

SEBS 及增容剂对 PET 的改性研究

唐琦琦 付 强 杨 斌 周持兴

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要 用热塑性弹性体(氢化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物(SEBS)对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)进行增韧,并以增容剂乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚苯乙烯(PS-g-EGMA)对 SEBS 和 PET 进行增容。用哈克转矩流变仪进行反应表征。测试共混材料的结晶性能和力学性能并观察试样微观结构以考察 SEBS 和增容剂对 PET 的改性作用。结果表明,增容剂能够与 PET 的末端羧基发生反应,并与 SEBS 有很好的相容性。改性 PET 的结晶度降低,晶粒尺寸减小,缺口冲击强度提高。增容剂使得 SEBS 以更小的颗粒分散于 PET 中并与 PET 界面粘结良好。

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯 增韧 相容性

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种优良的工程塑料,它具有良好的耐磨性、耐热性和耐化学药品性,广泛应用于制造纤维、薄膜和软饮料瓶^[1]。无缺口时,PET 具有较好的冲击韧性,但有缺口时,缺口敏感性和应力集中会导致断裂模式从可延展性变为脆性,成为限制它作为工程结构材料应用的原因之一。在不影响 PET 其它性能的基础上,通常采用橡胶增韧剂如乙丙橡胶、(氢化苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物(SEBS)等来改善其冲击性能^[2~5]。

SEBS 是苯乙烯类热塑性弹性体,可适合较高温下的共混而不会降解,所以越来越多地应用于各种热塑性塑料,如 PS、PP、PE 等的增韧改性^[6~8]。对于 PA、PET 等聚合物,SEBS 与其共混后界面的相互作用弱,相容性差。通常采用接枝 SEBS 改性此类聚合物,如用甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝 SEBS (SEBS-g-GMA)对 PA6 改性^[9],用马来酸酐接枝 SEBS (SEBS-g-MAH)对 PA6/SEBS 共混物^[10]、PET^[5]等改性。引入环氧或羧基官能团与 PA6、PET 的末端基团反应可以增加 SEBS 与聚合物基体之间的相容性。用接枝 SEBS 增韧 PA、PET 等树脂的优点在于增韧效果较明显,但是该方法也有其局限性,即接枝率对材料性能有影响,若不能控制接枝率范围则会导致材料性能不稳定。因此可以考虑加入增容剂进行增容,此法简单且易控制,但是对增容剂的选择是关键,要求增容剂与两种聚合物均有较好的相容性。增容剂应同时具有可以使分散相尺寸减小的分散剂作用,并具有可以促进连续相和分散相界面粘结程度、降低界面张力的偶联剂作用^[11]。

笔者用乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚苯乙烯(PS-g-EGMA)作增容剂,一方面 GMA 的环氧

官能团与 PET 的末端羧基反应^[12],另一方面 PS 嵌段与 SEBS 具有很好的物理相容性^[13],以此实现对 SEBS 和 PET 的增容。并对共混材料的结晶性能、微观结构及力学性能进行测试,以考察 SEBS 和增容剂对 PET 的改性作用。

1 实验部分

1.1 原材料

PET: CB-608, 台湾远东纺织公司;

SEBS: 3333C, 日本クラレ株式会社;

PS-g-EGMA(PE:GMA:PS = 59.5:10.5:30): A4100, 日本油脂株式会社。

1.2 设备与仪器

双螺杆挤出机: ZE 25A 型, 德国 Berstorff 公司;

哈克转矩流变仪: Rheocord 90 型, 德国 Haake Mess-Technic 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Pyris1 型, 美国 Perkin-Elmer Inc 公司;

注塑机: HTB 110X/1 型, 宁波海天机械有限公司;

万能冲击试验机: RAY-RAN 型, 英国 Test Equipment 公司;

万能电子拉力机: Instron4465 型, 美国 Instron 公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-2150 型, 日本 Hitachi 公司。

1.3 试样制备

分别将 PET、SEBS、增容剂按不同比例[PET/SEBS(95/5, 90/10, 85/15)、PET/SEBS/增容剂(85/15/2, 85/15/3, 85/15/5)]配料,用双螺杆挤

