

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.10.008

不同反应基团接枝 POE 增韧 PET 研究

刘世纯^{1,2}, 崔秀丽^{1,2}, 谭志勇^{1,2}

(1. 长春工业大学合成树脂与特种纤维教育部工程研究中心, 长春 130012; 2. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012)

摘要:采用熔融接枝法在聚烯烃弹性体(POE)上分别接枝三种不同的反应性单体马来酸酐(MAH)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA),制备了POE-g-GMA, POE-g-MAH, POE-g-AA,考察了三种不同反应基团接枝的POE对PET的增韧效果。采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)证实三种反应单体成功接枝到POE分子链上。结果表明, PET/POE-g-GMA共混物的冲击强度、相容性明显高于PET/POE-g-AA与PET/POE-g-MAH共混物,熔体流动速率明显降低。POE-g-AA与POE-g-MAH不能有效增韧PET,而POE-g-GMA是PET的有效增韧剂。

关键词:聚对苯二甲酸乙二酯;增韧;相容性

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)10-0034-04

Study on Toughening of PET by POE Grafted by Different Reactive Monomer

Liu Shichun^{1,2}, Cui Xiuli^{1,2}, Tan Zhiyong^{1,2}

(1. Engineering Research Center of Synthetic resin and Special Fiber, Ministry of Education, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China; 2. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: Reactive monomers such as acrylic acid (AA), maleic anhydride (MAH) and glycidyl methacrylate (GMA) were grafted onto polyolefinic elastomer (POE) by melt blending to prepare POE-g-GMA, POE-g-MAH, POE-g-AA. The different reactive groups functionalized POE elastomers used as modifiers to toughen polyethylene terephthalate (PET) were investigated. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) results show that these monomers were introduced onto POE. The results show that impact strength and compatibility are improved obviously in PET/POE-g-GMA blends than in PET/POE-g-AA and PET/POE-g-MAH. The melt flow rate of blends decrease obviously in PET/POE-g-GMA blends. POE-g-AA and POE-g-MAH are ineffective for toughening PET, but POE-g-GMA is effective for toughening PET.

Keywords: polyethylene terephthalate; toughening; compatibility

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)由于具有良好的综合性能,如较高的透明性、耐化学药品性、耐热性、电学性能及较低的生产成本^[1-2],而被广泛应用于塑料包装、电子产品、双向拉伸薄膜等领域,在轿车领域中的需求比例也不断上升^[3-4]。但是PET作为工程塑料与其它聚合物共混使用时,其缺点是缺口敏感性强,冲击强度低,限制了它的广泛应用。

为了提高PET的应用价值,扩大其应用领域,国内外学者对PET的增韧改性做了大量的研究工作,其中弹性体增韧的效果较好,通常所用增韧剂为乙丙橡胶(EPR)、三元乙丙橡胶(EPDM)、苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)及聚烯烃弹性体(POE)^[5-9],但在增韧过程中由于相容性等问题使得增韧效果并不理想。笔者采用三种不同的反应性单体丙烯酸(AA)、马来酸酐(MAH)、甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA)对POE进行熔融接枝,然后与PET进行反应共混,研

究不同反应基团接枝的POE弹性体对PET的增韧效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PET: J155, 日本三井公司;

GMA: 苏州安利化工有限公司;

AA: 工业级, 吉林化学股份有限公司有机合成

厂;

MAH: 工业级, 天津市福晨化学试剂厂;

苯乙烯(St): 吉林化学股份有限公司有机合成

厂;

过氧化二异丙苯(DCP): 化学纯, 北京化工二

厂;

POE: Engage 8999, 美国杜邦公司。

联系人: 谭志勇, 博士, 副教授, 主要从事工程塑料改性研究工作

收稿日期: 2013-08-04

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: SJSH-30 型, 南京橡塑机械厂;

注塑机: EAST-1000 型, 宁波东方塑机厂;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: AVATAR-360 型, 美国 Nicolet 仪器公司;

悬臂梁冲击试验机: AJU-22 型, 承德材料实验机厂;

万能拉力试验机: AGS-H 型, 日本岛津公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: μ PXRZ-400C 型, 吉林大学科教仪器厂;

