(特别是双螺杆挤出)可以发生酯交换反应、亚胺化反应、酯化反应、氨解反应、酰胺化反应、酰胺-酯交换反应、开环反应及离子键反应等,其中,交换反应在聚酯共混物中十分重要且普遍存在.目前,有关聚合物共混体系交换反应的研究大多集中于主链含有酯基基团的聚酯聚合物,如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/PC、PET/聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等,对于乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、EAA这类侧链带有酯基或羧基官能团的聚合物与其他聚酯聚合物之间的交换反应以及由此改善共混体系相容性的增容方法则报道不多^[17-20].

本工作的目的是改善HDPE/PC共混体系的相容性,由于EAA与PE有较好的相容性,而EAA侧基上的羧基与PC链段上的酯基有较强的反应活性,故采取原位合成PC-EAA共聚物的方法可有效改善两相的相容性.由于PE基体在共聚物

的分析中无任何作用,为简化实验,首先从PC/EAA共混体系着手,通过DSC、核磁共振谱,研究EAA和PC在加工过程中的大分子交换反应,从而为共混合金的增容改性提供一条新的途径.

1 实验部分

1.1 主要原料

PC-K1300,日本帝人公司产品, $\overline{M}_n = 2.8 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^4$, $D = 2.1$, $\rho = 1.20 \text{ g/cm}^3$.

EAA3990,美国Dupont公司提供,NUCREL[®] 3990,丙烯酸含量9.0%,熔体指数1.05 g/10 min (ASTM-D1238(190/2.16)),密度0.94 g/cm³,熔点97℃(ASTM-D3418(DSC)).

有机金属催化剂,氧化二丁基锡DBTO,韩国产,白色粉末.

1.2 共混物的制备

1.2.1 材料的预处理 干燥条件,PC(100 ± 5)℃,24 h,鼓风干燥箱,料层厚度不大于3 cm; EAA 60℃,12 h.

1.2.2 共混物的组成 对3组不同组成比的PC/EAA共混物进行研究,其重量比依次为50/50, 65/35, 80/20. 催化剂用量选择0.25 phr和0.8 phr两个水平,与未加催化剂的共混体系作比.

1.2.3 哈克转矩混合反应 将PC、EAA按一定配比混合均匀后,在德国RC-90型哈克转矩流变仪的混合器中进行熔融共混,混合温度为250℃(设定),转子转速50 r/min.基准共混时间为

* 2004-09-17 收稿,2004-11-15 修稿;教育部博士基金(基金号20020610006)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: yangmb@scu.edu.cn

10 min, 依据体系的变化情况再调整考察时间. 仪器自动记录转矩-时间关系曲线, 制得的共混物备用.

1.2.4 分析与测试 用索氏抽提器对 PC/EAA 共混物料进行抽提, 抽提溶剂为二氯甲烷(沸点 40℃), 抽提温度 50~54℃, 抽提时间为直到不溶物的二氯甲烷清液中加入甲醇沉淀剂后不浑浊为止. 将溶于二氯甲烷的产物部分用甲醇沉淀, 得到的沉淀物用甲醇冲洗多次后烘干至重量恒定, 将此部分称为组分 I; 而不溶于二氯甲烷的部分同样用甲醇冲洗多次后烘干至重量恒定, 将此部分称为组分 II.

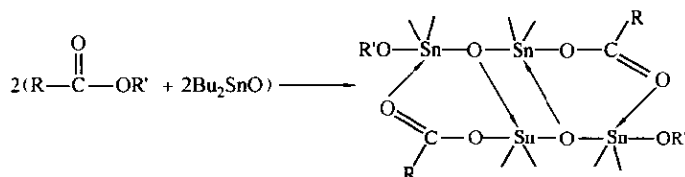
用德国 Netzsch 公司生产的 DSC204 型仪器对纯 PC、EAA 和组分 II 作 DSC 测试, 试样从室温以 10 K/min 升温至 300℃, N₂ 气氛.

用德国-瑞士 Bruker 公司的 AV300 型 300M 超导核磁共振谱仪对 PC、EAA 和组分 I 进行 ¹H-NMR 分析, 四甲基硅烷(TMS)作内标, CDCl₃ 作溶剂.

