

E/VAC 增韧 PBT 复合材料的力学性能研究

余娟 戚嵘嵘

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要 采用(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)增韧改性聚对苯二甲酸丁二酯(PBT),研究了不同含量E/VAC和不同增容剂及其含量对复合材料力学性能的影响。结果表明,加入E/VAC可以提高PBT的韧性,且引入(乙烯/丙烯酸甲酯)共聚物后复合材料的韧性进一步得到提高,但却使复合材料的拉伸强度降低;而三羟甲基丙烷三丙烯酸酯增容剂可以使复合材料的拉伸强度略有提高,而韧性稍有下降。

关键词 聚对苯二甲酸丁二酯 (乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物 复合材料 增韧 力学性能

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种传统的半结晶性工程塑料,它具有高的结晶度和结晶速率、好的耐化学药品性、高的耐热性及优异的加工性^[1-2]。但纯PBT存在缺口冲击强度低、载荷下热变形温度低等缺点,限制了其在某些领域中的广泛应用。共混改性是PBT增韧的最有效途径,它是利用组分之间的相容性或反应共混的原理,将两种或两种以上的聚合物与助剂等在一定温度下进行熔融共混,最终形成一种宏观上均匀、微观上相分离的多相高分子新材料^[3]。目前科学家已经研究出了很多PBT的共混合金以达到不同的使用目的^[4]。

对PBT的增韧改性已有很成熟的研究,如利用尼龙(PA)、(乙烯/辛烯)共聚物(POE)等对PBT进行增韧改性^[5-6]。虽然利用(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)对PBT进行增韧改性也有研究^[7-8],但只是简单的直接共混或是加入(乙烯/丙烯酸)共聚物(EAA)作为增容剂,研究相对较少。为了提高PBT的韧性,笔者采用了不同的增容剂来改善E/VAC和PBT复合体系的界面,并详细研究了复合材料的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBT:南通星辰合成材料有限公司;

E/VAC:东莞富利达塑胶制品有限公司;

(乙烯/丙烯酸甲酯)共聚物(EMA):浙江恒泰国际贸易有限公司;

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA):广州金东有限公司。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机:ZE25A×41D-UTS-UG型,德国Berstorff公司;

注塑机:HTB110X/1型,宁波海天塑料机械有限

公司;

万能电子拉力机:Instron4465型,美国Instron公司;

刻槽机、摆锤冲击试验仪:Universal型,英国Ray-Run公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-2150型,日本Hitachi公司。

1.3 试样制备

将PBT在鼓风烘箱中于140℃下烘4h,E/VAC、EMA于45℃下烘3h。将PBT和E/VAC以不同的配比混合,在不存在和存在增容剂的情况下进行简单的机械混合,尽可能使所有的组分能充分混合均匀,然后在双螺杆挤出机中进行原位共混挤出。将得到的复合材料造粒后在注塑机中注塑成标准试样。其中双螺杆挤出机各段温度依次为30、220、230、240、245、245、245、240℃,螺杆转速为120r/min。注塑成型条件:注射机各段温度依次为250、250、250、250、230℃。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T1040-1992测试,拉伸速度为50mm/min;

弯曲性能按GB/T9341-2000测试,弯曲速度为2mm/min;

缺口冲击强度按GB/T1843-1996测试,缺口深度约为2mm;

