

PBT/PA610 共混合金的制备及其力学性能的研究\*

胡雪梅<sup>1</sup> 王玉东<sup>1,2</sup> 刘民英<sup>1</sup> 郭方方<sup>1</sup> 霍 丽<sup>1</sup> 林浩伟<sup>1</sup> 赵清香<sup>1</sup>

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052; 2. 平顶山神马工程塑料有限责任公司, 平顶山 467013)

**摘要** 选用环氧树脂(EP)、(苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯)三嵌段共聚物接枝马来酸酐(SEBS-g-MAH)和(乙烯/马来酸酐/甲基丙烯酸缩水甘油酯)三元共聚物(EMG)为增容剂,采用熔融挤出的方法制备了PBT/PA610/EP、PBT/PA610/EP/SEBS、PBT/PA610/EP/EMG 3种合金,研究了这3种合金的力学性能。结果表明,当PBT/PA610/EP的质量比为70/30/3时,合金的冲击强度比不加EP时提高了37.3%,比纯PBT提高了91.2%;而且在PBT/PA610/EP的质量比为70/30/3时,随着SEBS-g-MAH和EMG含量的增加,合金的冲击强度也明显提高。

**关键词** PBT PA610 环氧树脂 SEBS-g-MAH EMG

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)系以对苯二甲酸与1,4-丁二醇聚合而成的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。如在电子电气方面用作接插件、继电器、节能灯灯座、电机外壳等;在汽车工业方面用作挡泥板、电压调整器、速度表框与齿轮、保险杠等;在工业配件方面用作化学泵、化学废水处理设备配件等;在一般机械方面用作相机零件、钟表零件、纺织机零件等<sup>[1]</sup>。但其在某些物理力学性能方面尚存在一些不足,比如对缺口十分敏感、缺口冲击强度低、高温下刚性差、韧性不足等也成为制约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。通过高聚物熔融共混的方法制备PBT/PA610合金可以改善PBT的冲击性能,拓宽它的应用范围。但是PBT与PA610的相容性较差。笔者现以环氧树脂(EP)、(苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯)三嵌段共聚物接枝马来酸酐(SEBS-g-MAH)和(乙烯/马来酸酐/甲基丙烯酸缩水甘油酯)三元共聚物(EMG)为增容剂,采用熔融挤出方法制备了PBT/PA610/EP、PBT/PA610/EP/SEBS、PBT/PA610/EP/EMG 3种合金,以提高PBT的冲击强度。

1 实验部分

1.1 主要原料

PBT: 1100级,南通星辰合成材料有限公司;  
PA610: II级,宜兴市化学试剂厂;  
双酚A型EP: NPES-909,佳迪达化工有限公司;  
SEBS-g-MAH: 接枝率1.0%,北京普利宏斌化工材料有限公司;  
EMG: KTJ-7A型,沈阳科通塑胶科技有限公

司。  
1.2 设备及仪器  
双螺杆挤出机: TE34型,南京科亚公司;  
电脑控制精密注塑机: F80WZ型,宁波海天塑料机械有限公司;  
万能制样机: HYW型,河北承德试验机总厂;  
电子万能试验机: CMT5104型,深圳市新三思试验设备有限公司;  
悬臂梁冲击试验机: XCJ型,吉林大学科教仪器厂。

1.3 试样制备

将PBT在鼓风烘箱中于110℃烘8h,PA610于90℃烘12h,SEBS-g-MAH于80℃烘4h,EMG于55℃烘6h。然后将烘干的各种原料按照配比进行预混合,按照表1的工艺条件用双螺杆挤出机进行熔融挤出、造粒。所得粒料在90℃下干燥12h,然后按照表2所示的工艺条件,用精密注塑机注塑成哑铃型试样,用万能制样机制成其它标准试样待用。

表1 PBT/PA610合金挤出工艺条件

| 机筒温度/℃ |     |     |     |     | 机头温度/℃ | 熔体压力/MPa |
|--------|-----|-----|-----|-----|--------|----------|
| 一区     | 二区  | 三区  | 四区  | 五区  |        |          |
| 210    | 230 | 235 | 235 | 235 | 218    | 0.42     |

表2 PBT/PA610合金注塑工艺条件

| 机筒温度/℃ |     |     |     | 注塑压力/MPa | 保压压力/MPa |
|--------|-----|-----|-----|----------|----------|
| 一区     | 二区  | 三区  | 四区  |          |          |
| 210    | 235 | 235 | 230 | 60       | 30       |

1.4 力学性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试,测定拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率;

\* 河南省杰出人才创新基金项目(0521001300)