2 结果与讨论

2.1 反应机理的理论分析

根据有关文献报道, 当聚合物的主链和端基上分别含有酯基、羟基和羧基时, 在熔融过程中则会发生化学反应. 有研究者^[21]采用 DBTO 与酯基反应生成二锡环氧乙烷结构(Distannoxane 如图解 1), 其中的烷氧基和酰氧基之间的锡位置同自由酯基的酯交换反应已在 100℃ 以上得到证实^[22]. 故选择 DBTO 作为催化剂催化 PC 与 EAA 的反应.

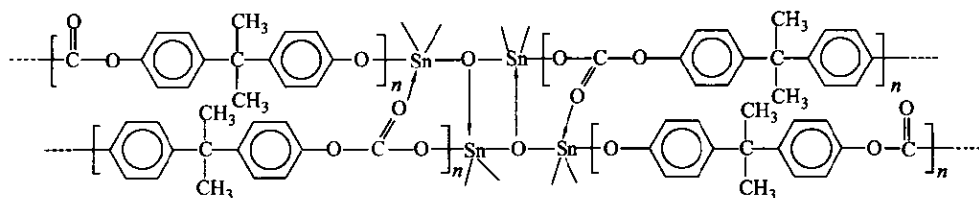


Scheme 1 Reaction of DBTO with ester groups

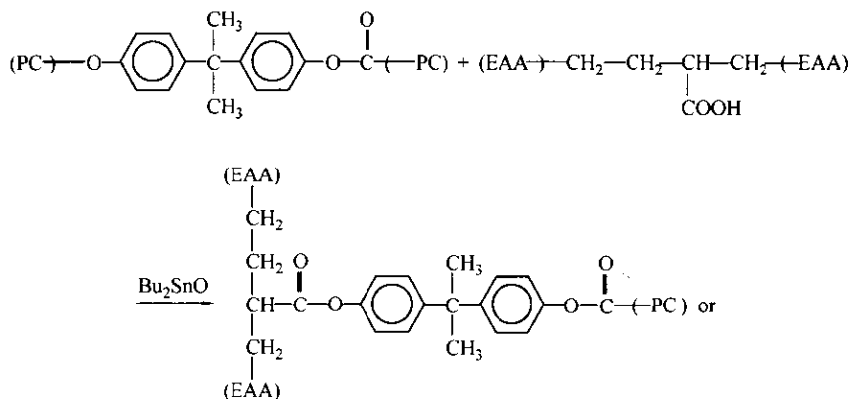
由于 PC 和 EAA 是不相容的, 假定 DBTO 均匀分散于共混物中, 在 PC 相, DBTO 与主链上的酯基快速反应要生成二锡环氧乙烷结构且随机分布在基体中(如图解 2).

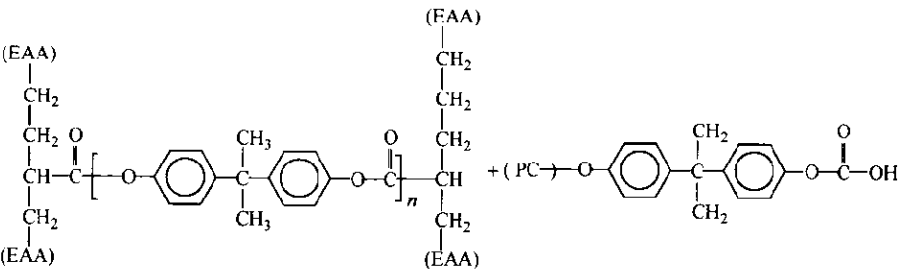
由于 DBTO 含量很低, 所获得的结构不能通

过 H 谱分析验证. 上述结构中的锡位置均为活性点, 与 EAA 中的侧羧基发生酸-酯交换反应生成接枝共聚物. 图解 3 即为 PC 与 EAA 的酸酯交换反应.

