

离聚物增容 PET/TLCP 共混物的研究及应用

孔令光 宁 平 冉进成

(华南理工大学材料科学与工程学院,广州 510640)

摘要 研究了聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/热致液晶聚合物(TLCP)原位复合共混物的流变行为、相容性、熔体结晶、耐磨性和微观结构。结果表明,TLCP 的加入降低了共混物的扭矩,而增容剂离聚物的加入却提高了扭矩;少量 TLCP 的加入提高了共混物的结晶速率和结晶度,但是离聚物的加入反而降低了其结晶速率和结晶度;TLCP 的加入能提高 PET 的耐磨性,离聚物的加入使 PET/TLCP 共混物的耐磨性进一步提高,离聚物的质量分数为 5% 时,PET/TLCP 共混物的耐磨性最佳;TLCP 在 PET 中能原位形成微纤结构,离聚物加入使微纤变小,分布更均匀;利用离聚物增容 PET/TLCP 所制备的工业丝编织成的造纸网,其使用寿命延长了 20%,经济效益显著。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯 热致液晶聚合物 离聚物

自 1987 年美国学者 G. Kiss^[1] 首先提出原位复合材料的概念以来,这类基于热塑性聚合物/热致液晶聚合物(TLCP)的新型材料以其易于加工和原位增强的优越性吸引了大批学者从事此领域的研究^[2-3]。通过 TLCP 进行原位复合改性可赋予材料某些新的特性,近年来,原位复合材料一直是高分子领域的一个研究热点。

普通聚对苯二甲酸乙二酯(PET)切片制成的工业丝强度较低、耐磨性较差,导致了工业丝的使用寿命短。选用高粘度 PET 切片能明显改善目前工业丝的性能,但由于其熔体粘度高,加工流动性差,甚至无法进行纺丝,一直得不到广泛应用。笔者选用 TLCP 与其进行原位复合制备了共混初生丝,极大地改善了高粘度 PET 的加工流动性,并以离聚物作为增容剂来改善 PET 与 TLCP 的相容性,提高了 PET 的耐磨性。由这种改性 PET 制成的工业丝具有较长的使用寿命。

1 实验部分

1.1 原材料

PET: $[\eta] = 1.0 \text{ dL/g}$, 广东佛山化纤总公司;

TLCP: Vectra A-950, 日本宝理塑料公司;

离聚物: Surlyn 8920, 美国杜邦公司。

1.2 主要仪器、设备

真空干燥箱: ZK-82B 型, 上海市实验仪器总厂;

转矩流变仪: XJ-300 型, 德国 Haake 公司;

双螺杆挤出机: Rheo Drive 7 型, 德国 Haake 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC 204F1 型, 德国 Netzsch 公司;

扫描电子显微镜(SEM): LEO1530VP 型, 德国 LEO 公司;

DIN 耐磨测试仪: APPARATUS 型, 苏州中铭仪器有限公司。

1.3 PET/TLCP 初生丝的制备

将 PET、TLCP、离聚物置于 130℃ 真空干燥箱中真空干燥 12 h。然后按不同配比加入双螺杆挤出机中, 在螺杆温度 270 ~ 285℃、机头温度 270℃、转速为 20 r/min 下共混、挤出, 制得 PET/TLCP 初生丝。

1.4 性能测试

PET/TLCP 的流变性能: 利用转矩流变仪测试, 温度为 270℃, 转速为 30 r/min;

DSC 测试: 从初生丝中剪取 5 ~ 10 mg 样品, 以 10℃/min 的升温速率由室温升至 295℃, 然后保温 3 min, 再以 10℃/min 的降温速率降至室温, 氮气氛围, 氮气流量为 20 mL/min;

耐磨性测试: 根据不同配比制取 16 mm × 8 mm 的标准试样, 将试样置于 DIN 耐磨测试仪夹头内进行预磨, 预磨至行程的一半左右时, 称取试样质量 m_0 , 再以 10 N 的荷重磨一个行程后称取试样质量 m_1 , 计算磨耗量 $\Delta m = m_1 - m_0$ 。每个试样进行两次耐磨测试, 磨耗量取平均值。

