

离聚物改性 PET 的研究及应用

冉进成 宁 平 甘典松 薛继荣

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510641)

摘要 利用差示扫描量热法、扫描电子显微镜观察和力学性能测试等方法研究了离聚物对聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 结晶性能、力学性能、流动性和耐热性能等的影响。结果表明, 在 PET 中加入质量分数 10% 的离聚物可使 PET 的缺口冲击强度和拉伸强度分别提高 67% 和 6.6%, 起到增韧增强的作用, 同时改善了其成型性能和耐热性。另外, 加入 30% 玻璃纤维和 11% 的聚溴化苯乙烯/Sb₂O₃ 复合阻燃剂制得具有优良综合性能的 PET 工程塑料, 并在电气部件中获得应用。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯 离聚物 工程塑料

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 价格低廉, 具有优良的耐磨性、耐热性、耐化学药品性、电绝缘性和力学性能等特性, 广泛应用于纤维、薄膜及饮料瓶等领域。但 PET 存在结晶速率慢、模塑周期长、冲击韧性差等缺点, 限制了其作为工程塑料使用^[1]。

离聚物是分子链上含有少量离子基团 (一般小于 15%) 的聚合物, 它由主要成分为非离子型的骨架链和少量含离子的组分所构成, 这种特殊的组成和形态结构赋予其许多独特的性能^[2]。离聚物具有极其优异的低温韧性和弹性, 成为许多刚性聚合物的潜在的增韧剂。另一方面, 离聚物作为一种结晶成核剂^[3], 也会对共混体系的结晶行为发生影响。笔者以乙烯-甲基丙烯酸钠离聚物与 PET 共混, 研究了离聚物对 PET 结晶、力学、亚微观结构等性能的影响, 并在此基础上制备出玻璃纤维 (GF) 增强阻燃 PET 工程塑料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PET 切片: 特性粘度为 0.8 ~ 0.85 dL/g, 华润聚酯 (常州) 有限公司;

乙烯-甲基丙烯酸钠离聚物: Surlyn 8920, 美国杜邦公司;

无碱 GF: 巨石集团有限公司;

聚溴化苯乙烯 (BPS): 山东寿光光大工贸有限责任公司;

Sb₂O₃: 山东寿光光大工贸有限责任公司;

抗氧剂: 瑞士汽巴公司;

硅烷偶联剂: 南京曙光化工厂。

1.2 主要仪器、设备

同向双螺杆挤出机: TE-35 型, 江苏科亚化工装备有限公司;

注塑机: CJ120M3V 型, 震德塑料机械厂有限公司;

悬臂梁冲击试验机: Xlu-22 型, 承德市试验机厂;

电子式万能试验机: CMT4204 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

热变形维卡温度测试仪: XWB-300B 型, 承德试验机厂;

熔体流动速率 (MFR) 仪: XNR-400 型, 长春第二试验机有限责任公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Diamond DSC, 美国 Perkin Elmer 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Quanta 200, 荷兰 FEI 公司。

1.3 试样制备

先将 PET 和离聚物分别于 120℃ 和 80℃ 真空干燥 8 h, 然后以一定比例加入高速搅拌机预混, 用双螺杆挤出机熔融共混, 经偶联剂处理的 GF 从纤维口加入, 挤出温度为 250 ~ 280℃, 挤出物再经冷却切粒干燥后注塑得到标准试样。

1.4 性能测试

缺口冲击强度、拉伸强度和弯曲强度分别按 ASTM D256-06、D638-08 和 D790-07 在室温下测定;

热变形温度按 ASTM D648 测试;

MFR 按 ASTM D1238-04 测试;

燃烧性能按 UL 94 测试;

DSC 测试: 试样质量 5 ~ 10 mg, 以 20℃/min 从常温升至 280℃, 然后以 20℃/min 的速度降到常

温,再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升到 280°C , 氮气流量为 $20\text{ mL}/\text{min}$, 记录升降温曲线;

