

聚碳酸酯/聚对苯二甲酸乙二醇酯共混体酯交换反应机理 *

郑文革 · 万泽红 漆宗能 **

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室, 北京 100080)

王佛松

(中国科学院, 北京 100864)

摘要

用 DSC, FT-IR, ¹H-NMR 及索氏抽提等手段研究了聚碳酸酯(PC)/聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)共混体的酯交换反应。研究结果表明: PC/PET 共混体在熔融处理过程中有酯交换反应发生, 并有共聚产物形成, 酯交换反应程度可用反应产物的 FT-IR 谱中特征基团的吸光度之比进行表征, 酯交换反应程度不仅与熔融处理条件(反应时间、温度)有关, 而且还与共混体的组成比相关。酯交换反应产物经索氏抽提后, 抽提产物的 FT-IR 分析也证实了此结果。此外, 利用抽提产物的 ¹H-NMR 分析得出了酯交换反应中形成的共聚产物的结构式, 并提出了可能的反应机理。

关键词 PC-PET 共混体、酯交换反应、反应程度、反应机理

双酚 A 聚碳酸酯(PC)及聚对苯二甲酸乙二酯(PET)均为常用的工程塑料, 但 PC 的耐溶剂性较差, 且成本也较高。将 PC 与 PET 共混则可改善此缺点。近来商业上已成功地开发出具有较好性能的 PC/PET 合金。由于 PC, PET 均为聚酯类聚合物, 在熔融加工时, 其间容易发生酯交换反应, 从而对 PC/PET 共混体的物理化学性能产生较大的影响。

Devaux^[1-3] 等人系统地研究了 PC/PET 共混体在熔融处理时发生的反应, 认为主要的反应为酯交换反应, 其次为降解反应等。Pilati 等^[4] 则研究了催化剂对于 PC/PET 共混体中酯交换反应的影响, 认为催化剂的存在可加速共混体中酯交换反应的发生。

但至今为止, 已有的报道仅限于对酯交换反应的定性研究, 阐述酯交换反应可能的反应机理等^[5, 6]。本文利用 DSC, FT-IR 及 ¹H-NMR 等方法较系统地研究了 PC/PET 共混体中的酯交换反应及反应机理, 利用 FT-IR 中特征基团吸光度的比率来定量表征酯交换反应程度与 PC/PET 共混体的组成配比及反应条件(反应时间、温度等)的关系。此外, 还利用索氏抽提方法研究

1993-03-31 收稿, 1993-12-09 收修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 联系人。

了酯交换反应中 PC/PET 共混体内两相组分的变化.

1 实验部分

1.1 原料

PC, PET 均由北京市化工研究院提供. PC 的粘均分子量为 $3.0 \times 10^4 \text{ g/mol}$, PET 的粘均分子量约为 $2.0 \times 10^4 \text{ g/mol}$.

1.2 共混物制备

PC/PET 共混物的重量配比分别为 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 及 0/100. 将 PC, PET 粒料按上述比例混合后, 用混合熔剂苯酚/1, 1, 2, 2-四氯乙烷(重量比为 60/40)进行溶解, 共混物与熔剂的重量比约为 1/50. 以无水甲醇为共沉淀剂将共混物从溶液中沉淀出来. 洗涤后的共混物样品经普通烘箱(70°C)干燥 12h, 然后置于真空烘箱(60 — 80°C)中干燥 24h 至残存熔剂完全挥发样品恒重为止.

1.3 熔融处理及酯交换反应

将溶液共混制备的不同配比的 PC/PET 共混物在氮气(N_2)保护下升至一定温度熔融处理进行酯交换反应. 通过控制反应条件(反应温度、时间等), 可获得具有不同酯交换反应程度的 PC/PET 共混物.

1.4 DSC 测试

用美国 Perkin-Elmer 公司的 DSC-7 测试 PC/PET 共混体中 PET 熔融行为的变化. PC/PET 共混物在熔融温度经酯交换反应后, 以 $-200^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速度快速冷却至室温, 然后以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度进行测试.

1.5 索氏抽提

将待测共混物以 CH_2Cl_2 溶剂进行抽提至不溶物的重量恒定为止. 抽提的可溶物以无水甲醇为沉淀剂将其进行沉淀收集. 抽提可溶物及不溶物均经真空干燥至恒重.

