

PTT/ABS 合金的相形态及力学性能研究^{*}

李 涛 孙 剑 杨继搞 薛美玲^{**}

(青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛 266042)

摘要 采用双螺杆挤出机制备了聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT) / 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯塑料 (ABS) 合金, 研究了合金组成及增容剂环氧树脂 (EP) 和苯乙烯 - 丁二烯 - 马来酸酐共聚物 (SBM) 对合金相形态及力学性能的影响。结果表明, 未加增容剂的 PTT/ABS 合金相畴粗大, 相界面清晰, 合金的拉伸强度、弯曲强度随 ABS 含量的增加而逐渐降低, 但冲击强度增加; 加入 EP 或 SBM 后, 两相相畴显著细化, 界面状态明显改善, 合金的拉伸强度、弯曲强度也显著增加, 但冲击强度变化不大。

关键词 聚对苯二甲酸丙二酯 ABS 合金 增容 相形态 力学性能

聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT) 工程塑料具有与聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 相媲美的力学性能和接近聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 的良好加工性能, 其应用前景和开发潜力引起学术界和工业界的极大关注^[1-2]。但 PTT 存在低温脆性大、高温性能差的缺点, 使应用受限, 合金化和高性能化是其发展方向。

PTT 产业化后, 人们普遍对其合金性能感兴趣, 合金化及反应增容成为研究热点^[3-7]。Huang J. M. 等^[3]报道了苯乙烯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 (St-GMA) 对 PTT/聚苯乙烯 (PS) 合金的增容黏度作用, 发现含 5% GMA 的共聚物对 PTT/PS 的增容作用最佳, 能使分散相明显细化、熔体黏度增加、拉伸强度提高。I. Aravind 等^[4]研究了乙丙胶接枝马来酸酐 (EPM-g-MA) 对 PTT/EPDM 合金的增容作用, 发现加入 EPM-g-MA 使体系相畴细化、自由体积降低。曾春莲等^[5-6]研究了马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH) 增容 PTT/PP 合金体系的结晶行为、流变特性及力学性能。发现加入 PP-g-MAH 可使 PTT/PP 合金的冲击强度和拉伸强度均明显提高。

PBT/丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯塑料 (ABS) 合金是性能优异的工程塑料, 已广泛用作汽车保险杠、办公设备和电动工具等。启发于 PBT/ABS 合金, 期待 PTT/ABS 合金集 PTT 的优良性能和 ABS 突出的抗冲击性能和耐腐蚀性于一体, 可作为新型合金材料用于汽车、电气、户外设备等领域。由此, 笔者 2007 年报道了 PTT/ABS 合金的相容性以及增容剂 EP 和 SBM 对合金的增容作用^[7]。作为系列项目, 笔者又研究了 PTT/ABS 体系的相形态和力学性能。

1 实验部分

1.1 原材料

PTT: Corterra CP509201, 美国壳牌化学公司;

ABS: PA-747S, 台湾奇美实业股份有限公司;

苯乙烯 - 丁二烯 - 马来酸酐共聚物 (SBM):

MPC 1545R, 上海日之升新技术发展有限公司;

环氧树脂 (EP): E03, 天津合成材料研究所。

1.2 仪器设备

双螺杆挤出机: SHJ-36 型, 同向 (L/D = 34), 南京杰恩特公司;

注塑成型机: 130F2v 型, 东华机械有限公司;

简支梁冲击试验机: JJ-5 型, 河北承德精密试验机厂;

悬臂梁冲击试验机: XC-22 型, 河北承德精密试验机厂;

电子拉力试验机: TCS-2000 型, 台湾高铁科技股份有限公司;

场发射扫描电镜: JEOL JSM-7500F 型, 日本电子株式会社。

1.3 试样制备

物料熔融加工前需充分干燥: PTT 在 140℃ 真空烘箱中干燥 12 h 以上; ABS、EP 和 SBM 均在 85℃ 真空烘箱中干燥 2~3 h。熔融加工时即时从真空干燥箱中取出干燥好的粒料, 迅速加入预先称量并干燥好的增容剂, 混合均匀, 并采用双螺杆挤出机熔融混炼造粒。加工温度为 250℃, 转速为 144 r/min。粒料经干燥后, 注射标准试样用于力学性能测试。

1.4 表征与测试

SEM 表征: 挤出过程中对不同组成的 PTT/ABS 于同一冷却段剪取挤出样条, 干燥后, 在液氮中垂直

^{*} 山东省优秀中青年奖励基金项目 (2008BS04006)、山东省科技攻关计划项目 (2010GX10332)

