

PTT/PP 共混物的性能研究

曾春莲¹ 林志丹² 麦堪成¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275; 2. 暨南大学理工学院, 广州 510632)

摘要 通过熔融共混制备了聚对苯二甲酸丙二酯/聚丙烯 (PTT/PP = 75/25) 及其马来酸酐接枝 PP (PP-g-MAH) 增容共混物, 研究了 PTT/PP 及其增容共混物的结晶性能、力学性能、流变性能和结晶形态。研究表明, PTT 与 PP 共混能提高 PP/PTT 组分的结晶温度; 对于增容共混物, 随 PP-g-MAH 用量的增加, PP 和 PTT 的结晶温度基本不变。加入 PP 使 PTT 拉伸强度降低, 冲击强度提高; PP-g-MAH 增容使共混物的拉伸和冲击强度都提高。增容共混物的熔体粘度明显降低, 存在明显的剪切变稀现象, 但熔体粘度与 PP-g-MAH 用量无关。在一定用量范围内, 随 PP-g-MAH 用量的增加, PP 分散相的尺寸变小。

关键词 聚对苯二甲酸丙二酯 聚丙烯 结晶性能 力学性能

聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT) 是近年获得工业化生产的新型热塑性聚酯, 既有聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的高性能, 又具备聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 优异的易加工性能和聚酰胺的回弹性。目前已在纤维、单丝、薄膜、热塑性工程塑料和无纺织等领域开发 PTT 的应用。Shell、Du Pont 和 RTP 等国际知名公司及国内外知名学者和研究机构为进一步提高 PTT 的使用性能和加工性能, 进行了改性 PTT 的相关研究, 如添加成核剂改善其结晶性能^[1,2], 与纳米材料复合^[3-5] 以提高 PTT 的耐热性、力学性能和结晶性能, 用玻纤增强改性^[6,7] 等。值得指出的是, PTT 与其他聚合物共混改性的研究越来越多, 目前用于 PTT 共混改性的聚合物主要有 (乙烯/丙烯/二烯) 共聚物 (EPDM)^[8,9]、聚乙烯 (PE)^[10]、PET^[11-13]、PBT^[14,15]、聚萘二甲酸乙二酯 (PEN)^[16]、聚醚酰亚胺 (PEI)^[17,18] 等, 但 PP 与 PTT 的共混改性未见报道。笔者制备了 PTT/PP 共混物及马来酸酐接枝 PP (PP-g-MAH) 增容的 PTT/PP 共混物, 考察了该共混物的结晶性能、结晶形态、力学性能和流变性能。结果表明, PP-g-MAH 可改善 PTT/PP 共混物的结晶性能、拉伸强度、冲击强度、流变性能和相容性。

1 实验部分

1.1 原料

PTT: CP5029201, 美国 Shell 公司;

PP: F401, 北京燕山石化公司;

PP-g-MAH: 接枝率 1.0%, 广州鹿山化工有限公司。

1.2 设备与仪器

差示扫描量热 (DSC) 仪: PE - DSC 7 型, 美国

Perkin-Elmer 公司;

拉力机: H10KS 型, 英国 Hounsfield 公司;

冲击试验机: XJJ - 5 型, 承德市试验机厂;

双转密炼机: HL - 200 型, 吉林大学科教仪器厂;

注塑机: Y - 40 - 90 - 25 型, 东莞煜达机械有限公司;

高级旋转流变仪: ARES 型, 美国 TA 公司;

偏光显微镜: BH - 2 型, 日本 Olympus 公司。

1.3 试样制备

将 PTT、PP 或 PTT/PP/PP-g-MAH 混合均匀后, 用双转密炼机在温度 220 ~ 250 °C、转子转速 40 r/min 下混炼 10 min。然后用注塑机在温度 240 ~ 260 °C 注射成型标准试样。

1.4 性能表征

结晶与熔融行为: 用 DSC 仪, 在 N₂ 保护下以 100 °C/min 速率从室温升至 260 °C, 停留 3 min, 再以 10 °C/min 速率降至室温, 然后以 10 °C/min 速率升至 260 °C, 记录第一次降温和第二次升温的曲线并收集数据。

力学性能: 拉伸强度按 ASTM D638 - 1998 测定, 拉伸速率 50 mm/min。悬臂梁缺口冲击强度按 ASTM D256 - 2004 测定。

流变性能: 采用旋转流变仪选用平板模式 (直径 25 mm, 间距 1 mm) 进行动态频率扫描, 温度为 240 °C, 应变为 5%, 频率范围为 0.01 ~ 250 rad/s。