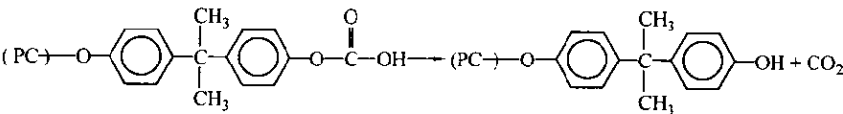


Scheme 2 Distannoxane structure in PC





Scheme 3 Reaction between EAA and PC



Scheme 4 Degradation reaction of PC

随反应的进行,新生成的端基 —O—C(=O)—OH 不稳定,可发生降解反应(见图解4)。

2.2 反应的表征

2.2.1 共混转矩测试结果 通常单一聚合物的熔体粘度在恒定的温度下将会随着时间的增长而降低,这说明聚合物在受热情况下分子发生了降解反应.熔体粘度的降低可用转矩流变仪中转矩逐渐降低来表征.如果聚合物共混体系的熔体在恒定温度下熔融共混,刚开始会出现转矩最大峰值-加料峰,转矩迅速下降后随着时间的增长而增加又可能达到局部转矩极大值,说明两种聚合物在熔融共混过程中发生了某种使分子量增加的反应,从而使熔体粘度增大,转矩增加^[23].局部转矩极大值的出现,说明此时嵌进的分子链最长,分子量最大,这一峰值可用于表征加工过程中的反应.

依据上述分析,用哈克转矩流变仪在设定温度下混合 PC/EAA 体系,其转矩与时间关系曲线如图 1 所示.可以看出,随共混体系中 PC 含量的增加,转矩受催化剂用量的影响加剧,并且随催化剂用量的增加而增加.这一方面证明该有机金属催化剂对聚碳酸酯的催化作用强于对 EAA 的催化作用,故当 PC 过量后,催化剂的效用体现更明显,PC 活性点增多,反应更剧烈,平衡转矩增加;另一方面也初步证明了该催化剂对 PC 和 EAA 的反应确实有促进作用,且用量在低于 1 phr 时已起到较好的催化作用.

由转矩法可以得到,PC/EAA 在加工中的反应与组成、催化剂用量密切相关,同时受加工时间的

影响也很显著.以下选取 PC/EAA 50/50 的共混体系进行考察.

2.2.2 DSC 测试 PC/EAA 共混体系一个突出的特点在于 PC 为非晶聚合物,而 EAA 为结晶型聚合物,因而共混体系表现出来的熔融行为对各组分的熔融行为将会有所改变,尤其是体系发生了剧烈的交换反应之后,共聚物的生成对 EAA 的结晶会有明显的影响.实验用 PC 经测试其玻璃化转变温度为 154℃,PC/EAA 共混体系经二氯甲烷抽提后的不溶物 DSC 谱图(如图 2,3)未观察到该温度下的转变,但与纯 EAA 样的 DSC 谱图相比发生了明显的变化.

由实验部分的表述和反应机理预测,不溶物组分 II 的主要成分为以乙烯链为主链,接枝上 PC 链段的产物以及 EAA 与 PC 生成的共交联产物和部分可能未参加反应的 EAA 催化剂的影响见图 2,可明显看到引入 PC 后的体系较纯 EAA 的熔融峰峰宽变窄,主要表现为纯样中 70℃ 左右的小峰向高温方向偏移并与主峰部分重叠.由图 2 可得到的参数如表 1 所示.

Table 1 Melting parameters of EAA in different blends measured from DSC curves

Sample code	T_{onset} (°C)	Width (°C)	Area (J/g)	Peak ₁ (°C)	Peak ₂ (°C)
EAA	62.51	46.49	67.30	72.15	102.58
A-0	70.99	39.01	66.48	86.50	101.89
A-1	70.30	37.70	64.18	80.62	102.19
A-2	73.65	34.35	63.98	83.11	101.09