扫描电子显微镜 (SEM): JSI-5600 型, 日本电子公司。

1.3 试样制备

(1) 不同反应基团改性 POE 的制备。

将 POE 分别与 3% 的 GMA, MAH 或 AA 单体、以及 3% 的 St 单体、0.5% 的引发剂 DCP 在容器中混合均匀, 加入到双螺杆挤出机 ($D=30$ mm, $L/D=32$) 中进行熔融接枝反应。挤出机各段反应温度为 170, 170, 180, 180, 180, 180, 180 $^{\circ}\text{C}$, 螺杆转速为 60 r/min, 制备出不同反应基团的 POE, 挤出样条经风冷后造粒、备用。

(2) PET/POE 共混物的制备。

PET 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱中干燥 24 h, 将烘干后的 PET 与三种不同反应基团的 POE 及纯 POE 分别以不同比例在双螺杆挤出机中挤出造粒, 挤出机各段温度为 230, 230, 230, 240, 240, 240, 240 $^{\circ}\text{C}$, 螺杆转速为 110 r/min。

1.4 性能测试与表征

FTIR 分析: 取一定量的 PET/POE 共混物粒料在环己烷溶液中充分溶解, 在乙醇溶液中沉降, 除去弹性体中未接枝的游离单体。沉降过程反复进行三次, 排除沉降过程中的夹带因素影响, 将提纯后的固体烘干压膜, 进行 FTIR 分析。

力学性能测试: 将 PET/POE 共混物于 240 $^{\circ}\text{C}$ 在注塑机上按 ASTM D256-2006 注射成型为 63.5 mm $\times$ 12.5 mm $\times$ 6.4 mm 的冲击测试样条, 在一侧加工出尖端半径为 0.25 mm, 深度为 2.5 mm 的缺口后, 在 AJU-22 型冲击试验机上于 (23 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 测试缺口冲击强度。按 ASTM D638-2003 注射成标准哑铃型拉伸样条, 在 AGS-H 型万能试验机上于 (23 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 测试拉伸性能, 拉伸速度为 50 mm/min。

MFR 测试: 在 MFR 仪上测定 PET/POE 共混

物的 MFR。设定温度为 260 $^{\circ}\text{C}$, 载荷为 2.16 kg。

SEM 测试: 采用 SEM 观察不同反应基团接枝 POE 及纯 POE 在 PET 基体中的分散形态, 观察前将 PET/POE 共混物冲击样条在液氮中深冷后脆断, 然后将样条置于环己烷溶液中 4 h, 刻蚀掉分散相之后表面喷金用于 SEM 观察, 加速电压为 10 kV。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

为了提高 POE 与 PET 之间的相容性, 采用熔融接枝技术, 在 POE 上接枝不同反应基团的单体, 图 1 为提纯后不同反应基团接枝 POE 及纯 POE 的红外光谱图。从图 1 可以看到, 与纯 POE 谱图相比, POE-g-AA 的谱图在 1710 cm^{-1} 处出现了丙烯酸中羰基基团的特征吸收峰; POE-g-MAH 的谱图在 1780 cm^{-1} 处出现酸酐基团的特征吸收峰; POE-g-GMA 的谱图在 1730 cm^{-1} 处发现环氧基团中羰基基团的特征吸收峰。由于红外样品测试之前, 已经进行了多次沉降, 未接枝组分已除去, 因此接枝 POE 的红外光谱上出现与 AA, MAH, GMA 单体对应的特征吸收峰, 表明三种单体已接枝到 POE 上。

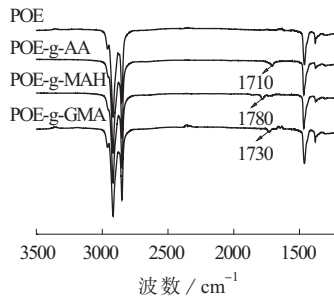


图 1 POE 和不同反应基团接枝 POE 的 FTIR 谱图

2.2 POE 含量对 PET/POE 共混物缺口冲击强度的影响

图 2 为不同反应基团接枝 POE 及纯 POE 改性 PET 共混物中, POE 含量对 PET/POE 共混物冲击强度的影响。从图 2 可以看出, PET/纯 POE 的缺口冲击强度为 17 J/m, 是一种缺口敏感共混物。PET/POE-g-AA 和 PET/POE-g-MAH 共混物的冲击强度与 PET/POE 共混物的冲击强度相比有微小变化, 但均表现为脆性断裂, 说明 POE-g-AA 和 POE-g-MAH 均不能实现对 PET 的有效增韧。这一方面是由于 PET 与 POE 之间的相容性较差, 共混物的界面结合强度较低; 另一方面是由于 AA 与 MAH 中的官能团与 PET 的反应较弱。随着 POE-g-GMA 含量增加, PET/POE-g-GMA 共混物的冲