结晶形态: 共混物热压成膜后, 用偏光显微镜观察结晶形态。

2 结果与讨论

2.1 PTT/PP 共混物的结晶与熔融行为

图 1 是 PTT/PP (75/25) 及其增容共混物的结晶曲线。由图 1 可见, PTT 与 PP 共混可使 PTT 与 PP 的结晶温度 (T_c) 都明显提高, 表明 PP 与 PTT 相互起到异相成核作用, 使对方结晶温度提高。PP-g-MAH 对共混物中 PP 和 PTT 的结晶温度影响不大。这是因为 PP-g-MAH 易与 PTT 发生强极性、甚至化学作用, PP-g-MAH 与 PTT 的相互作用强于 PP-g-MAH 与 PP 的相互作用, 而且 PP-g-MAH 对 PTT 结晶的异相成核作用较对 PP 的强。因此, PP-g-MAH 的加入对 PTT 的 T_c 影响较对 PP 的大, 增容共混物中 PTT 具有更高的结晶温度。

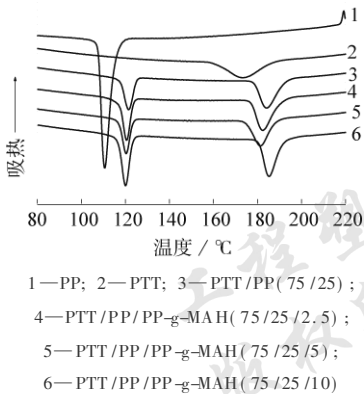


图 1 PTT/PP 及其增容共混物的结晶 DSC 曲线

图 2 是 PTT/PP (75/25) 及其增容共混物的结晶熔融曲线。由图 2 及图 1 可见, PTT 与 PP 共混使 PP 的熔融峰温稍有提高, 但与 PP-g-MAH 的用量基本无关; 虽然 PP 和 PP-g-MAH 的加入对 PTT 结晶温度影响较大, 但对共混物中 PTT 熔融峰温影响不大。然而, PP 和 PP-g-MAH 的加入使 PTT 的起始熔融温度向高温方向移动, 表明 PTT 低温熔融区的结

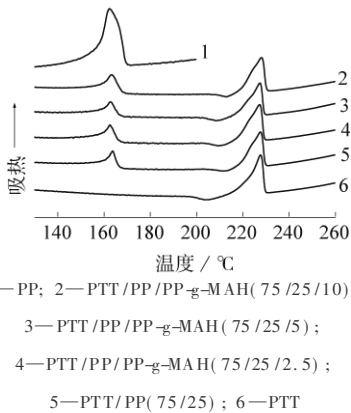


图 2 PTT/PP 及其增容共混物的熔融 DSC 曲线

晶完善性有所提高。可以认为在 PTT 降温结晶过程中, 在 PP 和 PP-g-MAH 熔体存在下, 有利于 PTT 分子链的扩散运动, 使结晶完善性提高。

2.2 PTT/PP 共混物的力学性能

表 1 是 PTT/PP (75/25) 及其增容共混物的力学性能。由表 1 可见, 加入 PP 使 PTT 的拉伸强度降低, 冲击强度提高。PP-g-MAH 增容 PTT/PP 共混物不仅具有高的冲击强度, 而且相对未增容共混物的拉伸强度有所提高。这是因为低拉伸强度的 PP 虽然使 PTT 的拉伸强度降低, 但其对 PTT 存在增韧作用而使共混物的冲击强度提高。PP-g-MAH 的加入改善了 PTT 与 PP 的相容性, 而且 PP-g-MAH 的一端与 PTT 极性基团发生强的作用, PP 端与 PP 组分相容并共结晶, 从而改善增容共混物中界面相互作用和强化界面粘结。因此, PP-g-MAH 增容共混物具有高的拉伸强度和冲击强度。

表 1 PTT/PP 及其增容共混物的拉伸强度和冲击强度

PTT/PP/ PP-g-MAH 配比	拉伸强度/MPa	缺口冲击强度/J·m ⁻¹
100/0/0	55.0 ±0.2	11.9 ±0.4
75/25/0	44.7 ±0.4	15.6 ±0.6
75/25/2.5	50.3 ±0.2	17.7 ±0.4
75/25/5	52.9 ±0.3	19.2 ±0.3
75/25/10	51.5 ±0.2	18.1 ±0.5
0/100/0	31.2 ±0.2	15.2 ±0.3