SEM 分析: 试样断面经喷金处理后用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 离聚物对 PET 性能的影响

(1) 结晶性能

一般冷结晶峰温度 (T_{cc}) 越接近 PET 的玻璃化转变温度 (T_{g}) 或者热结晶峰温度 (T_{mc}) 越接近熔点 (T_{m}) 说明该成核剂的成核效果越好, 即 ΔT ($\Delta T = T_{\text{mc}} - T_{\text{cc}}$) 越大, PET 的结晶性能越好^[4-5]。

表 1 为根据测得的非等温结晶 DSC 曲线列出的不同离聚物含量时 PET 的结晶参数, 结晶度 (X_{c}) 按式 (1) 计算:

$$X_{\text{c}} = \Delta H_{\text{c}} / \Delta H^0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: H_{c} ——PET 降温过程中释放的热焓, J/g ;

ΔH^0 ——PET 100% 结晶时释放热焓, 其值为 $117.6\text{ J}/\text{g}$ ^[6]。

表 1 不同离聚物含量时 PET 的非等温结晶参数

离聚物质量分数 / %	$T_{\text{g}} / ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{cc}} / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{cc}}^{(1)} / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_{\text{mc}} / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{c}} / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_{\text{m}} / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta T / ^{\circ}\text{C}$	$X_{\text{c}} / \%$
0	71.3	127.5	26.23	213.9	40.46	257.5	86.4	34.4
5	71.9	118	17.82	220.7	34.03	257.5	102.7	30.5
10	72.1	117.2	15.4	220.7	31.27	255.8	103.5	29.5
15	71.5	114.4	22	221.8	31.13	257.5	107.4	31.1
20	71.5	114	14.71	224.9	27.91	257.2	110.9	29.7

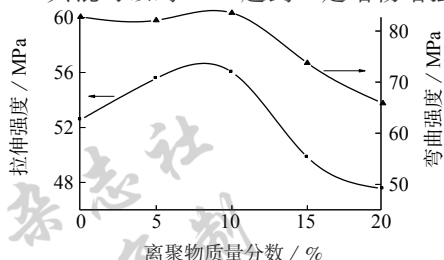
注: 1) ΔH_{cc} 为升温过程中释放的热焓。

从表 1 可见, 离聚物的加入使 PET 的 T_{g} 略有升高, 这是因为体系中两种组分间存在的离子-偶极相互作用使 PET 的链段运动所需要的能量增加。而当超过一定量的离聚物加入后由于其柔性分子链段比 PET 分子链的柔性更好, 在体系中又起到了 PET 分子的运动的作用, 降低 PET 的 T_{g} 。同时 T_{cc} 和 T_{mc} 随离聚物含量的增加分别移向低温和高温, ΔT 变大, 说明离聚物加入使 PET 的结晶性能变好。这是因为高温下离聚物溶于 PET 中与其分子发生反应形成离子簇, 这些离子簇起到成核剂的作用^[7], 使 PET 的结晶速率增加, 结晶度下降。另外从表 1 可以看出, 在研究范围内离聚物的加入对 PET 的熔点影响不大。