出机挤出造粒,挤出温度为 260℃,主螺杆转速为 250 r/min。用注塑机将粒料注射成尺寸为 80 mm × 10 mm ×4 mm 的标准试样,注射温度为 260℃,模具温度为 80℃,注塑压力为 60 MPa。

1.4 性能测试

反应表征: 分别将 PET、SEBS、PET/SEBS 和 PET/SEBS/增容剂在哈克转矩流变仪上熔融共混 12 min,测试并记录加工过程中的扭矩变化。设定温度为 260℃,转速为 50 r/min。

DSC 测试: 将 PET 及其共混材料在 80℃真空干燥 24 h 后,分别称取 5 mg,在 N₂ 气氛下,用 DSC 仪测试其结晶性能。先以 20℃/min 的速率从 -60℃升温到 280℃,恒温 3 min 以消除热历史,然后以 10℃/min 的速率由 280℃降至 20℃。

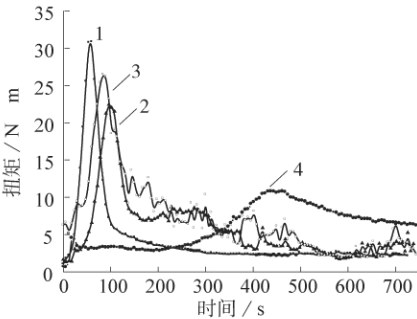
力学性能: 按 GB/T 1843 - 1980 测试缺口冲击强度;按 GB/T 9341 - 1988 测试弯曲弹性模量。

微观结构观察: 试样液氮脆断后用 SEM 观察断面中心微结构,观察前先喷金 3 min,厚度约 100 μm,加速电压为 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 反应表征

图 1 中 4 条曲线分别是 PET、PET/SEBS(85/15)、PET/SEBS/增容剂(85/15/3)和 SEBS 的扭矩随时间的变化曲线。从图 1 看到,PET、PET/SEBS、PET/SEBS/增容剂 3 种材料刚开始时有尖锐的扭矩峰,这是由于 PET 熔点较高,刚加入时还没完全熔融造成的加料峰。200 ~300 s 之后,PET 及其共混材料完全熔融,扭矩达到平衡值。PET 及其共混材料的平衡扭矩低于 SEBS,而且纯 PET 的平衡扭矩最小。加入少量 SEBS 之后,PET/SEBS 共混材料的平衡扭矩比纯 PET 的有所升高。这是由于 SEBS 是丁苯嵌段共聚物 SBS 的加氢改性产物,它不容易与 PET 发生反应,与 PET 相容性差,因此加入增容剂。



1—PET; 2—PET/SEBS; 3—PET/SEBS/增容剂; 4—SEBS
图 1 PET、PET/SEBS、PET/SEBS/增容剂和 SEBS 的扭矩-时间曲线

所采用的增容剂 PS-g-EG-MA 中的环氧官能团可以与 PET 的末端羧基发生反应^[14],其增容机理如图 2 所示。PET/SEBS/增容剂扭矩-时间曲线起伏较多,难以达到平稳,可以推测为不断的反应造成的。

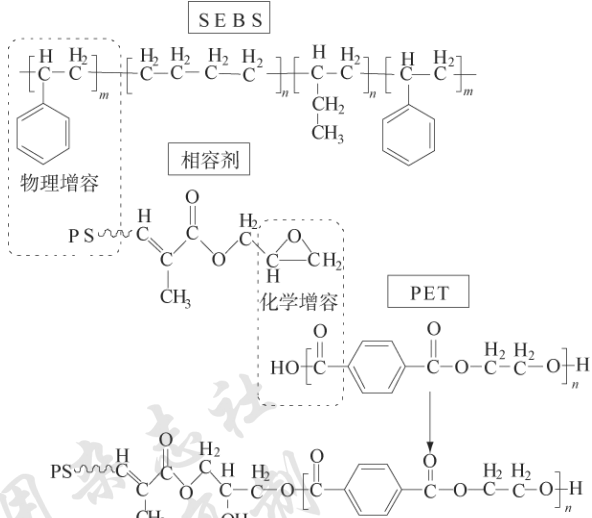


图 2 PS-g-EGMA 的增容机理

2.2 结晶性能

为了研究加入的增容剂和 SEBS 对 PET 结晶性能的影响,对 PET 及其共混材料进行 DSC 升温 and 降温扫描,得到玻璃化转变温度 (T_g)、冷结晶峰温 (T_c)、冷结晶焓 (ΔH_c)、熔融峰温 (T_m)、熔融热焓 (ΔH_m)、结晶峰温 (T_p),并计算出结晶度 X_c ,这些结晶参数列于表 1。