A-0: PC/EAA 50/50; A-1: PC/EAA/Cat 50/50/0.25; A-2: PC/EAA/Cat 50/50/0.8

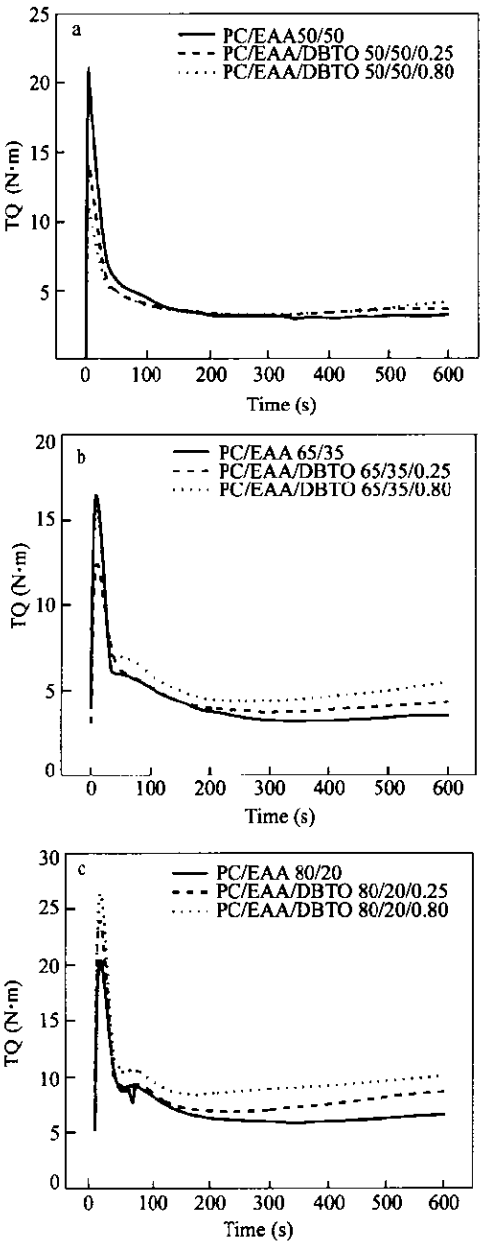


Fig. 1 Relationship between torque and time (set T 250 $^{\circ}\text{C}$, rotor speed 50 r/min)

a) PC/EAA 50/50; b) PC/EAA 65/35; c) PC/EAA 80/20

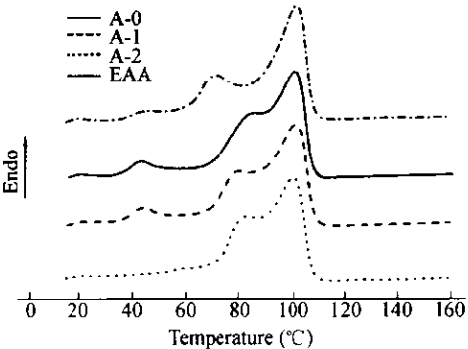


Fig. 2 DSC heating curves of insoluble fraction after selective extraction
A-0: PC/EAA 50/50; A-1: PC/EAA/Cat 50/50/0.25; A-2: PC/EAA/Cat 50/50/0.8; Heating rate is 10 K/min.

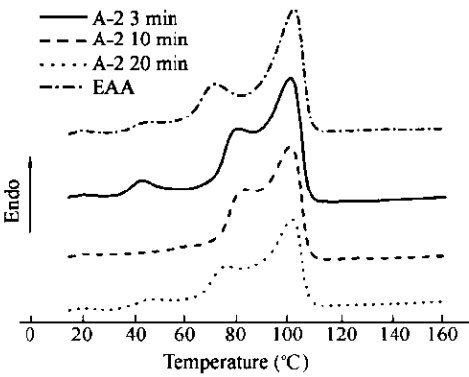


Fig. 3 DSC heating curves of insoluble fraction after selective extraction after different mixing time
A-2: PC/EAA/Cat 50/50/0.8; Heating rate is 10 K/min.

首先 PC 刚性链的引入,会产生较大的位阻效应,阻碍乙烯链顺利排入晶格,故乙烯链排列的有序性降低,结晶度下降.因而 A-0, A-1, A-2 整个熔融峰的峰面积较 EAA 的熔融峰面积减小.而随催化剂的引入,体系的反应活性提高,生成的接枝或共交联产物增多,表现出 PC 链对 EAA 结晶的位阻效应增强,熔融峰面积随催化剂用量的增加逐渐降低.其次 70 $^{\circ}\text{C}$ 左右小峰的高温偏移,最大甚至提高了 14 $^{\circ}\text{C}$,可以归结为 PC 链引入的结果,因为纯 EAA 链在较低温度下就开始熔融,而引入 PC 后的体系由于在较低温度下 PC 还处于玻璃态,接枝到 EAA 上的 PC 链活动性很低,位阻效应大,所以导致整个体系开始熔融的温度提高,小峰峰温也向高温偏移.