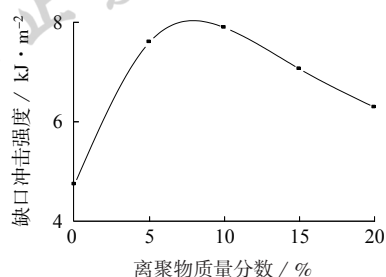
(2) 力学性能

图 1 示出离聚物含量对 PET 力学性能的影响。从图 1 可以看出, 少量离聚物的加入可使 PET 的拉伸强度、缺口冲击强度提高, 弯曲强度变化不大。这

可能同 PET 与离聚物之间的相互作用及共混物中形成的物理交联有关。当离聚物质量分数为 10% 时, 缺口冲击强度与拉伸强度达到极大值, 与纯 PET 相比分别提高 67% 和 6.6%。当离聚物含量进一步增加, 共混物的缺口冲击强度和拉伸强度下降。一方面, 离聚物弹性体的模量比较低, 弹性体的加入使模量下降, 从而影响拉伸与弯曲强度; 另一方面, 离聚物含量多时, 由于金属原子的缔合作用, 离聚物粘度增大, 微粒相互堆积, 界面张力加大且粘接力降低, 导致增韧效果不佳^[8]。由此可见, 少量的离聚物与 PET 共混可以对 PET 起到一定增韧增强作用。



(a)



(b)

a—拉伸强度和弯曲强度; b—缺口冲击强度

图 1 离聚物含量对 PET 力学性能的影响

(3) 流动性能

图 2 示出离聚物含量对 PET 的 MFR 的影响。由图 2 可看出, PET 的 MFR 随着离聚物含量的增加而下降, 离聚物的加入并不会引起 PET 分子链的降解, 反而使材料的粘度有所增加, 熔体强度变大。

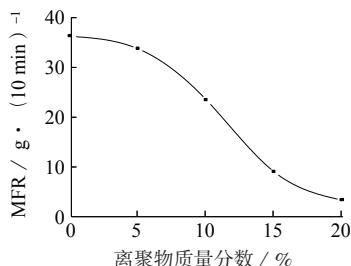


图 2 离聚物含量对 PET 的 MFR 的影响

(4) 耐热性

图 3 示出离聚物含量对 PET 热变形温度的影响。由图 3 可看出, 少量离聚物的加入使 PET 的热

变形温度上升,当离聚物的质量分数超过 10% 后又使热变形温度下降。这可能是因为离聚物与 PET 相互作用生成带有离子性端基的大分子,大分子之间通过离子键连接在一起形成类似氢键的结构,使分子间连接加强,从而使耐热性提高。当离聚物含量继续增加,耐热性较差的弹性体所占比例越来越大,PET 的耐热性也下降。

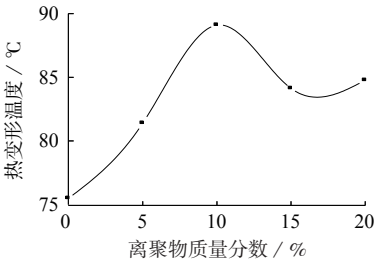


图 3 离聚物含量对 PET 热变形温度的影响

(5) SEM 照片

图 4 示出 PET、离聚物质量比为 90/10 时复合材料的 SEM 照片。从图 4 可以看出,离聚物以微小颗粒均匀地分布在连续相 PET 中,呈现一定网状结构,说明 PET 与离聚物相容性较好,所以共混物冲击性能有所提高。其增韧机理是通过弹性体在基体中形成分散相粒子,当材料受到外力作用时,这些粒子成为应力集中点,并使其周围基体产生银纹区和剪切屈服区。当银纹区和剪切屈服区不断扩大,相互渗透和叠加,并吸收大量的冲击能时,材料的韧性得到提高。

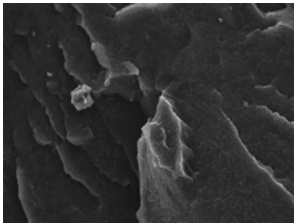


图 4 PET/离聚物复合材料的 SEM 照片(放大 5000 倍)

综上所述,离聚物能够显著改善 PET 的结晶性能,少量离聚物还可以对 PET 起到增韧增强、提高耐热性的作用。质量分数为 10% 的离聚物与 PET 共混具有较好的综合性能,因此以下研究含有离聚物质量分数为 10% 的 PET 的性能。

2.2 GF 增强 PET/离聚物复合材料

表 2 列出 GF 含量对 PET/离聚物复合材料性能的影响。从表 2 可以看出,随 GF 含量增加,PET 的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度及热变形温度都提高,当 GF 的质量分数超过 30% 后其提高幅度变小,而 MFR 随 GF 含量的增加而减小。这主要是由于