1.6 FT-IR 测试

用德国 Bruker 公司的 IFS 113V FT-IR 红外光谱仪测定 PC/PET 共混物酯交换反应前后的结构变化. 样品制备采用 KBr 压片法及溶剂铸膜法.

1.7 $^1\text{H-NMR}$ 测试

用美国生产的 Unity-200 核磁共振谱仪测定酯交换反应后的索氏抽提产物. 抽提可溶物及不溶物分别以 CDCl_3 及 CF_3COOD 溶剂进行溶解. 以四甲基硅烷(TMS)为内标.

2 结果与讨论

2.1 PC/PET 共混体中 PET 熔融峰的变化

图 1 为 PC/PET (20/80) 共混物在 280°C 经熔融处理不同时间后共混物中 PET 熔融峰的变化. 随热处理时间增加, PET 的熔融峰温(T_m)逐渐向低温移动, 且熔融峰的面积也随之减小, 表明 PET 的结晶度也逐渐降低.

此外, 熔融峰逐渐变宽表明共混体中 PET 的结晶能力也发生了改变. 不同配比的 PC/PET 共混体中 PET 熔融峰的变化趋势相同. 而纯 PET 经同样条件热处理后, 其熔融峰基本保持不变. 由此可认为在 280°C 熔融处理时, 随处理时间的变化, PC/PET 共混体 PET 的熔融行

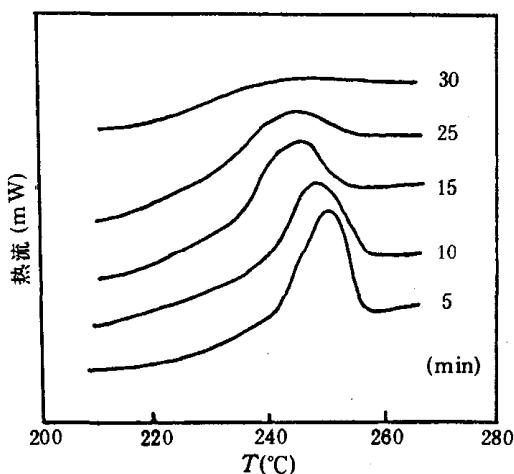


图 1 PC/PET (20/80) 共混物经 280°C 热处理不同时间后共混物中 PET 熔融峰的变化

共混体在熔融处理过程中有酯交换反应发生。

2.2.2 定量表征 表 1 分别为 PC, PET 及酯交换反应前后 PC/PET 共混体的 FT-IR 谱中特征基团的吸收谱带。

表 1 PC/PET 共混物中特征基团的吸收谱带

波数 (cm^{-1})	特征基团
727	对苯二甲酸酯的混合振动峰
1070	芳酯基的振动峰
1717	PET 羰基振动峰
1740	芳酯的羰基振动峰
1775	芳碳酸酯的羰基振动峰

因此,可以特征基团吸光度 (A) 的变化来定量表征 PC/PET 共混体中的反应程度。在本研究工作中,以 A_{1775}/A_{727} 的比率来表征 PC/PET 共混体中的酯交换反应及降解反应程度,而 A_{1070}/A_{727} 的比率则可表征 PC/PET 共混体中的酯交换反应程度^[8]。图 3 分别为不同组分配比的 PC/PET 共混体中随反应条件改变 A_{1775}/A_{727} 及 A_{1070}/A_{727} 比率的变化。

随反应温度升高或反应时间延长,当 PC 含量较高时 ($\geq 50\text{wt\%}$), A_{1775}/A_{727} 先逐渐增加,达一最大值后,又逐渐下降,表明共混体中酯交换反应与降解反应共存。凝胶渗透色谱 (GPC) 的研究结果表明^[9]: 在 PC/PET 共混体的反应过程中,聚合物的平均分子量基本不变。而 Suzuki 等人的研究结果表明^[8] 共混体的反应过程中,由于碳酸酯端基降解引起的分量降低可以由端基间的反应引起的分子量增加来弥补。对应于 A_{1775}/A_{727} 的最大值, A_{1070}/A_{727} 则逐渐增