表 1 PET 及其共混材料结晶参数

PET/SEBS/ 增容剂	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$X_c / \%$
100/0/0	75.4			251.4	49.2	155.1	36.26
85/15/0	75.4	131.4	-19.5	249.2	31.7	187.5	10.59
85/15/2	72.2	128.4	-18.9	248.8	30.4	186.7	10.25
85/15/5	71.8	131.1	-18.4	249.1	30.2	185.5	10.66

从表 1 看出,PET 共混材料在 70℃附近均有 T_g ,130℃附近均有 T_c ,说明它们基本上是无定形的。结晶度可以由式(1)计算而得。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - |\Delta H_c|}{\Delta H_m^0} \tag{1}$$

式中: ΔH_m^0 ——ET 100% 结晶时的熔融热焓, $\Delta H_m^0 = 135.8 \text{ J/g}$ ^[15]。

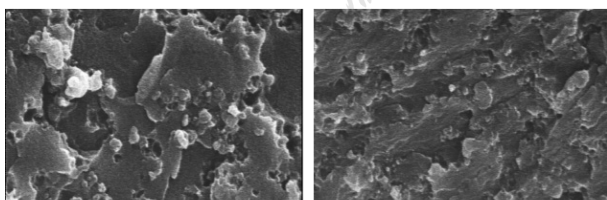
试验测得 SEBS 的 T_g 为 -33.3℃。从表 1 可看到,未加增容剂时,PET/SEBS 的 T_g 与纯 PET 的 T_g 相同;加入增容剂后, T_g 向低温方向移动,即向 SEBS 的 T_g 靠拢,说明增容剂起到了增容作用,改善了 PET 和 SEBS 的相容性,但熔点未受太大影响。

结晶度提高会导致材料变脆, 在 PET 中加入 SEBS 之后, 结晶度明显降低, 这是因为 SEBS 的加入阻碍了 PET 长分子链的规整排列, 从而使其结晶度降低。在 PET/SEBS 共混材料中加入增容剂则对结晶度影响不大。

成核速率的提高可以导致 T_p 向高温方向偏移。在 PET 中加入 SEBS 之后 T_p 升高了 30℃ 以上, 说明加入的 SEBS 可以起到成核剂的作用, 提高了成核速率, 而降低了结晶度。说明共混材料中 PET 的晶粒较小, 这有利于提高材料的韧性。加入增容剂之后 T_p 基本不变。

2.3 微观结构观察

图 3 是 PET/SEBS(85/15) 和 PET/SEBS/增容剂(85/15/3) 试样脆断面的 SEM 照片。从图 3 可以看到, 连续相为 PET, 球形颗粒 SEBS 作为分散相分散在 PET 中。未加增容剂时, SEBS 分散不均匀, 断面两相界面清晰, 颗粒较大且有团聚现象, 一部分粒子在脆断时被从基体中拔出, 留下光滑的空穴, 共混材料中的两相相容性差, 降低了 SEBS 的增韧效果。而加入增容剂之后可以明显看到 SEBS 的分散均匀了很多, 分散相与连续相间无明显分离, 界面模糊, SEBS 与 PET 间粘结良好。说明增容剂的确改善了 SEBS 与 PET 之间的相容性。