2.3 PTT/PP 共混物的流变性能

图 3 是 PTT/PP (75/25) 及其增容共混物的粘度与频率的关系曲线。由图 3 可见, PP 的粘度随频率加快而降低, 即剪切变稀。PTT 的粘度在频率低于 37 rad/s 时基本不变; 但频率高于 37 rad/s 时, 粘度随频率加快而降低。未增容共混物在频率低于 37rad/s 时, 粘度比 PTT 的高而比 PP 的低; 频率高于 37 rad/s 时, 粘度比 PTT 和 PP 的都低。无论是

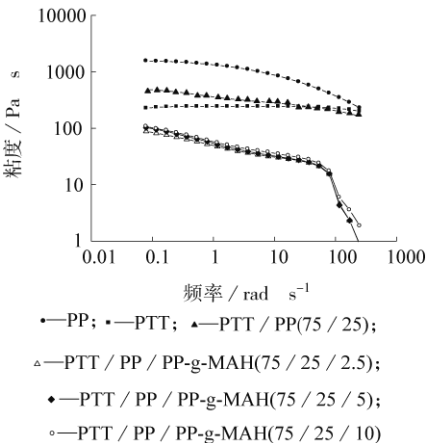
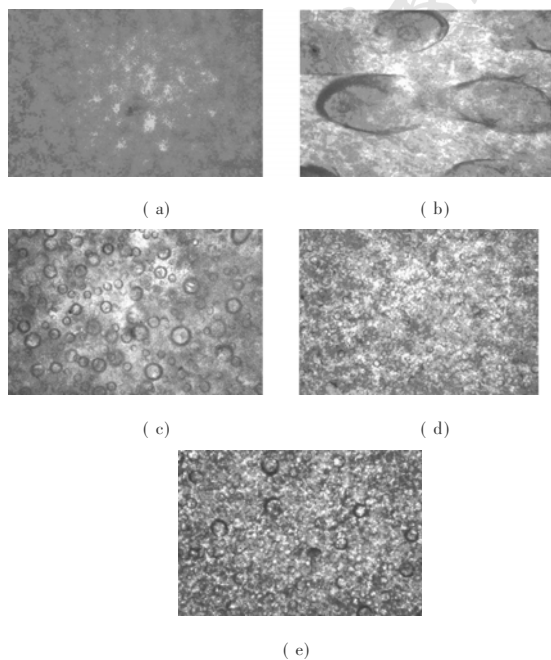


图 3 PTT/PP 及其增容共混物的粘度与频率的关系曲线

在低频段还是在高频段, PP-g-MAH 增容共混物的粘度都低于单组分和未增容共混物的粘度; 而且在 100 rad/s 附近出现明显的剪切变稀现象, 粘度明显降低; 但粘度随频率的变化情况与 PP-g-MAH 用量基本无关。可以认为 PP-g-MAH 在 PTT/PP 共混物中不但起到增容作用和强化界面相互作用, 而且存在增塑作用, 从而降低了共混物熔体的粘度, 有利于成型加工温度的降低。

2.4 PTT/PP 共混物的形态

图 4 是 PTT/PP 及其增容共混物的偏光显微镜照片。由图 4 可见, 熔体骤冷时 PTT 看不到明显的球晶(图 4a)。PTT/PP(75/25) 共混物的 PP 相尺寸较大(图 4b), 归因于 PTT 与 PP 的相容性差, PP 在 PTT 中分散不良。加入 2.5 份 PP-g-MAH 增容的共混物, PP 相明显变小, 形成小的圆状形态(图 4c)。加入 5 份 PP-g-MAH 增容的共混物中 PP 相粒子更小(图 4d)。但再增加 PP-g-MAH 增容剂的用量, 对 PP 相粒子不再有影响、甚至使 PP 相变大(图 4e)。PP 相变小归结于 PP-g-MAH 的增容作用。PP-g-MAH 用量再增加引起 PP 相粒子变大, 可认为是高用量的 PP-g-MAH 引入更多的 PP 端, 使 PP 组分的体积增加所致。