为发生有规律的变化。一般当共混体中无酯交换反应发生时,由于热扩散等因素的影响, PET 的熔融点下降仅为 3°C 左右^[7], 因此可以认为, PC/PET 共混体经熔融处理后, PET 的熔点显著下降显然是由于共混体中酯交换反应所引起的。

2.2 FT-IR 分析

2.2.1 定性表征 图 2 为 PC, PET 及热处理前后 PC/PET 共混体的 FT-IR 谱图。经热处理后, PC/PET 共混体中出现了 1740cm^{-1} 及 1070cm^{-1} 的新峰, 峰的位置与 Devaux^[2] 研究报道的共混体中酯交换反应形成共聚产物的结果相一致, 表明 PC/PET

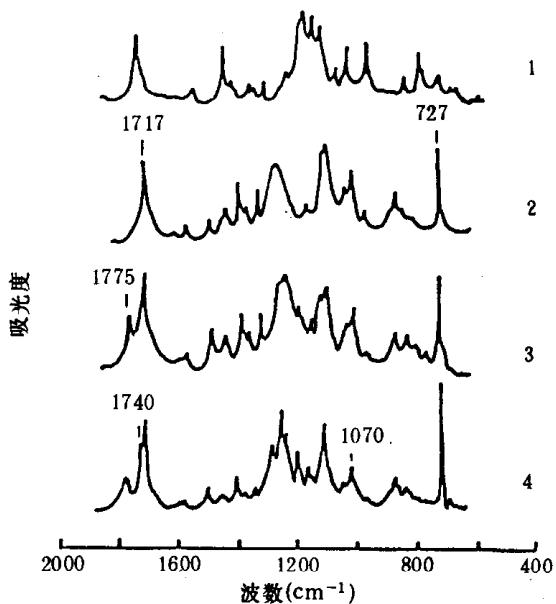


图 2 FT-IR 谱图
1—PC, 2—PET, 3—熔融处理前的 PC/PET (50/50) 共混物, 4—280°C, 15min 处理后的 PC/PET (50/50) 共混物

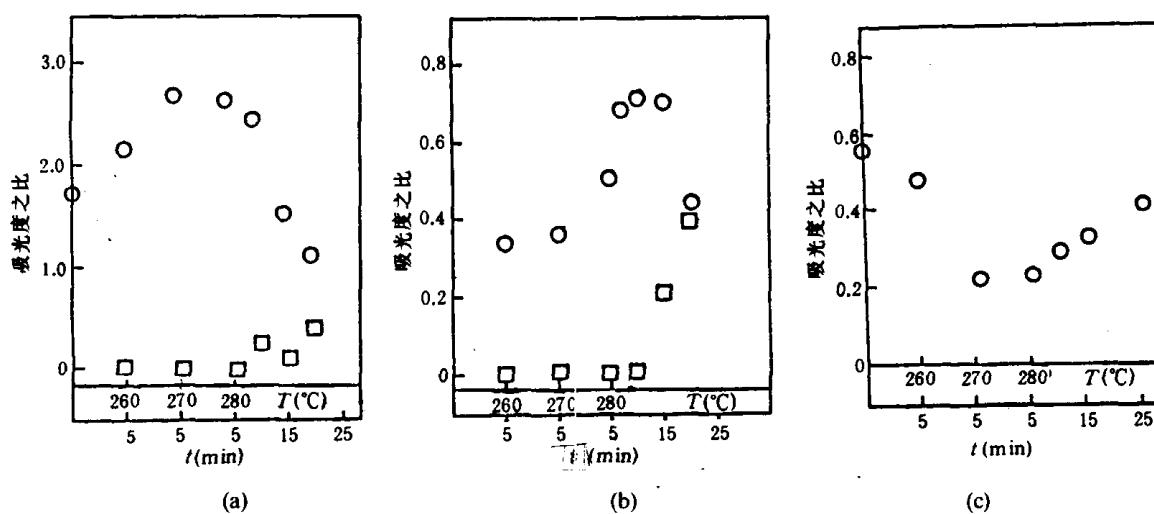


图3 吸光度之比与反应条件的关系

(a) PC/PET (80/20), (b) PC/PET (50/50), (c) PC/PET (20/80), ○为(A_{1775}/A_{727}), □为(A_{1070}/A_{727})