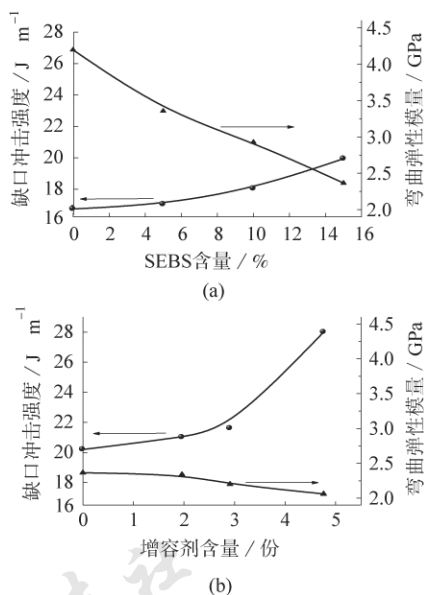
(a) (b)
a—PET/SEBS; b—PET/SEBS/增容剂

图 3 PET/SEBS 和 PET/SEBS/增容剂的 SEM 照片

2.4 力学性能

图 4 是共混材料力学性能随 SEBS 及增容剂含量变化的曲线。从图 4a 可看到, 未加增容剂时, 共混材料缺口冲击强度随 SEBS 含量增加而提高, 当 SEBS 含量增加到 15% 时, 缺口冲击强度提高了近 20%。弯曲弹性模量的增大大会导致材料呈脆性, 随 SEBS 含量的增加, 共混材料的弯曲弹性模量降低。

虽然未加增容剂时 SEBS 也同样可以增韧 PET, 但是从图 4a 看出其增韧效果不明显。事实上如果进一步增加 PET/SEBS 中 SEBS 的含量, 在共混挤出加工中, 会造成挤出不稳定等加工问题。这些也正是 PET 与 SEBS 之间相容性不好所造成的。



a—PET/SEBS; b—PET/SEBS(85/15)/增容剂

图 4 SEBS 与增容剂含量对共混材料力学性能的影响

而如图 4b 所示, 在 PET/SEBS(85/15) 中加入增容剂之后, 其缺口冲击强度随增容剂含量的增加而进一步提高, 当增容剂含量加到 5 份时, 共混材料的缺口冲击强度较未加增容剂时提高了 37.3%, 并且较纯 PET 的缺口冲击强度提高了 64.7%。弯曲弹性模量随增容剂含量的增加稍有降低。说明只要加入少量的增容剂, 就可以在基本不影响共混材料刚性的同时大大提升 SEBS 的增韧效果。

3 结论

(1) 增容剂 PS-g-EGMA 可以增容 PET 与 SEBS 的共混材料。

(2) SEBS 对 PET 具有成核剂及减小其结晶尺寸的作用, 有利于共混材料韧性的提高。

(3) 加入少量的增容剂就可以大大提升 SEBS 的增韧效果。

参考文献

- 雷鸣, 于中振, 欧玉春, 等. 无机填料对 PET 结晶行为、力学性能和流变性能的影响. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(2): 105
- 中国科学院化学研究所. 一种抗冲聚酯(PET)共混物及其制备方法. CN 98102049.6. 1999-42-15
- Wendy L. Ultimate mechanical properties of rubber toughened semicrystalline PET at room temperature. Polymer, 2002, 43(21): 5 679
- 李桂娟, 李伟, 于宝杰, 等. 多组分单体接枝三元乙丙橡胶/PET 共混体系的形态结构研究. 中国塑料, 2004, 18(5): 23
- Tanrattanakul V, Hiltner A, Baer E, et al. Toughening PET by blending with a functionalized SEBS block copolymer. Polymer, 1997, 38(9): 2 191
- Tjong S C, Xu S A, Li R K Y. Work of fracture of polystyrene/high density polyethylene blends compatibilized by triblock copolymer. J