^{**} 通讯作者

收稿日期: 2011-07-18

于牵引方向脆断。合金断面在 80℃ 的热甲苯溶液中蚀刻以去除断面层的 ABS 相。

拉伸强度和弯曲强度分别按 GB/T 1040-2006 和 GB/T 1042-1992 在电子试验机上进行测试; 简支梁冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试; 悬臂梁冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 PTT/ABS 合金的相形貌

图 1 为不同组成 PTT/ABS 合金的相形貌。由于 ABS 相已用热甲苯选择性地进行了蚀刻, 照片中的空洞部分即为 ABS 相区。由图 1 可见, PTT/ABS 为两相结构, 相界面清晰, 相畴粗大, 这表明两相间的相容性和界面粘结性较差。在非相容性体系中, 由于分散相含量的增加有利于分散相粒子间发生聚并, 所以图 1 中 ABS 相的相畴尺寸随 ABS 含量的增加而逐渐增大, 尤其当 ABS 质量分数达 40% 时。

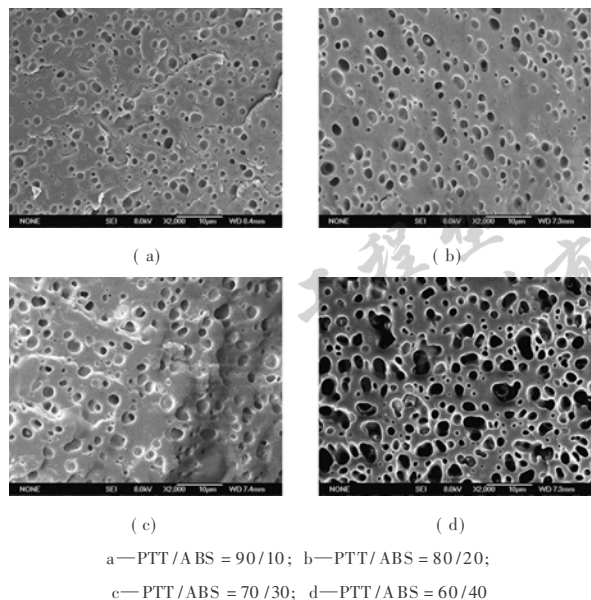


图 1 PTT/ABS 合金相形貌随合金组成的变化

图 2 为不同用量增容剂 EP 和 SBM 对 PTT/ABS 合金相形貌影响。由图 2a、2b 可见, 当加入 1 份 EP 后, 相畴显著细化, 相界面明显改善, 表明 EP 对 PTT/ABS 合金有明显增容作用。当 EP 用量增加到 3 份时(图 2c), 相畴进一步细化, 相界面变得模糊, ABS 相似乎更难蚀刻掉, 表明 PTT/ABS 合金两相相容性得到显著改善。EP 用量增加到 5 份时(图 2d), 相界面及相畴尺寸不再显示明显变化, 说明 3 份用量的 EP 已满足增容要求。

