

PTW 和 EP 复合增容 PBT/PA610 合金的研究^{*}

付 鹏 刘民英 崔秋红 王玉东 胡雪梅 赵清香

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要 选用 PTW 和环氧树脂(EP) 为复合增容剂, 采用熔融挤出法制备了聚对苯二甲酸丁二酯(PBT) /尼龙 610 (PA610) 合金, 研究了合金的力学性能和熔融结晶行为。结果表明, 当 PBT、PA610、PTW、EP 的质量比为 70/30/17/3 时, 合金的缺口冲击强度比 PBT 提高了 344.8%; 增容剂的加入使合金中 PBT 的结晶温度升高、结晶速率增大, 但使合金的结晶度有所降低。

关键词 聚对苯二甲酸丁二酯 尼龙 610 PTW 环氧树脂 力学性能 熔融结晶

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT) 是一种结晶性热塑性工程塑料。PBT 以其优良的力学性能、电性能、耐热性能及加工性能而得到广泛的应用。但其在某些物理力学性能方面尚存在一些不足, 如对缺口十分敏感, 缺口冲击强度低, 高温下刚性差、韧性不足成为 PBT 推广应用的一大障碍。对 PBT 的增韧改性研究一直是 PBT 高性能化的一个重要内容^[1]。目前对 PBT 与长碳链尼龙(PA) 的共混改性研究还未见报道, 如果能使 PA610 与 PBT 形成良好的共混物, 则不仅可以较大幅度地提高 PBT 的韧性, 而且也可以提高其耐热性, 得到性能优异的共混合金, 因此研究 PBT/PA610 合金具有重要的意义。但是, PBT 和 PA610 是热力学不相容体系, 两相间界面张力大, 界面粘结力弱, 导致分散状况不好, 合金的力学性能差^[2]。而环氧树脂(EP) 的环氧基团能够与 PBT 的羧基及 PA610 的胺基发生反应, 在 EP 的作用下 PBT/PA610 合金中分散相粒子的尺寸有所减小且分布更加均匀, 在受到拉伸或冲击时可以吸收更多的能量, 从而使合金的拉伸和冲击性能得到提高。为了更好地提高增韧效果, 笔者以杜邦公司开发的 Elvaloy PTW(一种含有环氧官能团的乙烯类三元共聚物) 和 EP 为复合增容剂, 采用熔融挤出法制备了 PBT/PA610 合金, 考察了材料的力学性能和结晶行为。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBT: 1100, 南通星辰合成材料有限公司;
PA610: II 级, 宜兴市化学试剂厂;
EP: 双酚 A 型, NPES-909, 佳迪达化工有限公司;
PTW: Elvaloy , 杜邦公司开发, 浙江俊尔新材

料有限公司提供。
1.2 主要设备、仪器
双螺杆挤出机: TE34 型, 南京科亚公司;
万能制样机: HY-2 型, 河北承德试验机厂;
电子万能试验机: CMT6104 型, 深圳新三思计量技术有限公司;
悬臂梁冲击试验机: X CJ-50 型, 吉林大学科教仪器厂;
差示扫描量热(DSC) 仪: Q100-DSC 型, 美国 TA 公司。

1.3 试样制备

将 PBT 在鼓风烘箱中于 110℃烘 8 h, PA610 于 90℃烘 12 h, PTW 于 80℃烘 4 h, 然后将烘干的各种原料按表 1 配方分别进行预混合, 用双螺杆挤出机进行熔融挤出、造粒。所得共混物粒料在 90℃下干燥 12 h 后制备试样。由于在前期研究中发现 EP 用量对产物的性能影响较小, 且在用量为 3 份时产物有较好的性能, 因此将 EP 用量定为 3 份。

表 1 PBT/PA610 合金配方 份

材料	编 号					
	N5	N8	N11	N14	N17	N'17
PBT	70	70	70	70	70	70
PA610	30	30	30	30	30	30
EP	3	3	3	3	3	0
PTW	5	8	11	14	17	17

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;
弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;
悬臂梁缺口冲击性能按 GB/T 1843-1996 测试。