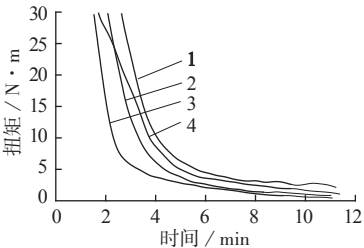
将初生丝试样在液氮中脆断, 利用 SEM 观察断面形态并进行拍照。

2 结果与讨论

2.1 共混物的加工流变性

图 1 示出 PET/TLCP 共混物的扭矩曲线。从图 1 可以看出, PET 及 PET/TLCP 共混物在 4 min 后的

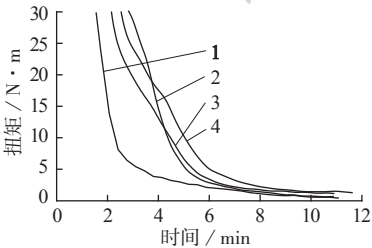
扭矩变化趋于平稳,随着时间的推移,扭矩降幅不大。由图 1 可知,纯 PET 的加工扭矩最大,加入 TLCP 后, PET 的扭矩降低,这说明少量 TLCP 的加入有利于 PET 的加工。当 TLCP 的质量分数为 4% 时, PET/TLCP 共混物的扭矩最低,这与解孝林等^[4]的研究结果相似。当 TLCP 的质量分数大于 4% 时,扭矩有所提高,这是因为 TLCP 含量的增大导致其在 PET 中的分散性变差,所形成的较大区域的液晶相阻碍了熔体的流动,从而导致扭矩提高。因此 TLCP 的质量分数以 4% 为宜。



TLCP 的质量分数为:1—0; 2—2%; 3—4%; 4—7%

图 1 PET 与 PET/TLCP 共混物的扭矩曲线

固定 PET 与 TLCP 的质量比为 96/4,考察离聚物增容剂对 PET/TLCP 共混物加工流变性能的影响,结果见图 2。由图 2 可以看出,加入离聚物后共混物的扭矩发生较大变化,平衡扭矩随着离聚物含量的增加而增大。这是因为离聚物增加了 PET 与 TLCP 之间的相互作用力所致^[5]。

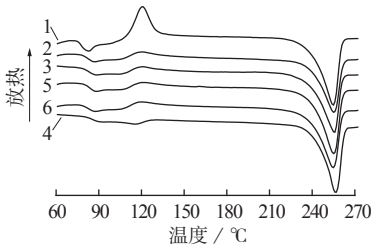


离聚物的质量分数为:1—0; 2—1%; 3—5%; 4—9%

图 2 PET/TLCP 共混物及加入离聚物的共混物扭矩曲线

2.2 共混物的热性能及结晶分析

图 3 示出 PET/TLCP 共混物的 DSC 曲线。



TLCP 的质量分数为:1—1%; 2—2%; 3—3%;

4—4%; 5—5%; 6—7%

图 3 PET/TLCP 共混物的 DSC 曲线

由图 3 可知,每一组分均只有一个玻璃化转变温度(T_g)、熔融峰温度(T_m),可以认为试验范围内的共混体系具有较好的工艺相容性。由图 3 还可看出,随着 TLCP 含量的增加,共混物的冷结晶峰逐渐变小,甚至消失,这说明 TLCP 的加入可使基体 PET 的结晶行为发生变化,当 TLCP 的质量分数为 4% 时, PET/TLCP 共混物的冷结晶峰基本消失,这与宗立明等^[6]的研究结果相吻合。

表 1 列出图 3 所示 DSC 曲线的相关参数。

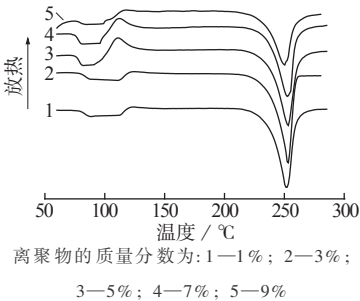
表 1 PET/TLCP 共混物的 DSC 曲线参数

TLCP 质量 分数 / %	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{cc} / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_{mc} / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{mc} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$X_c / \%$
1	77.6	120.4	254.8	204.0	50.8	47.46	39.55
2	83.5	118.3	255.5	203.2	52.3	41.84	34.87
3	83.7	119.7	255.6	203.7	51.9	43.17	35.98
4	85.9		256.6	206.9	49.7	50.94	42.45
5	83.0	119.6	255.3	204.4	50.9	46.58	38.82
7	82.2	118.1	254.9	203.7	51.2	43.79	36.49