击强度明显增加。当 POE-g-GMA 含量达到 15%~20% 时,共混物发生脆韧转变;当 POE-g-GMA 含量为 30% 时,共混物的冲击强度达到最大值 810 J/m,约为 PET/纯 POE 的 48 倍。分散相形态和界面强度是影响共混物韧性的两个重要因素。在 PET/POE-g-AA 与 PET/POE-g-MAH 共混体系中,有羧酸、MAH 与 PET 中端羟基、端羧基的反应,但反应速率很慢,较差的反应性能导致在熔融过程中生成较少的 PET-co-POE 共聚物,共混物界面强度较弱,所以 POE-g-AA 与 POE-g-MAH 不能有效增韧 PET。而 PET/POE-g-GMA 共混物冲击强度明显增加是由于 GMA 中的环氧官能团与 PET 的端羧基或端羟基发生化学反应生成 PET-co-POE 共聚物,而且反应速率较快,导致 PET 分子量增加,分子链间的缠结增强,该共聚物作为一种界面改性剂提高了基体与分散相之间的相容性,降低了二者之间的界面张力,提高了共混物的缺口冲击强度。由此说明反应基团 GMA 的引入能有效增韧 PET。

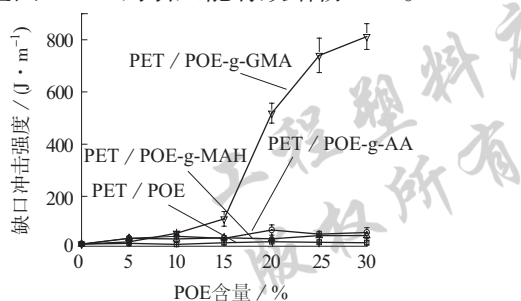


图2 POE 含量对 PET/POE 共混物缺口冲击强度的影响

2.3 POE 含量对 PET/POE 共混物拉伸强度的影响

图3为不同反应基团接枝 POE 及纯 POE 改性 PET 共混物中 POE 含量对 PET/POE 拉伸强度的影响。

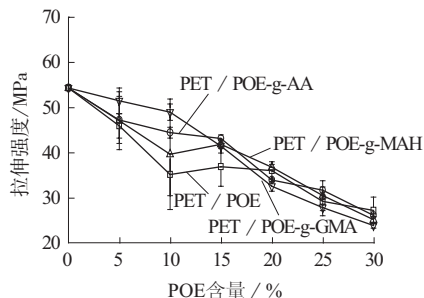


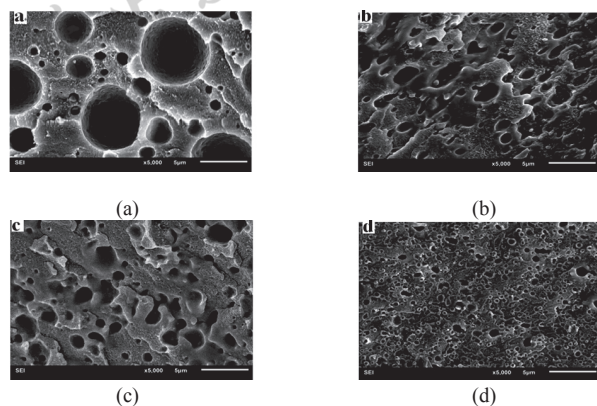
图3 POE 含量对 PET/POE 共混物拉伸强度的影响

从图3可以看出,随着 POE 含量的增加,PET/POE 共混物的拉伸强度逐渐下降。这是由于 POE 本身具有较低的屈服应力,它的加入会降低共混物的屈服应力,进而导致 PET/POE 共混物的拉