SEM测试:将冲击试样在液氮中冷却后脆断,断面真空喷金后用SEM观察微观形态并拍照。

2 结果与讨论

2.1 E/VAC含量对复合材料力学性能的影响

将PBT和E/VAC以不同的比例进行直接共混

挤出, 制得 PBT/(E/VAC) 复合材料。图 1、图 2 示出不同含量 E/VAC 对复合材料力学性能的影响。

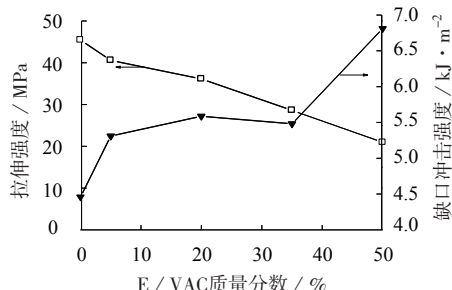


图 1 E/VAC 含量对复合材料拉伸强度和缺口冲击强度的影响

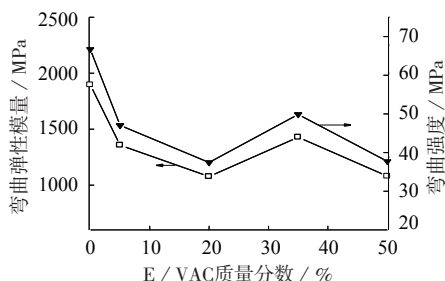


图 2 E/VAC 含量对复合材料弯曲性能的影响

由图 1、图 2 可知, 随着 E/VAC 含量的增加, 复合材料的拉伸强度和弯曲性能均呈现下降的趋势, 这是由于 E/VAC 本身强度较低, 而且 PBT 和 E/VAC 只是部分相容, 这也使得复合材料的强度较低。而复合材料的缺口冲击强度则随着 E/VAC 含量的增加而增大, 可见 PBT 和 E/VAC 之间存在着一定的相互作用, 但是在 E/VAC 含量较低时增韧效果并不明显, 而当 E/VAC 的含量大于 50% 后由于试样韧性太好, 缺口冲击无法断裂而得不到数据。因此, 直接将 E/VAC 和 PBT 进行复合难于得到性能理想的复合材料。

2.2 增容剂 EMA 对复合材料力学性能的影响

为了提高 E/VAC 和 PBT 共混体系的相容性, 改善其力学性能, 笔者尝试在其中加入增容剂 EMA。固定 PBT 和 E/VAC 的质量配比为 65:35, 改变 EMA 的添加量, 对复合体系进行增容。图 3、图 4 示出 EMA 含量对复合材料力学性能的影响。

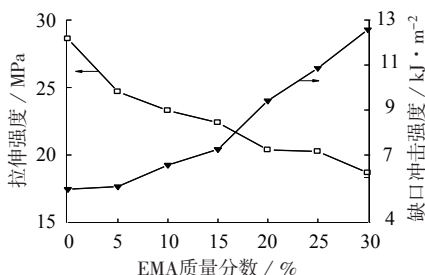


图 3 EMA 含量对复合材料拉伸强度和缺口冲击强度的影响

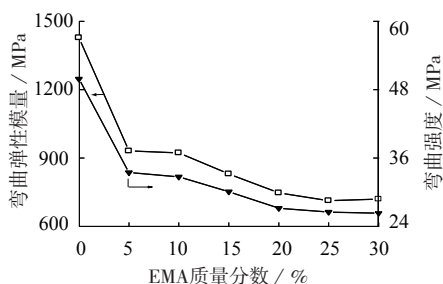


图 4 EMA 含量对复合材料弯曲性能的影响

由图 3、图 4 可以看出, 复合材料的拉伸强度和弯曲性能随着 EMA 含量的增加而下降, 这可能是由于 EMA 是强度较低的物质, 加入会使体系刚性有所下降; 而复合材料的冲击强度则随着 EMA 含量的增加而显著增大。当 EMA 的质量分数为 30% 时, 复合材料的缺口冲击强度几乎为纯 PBT 的两倍, 表明 PBT 材料的韧性得到了提高。这可能是由于随着 EMA 含量不断增加, 反应时会生成 PBT-g-(E/VAC) 和 PBT-g-EMA 中间态, 由于 E/VAC 和 EMA 具有相似的结构, 因此相互之间的作用力较好, 可以生成类似于 PBT-(E/VAC)-g-EMA-PBT 这样的产物, 使得 PBT 的韧性得到提高。

2.3 增容剂 TMPTA 对复合材料力学性能的影响

EMA 的加入尽管可以提高复合材料的韧性, 但刚性牺牲较大。为此, 笔者尝试采用另外一种增容剂 TMPTA。TMPTA 具有高反应性、高交联密度、高光泽与硬度和耐刮性佳等优点, 主要用于光固化涂料、光固化油墨、光刻胶、柔性印刷品、阻焊剂、抗蚀剂、油漆、聚合物改性等方面。

