

EPDM 增韧 PET 的研究^{*}

李桂娟^{1,2,3} 于宝洁³ 李 祎³ 陶朝阳³ 陈彦模² 周恩来¹

(1. 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022;

2. 东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 200051; 3. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012)

摘要 在引发剂过氧化二异丙苯(DCP)的作用下,通过添加少量界面增容剂苯乙烯(St)提高接枝率,使甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)与(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)反应,得到接枝物 EPDM-g-GMA,将 EPDM-g-GMA 与 PET 共混,以提高共混体系的冲击强度。探讨了不同含量的 EPDM-g-GMA 对共混体系力学性能的影响。结果表明,随着 EPDM-g-GMA 含量的增加,共混体系的缺口冲击强度显著提高,当其含量为 50% 时,材料的缺口冲击强度为 344.9 J/m,约为纯 PET 的 12 倍;拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量出现一定程度的下降;EPDM-g-GMA 含量为 20% ~30% 时,材料的综合力学性能较好。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯 共混体系 (乙烯/丙烯/二烯)共聚物

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)在包装和纤维方面得到了广泛应用,但是作为工程塑料,由于其存在质脆、缺口冲击强度低、成型收缩率大、尺寸稳定性差等缺点^[1],在应用上受到一定的限制。因此有必要对其进行改性。弹性体(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)在常温下呈柔软的橡胶态,用 EPDM 改性 PET 可提高 PET 的韧性,但 PET 为极性聚合物,EPDM 为非极性聚合物,两者之间的相容性很差,因此需加入第三组分作为增容剂。笔者在引发剂过氧化二异丙苯(DCP)的作用下,通过添加少量界面增容剂苯乙烯(St)提高接枝率,使甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)与 EPDM 反应,得到接枝物 EPDM-g-GMA,然后用 EPDM-g-GMA 与 PET 共混,以提高共混体系的冲击强度。

1 实验部分

1.1 主要原料

PET: 特性粘度 $[\eta] = 0.68$ dL/g, 阿城涤纶厂;
EPDM: 2080, 吉林化学工业公司橡胶厂;
St: 沈阳试剂一厂;
DCP: 上海化学试剂供应站;
GMA: 苏州安利试剂厂。

1.2 主要设备

真空干燥箱: 上海实验仪器厂;
双螺杆挤出机: SJSH-3 型, 南京橡塑机械厂;
切粒机: XPLQ-100 型, 南京橡塑机械厂;
注塑机: IS80FP-2A 型, 日本 Chisso 公司;
洛氏硬度测试仪: HR 型, 日本 Shimadzu 公司;
冲击强度测试仪: AQ-158 型, 日本 Shimadzu 公司;

弯曲拉伸测试仪: ACS-5000 N 型, 日本 Shimadzu 公司。

1.3 实验方法

(1) EPDM-g-GMA 的制备

将 EPDM 在真空干燥箱内 60℃ 干燥 12 h。准确称取 DCP、GMA、St, 充分混合溶解后与 EPDM 混合, 在双螺杆挤出机中进行熔融接枝, 制得接枝物 GMA-g-EPDM。接枝物挤出后风冷, 牵引拉伸后用切粒机造粒备用。按化学滴定法测得的接枝率为 5%。

双螺杆挤出机一区 ~七区及机头温度分别为: 150、175、180、180、185、185、190℃ 及 190℃, 螺杆转速 60 r/min, 熔体压力 3.7 MPa。

(2) 试样制备

PET 于 120℃ 真空干燥 24 h, 然后与 EPDM-g-GMA 按表 1 不同比例混合均匀后, 通过双螺杆挤出机共混, 挤出物用水浴冷却、切粒机造粒后, 于 80℃ 真空干燥 12 h, 用注塑机注塑成标准试样。

表 1 PET/EPDM-g-GMA 配比

组分	配 比				
PET/%	90	80	70	60	50
EPDM-g-GMA/%	10	20	30	40	50

双螺杆挤出机一区 ~七区及机头温度分别为: 240、250、250、255、255、260、260℃ 及 260℃。螺杆转速 50 r/min, 熔体压力 9.0 MPa。

1.4 性能测试

拉伸强度和断裂伸长率按 ASTM D 638-91 测

^{*} 国家重点基础研究专项经费资助项目(19999064805)

收稿日期: 2004-07-12

试, 试样尺寸 170 mm × 12.8 mm × 3.8 mm;

弯曲强度和弯曲弹性模量按 ASTM D 790 - 92 测试, 试样尺寸 80 mm × 10 mm × 4 mm;

缺口冲击强度按 ASTM D 256 - 92 测试, 试样尺寸 60 mm × 13.2 mm × 3.18 mm, 中部有深 2.5 mm 的三角形缺口;