伸强度下降。同时可以发现,不同官能化 POE 弹性体共混物在弹性体含量相同时拉伸强度相差不大。

2.4 PET/POE 共混物的 SEM 分析

共混物的微观形态结构是影响力学性能的决定因素。以 POE 含量为 20% 的 PET/POE 共混物为考察对象,采用 SEM 观察 POE 在共混物中的分散情况,如图4所示。样品在观察前进行了刻蚀,图中的孔洞对应于共混物的弹性体相。从图4a可以看出,分散相 POE 粒子均呈球形分散在连续相 PET 基质中,两相结构明显,界面光滑,而且相尺寸较大,最大直径约在 5 μm 左右,是典型的不相容共混体系。与 PET/纯 POE 共混物形态相比,图4b、4c 中弹性体分散相尺寸逐渐减小,并且更均匀分散在 PET 中,说明接枝反应的发生使相容性有所提高。同时也可以看出,POE-g-GMA 在共混物体系中的相尺寸比 POE-g-AA 与 POE-g-MAH 的相尺寸小很多,分散更均匀。这说明 PET 与 POE-g-GMA 之间的相容性增加更明显,这也是其增韧效果明显好于 POE-g-AA 与 POE-g-MAH 的原因(如图2所示)。



a—PET/POE ; b—PET/POE-g-AA ;

c—PET/POE-g-MAH ; d—PET/POE-g-GMA

图4 不同反应基团接枝 POE 在 PET 中分散的 SEM 照片

2.5 不同反应基团接枝及纯 POE 对 PET/POE MFR 的影响

以弹性体含量为 20% 的共混物为例,考察了不同反应基团接枝 POE 对 PET/POE 共混物 MFR 的影响。表1为不同反应基团接枝及纯 POE 改性 PET 的 MFR 测试结果。由表1可看出,不同反应基团接枝 POE 改性 PET 的 MFR 比 PET/纯 POE 共混物的 MFR 小,这说明反应共混时接枝 POE 中的反应基团均与 PET 的端羟基、端羧基发生化学反应。而 PET/POE-g-GMA 共混物的 MFR 最小,更进一步说明 GMA 中的环氧官能团与 PET 的端羟

基、端羧基的反应速率比 AA, MAH 中的反应官能团与 PET 的反应速率快得多。大量接枝共聚物的形成使两相间的相互作用增强,从而使共混物的黏度增加, MFR 下降, 冲击强度明显提高。

表 1 PET/POE 共混物的 MFR 测试结果

项目	PET/纯 POE	PET/POE- g-AA	PET/POE- g-MAH	PET/POE- g-GMA
MFR/ (g · 10min ⁻¹)	59.4	32.61	23.28	19.2

3 结论

(1) 采用熔融接枝法, 在 POE 上熔融接枝三种不同反应单体 AA, MAH, GMA, 制备了不同反应基团官能化的 POE 弹性体。

(2) PET/POE-g-GMA 共混物的冲击强度明显高于 PET/POE-g-AA 与 PET/POE-g-MAH 共混物, 拉伸强度相差不大; 引入官能团接枝后, 共混物的相容性明显比 PET/纯 POE 共混物好, 其中, PET/POE-g-GMA 共混物相容性最好; 引入官能团后, 共混物的 MFR 明显比 PET/纯 POE 共混物低, PET/POE-g-GMA 共混物的 MFR 最低。

(3) 采用 GMA 对 POE 进行官能化时, 可以有效增韧 PET, 采用 AA, MAH 时不能有效增韧 PET。

参考文献

- [1] 赵均, 王娟. PET 工程塑料及其在轿车上的应用 [J]. 工程塑料应用, 2001, 29 (9): 24-27.
Zhao Jun, Wang Juan. PET engineering plastics and their application in the car industry [J]. Engineering Plastics Application, 2001, 29(9):

24-27.