PTT/PP/PP-g-MAH 的配比为 a—100/0/0; b—75/25/0;
c—75/25/2.5; d—75/25/5; e—75/25/10

图 4 PTT/PP 及其增容共混物的偏光显微镜照片

3 结论

(1) PTT/PP 共混物中 PTT 和 PP 结晶温度都提

高; 对增容共混物, 随 PP-g-MAH 用量的增加, PP 和 PTT 的结晶温度基本不变。

(2) 加入 PP 使 PTT 拉伸强度降低, 冲击强度提高; PP-g-MAH 增容使 PTT/PP 共混物的冲击强度和拉伸强度都提高。

(3) PP-g-MAH 增容 PTT/PP 共混物的熔体粘度明显降低, 但其随频率的变化情况与 PP-g-MAH 用量无关。

(4) 一定用量的 PP-g-MAH 可使 PTT/PP 共混物中 PP 相的尺寸明显变小。

参考文献

- Zhang J L. Effective nucleating chemical agents for the crystallization of poly(trimethylene terephthalate) . J Appl Polym Sci, 2004, 93: 590
- Zhang J, Wu L, Zhao M. Effects of nucleating agents on physical properties of poly(trimethylene terephthalate) /glass-fiber composites. J Appl Polym Sci, 2005, 96: 883
- 刘增君, 陈克权, 党昆阳, 等. 原位聚合法制备聚对苯二甲酸丙二醇酯/蒙脱土复合材料及其表征. 中国塑料, 2003, 17(11): 24
- Hu X B, Lesser A J. Non-isothermal crystallization of poly(trimethylene terephthalate) (PTT) /clay nanocomposites. Macromol Chem Phys, 2004, 205: 574
- Liu Z, Chen K, Yan D. Nanocomposites of poly(trimethylene terephthalate) with various organoclays: morphology, mechanical and thermal properties. Polym Test, 2004, 23: 323
- 钱芝龙, 林生兵, 陈国刚. 玻纤增强 PTT 及其性能研究. 工程塑料应用, 2004, 32(8): 9
- Liu W J, Mohanty A K, Drzal L T. Injection molded glass fiber reinforced poly(trimethylene terephthalate) composites: fabrication and properties evaluation. Ind Eng Chem Res, 2005, 44: 857
- Aravinda I, Alberta P, Ranganathaiah C. Compatibilizing effect of EPDM-g-MAH in EPDM/poly(trimethylene terephthalate) incompatible blends. Polymer, 2004, 45: 4 925
- Ravikumar H B, Ranganathaiah C. Compatibilizer-induced microstructural changes in poly(trimethylene terephthalate) /EPDM blends studied by the positron annihilation lifetime technique and differential scanning calorimetry. Polym Int, 2005, 54: 1 288
- Jafari S H, Yavari A, Asadinezhad A. Correlation of morphology and rheological response of interfacially modified PTT/m-LLDPE blends with varying extent of modification. Polymer, 2005, 46: 5 082
- 肖雪春, 李文刚, 黄象安. PET/PTT 共混体系相容性的研究. 合成纤维, 2003(6): 22
- 李桂娟, 代国兴, 李玮, 等. PTT/PET 共混体系晶体形态与结晶性能的研究. 高分子学报, 2005(5): 736
- Pitt S, Nujalee D, Pakin T, et al. Thermal, crystallization, mechanical, and rheological characteristics of poly(trimethylene terephthalate) /poly(ethylene terephthalate) blends. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2004, 42: 676

- 14 Pitt S, Nujalee D, Phornphon S. Non-isothermal melt crystallization kinetics for poly(trimethylene terephthalate) /poly(butylene terephthalate) blends. *Polym Test*, 2004, 23: 175
- 15 Nujalee D, Pitt S, Manit N. Thermal, crystallization, and rheological characteristics of poly(trimethylene terephthalate) /poly(butylene terephthalate) blends. *Polym Test*, 2004, 23: 187
- 16 Pongpipat K, Pitt S. Thermal and crystallization characteristics of poly(trimethylene terephthalate) /poly(ethylene naphthalate) blends. *Eur Polym J*, 2005, 41: 1 561
- 17 Huang J, Chang F. Miscibility, melting, and crystallization of poly(trimethylene terephthalate) /poly(ether imide) blends. *J Appl Polym Sci*, 2002, 84: 850
- 18 Kuo Y, Woo E, Kuo T. Completely miscible blend of poly(trimethylene terephthalate with polyether imide. *Polym J*, 2001, 33(12) : 920

STUDIES ON THE PROPERTIES OF PTT/PP BLENDS

Zeng Chunlian¹, Lin Zhidan², Mai Kancheng¹

(1. The School of Chemistry and Chemical Engineering of Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China;