加工时间的影响如图 3 所示,相同组分和催化剂用量的 PC/EAA 体系,在不同加工时间下得到的产物经抽提后的不溶物部分,其 DSC 升温曲线的差异也较大.表 2 给出了由图 3 得到的熔融参数.由表 2 可见随反应时间的延长,熔融峰的面积先减小后增加,说明 EAA 的结晶度随加工时间的延长先降低后略有回升,表明参加反应的 PC 刚开始随时间的增长而增多,生成的共聚物无论是接枝还是共交联的都增多,从而阻碍了乙烯链的有序化,导致总结晶度下降;但当加工时间延长到 20 min 后熔融峰的面积略有回升,主要是加工时间过长体系发生剧烈断链,导致产物中部分接枝到 EAA 上的 PC 链也断链,被二氯甲烷从产物中抽提出来,PC 链对 EAA 结晶的阻碍作用随之减小,故熔融面积略有增加.

Table 2 DSC data for EAA in the insoluble fraction of A-2					
Sample code	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	Width ($^{\circ}\text{C}$)	Area (J/g)	Peak ₁ ($^{\circ}\text{C}$)	Peak ₂ ($^{\circ}\text{C}$)
EAA	62.51	46.49	67.30	72.15	102.58
A-2 3 min	71.65	35.35	71.76	80.72	101.09
A-2 10 min	73.65	34.35	63.98	83.11	101.09
A-2 20 min	66.86	43.14	70.56	76.52	101.49

A-2:PC/EAA/Cat 50/50/0.8

综上分析,无论是引入催化剂还是延长反应时间都对 PC 与 EAA 反应起到了明显的促进作用,在所比较的实验条件中,催化剂用量 0.8 phr 和反应时间 10 min 的效果最佳.

2.2.3 ^1H -NMR 测试结果 核磁共振是研究聚酯共混物反应最常用而有效的方法之一.为了确定 PC/EAA 体系加工中反应的最终产物结构,采用 ^1H -NMR 测定反应产物,对 CH_2Cl_2 抽提出的产物中可溶物部分用甲醇沉淀干燥后得到的组分 I 溶于氘代的三氯甲烷中进行 ^1H -NMR 分析,理论上推测该组分应为以 PC 链为主链的结构.

图 4 为不同共混体系组成和反应条件下的产物经抽提后的可溶物组分 I 的 ^1H -NMR 图.表 3 列出了图 4 的化学位移值和不同质子氢的化学结构归属.