表 2 GF 含量对复合材料性能的影响

项 目	GF 质量分数 / %				
	0	10	20	30	40
拉伸强度 / MPa	56	88	115	134	143
断裂伸长率 / %	15.2	6.9	5.5	4.3	3.2
弯曲强度 / MPa	84	113	148	190	210
缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	7.9	11.8	14.5	17	18
MFR / $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	23.4	16.2	12.5	8.8	5.2
热变形温度 / $^{\circ}\text{C}$	89	132	198	215	223

经偶联剂处理的 GF 在 PET 中与 PET 形成良好界面结合(见图 5),单根纤维外覆盖大量的树脂,从而起着骨架结构的增强作用。GF 含量的增加,使单位体积 PET 内 GF 数量增加,故在受到外力作用时,GF 将作用能分散在较大的体积内,产生应力银纹区,能量被较大范围内的链段运动所吸收而转化为热能,使材料难以发生破坏,使力学性能得到提高。考虑到 GF 加入量过大时给加工带来的困难和对设备的磨损及材料外观问题,选择 GF 质量分数为 30% 左右比较合适,这也与裴运同等^[9]的报道一致。

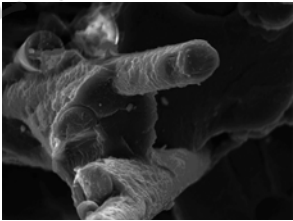


图 5 30% GF 增强 PET/离聚物的 SEM 照片(放大 3 000 倍)

2.3 阻燃剂对复合材料性能的影响

在以上实验基础上,添加阻燃剂制备阻燃 GF 增强 PET/离聚物。溴系阻燃剂凭借其高阻燃性及与无机阻燃剂共同使用的协效作用而被广泛用于聚合物材料的阻燃,其中 BPS 具有良好的阻燃效果和热稳定性,可在 315 $^{\circ}\text{C}$ 下长期使用,是 PET 的理想阻燃剂^[10]。根据经验,BPS 与 Sb_2O_3 比例为 3 : 1 时阻燃效果较好,因此笔者将 BPS、 Sb_2O_3 按 3 : 1 复配,讨论了阻燃剂用量对材料阻燃及其它性能的影响,实验结果见表 3。从表 3 可以看出,当阻燃剂质量分数为 11% 时,试样阻燃性即可达到 UL94 V - 0 级。随着阻燃剂用量增加,阻燃 PET 材料的流动性稍有改善,但是拉伸强度、缺口冲击强度、热变形温度都下降。这是由于阻燃剂与基体相容性较差,易形成应力集中点,使该处的应力增大,因而断裂从该处扩展,导致整个材料被破坏,使材料的力学性能降低。阻燃剂粒子在 PET 中的分散情况如图 6 所示,阻燃剂呈颗粒状较均匀地分布于基体中,但表面光滑,说

表3 阻燃剂含量对复合材料性能的影响

项 目	阻燃剂质量分数/%			
	0	8	11	14
拉伸强度/MPa	134	128	125	116
断裂伸长率/%	4.3	3.7	3.3	2.6
弯曲强度/MPa	190	180	174	163
缺口冲击强度/ kJ·m ⁻²	17	13.7	12.5	9.2
MFR/g·(10 min) ⁻¹	8.8	9.2	9.5	9
热变形温度/℃	215	210	208	201
阻燃性 UL 94	HB	V-2	V-0	V-0

明与基体界面间的粘结效果较差。另外,从降低生产成本考虑,需要尽量减少阻燃剂用量。综合各方面,选取质量分数 11% 的复合阻燃剂即可,此时力学性能和耐热性都下降不大。

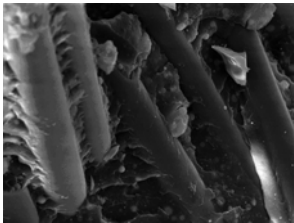


图6 阻燃增强 PET 的 SEM 照片(放大 3000 倍)