加。而当共混体中 PC 含量较高时 (80 wt%), A_{1070}/A_{727} 出现较早, 表明 PC 含量较高的 PC/PET 共混物有较快的酯交换反应速度, 但很快其值趋于饱和。而 PC/PET (50/50) 共混物的 A_{1070}/A_{727} 随反应条件的变化基本上是逐渐增加, 且在所研究的不同配比的共混物中, 其值最大表明该共混物有较高的反应程度。而当 PET 含量较高时 (80wt%), A_{1775}/A_{1772} 的变化有些例外, 其值先逐渐下降然后再增加, 表明先有降解反应发生, 再发生酯交换反应, 且在整个反应过程中, 无 1070 cm^{-1} 吸收峰出现, 表明该共混物具有不同的反应机理。因此从 FT-IR 谱图研究分析的结果可得知: PC/PET 共混体的酯交换反应机理及反应程度不仅与反应条件有关, 而且还与共混物的组成配比密切相关。

2.3 索氏抽提分析

为了进一步分析 PC/PET 共混物的反应机理及反应过程中共混物两相组分的变化。将不同配比共混体的反应产物经 CH_2Cl_2 溶剂进行抽提, 结果如表 2 所示。当反应过程较低时, 对于

表 2 不同配比的 PC/PET 共混物在 280°C 反应不同时间后反应产物经 CH_2Cl_2 溶剂抽提的结果分析

PC/PET	反应时间 (min)	抽提时间 (h)	抽提前共混物重量 (g)	抽提后不溶物重量 (g)	可溶物分数 (%)	不溶物分数 (%)
100/0		12	2.000	0.000	100	0
80/20	5	25	2.053	0.209	89.82	10.18
	20	41	2.153	0.139	93.56	6.44
50/50	5	40	1.976	1.105	44.08	55.92
	20	35	1.927	0.264	86.30	13.70
20/80	5	41	1.511	1.398	7.48	92.52
	20	40	1.577	1.395	11.54	88.46

PC 含量较高的 PC/PET 共混物 (80wt%), 抽提后的可溶物重量反而较原来共混体中的 PC 含量高, 表明有部分 PET 链段进入到 PC 相中从而被抽提出来。随共混物中 PC 含量减低, 抽提后可溶物与组分中原有 PC 量的重量比率也逐渐降低, 表明在反应初期 PC 含量高的 PC/PET 共混物具有较快的反应速度和较高的反应程度。而当反应程度较高时, 抽提结果表明 PC/PET

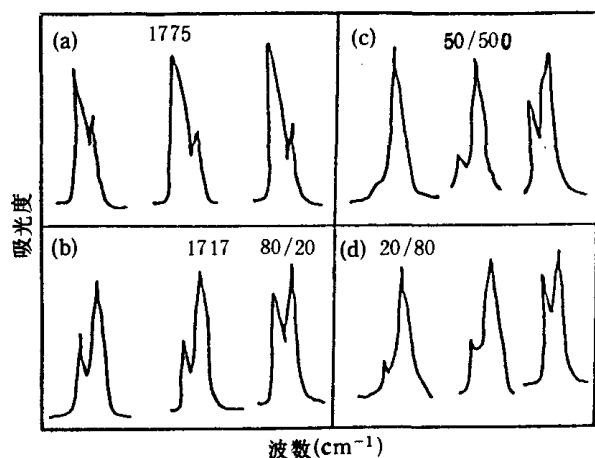


图 4 抽提产物的 FT-IR 分析

(a), (b) 分别为共混物在 280°C 处理 5min 及 20min 后 CH₂Cl₂ 溶剂可溶物的 FT-IR 图, (c), (d) 分别为共混物在同样条件下反应后 CH₂Cl₂ 溶剂不溶物的 FT-IR 图

表 3 酯交换反应产物经 CH₂Cl₂ 溶剂抽提后可溶物与不溶物的 FT-IR 谱图中 A_{1775}/A_{1717} 的变化

抽提产物	反应时间 (min)	PC/PET	PC/PET	PC/PET
		20/80	50/50	80/20
PC	5	1.21	3.74	2.72
PC	20	0.66	0.44	1.38
PET	5	0.14	0.20	0.49
PET	20	0.27	0.46	0.63

2.4 ¹H-NMR 分析

图 5(a), 5(b) 分别为 PC, PET 及不同配比的 PC/PET 共混物的酯交换反应产物经索氏抽提后, 抽提不溶物及可溶物的 ¹H-NMR 谱图.