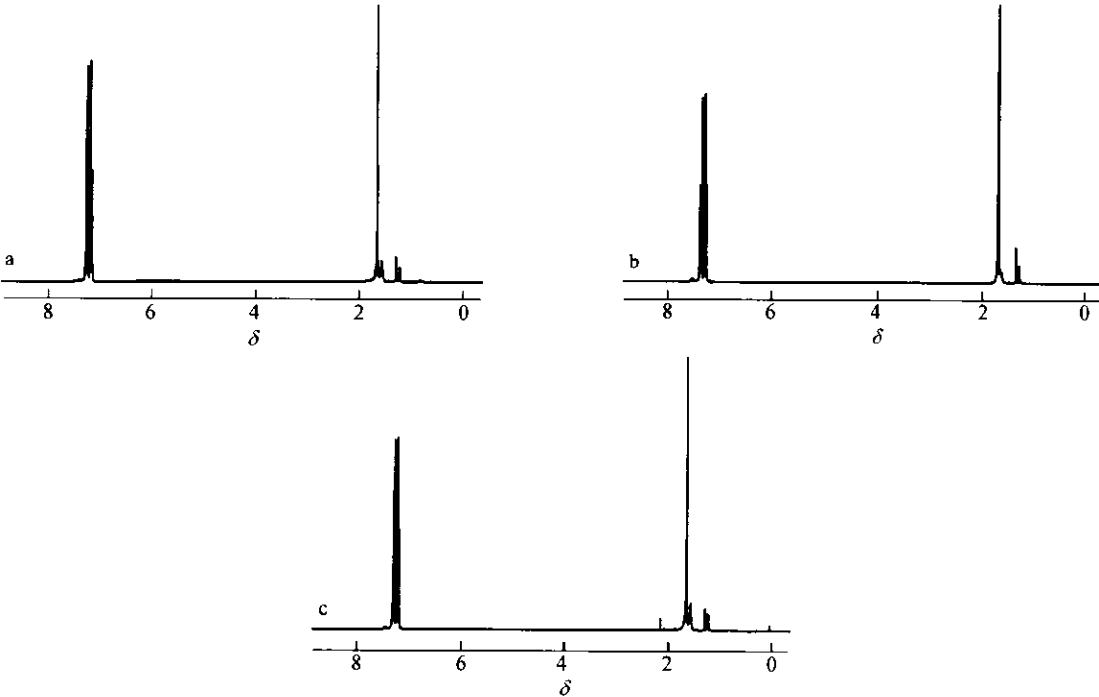


Fig. 4 ^1H -NMR spectra of dichloromethane soluble fraction of PC/EAA blend
a)PC/EAA 50/50; b)PC/EAA/Cat 50/50/0.25; c)PC/EAA/Cat 50/50/0.8

Table 3 Results from ^1H -NMR spectra of soluble fraction						
Composition	δ	Assignment	δ	Assignment	δ	Assignment
PC/EAA 50/50	7.144 ~ 7.272	 in PC	1.684	CH_3	1.261	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ in EAA
PC/EAA/Cat 50/50/0.25	7.153 ~ 7.272		1.684	$-\text{C}-$ in PC	1.261	
PC/EAA/Cat 50/50/0.8	7.150 ~ 7.268		1.681	CH_3	1.258	

由于催化剂有机金属化合物加入量少,不能从核磁共振分析中检测出来.由图 4 还可计算出产物的可溶物组分中乙烯基链同 PC 链的质量百分比,如表 4 所示.

因为 EAA 不溶于二氯甲烷,可见未加催化剂的 PC/EAA 体系已经发生了反应,乙烯基链才会

Table 4 Composition of soluble fraction of PC/EAA blends at different catalyst levels			
PC/EAA/Cat	50/50/0	50/50/0.25	50/50/0.8
$\frac{m_{-\text{CH}_2-\text{CH}_2-}}{m_{\text{PC}}}$	13.4%	6.2%	10.7%

被 PC 链带离反应产物的不溶物部分,加入催化剂后,反应活性增大,PC 与 EAA 反应生成的共聚物更趋向于以 EAA 为主链、PC 接枝到侧链的结构,因而产物中能随 PC 链被二氯甲烷抽提出来的乙烯基链减少;而当催化剂用量再增加,反应活性进一步增大,会生成更多的共聚物,即在 PC 长链段的两端都接上乙烯基链,故被二氯甲烷抽提出的 PC 将带出较多的乙烯基链。

同样由不同加工时间的 PC/EAA/Cat 50/50/0.8 共混体系经抽提后的可溶物组分的¹H-NMR 图可以算出其中乙烯基链占 PC 链的质量百分数。

加工 250 s 的产物抽提出的可溶物中乙烯链含量最低主要原因是反应时间较短,组分 I 的主体结构为未参加反应的 PC 链段;而加工 600 s 后反应较充分,生成的共聚物中带出的乙烯基链增

多;时间再延长至 1200 s 时,体系受热长时间剪切,导致产物断链,使得原本已经接枝到 EAA 长链上的 PC 链也易被抽提出来,所以组分中的乙烯基链相对含量又减小。总体看来,三者差异并不大,即可溶物组分 I 中乙烯基链占 PC 链的质量百分数约为 10%。

综上所述,PC 和 EAA 在催化剂作用下,通过在哈克转矩的混合器中高温剪切发生了剧烈的交换反应,促使在 PC/EAA 共混体系的界面原位合成了一种新的界面改性剂 PC-EAA 接枝或共交联共聚物。该共聚物既与乙烯类链段有相似结构,又包含了 PC 链的特征结构,故可在 PE 链和 PC 链间产生较强的相互作用,增强两相的界面粘接力,达到原位增容 PE/PC 的目的。