洛氏硬度按 ASTM D 785 - 89 测试, 试样尺寸 100 mm × 15 mm × 3 mm。

2 结果与讨论

2.1 共混体系的缺口冲击强度

图 1 是不同含量的 EPDM-g-GMA 对共混体系缺口冲击强度的影响。从图 1 可以看出, EPDM-g-GMA 含量在 20 % 以内, 共混体系的缺口冲击强度变化不大, 随着 EPDM-g-GMA 含量的增加, 共混体系的缺口冲击强度不断提高, 当 EPDM-g-GMA 含量为 30 % 时, 其缺口冲击强度达到 97.6 J/m, 为纯 PET 的 3 倍多; 当 EPDM-g-GMA 含量超过 40 % 以后, 其缺口冲击强度提高幅度明显增大, EPDM-g-GMA 含量为 50 % 时, 缺口冲击强度达到 344.9 J/m, 为纯 PET 的 12.3 倍。其原因是共混后 EPDM-g-GMA 中的环氧基团与 PET 的端羟基或端羧基发生化学反应, 在界面处原位形成 (EPDM-g-GMA)-g-PET 反应型接枝共聚物, 增强了两相间界面结合力, 提高了界面粘结力。EPDM-g-GMA 在 PET 连续相中分散均匀, PET 和 EPDM 链段互相缠结, 两相互相扩散贯穿, 当共混体系受到冲击力时, 冲击力由互相缠结的链段快速传递向四周扩散, 弹性体引发大量银纹, 基体则产生剪切屈服, 通过共混体系内外的形变较好地吸收冲击能, 使共混体系具有一定的韧性, 从而防止了材料的脆性断裂, 宏观上则表现为缺口冲击强度提高。

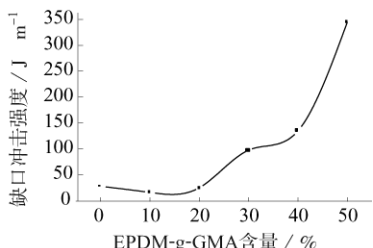


图 1 不同含量 EPDM-g-GMA 对共混体系缺口冲击强度的影响

2.2 共混体系的拉伸强度和断裂伸长率

图 2 是不同含量的 EPDM-g-GMA 对共混体系拉伸强度的影响。由图 2 可以看出, 在 EPDM-g-GMA 含量为 10 % 以内, 随着其含量增加, 共混体系的拉伸强度大幅度下降, 最低为 10.0 MPa, 比纯

PET 下降了约 45 MPa, 在 EPDM-g-GMA 含量为 20 % ~ 30 % 范围内又略有升高; 当 EPDM-g-GMA 含量超过 30 % 后, 共混体系拉伸强度的下降幅度趋缓。

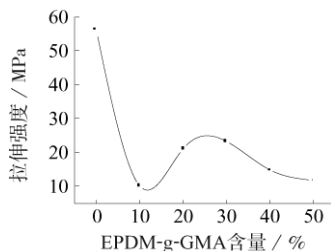


图 2 不同含量 EPDM-g-GMA 对共混体系拉伸强度的影响

图 3 是不同含量 EPDM-g-GMA 对共混体系断裂伸长率的影响。从图 3 可看出, 共混体系的断裂伸长率随着 EPDM-g-GMA 含量的增加, 先略有降低而后又升高, 当 EPDM-g-GMA 含量大于 30 % 后, 共混体系的断裂伸长率提高显著, 在 EPDM-g-GMA 含量为 40 % 时出现一个最大值, 达到 19.5 %, 约为纯 PET 的 4 倍。从材料本身来讲, EPDM 的韧性远好于 PET, 体系的韧性主要取决于 EPDM, 所以, 当 EPDM-g-GMA 含量较低时, 共混体系的断裂伸长率变化幅度不大, EPDM-g-GMA 达到一定量后, 共混体系的断裂伸长率则有较大提高。从工程意义上来说, 如果材料的断裂伸长率高, 也说明其韧性较好。

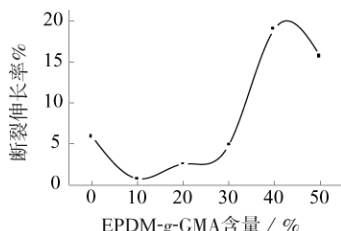


图 3 不同含量 EPDM-g-GMA 对共混体系断裂伸长率的影响

2.3 共混体系的弯曲强度和弯曲弹性模量

图 4 为不同含量 EPDM-g-GMA 对共混体系弯曲强度的影响。从图 4 可以看出, 不同含量的 EPDM-g-GMA 对体系弯曲强度的影响曲线与图 2 中对拉伸强度的影响曲线非常相似, 弯曲强度虽然在 EPDM-g-GMA 含量为 20 % ~ 30 % 时略有提高, 但总体上是随着 EPDM-g-GMA 含量的增加而呈逐渐下降趋势, 在 EPDM-g-GMA 含量为 50 % 时, 达到最低值 (21.1 MPa), 比纯 PET 下降了 75.1 MPa。