通常, 合金的相形貌取决于合金组成、界面张力和组分间的熔体黏度比等诸多因素。熔融加工时,

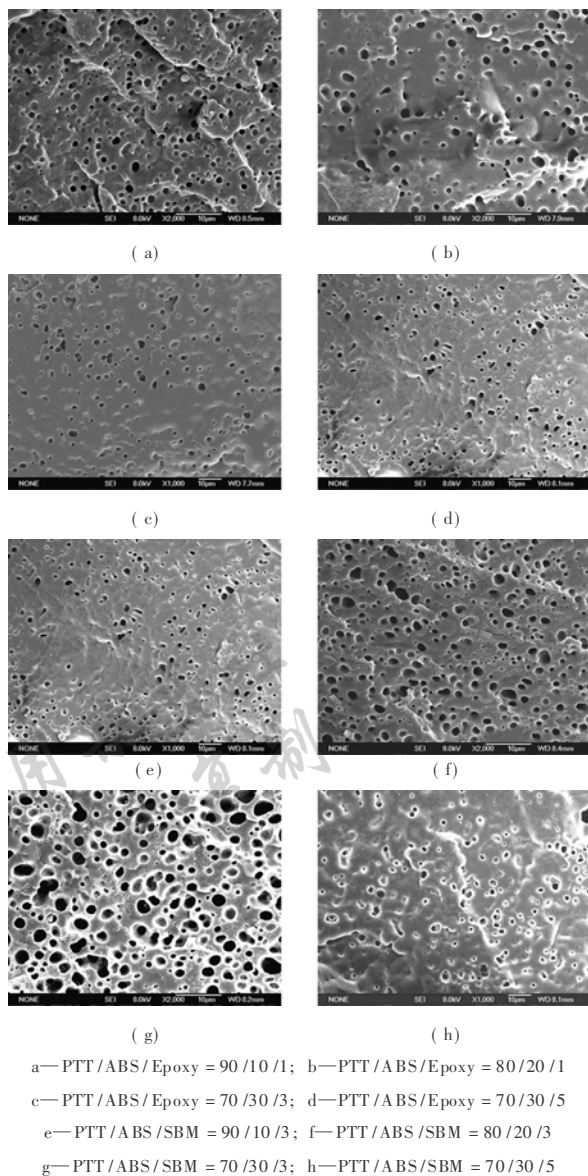


图 2 Epoxy 和 SBM 对 PTT/ABS 合金相形貌的影响

增容剂在两相界面处发生的大分子反应可使熔体黏度增加、界面张力降低, 继而打破分散相粒子间的分散与聚并平衡, 使之向分散方向发展, 从而使相畴细化, 相界面粘结力增大, 力学性能提高。图 2 的结果表明, EP 对 PTT/ABS 有明显增容作用。

图 2e~2h 为 SBM 用量对 PTT/ABS 合金相形貌的影响。将图 2 中 SEM 照片分别与图 1 中相应未加增容剂的照片对比可发现, 加入 3 份 SBM 后, 合金的相形貌明显改善: 相畴细化, 界面状态改善。当 SBM 用量由 3 份增加到 5 份时(图 2g~2h), 相畴显著细化。这说明, SBM 对 PTT/ABS 合金有明显的增容作用, 且增容效果在其用量为 5 份时较为显著。

2.2 PTT/ABS 合金的力学性能

(1) 拉伸性能

图3是未增容 PTT/ABS 合金的拉伸强度随合金组成的变化曲线。由图3可见,加入 10% 的 ABS 即可使 PTT 的拉伸强度急剧下降。这一方面是由于 ABS 本身的拉伸强度比 PTT 低很多;另一方面是 PTT 和 ABS 二者不相容,界面粘结差,致致力学性能急剧下降。

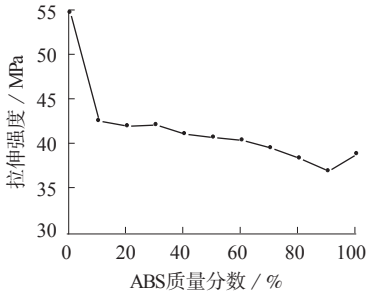


图3 未增容 PTT/ABS 拉伸强度随合金组成的变化

图4是不同组成的合金在分别加入 1 份 EP 和 3 份 SBM 后,其拉伸强度随组成的变化。由图4可看出,与未加增容剂的相应合金相比,增容体系的拉伸强度显著提高,且 1 份 EP 对拉伸强度的贡献明显好于 3 份 SBM,这也间接说明 1 份 EP 对合金的增容作用要优于 3 份 SBM。

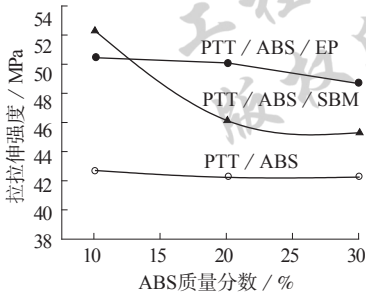


图4 1份EP和3份SBM对 PTT/ABS 拉伸强度的影响

图5是增容剂用量对 PTT/ABS(70/30) 合金拉伸强度的影响。由图5可见,EP 和 SBM 在用量分别为 1 份和 3 份时,合金的拉伸性能最佳。

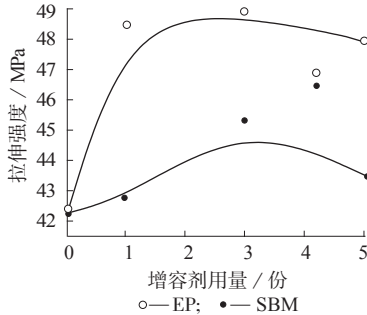


图5 相容剂用量对 PTT/ABS(70/30) 拉伸强度的影响

(2) 弯曲性能

图6是未增容 PTT/ABS 合金的弯曲强度和弯曲弹性模量随组成的变化图。由图6可见,弯曲强度随组成变化不大,但弯曲弹性模量在 ABS 质量分数为 10%~40% 时,明显低于其它组成。图7是 1 份 EP 对合金弯曲强度和弯曲弹性模量的影响。由图7可看出 1 份 EP 可使合金的弯曲强度提高 10 MPa 左右,弯曲弹性模量也大幅提高。