虽然利用 E/VAC 对 PBT 的增韧效果很明显, 但是当 E/VAC 的含量较大时, 强度会降低, 这就失去了其作为工程塑料的意义。因此笔者考虑在 PBT 和 E/VAC 的复合材料中加入少量的 TMPTA 以使复合材料能有少量的交联从而提高强度。

图 5 示出在 PBT、E/VAC 的质量配比为 65:35 时添加不同含量的 TMPTA 对复合材料力学性能的影响。由图 5 可知, 加入 TMPTA 后复合材料的拉伸强度得到了提高, 缺口冲击强度略有降低。这是由于 TMPTA 是一个三官能度的反应单体, 它使复合材料形成一部分的交联从而使其强度在一定程度上得到了提高。虽然从图 5 中可以看到随着 TMPTA 的含量增加, 复合材料的强度也在逐渐增大, 但是弯曲弹性模量则在 TMPTA 质量分数为 1% 时降低了, 可见加入的 TMPTA 的量是有一定的限制的, 少量的 TMPTA 会对复合材料起到增强的作用, 但是如果太

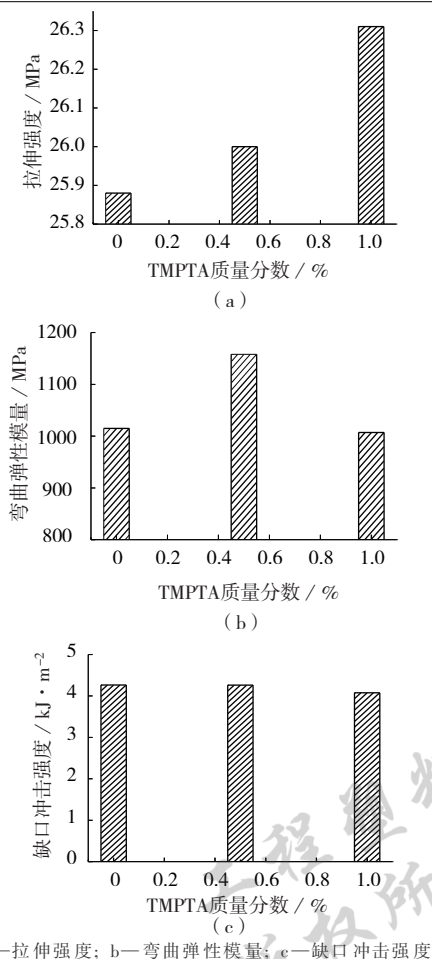


图5 TMPTA 含量对复合材料力学性能的影响

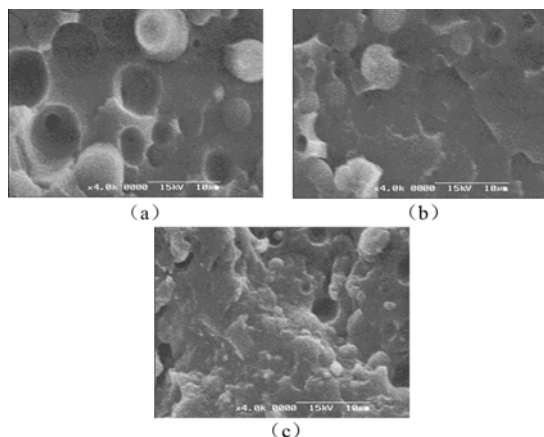
多的话,小分子的单体残留在聚合物中反而会对材料的性能产生不利影响。因此适当的加入 TMPTA 可以使复合材料在增韧的基础上又不会损失很多的强度,扩大了该复合材料的应用领域。