图 5 为不同含量 EPDM-g-GMA 对共混体系弯曲弹性模量的影响。从图 5 可以看出, 随着 EPDM-g-GMA 含量的增加, 共混体系的弯曲弹性模量呈近似 45° 的下降趋势, 可见 EPDM-g-GMA 含量与弯曲

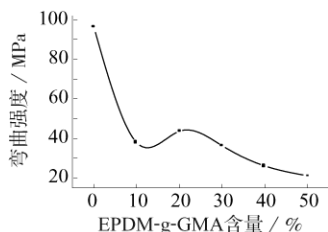


图4 不同含量 EPDM-g-GMA 对共混体系弯曲强度的影响

弹性模量成反比例变化,当 EPDM-g-GMA 含量大于 30% 时则测试不出弯曲弹性模量的数值。

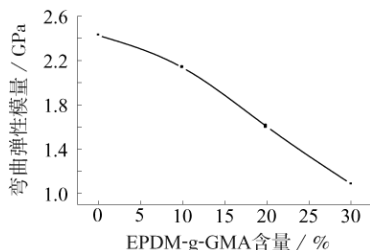


图5 不同含量 EPDM-g-GMA 对共混体系弯曲弹性模量的影响

从一定意义上讲,拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量反映了材料的刚性,共混物的刚性迅速下降,可能与共混物中 PET 的结晶性能变化有关,在 PET/EPDM-g-GMA 共混体系中,材料的强度很大程度上取决于连续相 PET 的性能,EPDM-g-GMA 的加入使两相分子链互相渗透,PET 结晶受阻,结晶度下降,球晶尺寸变小,从而导致共混物的刚性下降。

2.4 共混体系洛氏硬度

通用热塑性塑料的硬度指标都比较小,而作为工程塑料,一般对硬度的要求则比较高。图 6 为不同含量的 EPDM-g-GMA 对共混体系洛氏硬度(R 标

尺)的影响。从图 6 可看出,当 EPDM-g-GMA 含量较低时,对共混体系的洛氏硬度影响很小,EPDM-g-GMA 含量超过 15%,洛氏硬度出现快速下降,接近 30% 时,最小值为 85,当 EPDM-g-GMA 含量大于 30% 以后,洛氏硬度则大幅度提高,在 40% 时达到最大值为 140。

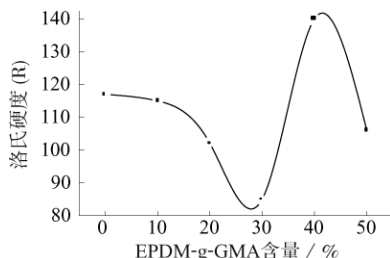


图6 不同含量 EPDM-g-GMA 对共混体系洛氏硬度的影响

3 结论

(1) EPDM-g-GMA 使 PET/EPDM-g-GMA 共混体系的缺口冲击强度显著提高,说明 EPDM-g-GMA 是 PET 很好的增韧材料。

(2) 在高聚物的共混中,当共混组分比例接近 1:1 时,其力学性能往往会出现最低值,PET/EPDM-g-GMA 体系的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量也出现了类似的情况。均衡共混体系的各种力学性能,EPDM-g-GMA 含量为 20% ~30% 时共混体系的综合力学性能较好。

参考文献

- 1 Tsutsumi N, Nagata M. Encyclopedin of Polymeric Materials. Boca Raton FL: CRC Press, 1996. 6 110

祎³ 祎,

STUDY ON EPDM TOUGHENING PET

Li Guijuan^{1,2,3}, Yu Baojie³, Li Yi³, Tao Chaoyang³, Chen Yanmo², Zhou Enle¹

(1. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; 2. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fiber and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 200051, China; 3. College of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

ABSTRACT EPDM-g-GMA was prepared by using a little styrene as the compatibilizer under the condition of DCP acting as the initiator. Then EPDM-g-GMA was blended with PET to increase the system's impact strength. The effects of EPDM-g-GMA content on the system's mechanical properties were discussed. The results showed that the system's impact strength improved markedly with EPDM-g-GMA content increasing, and it reached 344.9 J/m when EPDM-g-GMA content was 50%, which was about 12 times as high as that of pure PET. While the tensile strength, flexural strength and modulus of elasticity in flexure decreased when EPDM-g-GMA content increased. The synthetic mechanical properties of the system were good when EPDM-g-GMA content was 20% ~30%.

KEYWORDS poly(ethylene terephthalate), blending system, ethylene/propylene/diene monomer

巴塞尔开始商业化生产 mPP

全球聚烯烃生产巨头巴塞尔公司在美国得克萨斯州采用 Spheripol 工艺的聚丙烯装置已开始商业化生产茂金属聚丙烯(mPP),该装置当前正在生产用于无纺布的两个纺织品

级 mPP。巴塞尔公司同时还在德国的 Wesseling 生产 mPP。该公司在得克萨斯州的 PP 装置产能为 20 万 t/a,其中 mPP 的产能为 6 万 t/a。(庞晓华)