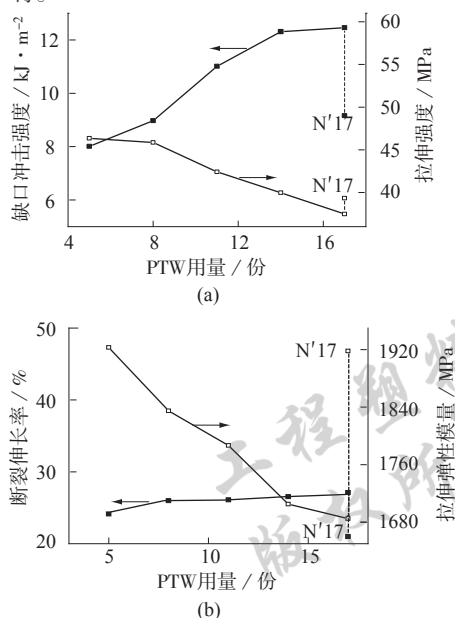
^{*} 河南省杰出人才创新基金资助项目(0521001300)
收稿日期: 2008-09-10

合金熔融结晶测试条件:在 N_2 气流保护下,以 $10^\circ C/min$ 的升温速率升温至 $260^\circ C$,在此温度下保温 5 min 消除热历史,然后以 $10^\circ C/min$ 的降温速率降至室温,再以 $10^\circ C/min$ 的升温速率升温至 $260^\circ C$ 。

2 结果与讨论

2.1 增容剂用量对 PBT/PA610 合金力学性能的影响

图 1 示出 PTW 用量对 PBT/PA610 合金的力学性能影响。

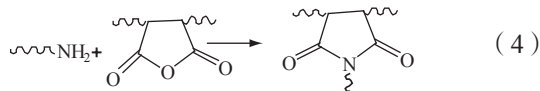
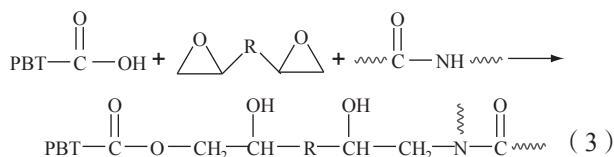
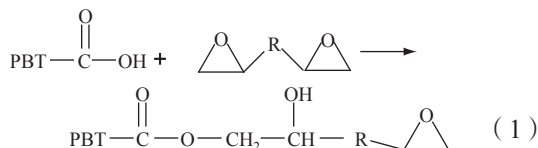


a—缺口冲击强度和拉伸强度; b—断裂伸长率和拉伸弹性模量

图 1 PTW 用量对 PBT/PA610 合金力学性能的影响

从图 1 可以看出,随着 PTW 用量的增加,PBT/PA610 合金的缺口冲击强度逐渐提高。当加入 17 份 PTW (N17) 时,合金的缺口冲击强度比未加任何增容剂时的 $4.1 kJ/m^2$ 提高了 204.9%,比纯 PBT 的缺口冲击强度 $2.8 kJ/m^2$ 提高了 344.8%。从图 1 还可以看出,如果只单独采用 PTW 增容剂 (N'17),合金的冲击性能提高不明显,明显低于相同 PTW 用量下采用复合增容剂制得的试样 (N17),因此选用两种增容剂复合增容的效果是比较明显的。这是因为 EP 的环氧基能够与 PBT 的 $-COOH$ 和 PA610 的 $-NH_2$ 发生反应[见式 (1) ~式 (4)]^[3]。

分析认为,EP 的作用可以减小分散相粒子的尺寸,并且使其分布更加均匀,当受到冲击时能吸收大量的能量,从而使缺口冲击强度提高。PTW 也含有可与 PBT 和 PA610 端基反应的环氧官能团,通过反应形成分子量更大的接枝共聚物,增加了两相间的