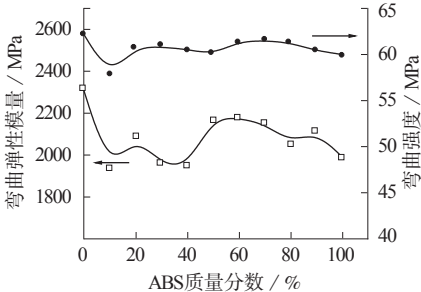
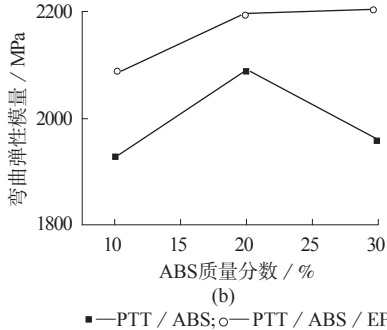
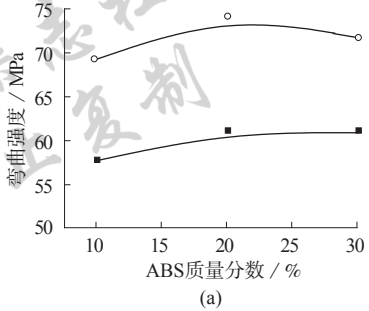


图6 未增容 PTT/ABS 弯曲强度和弯曲弹性模量随组成的变化



a—弯曲强度; b—弯曲弹性模量

图7 1份EP对 PTT/ABS 弯曲强度和弯曲弹性模量的影响

图8是 3 份 SBM 对 PTT/ABS 合金弯曲强度和弯曲弹性模量的影响。由图8可见,当 ABS 质量分数为 10% 时,3 份 SBM 可使合金弯曲强度提高 17 MPa 左右,弯曲弹性模量也大幅提高。但当合金中 ABS 由 10% 增加到 30% 时,合金的弯曲强度和弯曲弹性模量急剧下降,与未增容时的相应值接近。这说明在 ABS 为 10% 时,3 份 SBM 对弯曲性能的贡献优于 1 份的 EP;当 ABS 含量增至 30% 时,则 1 份 EP 对弯曲性能的贡献好于 3 份 SBM。

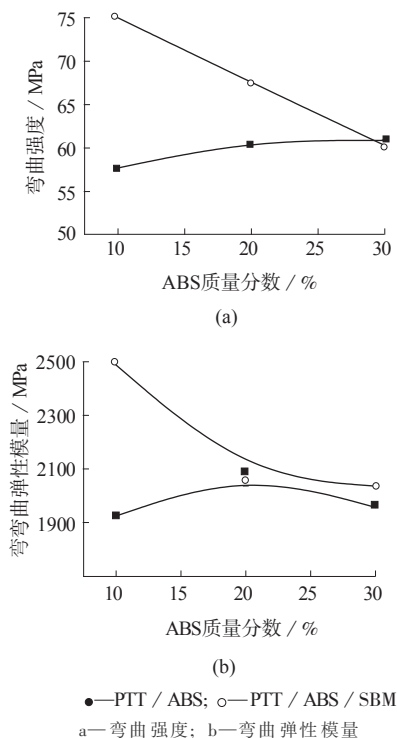


图8 3份SBM对PTT/ABS弯曲强度和弯曲弹性模量的影响

图9、图10分别是EP和SBM用量对PTT/ABS (70/30)合金弯曲性能的影响。由图9、图10可知加入1份EP可使合金弯曲强度、弯曲弹性模量大上升。随后,EP增加对弯曲性能影响不大。这表明EP为1份时,对合金弯曲性能的提高效果最佳。SBM用量为1~5份时,合金的弯曲强度稍有上升,但对弯曲弹性模量的影响不大。由以上结果可知,1份EP的增容效果比3份SBM更佳。