- Appl Polym Sci, 2000, 77(9): 2 074
- 7 Xu S A, Tjong S C. Deformation mechanisms and fracture toughness of polystyrene/high-density polyethylene blends compatibilized by triblock copolymer. J Appl Polym Sci, 2000, 77(9): 2 024
- 8 Xu S A, Tjong S C. Effect of compatibilizer content on the tensile properties and fracture toughness of high density polyethylene/polystyrene blends. Polym J, 2000, 32(3): 208
- 9 王小兰, 张师军, 张薇. GMA 接枝 SEBS 及其对 PA6 的改性及增容. 合成树脂及塑料, 2003, 20(4): 51
- 10 周涛, 成熙, 张爱民. 马来酸酐接枝 SEBS 对尼龙 6/SEBS 共混物聚集态结构的影响. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(1): 112
- 11 Maglio G, Palumbo R. Polymer Blends, Processing, Morphology and Properties. New York: Plenum Press, 1984. 41
- 12 Papke N, Karger-Kocsis J. Thermoplastic elastomers based on compatibilized poly(ethylene terephthalate) blends: Effect of rubber type and dynamic curing. Polymer, 2001, 42(3): 1 109
- 13 Halimatudahliana, Ismail H, Nasir M. The effect of various compatibilizers on mechanical properties of polystyrene/polypropylene blend. Polym Testing, 2002, 21(2): 163
- 14 杜仕国, 高欣宝, 宣兆龙. 高分子合金的反应性增容技术与应用. 中国塑料, 1999, 13(7): 7
- 15 Starkweather H W, Zoller P, Jones G A. The heat of fusion of poly(ethylene terephthalate). J Polym Sci: Polym Phys Ed, 1983, 21(2): 295

STUDY ON MODIFYING PET WITH SEBS AND COMPATIBILIZER

Tang Qiqi, Fu Qiang, Yang Bin, Zhou Chixing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT Thermoplastic elastomer SEBS was added to toughen poly(ethylene terephthalate) (PET) with PS-g-EGMA compatibilizing them. Haake rheocord system was used to character the reaction. The crystallization behavior, mechanical properties and microstructure were investigated to character the modification effect of SEBS and compatibilizer on PET. The results showed that the compatibilizer could react with the end group of PET, meanwhile, it was compatible with SEBS very well. The viscosity of modified PET was increased with lower crystallinity, smaller size of crystal and improvement of notched impact strength. The compatibilizer could make SEBS disperse well in PET with small size and adhere well with PET.

KEYWORDS poly(ethylene terephthalate), toughening, compatibilization

我国进口塑料原料量减价扬

受国际原油价格持续高位运行的影响,我国进口塑料原料价格全面上涨。据海关统计,今年1~7月份,我国进口塑料原料1 046 万 t,比去年同期下降2.3%,价值137 亿美元,同比增长21.8%。

海关分析人士指出,塑料原料进口量下降主要是受到进口价格上涨的影响。其中,广东作为我国最大的进口塑料原料消费地,1~7月份累计进口528.1 万 t,同比下降4.8%;价

值61.9 亿美元,同比增长12.3%;进口量和进口值分别占我国塑料原料总进口量和进口值的50.5%和45.2%。广东进口的五大通用塑料原料价格全面上涨。其中,聚乙烯的进口均价达到978 美元/t,同比上涨24.1%;ABS、聚苯乙烯和聚丙烯的进口均价分别为1 152 美元/t、1 058 美元/t和901 美元/t,同比涨幅均超过10%;聚氯乙烯为795 美元/t,同比上涨9.2%。除五大通用塑料原料外,聚酯的进口均价为2 073 美元/t,同比上涨29.1%。

(新华)

北京星贝达化工材料有限公司

美国大湖化学公司指定经销商: 十溴联苯醚、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙、聚酯,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯(无卤阻燃 PC 用)系列阻燃剂;抗氧剂: 1010、168、DSTP、330、GP-45(245)、TBM6(300)。

湖南嘉星铋业公司专售商: 三氧化二铋、铋酸钠(塑料用)、硫化铋(粉/块)、铋锭。

阿托菲纳(阿科玛)指定经销商: 核-壳增韧剂 MBS(E-920, C223)/ACR(D440, D320)和三元共聚增韧剂(聚酯或尼龙专用)(AX8900, LOTADER4700, LOTADER3210), EMA, EBA 等。

本公司还销售: POE、乙丙胶、SBS、SEBS、EAA、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

总公司地址: 北京上地信息路 1 号国科创业园 1-802(100085)

电话: 010-82895069 82895074

http://www.starbetter.com

E-mail: sales@starbetter.com, info@starbetter.com

广州办事处: 东圃商业大厦 A-802(510660)

电话: 020-82580538 82580439

上海湖盟化工公司: 中山北路 2918 号 1-1415(200063)

电话: 021-62164991 51272622