相互作用力,加大了界面层的厚度,从而有利于外力在相间传递而吸收大量的冲击能。当合金受到外力时 PTW 发生形变可有效缓解应力,因而合金体系的缺口冲击强度得到大幅度提高。众所周知,界面特征在多相共混物的拉伸性能中起到很重要的作用,分散相与基体间界面上应力的不连续传递会导致界面应力集中,并使得共混物的拉伸性能降低^[4],因此合金的拉伸强度随着 PTW 用量的增加而逐渐降低。合金柔性增加后,其分子链易于伸展,分子链段之间也易于相互滑移,所以断裂伸长率随 PTW 用量的增加而有所增大,而拉伸弹性模量的变化趋势与其拉伸强度变化规律相似。由于加入的增容剂破坏了 PA610 固有结晶区中的大分子间氢键,并与 PA610 大分子间形成无规则的松散氢键,所以合金的分子链柔性增加,抵抗外力形变的能力下降,以至于拉伸强度、弹性模量有所降低。

2.2 增容剂用量对 PBT/PA610 合金熔融与结晶行为的影响

PBT 和 PA610 都是结晶性的热塑性工程塑料。将两种结晶聚合物共混所制备的合金的形态结构至少有 3 种情况^[5]:①两种聚合物的结晶性受到破坏,共混体系中组分间发生化学反应,使其形成了非晶态共混体系;②两种结晶聚合物各自结晶的形态;③两种结晶聚合物形成共晶。而 PBT 和 PA610 是热力学不相容体系,在熔融结晶过程中 PBT 的结晶必然受到 PA610 及增容剂的影响,从而影响到合金的力学性能。因此对 PBT/PA610 合金的熔融和结晶行为进行研究具有重要的理论和实际意义。

聚合物在熔融时所吸收的热量实质上就是破坏晶体结构所需的热量。结晶度越高,熔融焓 (ΔH_m) 越大。聚合物的熔融之所以有一个边熔融、边升温

的过程,其原因在于结晶聚合物中含有完善程度不同的晶体^[6]。对于结晶性聚合物的增韧体系来讲,第二或第三组分的引入会使结晶性聚合物的分子链排布、伸展状态、分子间作用力及结晶形态发生变化,从而影响到熔融行为。

图2为PBT/PA610合金的二次熔融曲线。从图2可以看出,加入PTW和EP后,由于消除了热历史,使得合金的熔融峰变窄,熔融焓稍有降低。熔融温度(T_m)主要取决于结晶的完善程度,然而PA610的加入却破坏了PBT链的规整性,使结晶速度加快,但完善性降低。

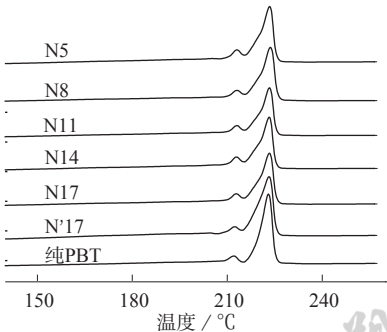


图2 PBT/PA610合金的二次熔融曲线

图3是PBT/PA610合金的降温结晶曲线。由于PTW中含有可与PBT和PA610端基反应的环氧官能团,通过反应形成分子量更大的接枝共聚物,从而提高合金的相容性,使得两相界面之间的作用增强,导致共混体系的结晶温度(T_c)和峰形都发生变化。PBT在PA610熔体存在下结晶速度明显加快,这与PBT和PA610熔体界面相互接触、表面相互诱导成核结晶有关。由于PTW和EP的存在,使得PBT与PA610在熔体状态下可能存在较好的相容性,PBT与PA610的酰胺基团之间存在某种极性相互作用,以及PA610氢键的作用有利于PBT链段运动而趋于规整化,从而促进了PBT的成核及加快结晶生长。过冷度(ΔT_c)是结晶熔融温度与结晶温度的差值。经DSC分析证明,过冷度与结晶时间成线