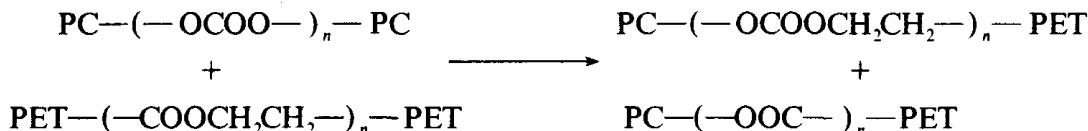
图 5(a) 结果表明抽提不溶物的 ¹H-NMR 谱中除了 PC, PET 的特征化学位移之外, 在 3.68ppm 及 8.38ppm 处出现了新的吸收峰, 经分析此 ¹H-NMR 峰对应于反应过程中形成的共聚产物, 根据新峰的化学位移, 可推测出该共聚产物的结构式应为:



而图 5(b) 中除了 PC, PET 的特征峰之外, 在化学位移为 (8.62ppm, 6.80ppm, 6.65ppm, 4.25ppm 及 3.65ppm) 处出现了新的吸收峰, 经分析表明有聚芳酯共聚产物形成, 其结构式可推断为:



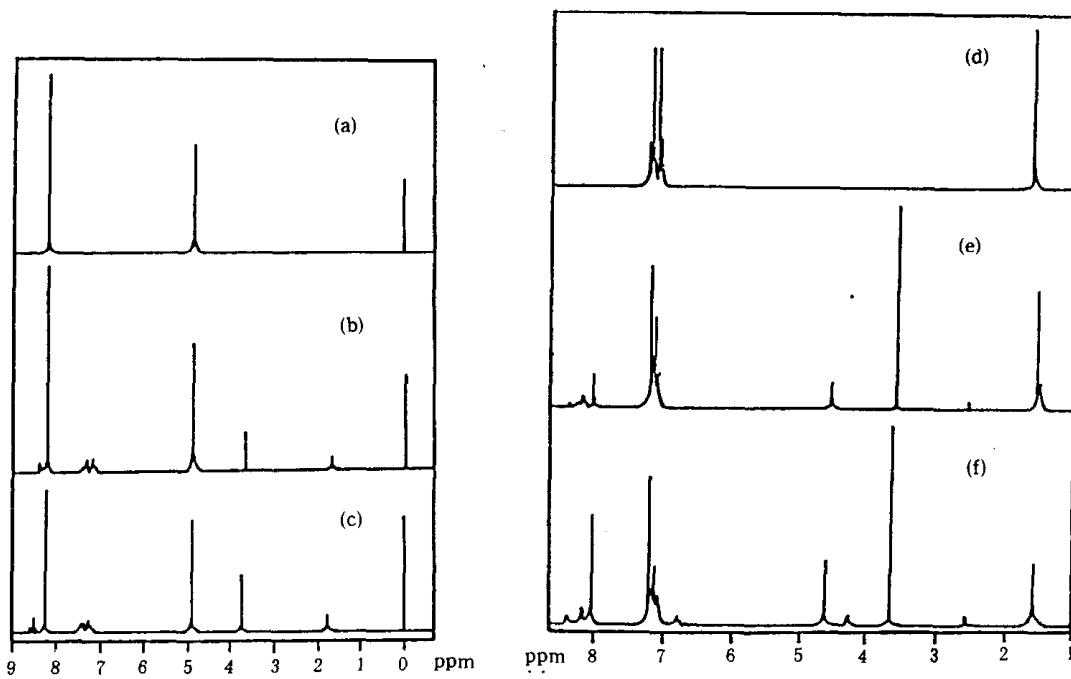
结合图 5(a), 5(b) 的结果, 可推测出 PC/PET 共混体在酯交换反应过程中可能的反应机理主要为:



(50/50) 共混物的抽提可溶物与原有 PC 量的比率变化最大, 此时该组分配比的共混物具有最高的反应程度. 因此索氏抽提的结果表明: 在反应过程中, PC 可使 PET 链断裂, 从而嵌入 PC 相, 相反也有可能 PET 使得 PC 链发生断裂而进入 PC 相. 但显然是以 PET 嵌入 PC 相的速度较快.