收稿日期: 2007-07-27

弯曲性能按 GB/T 1042 - 1992 测试, 测定弯曲强度和弯曲弹性模量;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PA610 含量对 PBT/PA610/EP 合金力学性能的影响

聚酯/PA 共混合金是热力学不相容体系<sup>[2]</sup>, 两相间因界面张力大, 界面粘接力弱, 导致分散状况不好, 合金的力学性能差。多年来, 人们一直在探索提高该共混合金力学性能的方法。用反应性增容剂增容不相容体系是近年来研究的热点。反应性增容剂在熔融共混过程中与组分物质发生化学反应, 原位生成嵌段或接枝共聚物, 增容效果较好。多功能的 EP 已经被证明是一种有效的对不相容 PBT/PA610 体系的反应性增容剂, EP 在 PBT 和 PA610 之间的反应会生成原位共聚物 PBT-co-EP-co-PA610<sup>[3]</sup>。

图 1 是在 100 份 PBT/PA610 体系中加入 3 份 EP 时, PA610 含量对 PBT/PA610 合金缺口冲击强度和拉伸强度的影响。

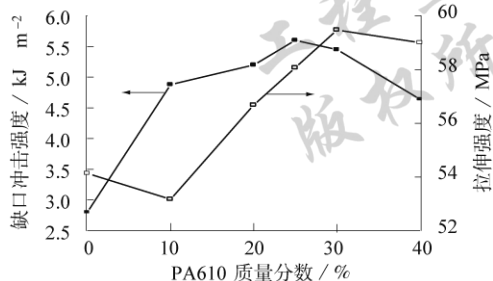
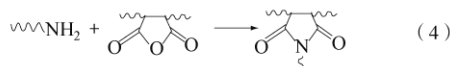
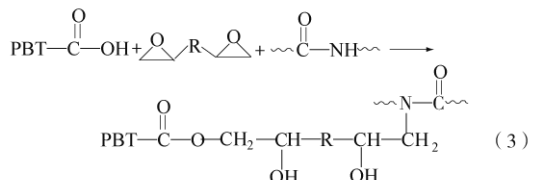
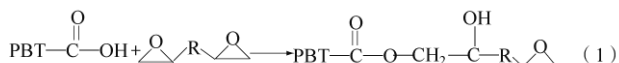


图 1 PA610 含量对 PBT/PA610 合金缺口冲击强度和拉伸强度的影响

从图 1 可以看出, 在 PA610 质量分数为 10% 时, PBT/PA610 合金的缺口冲击强度有较大的提高。这可能是由于在熔融共混条件下, PBT 与 PA610 发生了分子链间的化学反应<sup>[4]</sup>。增容剂带有可与 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, 从而提高了合金的相容性, 使合金的缺口冲击强度有了大的提高。当 PA610 质量分数达到 25% 时, 合金的缺口冲击强度达到最大值, 比未加 EP 时提高了 38.2%, 比纯 PBT 提高了 99.3%。这是由于 EP 的环氧基能够与 PBT 的 -COOH 和 PA610 的 -NH<sub>2</sub> 发生反应[见式 (1) ~ 式 (4)]<sup>[5]</sup>, 而且共混合金在 EP 的作用下可以降低分散相粒子的尺寸并使其分布更加均匀, 在受到拉伸或冲击时吸收大量的能量, 从而使拉伸和



冲击强度提高。但是随着 PA610 含量的继续增加, 缺口冲击强度又有所降低。这可能是由于在熔融共混的过程中, EP 与 PBT 比与 PA610 有更好的相容性。EP 在早期的熔融共混中更有可能溶解分散到 PBT 相而不是 PA610 相中, 从而大多数环氧基首先与 PBT 末端基反应。其结果 PBT 消耗掉环氧基, 形成 EP-co-PBT 和 PBT-co-EP-co-PBT 原位共聚物, 从而使合金的相容性变差, 冲击强度降低。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的应力传递的不连续会使界面的应力集中, 并导致共混物拉伸性能降低<sup>[4]</sup>。由于 PBT 与 PA610 是通过与 EP 的末端基反应连接在一起, 化学连接非常牢固, 因此随着 PA610 含量的增加, 合金的拉伸强度有所提高。但由于 EP 含量不变, 当 PA610 含量增加很多时, 参与反应的 PA610 有限, 对促进界面应力传递的作用不大, 因此拉伸强度又有所下降。

图 2 是在与图 1 相同条件下, PA610 含量对 PBT/PA610 合金断裂伸长率和拉伸弹性模量的影响。从图 2 可以看出, 随着 PA610 含量的增加, PBT/PA610 合金的断裂伸长率先增加后降低。在 PA610 质量分数为 30% 时断裂伸长率达到最大值, 比纯 PBT 提高了 153%。随着 PA610 含量的增加, 因共混合金中 PA610 含有大量的柔性链段而使拉