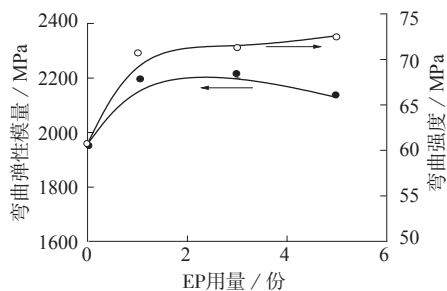


图9 EP用量对PTT/ABS弯曲强度和弯曲弹性模量影响

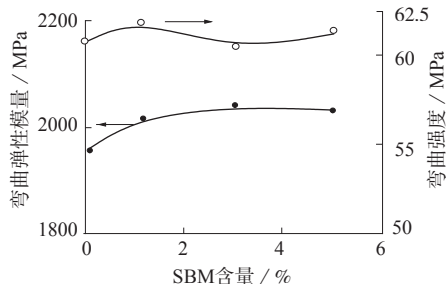


图10 SBM用量对PTT/ABS弯曲强度和弯曲弹性模量影响

(3) 冲击性能

图11是PTT/ABS合金的简支梁冲击强度随组成的变化。由图11可见,未加增容剂时,PTT/ABS的简支梁冲击强度在ABS质量分数为0~30%时随组成变化不大。但当ABS质量分数超过40%时,简支梁冲击强度却随ABS的增加而大幅度上升。这主要是因为韧性在ABS质量分数为40%~50%时发生了相转变,由分散相转变为连续相。在ABS质量分数为10%~30%时,1份EP对简支梁冲击强度影响不大,但3份SBM的加入使简支梁冲击强度略有上升。

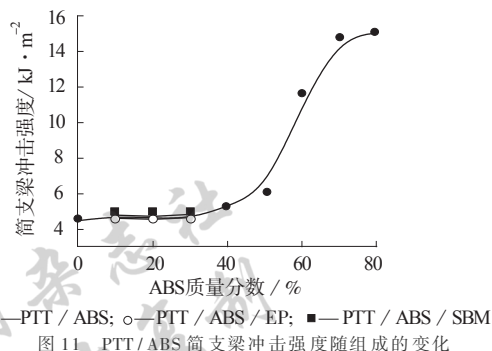


图11 PTT/ABS简支梁冲击强度随组成的变化

图12示出PTT/ABS合金的悬臂梁冲击强度随组成的变化。类似ABS对简支梁冲击强度的影响,未加增容剂时,PTT/ABS的悬臂梁冲击强度在ABS质量分数为0~30%时随组成变化不大;当ABS超过40%时,悬臂梁冲击强度却随ABS的增加而大幅度上升。原因也是因为韧性ABS在40%~50%时发生了相转变,由分散相转变为连续相。在ABS为10%~30%时,1份EP对悬臂梁冲击强度影响不大,但3份SBM的加入使悬臂梁冲击强度略有上升。

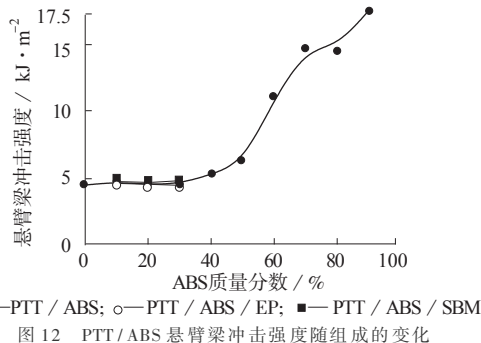


图12 PTT/ABS悬臂梁冲击强度随组成的变化

3 结论

未加增容剂的PTT/ABS合金两相间的相容性和界面粘结较差,合金的拉伸强度、弯曲强度随ABS质量分数的增加而逐渐降低,但冲击强度增加;EP

或 SBM 对 PTT/ABS 有增容作用,使两相相畴显著细化,界面状态明显改善,合金的拉伸强度、弯曲强度也显著增加,但冲击强度变化不大。

参考文献

[1] Luo W A, Liao Z F, Yan J, et al. Cold-crystallization of poly(trimethylene terephthalate) studied by photoluminescence of its amorphous portion[J] . Macromolecules, 2008, 41: 7 513 – 7 518 .
[2] Nadarajah V, Sabahattin O, Mustafa Y. Morphological and conformational changes of poly(trimethylene terephthalate) during isothermal melt crystallization[J] . J Phys Chem-B, 2010, 114: 1 3069 – 1 3075 .
[3] Huang J M. Polymer blends of poly(trimethylene terephthalate and polystyrene compatibilized by styrene – glycidyl methacrylate copolymers. J Appl Polym Sci, 2003, 88: 2 247 – 2 252 .