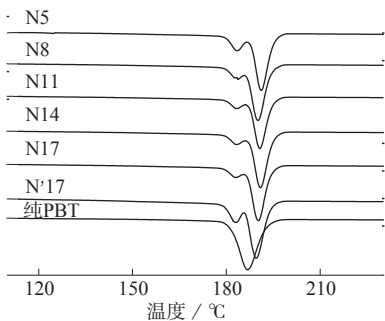


图3 PBT/PA610合金的降温结晶曲线

性正比关系,即 ΔT_c 越小,结晶越易进行。

表2列出PBT/PA6合金的二次熔融和结晶参数。从表2可以看出,合金体系的 ΔT_c 比纯PA610大为减小,这是由于在结晶过程中当异相成核占主导地位时,成核与结晶在高温范围迅速完成,使峰形尖锐,结晶速度加快。合金中可能生成了大量的小晶核,但受到PA610或增容剂的影响而使晶核不能继续生长,使该系列合金的韧性得到了很大的提高。PBT在PA610结晶时起到了异相成核剂的作用,使得PA610在较高温度下就能结晶,而且结晶速度加快,这些因素都促使PA610结晶的不完善性增加,所以合金中PA610组分的熔点比纯PA610稍低。

表2 PBT/PA610合金的二次熔融和结晶参数

材料或 编号	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m /$ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c /$ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta T_c / ^\circ\text{C}$
PBT	223.0	31.6	186.7	-39.7	25.5
PA610	213.3	42.3	160.2	-62.50	53.1
N5	223.4	25.6	191.2	-25.68	32.2
N8	223.7	26.1	190.1	-25.28	33.6
N11	223.4	23.9	190.8	-25.87	32.6
N14	223.3	24.9	190.9	-27.46	32.4
N17	223.3	22.5	190.4	-23.93	32.9
N'17	223.3	29.3	189.7	-24.18	33.6

3 结论

(1) 采用PTW和EP复合增容剂增容的PBT/PA610合金比使用单一PTW增容剂的增容效果好。当PBT、PA610、PTW、EP的质量比为70/30/17/3时,合金的缺口冲击强度比未加任何增容剂时提高了204.9%,比纯PBT提高了344.8%。

(2) DSC分析表明,增容剂的加入影响了PBT/PA610合金中PBT的结晶,使结晶速度加快,合金结晶完善性降低。

参考文献

[1] 魏刚,余燕,黄锐等. PBT的增韧改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(5): 70-72

[2] Huang Chiehchin, Chang Fengchih. Reactive compatibilization of polymer blends of poly(butylene terephthalate) and polyamide 66: 2. Morphological and mechanical properties[J]. Polymer, 1997, 38: 4 287-4 293.

[3] An Jun, Ce Jinying, Liu Youxi. Special effect of epoxy resin E-44 on compatibility and mechanical properties of poly(butyleneterephthalate) /polyamide 6 blends[J]. J Appl Polym Sci, 1996, 60(11) : 1803-1810.

[4] Gattiglia E, Turturro A, Lamantia F P, et al. Blends of polyamide 6 and bisphenol-a polycarbonate. effects of interchange reactions on morphology and mechanical properties[J]. J Appl Polym Sci, 1992, 46(11) : 1887-1 897

[5] 邓如生. 共混改性工程塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 122.

[6] 王玉东, 赵清香, 刘民英, 等. 尼龙 1212/EPDM-g-MAH 共混体系的性能研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(2): 4-7.

STUDY ON PBT/PA610 ALLOY COMPATIBILIZED BY PTW AND EPOXY

Fu Peng, Liu Mingyng, Cui Qiuhong, Wang Yudong , Hu Xuemei , Zhao Qingxiang
(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

ABSTRACT Polybutylene terephthalate(PBT) /nylon 610(PA610) alloys were prepared by melting extrusion, with PTW (ethylene-butyl acrylate-methacrylic acid glycerin ester tripolymer) and epoxy (EP) as the compatibilizers. The mechanical performance, melting and crystallization behaviors of the prepared alloys were studied. The results showed that when the ratio of PBT, PA610, PTW, EP was 70/30/17/3, the notched Izod impact strength of alloys was 444.8% higher than that of PBT; the addition of compatibilizers increased the crystallization temperature and rate of PBT, but decreased the crystallinity of products.

KEYWORDS polybutylene terephthalate, nylon 610, PTW, epoxy resin, mechanical property, melting and crystallization

欢迎订阅 2009 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。2009 年定价 12 元/期, 全年 144 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。本刊荣获 5 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2009 年定价 12 元/期, 全年 72 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

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)
合计	201		900(优惠)	1000(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	4	3. 5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
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)
合计	71		400(优惠)	450(优惠)