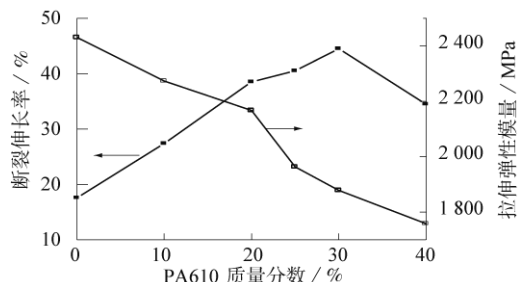


图 2 PA610 含量对 PBT/PA610 合金断裂伸长率和拉伸弹性模量的影响

伸弹性模量有所降低。但是 EP 的加入确实改善了 PBT 与 PA610 之间的相容性,提高了它们的界面粘接强度,从而使缺口冲击强度、拉伸强度和断裂伸长率得到了提高。

## 2.2 增容剂对 PBT/PA610/EP 合金力学性能的影响

图3、图4是在100份PBT/PA610/EP(70/30/3)合金中分别加入1、3、5、7、9份SEBS-g-MAH时的力学性能。从图3、图4可以看出,随着SEBS-g-MAH含量的增加,PBT/PA610/EP合金的缺口冲击强度先降低后逐渐提高。当加入9份SEBS-g-MAH时,合金的缺口冲击强度比未加SEBS-g-MAH时提高了71.2%,与纯PBT相比提高了232.1%。这是由于SEBS-g-MAH熔融挤出时与合金发生了接枝反应<sup>[6]</sup>,增加了两相间的相互作用,加大了界面的厚度,从而有利于外力在相间的传递,吸收大量冲击能,因而共混合金的冲击性能得到大大提高。其拉伸强度随着SEBS-g-MAH含量的增加先逐渐降低而后又提高。断裂伸长率随着SEBS-g-MAH含量的增加而增加,尤其是在SEBS-g-MAH含量超过1份后,断裂伸长率的变化非常明显。当加入9份SEBS-g-MAH时合金的断裂伸长率比未加SEBS-g-MAH时提高了199.6%。这是由于柔性增加后,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SEBS-g-MAH含量的增加而增大。其拉伸弹

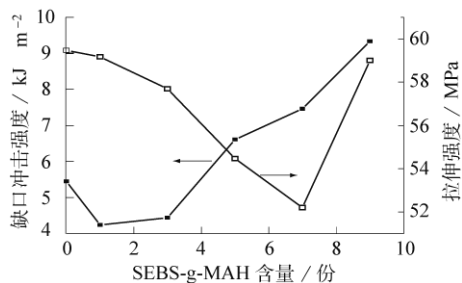


图3 SEBS-g-MAH含量对PBT/PA610/EP合金缺口冲击强度和拉伸强度的影响

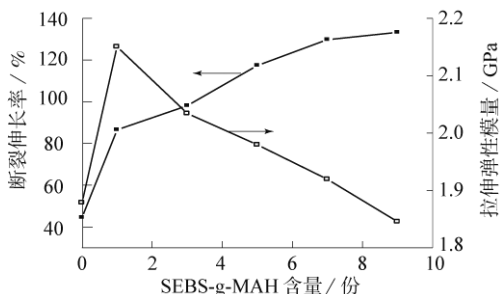


图4 SEBS-g-MAH含量对PBT/PA610/EP合金断裂伸长率和拉伸弹性模量的影响

性模量则先升高而后逐渐降低。这是由于加入SEBS-g-MAH后破坏了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,拉伸强度、拉伸弹性模量有所下降。

图5、图6是在100份PBT/PA610/EP(70/30/3)合金中分别加入1、3、5、7、9份EMG时的力学性能。从图5、图6可以看出,随着EMG含量的增加,合金的缺口冲击强度逐渐提高。当加入9份EMG时,合金的缺口冲击强度比未加EMG时提高了70.1%,与纯PBT相比提高了245.9%。拉伸强度随EMG含量的增加先降低后增加。当EMG含量超过1份后,断裂伸长率随着EMG含量的增加而增加,但变化很小。PBT容易与带环氧基团的EMG反应,而环氧基团和马来酸酐上的酸酐基团又容易与PA610大分子链上的酰胺基团、羧基和胺基反应[见式(2)、式(4)],使得EMG起到了良好的增容作用,有利于PBT和PA610界面的结合,从而有利于能量的传递,使得合金的韧性有很大的提高。