REFERENCES

- 1 Locke C E, Paul D R. *J Appl Polym Sci*, 1973, 17: 2597 ~ 2617
- 2 Bartensen W, Heikens D, Piet P. *Polymer*, 1974, 15: 119 ~ 125
- 3 Lindsey C R, Paul D R, Barlow J W. *J Appl Polym Sci*, 1981, 26: 1 ~ 8
- 4 Sjoerdsma S D, Bleijenberg A C A M, Heikens D. *Polymer*, 1981, 22: 619 ~ 623
- 5 Teyssie P, Fayt R, Jerome R. *Makromol Chem-Macromol Symp*, 1988, 16: 41 ~ 56
- 6 Molau G E. *Block Copolymers*. New York: Plenum Press, 1970. 70 ~ 79
- 7 Reiss G, Kohler J, Tournut C, Brandert A. *Makromol Chem*, 1967, 101: 58 ~ 73
- 8 Keskkula H, Paul D R, Barlow J W. *Polymer Blends*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., Vol. 19, New York: John Wiley and Sons, 1996. 20 ~ 35
- 9 Paul D R. *Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review*. Munich: Hanser Publishers, 1996. 65 ~ 83
- 10 Anastasiadis S H, Gancarz I, Koberstein J T. *Macromolecules*, 1989, 22: 1449 ~ 1453
- 11 Shull K R, Kramer E J. *Macromolecules*, 1990, 23: 4769 ~ 4779
- 12 Datta S, Lohse D J. *Polymeric Compatibilizers: Use and Benefits*. Munich: Hanser Publishers, 1996. 6 ~ 13
- 13 Sondergaard K, Lyngaae-Jorgensen J. *Rheo-Physics of Multiphase Systems: Characterization by Rheo-Optical Techniques*. Lancaster PA: Technomic Publishing Co, 1995. 45 ~ 95
- 14 Leibler L. *Makromol Chem, Macromol Symp*. 1988, 16: 1 ~ 7
- 15 Ide F, Hasegawa A. *J Appl Polym Sci*, 1974, 18: 963 ~ 974
- 16 Xanthos M. *Reactive Extrusion: Principles and Practice*. Munich: Hanser Publishers, 1992. 18 ~ 24
- 17 Hu G H, Lindt J T, Lamba M. *J Appl Polym Sci*, 1992, 46: 1039 ~ 1044
- 18 Pilati F. *Polym Eng Sci*, 1983, 23(13): 750 ~ 755
- 19 Cassagnau P, Bert M, Verney V, Michel A. *Polymer*, 1992, 34: 124 ~ 131
- 20 Legros A, Carreau P J, Favis B D, Michel A. *Polymer*, 1994, 35(4): 758 ~ 764
- 21 Bonetti J, Gondard C, Petiaud R, Llauro M F, Michel A. *J Organomet Chem*, 1994, 481: 7 ~ 17
- 22 Espinasse I, Petiaud R, Llauro M F, Michel A. *Int J Polym Anal Character*, 1995, 1: 137 ~ 157
- 23 Mondragon I, Nazabal J. *J Appl Polym Sci*, 1986, 32: 6191 ~ 6207

STUDY ON THE REACTION OF PC AND EAA DURING PROCESSING

LIAO Yongxia, ZHAO Yin, YANG Wei, FENG Jianmin, YANG Mingbo

(College of Polymer Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of

Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The transesterification in polycarbonate/poly(ethylene-*co*-acrylic acid)(PC/EAA) melting blend system with the presence of dibutyltin oxide (DBTO) catalyst was investigated during compounding by means of a Haake torque rheometer. The characteristics of the products were evaluated by Soxhlet extraction and DSC, ¹H-NMR analyses. The results showed that the transesterification reaction did take place in the PC/EAA blend system, grafted or co-crosslinked copolymers PC:EAA were *in situ* generated at the interface of the blends during processing; the extent of exchange reaction, the structure and stability of reaction products depended upon the mixing time and the content of the catalyst. With more catalyst and reaction time, more co-crosslinked copolymers were obtained.

Key words PC/EAA blend, Exchange reaction, ¹H-NMR, Co-crosslinked copolymer