注: T_{cc} —冷结晶峰温度; T_{mc} —熔融降温结晶峰温度; ΔT_{mc} —过冷度; ΔH_m —熔融热; X_c —结晶度。

由表 1 可知, T_g 、 T_{cc} 、 T_m 、 T_{mc} 基本上随 TLCP 含量的增加呈先升高后降低趋势,其中 TLCP 质量分数为 4% 时, T_g 、 T_m 、 T_{mc} 最大,此时,共混物的结晶速率和结晶度也最大。

固定 PET 与 TLCP 的质量比为 96/4,考察离聚物用量对 PET/TLCP 的 DSC 曲线的影响,结果见图 4。对比图 3、图 4 可知,离聚物的加入使 PET/TLCP 共混物的 T_g 、 T_m 下降,而冷结晶峰则随着离聚物用量的增大而逐步明显,这可能是 PET 和离聚物在熔融升温过程中生成了带有离子端基的新物质 PET—COONa 所致^[7]。



离聚物的质量分数为:1—1%; 2—3%;

3—5%; 4—7%; 5—9%

图 4 加入离聚物的 PET/TLCP 共混物的 DSC 曲线

表 2 列出图 4 所示 DSC 曲线的相关参数。由表 2 可知,离聚物的加入降低了共混物的结晶速率和结晶度,这可能是由于随着离聚物用量的增大,离聚物和 PET 反应生成的 PET—COONa 越来越多,这种带有离子端基的大分子之间也越来越容易形成由离子键连接在一起的类似氢键但比氢键更强的结

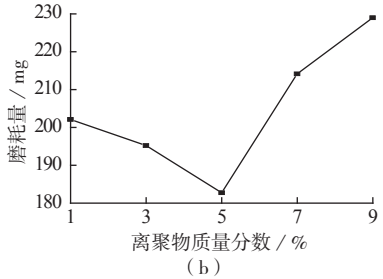
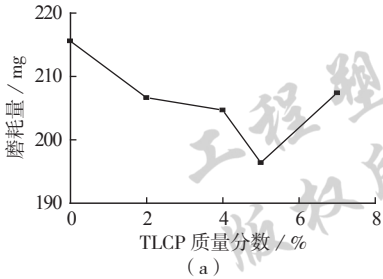
表 2 加入离聚物的 PET/TLCP 共混物的 DSC 曲线参数

离聚物质量分数 / %	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{cc} / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_{mc} / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{mc} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$X_c / \%$
1	85.0	122.0	251.5	218.7	32.8	42.68	35.57
3	84.0	121.4	252.6	217.8	34.8	41.00	34.17
5	79.4	110.3	252.8	217.4	35.4	40.55	33.79
7	78.0	110.4	252.4	215.7	37.7	39.46	32.88
9	79.5	115.6	250.0	209.6	40.4	30.07	25.06

构, 导致链段运动变缓。

2.3 共混物的耐磨性

图 5 示出 PET/TLCP 共混物及加入离聚物的 PET/TLCP(96/4) 共混物的磨耗曲线。由图 5a 可知, PET/TLCP 共混物的磨耗量基本上随着 TLCP 含量的增加而呈先降低后升高趋势, 当 TLCP 的质量分数为 5% 时, 共混材料的磨耗量最小, 为 196.4 mg。由图 5b 可知, PET/TLCP 共混物的磨耗量随着离聚物含量的增加呈先降低后提高趋势。当离聚物的质量分数为 5% 时, 磨耗量为最小, 为 182.75 mg, 此时共混物的耐磨性能最好。



a—PET/TLCP; b—加入离聚物的 PET/TLCP

图 5 两种共混物的磨耗曲线

2.4 初生丝的形态结构

图 6、图 7 分别为 PET/TLCP(96/4) 共混物及加入质量分数 4% 的离聚物的 PET/TLCP 共混物初生丝的 SEM 照片。由图 6 可以看出, 微纤结构基本上分散在初生丝的边缘, 在初生丝中形成皮层结构, 而椭圆形颗粒集中在初生丝的中心, 形成芯层结构, “皮-芯”结构的形成是由于在初生丝牵引的过程中, 靠近边缘区剪切应力较大, 中间部位的剪切应力较小, 而较高的剪切应力有利于 TLCP 微纤的形成; 另一个原因是由于在冷却过程中, 初生丝的温度分