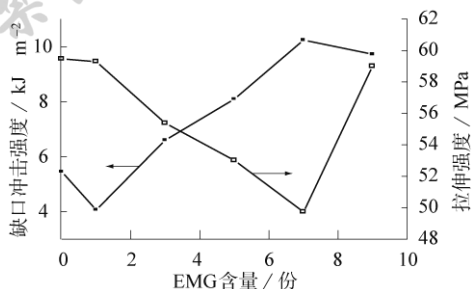


图5 EMG含量对PBT/PA610/EP合金缺口冲击强度和拉伸强度的影响

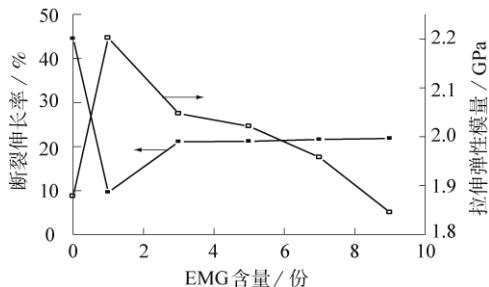


图6 EMG含量对PBT/PA610/EP合金断裂伸长率和拉伸弹性模量的影响

## 3 结论

(1) 用EP作PBT/PA610合金的增容剂可以提高该合金的冲击强度和拉伸强度。

(2) 以复合增容剂增容PBT/PA610合金时较使用单一增容剂的效果好。当在PBT/PA610/EP(70/30/3)合金中再加入9份SEBS-g-MAH时,合

金的缺口冲击强度比未加 SEBS-g-MAH 时提高了 71.2%, 比纯 PBT 提高了 232.1%。

(3) 当 PBT/PA610/EP 的组分为 70/30/3 时, 再加入 9 份 EMG 进行复合增容时, 合金的缺口冲击强度比未加 EMG 时提高了 70.1%, 比纯 PBT 提高了 245.9%, 拉伸强度保持率为 99.2%。

### 参考文献

- [1] 魏刚, 余燕, 黄锐. PBT 的增韧改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(5): 70-72.
- [2] Chang Hyung Lee, Yong Moo Lee, Hyeong Ki Choi, et al. Effect of a functional triblock elastomer on morphology in polyamide 6/poly-carbonate blend[J]. Polymer, 1999, 40: 6321-6327.

- [3] Chieh Chin Huang, Feng Chih Chang. Reactive compatibilization of polymer blends of poly(butylene terephthalate) and polyamide66: 2. Morphological and mechanical properties[J]. Polymer, 1997, 38: 4287-4293.
- [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): 1887-1897.
- [5] An Jun, Ce Jinying, Liu Youxi. Special effect of epoxy resin E-44 on compatibility and mechanical properties of poly(butylene terephthalate)/polyamide-6 blends[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1996.
- [6] Tjong S C, Xu S A. Ternary polymer composites: PA66/maleated SEBS/glass blend[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 81: 3231-3237.

## STUDY ON PREPARATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF PBT/PA610 BLEND ALLOYS

Hu Xuemei<sup>1</sup>, Wang Yudong<sup>1,2</sup>, Liu Mingyong<sup>1</sup>, Guo Fangfang<sup>1</sup>, Huo Li<sup>1</sup>, Lin Haowei<sup>1</sup>, Zhao Qingxiang<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

2. Pingdingshan Shenma Engineering Plastics Co. Ltd., Pingdingshan 467013, China)

**ABSTRACT** Poly(butylene terephthalate) (PBT) /polyamide 610(PA610) blends compatibilized with epoxy resin(bisphenol type-A), SEBS-g-MAH(a ternary copolymer of high molecular weight styrene, butadiene) and EMG(a ternary copolymer of high molecular weight polyethylene, maleic anhydride and glycidyl methacrylate) were prepared by extrusion followed by injection molding. The mechanical properties of the prepared alloys were studied. The results showed that the notched Izod impact strength was 137.3% higher than that of alloy without epoxy resin and was 191.2% higher than that of pure PBT; when the ratio of PBT/PA610/EP was 70/30/3, the notched Izod impact strength increased obviously with the increase of SEBS-g-MAH or EMG content.

**KEYWORDS** PBT, nylon 610, epoxy resin, SEBS-g-MAH, EMG

## 优惠销售 2000 ~2007 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2007 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 8 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 尤其突出了我国工程塑料行业“十一五”发展规划、加入 WTO 的对策等行业规划、政策。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格(含邮费)销售, 欢迎订阅。

### 1. 《论文集》, 优惠价为 220 元/套, 单册价格如下:

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 50 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 45 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 40 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 35 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 30 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇, 正文 351 页, 25 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

### 2. 论文集光盘, 优惠价为 160 元/盘。

本光盘除收录上述 8 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1600 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

### 邮局汇款:

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

### 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

### 网上订购:

<http://www.epa1973.com>