图 4 为索氏抽提产物 (抽提可溶物及不溶物) 的 FT-IR 谱图. 为简化起见, 仅取 1775 cm⁻¹ (PC) 及 1717 cm⁻¹ (PET) 的特征峰进行分析.

由图 4 可见, 所有的 FT-IR 谱图中, 均出现了 2 个特征峰的吸收谱带, 表明在反应过程中, 不仅发生了 PET 链段嵌入 PC 相的反应, 也存在 PC 链段嵌入 PET 相的反应. 表 3 为上述 FT-IR 谱图中特征峰吸光度的比率 (A_{1775}/A_{1717}) 的变化. 在所研究的 3 个不同配比的 PC/PET 共混体中, 随反应条件改变, 以 PC/PET(50/50) 共混物的 A_{1775}/A_{1717} 比率的变化量为最大, 也表明该共混物具有较高的反应程度.

图 5 抽提产物的¹H-NMR 分析

(a) PET, (b), (c) 分别为 PC/PET (20/80) 共混物在 280°C 反应 5min 及 20min 后 CH₂Cl₂ 溶剂抽提不溶物, (d) PC, (e), (f) 分别为 PC/PET (80/20) 及 PC/PET (50/50) 共混物在 280°C 反应 20min 后 CH₂Cl₂ 溶剂抽提可溶物

此外, 利用¹H-NMR 谱中出现的新峰的强度的变化也可定量表征共混体的反应程度。图 5(a)的结果表明: 随反应时间增加, PC/PET (20/80) 的反应程度逐渐增加。而图 5(b)的结果表明: 在相同的反应条件下, PC/PET (50/50) 共混物较 PC/PET (80/20) 共混物有更高的反应程度。

3 结 论

(1) PC/PET 共混物经熔融处理时, 有酯交换反应发生。酯交换反应程度可利用共混体中反应物 FT-IR 谱的特征基团吸收峰的吸光度变化的比率进行表征。研究结果表明: 反应程度不仅与反应条件(反应温度、时间等)有关, 而且还与 PC/PET 共混物的组成配比密切相关。在所研究的 3 个不同重量配比的 PC/PET 共混物中, 以 PC/PET (80/20) 具有较快的反应速度, 而 PC/PET (50/50) 则具有较高的反应程度。

(2) 酯交换反应产物经索氏抽提不溶物与可溶物的 FT-IR 谱的分析研究结果表明: PC/PET 共混物在反应过程中不仅发生 PET 链嵌入 PC 相的反应, 而且还发生 PC 链嵌入 PET 相的反应。但以 PET 链嵌入 PC 相的速度较快。

(3) 利用抽提产物(抽提可溶物与不溶物)的¹H-NMR 分析, 可推测出 PC/PET 共混体在酯交换反应中形成的共聚产物的结构式, 并提出了可能的酯交换反应机理。此外利用¹H-NMR 谱中吸收峰的强度变化还可表征反应程度, 所得的结果与 FT-IR 研究的结果相一致。

参 考 文 献

- [1] Godard, P., Dekoninck, J. M., Pevlesaver, V. et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, 1986, 24: 3301.

- [2] Devaux, J., Godard, P., Mercier, J. P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. End.*, 1982, **20**: 1875.
- [3] Godard, P., Dekoninck, J. M., Pevlesaver, V. et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. End.*, 1986, **24**: 3315.
- [4] Pilati, F., Marianucci, E., Berti, C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, **30**: 1267.
- [5] Porter, R. S., Wang, L. H., *Polymer*, 1992, **33**: 2019.
- [6] Kotliar, A. M., *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, 1981, **16**: 367.
- [7] Runt, J., Zhang, X., Miley, D. M. et al., *Macromolecules*, 1992, **25**: 3902.
- [8] Suzuki, T., Tanaka, H., Nishi, T., *Polymer*, 1989, **30**: 1287.
- [9] Wang, L. H., Huang, Z., Hong, T. et al., *J. Macromol. Sci., Phys.*, 1990, **B29**: 155.