2.4 增容剂对 PBT 与 E/VAC 相容性的影响

图6是 EMA 和 TMPTA 对 PBT 与 E/VAC 相容性的影响。由图6a可以看出,PBT 直接和 E/VAC 共混挤出时,分散相粒子的尺寸最大,界面非常清晰,说明相容性不是很理想;由图6b可以看出,EMA 作为增容剂时分散相粒子有所减少,界面相对模糊,但仍不理想;由图6c可以看出,TMPTA 作为增容剂时分散相的粒子尺寸明显减小,而且界面也变得比较模糊。EMA 和 TMPTA 对提高 PBT 和 E/VAC 的相容性是有一定帮助的,因而增容剂的加入使复合材料的性能有所提高,这与上面的力学性能的变化是一致的。

3 结论

(1) E/VAC 和 PBT 是部分相容体系,二者简单共混所得复合材料的韧性提高不明显。



a—无增容剂; b—EMA; c—TMPTA

图6 增容剂对 PBT 与 E/VAC 相容性的影响

(2) 在 PBT/E/VAC 质量配比为 65:35 的复合材料中加入第三组分增容剂 EMA,随着 EMA 含量的增加,复合材料的拉伸强度和弯曲性能均降低,而缺口冲击强度则增大。

(3) TMPTA 可对 PBT/(E/VAC) 复合材料进行增强。加入少量 TMPTA 可以提高复合材料的强度,但是量太大时由于小分子残留反而会降低材料的强度。

(4) 从 SEM 照片中可以看到,加入增容剂可以提高 PBT 和 E/VAC 的相容性。

参考文献

- [1] 台会文,金日光,张留成. PBT/POE 共混合金的力学性能及形态结构研究[J]. 湖北工业大学学报,1999,28(2): 29-34.
- [2] Martin P, Devaux J, Legras R, et al. Competitive reactions during compatibilization of blends of polybutyleneterephthalate with epoxide-containing rubber[J]. Polymer, 2001, 42: 2463-2478.
- [3] 魏刚,彭娅,黄锐. PBT/官能化聚烯烃弹性体共混体系的力学性能与相形态[J]. 塑料工业, 2005, 33(8): 15-18.
- [4] 杨勇,张师军. PBT 共混改性研究最新进展[J]. 塑料, 2004, 33(4): 39-46.
- [5] Huang Chieh Chin, Chang Feng Chih. Reactive compatibilization of polymer blends of poly(butylene terephthalate) and polyamide 6, 6: 2. Morphological and mechanical properties[J]. Polymer, 1997, 38(17): 4287-4293.
- [6] Aróstegui A, Gaztelumendi M, Nazabal J. Toughened poly(butylene terephthalate) by blending with a metallocenic poly(ethylene-octene) copolymer[J]. Polymer, 2001, 42: 9565-9574.
- [7] 金日光,杨宏. PBT/EVA 共混体系流变性质的考察[J]. 北京化工学院学报,1990,17(4): 21-27.
- [8] Roberto S, Francesco P L M. Evolution of the morphology and characterization of compatibilized PBT/EVA blends prepared by reactive extrusion[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2006, 207: 265-272.

STUDY ON MECHANICAL PROPERTIES OF PBT/(E/VAC) COMPOSITES

Yu Juan, Qi Rongrong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT E/VAC is used to toughen PBT, and the mechanical properties of composites without and with compatilizer are compared. The results show that the addition of E/VAC can improve the toughness of PBT. While adding EMA as compatibilizer, the toughness of the composites is better than that of the former ones, but the tensile strength is decreased. When TMPTA is used as compatilizer, the tensile strength is slightly increased.

KEYWORDS PBT, E/VAC, composite, toughen, mechanical property

欢迎订阅 2010 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明
订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 23 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2010 年定价 13 元/期, 全年 156 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获 5 项省部委级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA)收录。2010 年定价 13 元/期, 全年 78 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2008 年底共 36 卷 230 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2008 年底共 17 卷 65 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878057
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行经十一路支行
帐 号: 1602001229014425546
网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合 订 本 / 元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	144(单册)
2010	12	13	156	156(单册)
合 计	213		1000(优惠)	1100(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合 订 本 / 元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999 ~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	72(单册)
2010	6	13	78	78(单册)
合 计	77		450(优惠)	500(优惠)