布不均匀, 靠近表面的部分能较快地冷却下来, TLCP 冷却后能保持原来牵引过程中形成的微纤结构, 而中间部分由于传热需要一定时间, 使其仍处于较高的温度, 从而使已经形成的 TLCP 微纤恢复成为状态更稳定的球状结构^[8]。由图 6 还可以看出, 微纤是整条从基体中被抽断, 而椭圆形颗粒的界面和椭圆形颗粒剥离所留下的界面较为清晰, 这说明 TLCP 与 PET 的相容性较差。

由图 7 可以看出, 加入离聚物后, PET/TLCP 共混物初生丝的“皮-芯”结构基本消失, 微纤以更为细小的状态均匀地分布在初生丝的断面上, TLCP 包覆在 PET 基体中, 界面较为模糊, 这是由于离聚物改善了两者的相容性所致。共混物初生丝中微纤“皮-芯”结构的逐渐消失可能与 PET、TLCP 两者间相容性的改善有关^[9]。

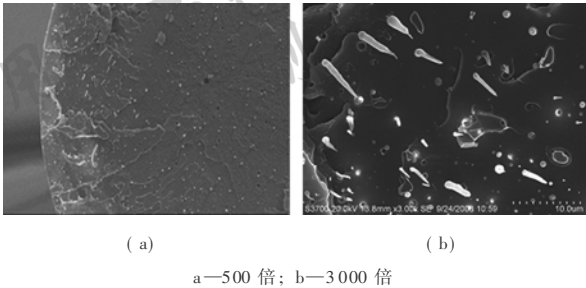


图 6 PET/TLCP(96/4) 共混物初生丝的 SEM 照片

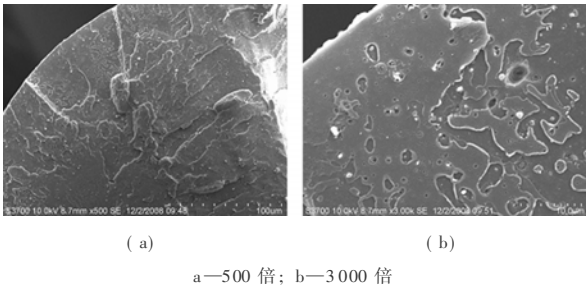


图 7 加入质量分数 4% 离聚物的 PET/TLCP(96/4) 共混物初生丝的 SEM 照片

3 应用情况

目前, 合作企业已利用笔者所研制的离聚物增容 PET/TLCP 共混物成功制得工业丝, 其精度和耐磨性远高于国内其它 PET 工业丝, 用这种高性能工业丝编织成的造纸网经造纸厂使用后证明, 其使用寿命延长 4~5 d, 提高了 20%, 经济效益显著。

4 结论

- (1) TLCP 的加入可降低 PET 的加工扭矩, 当 TLCP 质量分数为 4% 时, 扭矩最低。
- (2) 适量 TLCP 的加入提高了 PET 的 T_g 、 T_m , 当 TLCP 质量分数为 4% 时, T_g 、 T_m 最高, 此时材料的冷

结晶峰基本消失,结晶速率和结晶度最大。

(3) 离聚物能降低 PET/TLCP 共混物的 T_g 、 T_m , 离聚物含量愈高,材料的冷结晶峰愈明显,材料的结晶速率、结晶度随离聚物含量的增加而降低。

(4) 适量的 TLCP 能明显提高 PET 的耐磨性,当 TLCP 质量分数为 5% 时,材料的磨耗量最小。适量的离聚物可改善 PET/TLCP 共混物的耐磨性,当离聚物质量分数为 5% 时,共混物的耐磨性能最好。

(5) PET/TLCP 共混物初生丝的断面形态是“皮-芯”结构,离聚物的加入使这种结构逐渐消失,TLCP 以更细小的微纤形态均匀分布。离聚物的加入改善了 PET 与 TLCP 的相容性。

参考文献

- [1] Kiss G. In situ composites: Blends of isotropic polymers and thermotropic: Liquid crystalline polymers[J]. Polymer Engineering and Science, 1987, 27(6): 410-423.
- [2] 何嘉松. 热塑性树脂的增强: 从原位复合材料到原位混杂复合材料[J]. 高分子通报, 1997, 12(4): 197-202.
- [3] Datta A, Baird D G. Compatibilization of thermoplastic composites

based on blends of polypropylene with two liquid crystalline polymers[J]. Polymer, 1995, 36(3): 505-514.