2.4 实际应用

笔者研制的阻燃 GF 增强 PET 结晶速率快,具有优异的综合性能,长期使用温度可达 120℃,电绝缘性优良,甚至在高温高频下其电性能仍较好。该产品可用于制造电子、电气部件,如线圈骨架、继电器底座等;汽车部件如配电盘罩、点火器部件等;机械部件如泵壳体、齿轮、链轮、汽车灯罩等。阻燃 GF 增强 PET 是聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的理想替代品,其耐热性明显优于 PBT,而价格却只有 PBT 的 60% ~80%。另外也可部分用于替代尼龙(PA)6,经某 PA6 灯头厂家试用,加工性能良好,成型周期 20 ~40 s,各项性能接近 PA6,但成本降低 10% 左右,目前,正在进一步推广应用。

3 结论

(1) PET 的结晶性能随离聚物含量的增加而得

到改善,质量分数为 10% 左右的离聚物可使 PET 的缺口冲击强度和拉伸强度分别提高 67% 和 6.6%,起到增强增韧的作用,同时成型性与耐热性有所提高。

(2) 质量分数 30% GF 可以显著增强 PET/离聚物复合材料的力学性能、加工性能,且其制品外观优良。

(3) 添加质量分数 11% 的 BPS/Sb₂O₃ 复合阻燃剂可使改性 PET 的阻燃性能达到 UL 94 V-0 级,制得综合性能良好的工程塑料,可广泛用于电子电气、汽车部件等领域。

参考文献

[1] 吕通建,鄂泳,邹怡多,等. PET/GF 复合材料的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2005,33(9): 5-8.

[2] 刘佑习,张有勇. 离聚物 Surlyn 对 PBT 结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 1999(2): 55-58.

[3] Yu Ying, Bu Haishan. Crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate) modified by ionomers[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2001, 202(3): 421-425.

[4] 陈军,陆宾峰,戴惠蕊,等. 玻纤、阻燃剂和纳米成核剂对 PET 性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2005,33(3): 9-12.

[5] 黄健,张云灿,丁孝均,等. 阻燃性 PET/GF 复合材料的研制[J]. 塑料工业, 2000(4): 12-14.

[6] Cheng Hongyuan, Tian Ming, Zhang Liqun, et al. Toughening of recycled poly(ethylene terephthalate) /glass fiber blends with ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate copolymer and maleic anhydride grafted polyethylene-octene rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(5): 2795-2801.

[7] Ying Yu, Yu Yanlei, Jin Manna, et al. Nucleation mechanism and crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate) containing ionomers[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2000, 201(14): 1894-1900.

[8] 汪晓东,张强,崔秀国. 离聚体增韧聚甲醛体系的力学性能与亚微相态研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2003(5): 97-100.

[9] 裴运同,杨军忠,李德文,等. 增强阻燃 PET 工程塑料的研究[J]. 中国塑料, 2003(1): 58-62.

[10] 顾军渭,张广成,史学涛,等. PET 阻燃技术的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2005,33(2): 67-70.

STUDY ON IONOMER MODIFIED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) AND ITS APPLICATION

Ran Jincheng, Ning Ping, Gan Diansong, Xue Jirong

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT Effects of an ionomer on the crystallization behavior, mechanical properties, rheological and thermal properties of poly(ethylene terephthalate) (PET) were studied by DSC, SEM, mechanical tests, etc. The results showed that mechanical properties and heat resistance of PET were improved by the addition of 10% ionomer. A flame and reinforced PET engineering plastics with good balance properties was prepared when 30% glass fiber and 11% flame retardant consists of BPS and Sb₂O₃ were applied to the composite, and it was used to produce electrical parts.

KEYWORDS poly(ethylene terephthalate), ionomer, engineering plastics