2. College of Science and Engineering of Jinan University, Guangzhou 510632, China)

ABSTRACT The poly(trimethylene terephthalate)/polypropylene(PTT/PP 75/25) blend and its blend compatibilized by PP-g-MAH were prepared by melting blending method. The crystallization behavior and morphologies, mechanical and rheological properties were investigated. The results indicated that the blending increased crystallization temperatures of both PP and PTT components. The addition of PP-g-MAH did not influenced the crystallization temperature of PP and PTT. The addition of PP decreased the tensile strength and increased the impact strength of PTT, and the addition of PP-g-MAH as compatibilizer increased the tensile strength and impact strength of PTT/PP blend. The melting viscosity and size of PP phase of compatibilized blend obviously decreased, and the melting viscosity of PP had no relation to the dosage of PP-g-MAH.

KEYWORDS poly(trimethylene terephthalate, polypropylene, crystallization behavior, mechanical properties

奥运餐盒将选用 PBS 降解材料

北京奥运的理念之一是“绿色奥运”,而且涉及到 700 万人次的饮食、会产生大量生活垃圾。据新京报道,北京奥运将选用 PBS 材料作为一次性餐具的材料。

PBS 材料是可降解塑料材料的一种,是一种生物降解材料,即生物菌类可以分解的材料。PBS 为化工合成材料,使用功能与普通塑料相同,但其在完成使用功能后,能在自然环境条件下较快地降解为易于被环境吸纳的碎片或碎末。在泥土、海水及堆肥中能完全生物降解(堆肥 60 天生物降解率超过 90%)。PBS 制品比现有的一些降解材料生产价格低,并且耐热性能优异,沸水以下、冰点以上都可以使用。

(雅式网络)

纳米超高分子量聚乙烯研制成功

2006 年 6 月 21 日,香港科技大学宣布首次成功在超高分子量聚乙烯塑料中加入纳米碳管,使这种新型纳米合成纤维的拉伸强度比同等粗细的高强度钢丝高出 8 倍,大大提升了这种新型高强纤维的防弹功能。这项技术为超高分子量聚乙烯塑料开拓了更具市场效应的前景。

(中塑机网)

PEEK 成功用于耐热防护外套

美国南卡罗来纳州 Orangeburg 的 Zeus 公司最近成功运用长期连续工作温度高达 250℃的聚醚醚酮(PEEK)替代不锈钢制备防护外套。其优点为能减轻质量,改善耐化学药品性和润滑性。

Zeus 是第一个成功开发 PEEK 热收缩管作为许多设施和部件防护外套的公司,PEEK 热收缩管有 1.2:1 的稳定热收缩率,目标应用是医用设施、航空、汽车、电子和通讯业及

石油勘探设备和部件的防护外套。Zeus 的特殊生产工艺可使 PEEK 外套长期使用温度提高至 400℃,玻璃化转变温度比标准 PEEK 高 20℃。由于 PEEK 具有优良的耐热、耐冷、耐压、耐化学药品性和抗介电干扰等性能,这种防护外套也能替代含氟聚合物涂料。实际使用表明,PEEK 热收缩管与被保护的不锈钢部件表面结合良好。

(伟家)

建筑业拉动聚氨酯需求

据 Freedonia 分析,建筑业对建筑保温材料、涂料和胶粘剂的需求量日益增长,将拉动聚氨酯(PUR)需求量以每年 2.8% 的速度增长。预计 2009 年全球 PUR 需求量将达到 359 万 t。

Freedonia 认为,建筑市场将占有 PUR 用量的 36%。其中,PUR 软泡和硬泡需求量仍将最大,占其总需求量的近 2/3。预计 PUR 软泡需求年增长率为 1.9%,到 2009 年将达到 118 万 t;PUR 硬泡需求年增长率为 3.4%,到 2009 年将达到 109 万 t。

(钱伯章)

Polyscope 拟重启荷兰 SMA 装置

最近成立的 Polyscope Polymers 公司计划在今年晚些时候重新启动位于荷兰 Geleen 的苯乙烯/马来酸酐(SMA)工程塑料装置。

该装置产能目前没有透露。该公司由 Michael Downs 和 Josef - Michael Eder 共同创立,并得到包括比利时林保开发公司、林堡风险投资公司、Uwe Wascher 和 Adgild Hop 在内的众多投资者的资助。SMA 共聚物被一些汽车生产商用于制造汽车配件,如汽车仪表盘。这主要基于 SMA 共聚物具有高温和尺寸稳定性及粘合性。

(虎晓华)