- [4] 解孝林, 吴大诚. 热致液晶共聚酯酰胺/PET 共混物的流变性能和原位增强特性[J]. 高等学校化学学报, 1997, 18(6): 981-984.
- [5] 刘佑习, 黄永青, 赵春花. 离聚体 Surlyn 对 PET/PA-6 共混物的相容性及形态结构的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(5): 134-137.
- [6] 宗立明, 范奎城, 刘德山, 等. PET 与液晶高分子注射模塑原位复合材料的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(3): 87-90.
- [7] 田东, 卜海山. 离子聚合物 surlyn 的成核效应(I)——surlyn 与聚对苯二甲酸乙二酯的反应[J]. 复旦学报: 自然科学版, 1992, 31(2): 213-220.
- [8] Machiels A G C, Denys K F J, Van Dam J, et al. Formation, stability, and properties of in-situ composites based on blends of a thermotropic liquid crystalline polymer and a thermoplastic elastomer[J]. Polymer Engineering and Science, 1996, 36(19): 2451-2466.
- [9] 黎学东, 陈鸣才, 黄玉惠, 等. 聚丙烯/尼龙 6/聚丙烯接枝物原位复合材料的形态与力学性能—共混过程对体系的影响[J]. 高分子学报, 1998(4): 109-111.

STUDY ON PET/TLCP COMPATIBILIZED BY IONOMER AND ITS APPLICATION

Kong Lingguang, Ning Ping, Ran Jincheng

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

ABSTRACT The rheological property, compatibility, melt crystallization, wear-resistance and microstructure of the “in-situ” composites PET/TLCP were investigated. The results showed that the torque of blends was decreased after mixing with TLCP, while ionomer could enhance the torque of blends. Small amount of TLCP in the blends could increase the crystalline rate and crystallinity of the blends, however, ionomer had the contrary effects on the blends. TLCP could improve the wear-resistance of the blends, and ionomer could improve the wear-resistance of the blends further. When the mass fraction of ionomer was 5%, the wear-resistance of the blends was the best. TLCP micro-fibrils looked like skin-core structure were formed in matrix, micro-fibrils became smaller by adding ionomer, but distributing more even. The service life of paper making net braided by monofilament of ionomer compatibilizing PET/TLCP prolonged 20%, and the economic benefit was remarkable.

KEYWORDS PET, TLCP, ionomer

全球 PMMA 需求受金融危机影响缓慢增长

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的主要用途是在汽车大灯和尾灯,第二大用途是在建筑行业(卫生洁具,建筑配件),其它用途包括家用电器、光学介质(DVD 光盘,镜头)、电子产品、移动电话显示屏、化妆品包装、玩具、笔和家具等。

据一家供应商介绍,2008 年上半年欧洲 PMMA 需求还正常,平均增长率为 5%,但在 2008 年最后一个季度需求大幅度减弱,主要受汽车和建筑行业不景气拖累。据估计,2008 年 PMMA 板材需求相对 2007 年约下降 10%。2008 年底许多买家取消或推迟了订单,全球 PMMA 生产商已停止或削减产量。由于目前全球经济紧缩,预计今年一季度需求也不会有大的改变。

市场仍然存在诸多不确定性,市场人士也在等待第二季

度需求能否有任何好转。由于汽车和建筑行业下滑,全球 PMMA 产量将继续下滑。基于目前市场情况,亚洲高增长国家的一些项目很可能被推迟。(中国化工报)

拜耳 Baydur 材料制造新型内锁扣式轻质复合板

采用了内锁扣式轻质复合面板 EKO-FLORms1 的特种船运集装箱,最近由美国军方购买并将其用于快速部署领域。这种产品由 Conforce International 有限公司使用拜耳公司的 Baydur PUL2500 材料制造,该材料为双组分聚氨酯体系。Conforce International 公司利用聚氨酯拉挤工艺成型系统制造出的内锁扣式轻质复合面板具有众多优点,性能优于传统木材、钢材、铝或纤维增强复合材料制成的面板。

这款内锁式面板宽 24 英寸,厚 1.25 英寸,可切割成任意所需长度。(中聚网)