[4] Aravind I, Albert P, Ranganathaiah C, et al. Compatibilizing effect of EPDM-g-MA in EPDM/poly(trimethylene terephthalate) incompatible blends[J] . Polymer, 2004, 45: 4 925 – 4 937 .
[5] 曾春莲, 麦堪成. PTT/PP 共混物的性能研究[J] . 工程塑料应用, 2006, 34(8) : 12 – 15 .
[6] Xue Meiling, Yu Yongliang, Chuah H H, et al. Reactive compatibilization of poly(trimethylene terephthalate) /polypropylene blends by polypropylene-graft-maleic anhydride. Part 1: Rheology, morphology, melting and mechanical properties[J] . Macromol Sci-Part B: Polym Phys, 2007, 46(5) : 387 – 401 .
[7] Xue Meiling, Yu Yongliang, Chuah H H, et al. Miscibility and crystallization of poly(trimethylene terephthalate) / acrylonitrile-butadiene-styrene blends. European Polymer Journal, 2007, 43: 3 826 – 3 837 .

PHASE MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF PTT/ABS BLENDS

Li Tao, Sun Jian, Yang Jigao, Xue Meiling

(Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

ABSTRACT Poly(trimethylene terephthalate) /acrylonitrile-butadiene-styrene (PTT/ABS) blends were prepared by twin screw extruder. The effects of blends composition and compatibilizer epoxy as well as styrene-butadiene-maleic anhydride copolymer (SBM) on phase morphologies and mechanical properties of the blends were investigated. The results showed that the uncompatibilized blends exhibited coarse morphologies showing sharp phase boundaries. The tensile and flexural strengths decreased whereas the impact strength increased with the increasing of the ABS content. The epoxy or SBM incorporated blends showed finer morphologies and the interfacial adhesion were improved. Moreover, the tensile and flexural strength increased whereas the impact strength remained unchanged.

KEYWORDS poly(trimethylene terephthalate) , ABS blends, compatibilization, phase morphology, mechanical property

我国工程塑料自给率将逐步提高

据悉,“十二五”期间,国家将实施新材料重大工程项目,对先进高分子材料、新型无机非金属材料、高性能复合材料、前沿新材料、特种金属功能材料、高端金属结构材料等 6 大类新材料进行重点支持。力争“十二五”末新材料的产业规模达到总产值 2 万亿元,年均增长率超过 25%。

中投顾问化工行业研究员常铁智指出,随着市场需求的加大和国家相关政策的扶持,我国新材料产业的发展十分迅速。作为新材料品种之一的工程塑料也不例外。近年来由于汽车、建筑、高铁、电子电气等行业的发展十分迅速,我国聚碳酸酯、尼龙、聚甲醛、PBT 等工程塑料产品的消费增长速度较快。不过由于国内产能有限,我国工程塑料的对外依存度较高。

据相关统计数据显示,2000 年我国工程塑料的消费量还不到 40 万 t; 而到 2007 年我国工程塑料消费量已达 184 万 t。2008 年和 2009 年虽然受到金融危机的影响,我国工程塑料的消费量也分别达到了 206 万 t 和 221 万 t。2010 年,我国工程塑料的消费量已经达到 243.3 万 t。

常铁智认为,虽然现在我国工程塑料的对外依存度较大,但是随着国内工程塑料消费量的增加,我国工程塑料产

能也在大幅增长,自给率不断提高。2010 年,我国通用塑料的自给率已从 2004 年的 11% 增长至 35%。而在“十二五”期间,我国还将会在江苏、上海、河南、浙江等地建设工程塑料基地。预计后期在国家相关政策的扶持下,我国工程塑料的产能将会进一步增加,自给率也会逐步上升。(中经网)

英国研究人员将桔皮变为塑料

英国约克大学的科研人员已做出了一项突破性的重大发现,桔皮在两年时间里可被用来制成商用生物基塑料。

研究人员称,他们可将桔皮分解成简单的单体后用来生产塑料,如此方便又有利环境的技术相信很快就将普及开来。研究团队将桔皮放入微波炉中加热提取桔皮中存在的萜类柠檬烯。柠檬烯被塑料行业作为脱脂剂加以使用,常见于各种家用品中,比如洗涤剂 and 织物洗涤剂。但科研人员发现,这种工艺同时还能将柠檬烯分解成可用来制成生物基塑料的单体。这种单体可被制成塑料结构并取代 PET 等传统塑料。

约克大学目前正在建设一座生物可再生产品开发中心,该中心建成后将对这一发现展开进一步的研究,从更广的范围对这一理论加以论证。该中心将利用该技术每小时生产几十千克的生物塑料。(Plasticsnews)