- [2] Chen C C, White L L. Compatibilizing agents in polymer blends: Interfacial tension, phase morphology, and mechanical properties [J]. Polym Eng Sci, 1993, 33: 923-930.
- [3] Awaja F, Pavel D. Recycling of PET [J]. Eur Polym J, 2005, 41: 1453-1477.
- [4] Wang Hai, Qian Qingrong, Jiang Xia, et al. Melt rheological and compatibility properties of recycled poly(ethylene terephthalate) / poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends [J]. J Appl Polym Sci, 2012, 126: 266-272.
- [5] Xie Tingting, Wu Hong, Bao Wenting, et al. Enhanced compatibility of PA6 / POE blends by POE-g-MAH prepared through ultrasound-assisted extrusion [J]. J Appl Polym Sci, 2010, 118: 1846-1852.
- [6] Chaudhari K P, Kale D D. Impact modification of waste PET by polyolefinic elastomer [J]. Polym Int, 2003, 52: 291-298.
- [7] Sun Shulin, Chen Zhicheng, Zhang Huixuan. Effect of reactive group types on the properties of core-shell modifiers toughened PA6 [J]. Polym. Bull, 2008, 61: 443-452.
- [8] 董丽杰, 张会轩, 杨海东. 熔融法制备 EPDM-g-GMA 及其与 PBT 的共混增韧 [J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2): 104-111.
Dong Lijie, Zhang Huixuan, Yang Haidong. Melt grafting of GMA onto EPDM and potential in toughness of EPDM / PBT Blends [J]. Polymer Material Science and Technology, 2002, 18(2): 104-111.
- [9] Sun Shulin, Tan Zhiyong, Zhang Mingyao, et al. Influence of the degree of grafting on the morphology and mechanical properties of blends of poly(butylene terephthalate) and glycidyl methacrylate grafted poly(ethylene-co-propylene) (EPR) [J]. Polym Int, 2006, 55: 834-842.

我国塑料挤出机行情乐观, 将朝高效节能发展

从世界范围看, 塑料机械的品种主要由注塑机、挤出机 / 挤出生产线和吹塑机三大类产品组成, 它们占塑料机械总产值的 80% 以上, 市场受欢迎程度高居榜首。而我国塑料机械行业近两年发展比较乐观, 挤出机市场也有了不小的进步与突破。挤出机主机和生产线今后也将向着高效节能、可持续发展的方向发展。

挤出机市场由于应用市场的不断拓展和技术上的突破, 总体上还能保持小幅上升的势头, 但国产挤出机市场价格大幅下跌已难以避免, 粗制滥造和价格战已经影响了国内塑机的整体形象和市场竞争力, 也阻碍了塑料加工业的发展。

最近两年, 仅德国克劳斯玛菲这一家公司就向我国提供了百条以上异型材生产线, 塑料门窗和管材加工业有实力的企业大部分寻求进口设备, 这不能不说是国内厂家的失败。

挤出机主机和生产线今后的市场将向技术含量高、价格降低的方向发展。国产主机现在基本上以锥形双螺杆挤出机和单螺杆挤出机为主, 技术较成熟, 市场销量亦最大, 但这类产品的通用规格已供大于求, 只能维持市场顶峰期的

50%~60% 左右。

主机今后的重点在于发展平行异向双螺杆挤出机, 适用于大挤出量的成型挤出。平行同向双螺杆挤出机要向第六代、第七代高速、大长径比方向发展。单螺杆挤出机的发展方向则是大直径、大长径比、排气顺畅。实际上, 单螺杆挤出机是一种低能耗、低成本的机型, 只要技术得当, 它基本上能达到双螺杆挤出机的效能, 如美国现在使用的塑料挤出机大部分是单螺杆的。
(中国聚合物网)

广西国龙引进意大利阿姆特两条 PET 生产线

不久前, PET 生产商广西梧州市国龙再生资源公司与意大利阿姆特公司举行再生塑料设备采购签约仪式。国龙再生资源公司将引进 PET 瓶回收生产线和食品级 PET 片材共挤生产线。据悉, 国龙再生资源公司引进的是年生产 6 万 t 食品包装 PET 瓶回收生产线, 以及年产量 2 万 t 食品级 PET 片材共挤生产线, 其所投资的 PET 生产线是我国目前最先进的工艺设备之一, 也是我国目前投资最大、产量最大的食品级 PET 生产线之一, 项目投产后预计年产值 10 亿元人民币。
(工程塑料网)