

环氧官能化(乙烯/辛烯)共聚物增韧 PBT 的研究

徐新宇¹ 鲍晓暹¹ 郅羽¹ 孙树林² 杨海东¹ 张会轩^{1,2}

(1. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012; 2. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 利用双螺杆挤出机将对苯二甲酸丁二酯(PBT)分别与(乙烯/辛烯)共聚物(POE)及环氧官能化的 POE (gPOE)熔融共混,对共混物的流变性能、相形态、断裂形貌和力学性能进行了研究。结果表明,gPOE 的环氧官能团与 PBT 的端羧基或端羟基发生化学反应生成 PBT-co-POE 共聚物,降低了 PBT 与 POE 之间的界面张力,使 POE 在 PBT 基体中分散均匀;与 PBT/POE 共混物相比,PBT/gPOE 共混物呈现明显的韧性断裂特征;gPOE 的引入显著提高了 PBT 的缺口冲击强度,成功实现了对 PBT 的增韧。

关键词 环氧官能化 (乙烯/辛烯)共聚物 增韧 聚对苯二甲酸丁二酯

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种重要的结晶型热塑性工程塑料。它具有良好的拉伸性能,耐摩擦、耐化学腐蚀和电绝缘性能好,因此应用十分广泛^[1,2]。PBT 具有很高的冲击强度,但缺口冲击强度很低,是一种典型的缺口敏感性材料。为了改善 PBT 的缺口敏感性,人们通常采用 PBT 与弹性体共混的方法来提高 PBT 的缺口冲击强度^[3~5]。由于 PBT 与大多数弹性体是热力学不相容体系,两相界面张力大,界面粘接强度低,弹性体在 PBT 基体中不能均匀分散,因而达不到理想的增韧效果。为了改善弹性体与 PBT 之间的相容性,通常采用带有反应性官能团的单体接枝弹性体与 PBT 共混,利用反应性官能团与 PBT 端羧基或端羟基的化学反应提高二者的相容性。

笔者在双螺杆挤出机中采用反应性单体甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA)对(乙烯/辛烯)共聚物(POE)进行熔融共混接枝改性^[6~8],然后将接枝物与 PBT 进行反应共混,利用 GMA 的环氧官能团与 PBT 的端羧基或端羟基反应生成的 PBT-co-POE 作为界面改性剂,改善 PBT 与 POE 的相容性,对共混物的流变性能、相形态结构、断裂形貌和力学性能进行了探讨。

1 实验部分

1.1 原材料

PBT: 江苏仪征化纤股份有限公司;

POE: 美国 DuPont Dow 公司;

GMA: 苏州安利化工厂;

苯乙烯(St): 吉林化学股份有限公司有机合成厂;

过氧化二异丙苯(DCP): 化学纯,北京化工二厂。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: SJSH30 型,南京橡塑机械厂;

注塑机: EAST-1000 型,宁波东方塑机厂;

转矩流变仪: HAAKE-RC90 型,德国哈克公司;

超薄切片机: LEICAEMFCS 型,德国 LEICA 公司;

Izod 冲击仪: AJU-22 型,承德材料试验机厂;

万能拉力机: AGS-H 型,日本岛津公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5600 型,日本电子公司。

1.3 共混物的制备

将 PBT、POE 分别置于 100℃、80℃ 的真空烘箱中干燥 12 h。将 POE、GMA、St、引发剂 DCP 按照一定的比例预先混合均匀,然后将其加入到双螺杆挤出机中进行熔融接枝反应。双螺杆挤出机各段温度设定为 150、150、160、160、160、160、160℃,螺杆转速为 60 r/min,喂料速度为 20 r/min。挤出料条经风冷、造粒,制得不同接枝率的环氧官能化 POE (gPOE),gPOE-H 和 gPOE-L 分别表示接枝率高和接枝率低的 gPOE。将干燥好的 PBT 分别与 POE 及不同接枝率的 gPOE 按照不同比例在双螺杆挤出机中进行熔融共混,制备 PBT/POE、PBT/gPOE-H、PBT/gPOE-L 共混物。挤出温度设定为 220 ~ 240℃,转速 60 r/min。挤出的料条经水冷、造粒,干燥后用注塑机制成力学性能测试标准试样。

1.4 流变性能测试

分别将质量比为 85/15 的 PBT/POE、PBT/gPOE-H、PBT/gPOE-L 共混物加入转矩流变仪中,温

度设定为 240℃, 转速 50 r/min。考察共混物扭矩、温度随时间的变化情况。

1.5 SEM 观察

分别将质量比为 85/15 的 PBT/POE、PBT/gPOE-H、PBT/gPOE-L 试样在液氮冷冻状态下用超薄切片机修平表面, 然后在二甲苯溶液中常温刻蚀 4 h, 刻蚀掉表面的 POE 粒子后将表面镀金, 用 SEM 观察 POE 在 PBT 中的分散状态。

将 PBT 和质量比均为 80/20 的 PBT/POE、PBT/gPOE-H、PBT/gPOE-L 缺口冲击试样在常温下冲击断裂, 断裂表面喷金后用 SEM 观察断面形貌。

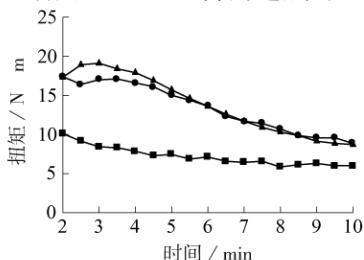
1.6 力学性能测试

拉伸性能按 ASTM D638 - 1991 测试, 拉伸速率 50 mm/min, 温度 23℃; 缺口冲击强度按 ASTM D256 - 1992 测试, 温度 23℃。

2 结果与讨论

2.1 共混物流变性能的分析

对于反应共混体系, 考察基体与分散相共混后扭矩随时间的变化可以对体系中发生的化学反应作出判断。因为与非反应共混体系相比, 反应共混体系化学反应的发生导致共混物的分子量有所增加, 反应共混体系的熔体扭矩也随之提高; 另外, 反应过程中放出的热量也会使反应共混体系的温度增加。图 1 为共混物扭矩与混合时间的关系曲线。从图 1 可以发现, 在整个时间范围内 PBT/POE 的扭矩最低, PBT/gPOE-H 和 PBT/gPOE-L 的扭矩较高。同时可以发现, 随着时间的延长, 共混物的扭矩均呈下降趋势。这是因为共混过程中熔体温度增加, 在剪切力作用下引起 POE、PBT 降解造成的。

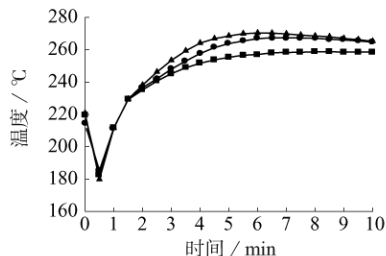


■—PBT/POE; ●—PBT/gPOE-L; ▲—PBT/gPOE-H

图1 共混物扭矩与混合时间的关系曲线

图2为共混物的温度与混合时间的关系曲线。从图2可见, 在整个共混过程中 PBT/POE 的温度最低, POE 环氧官能化后温度逐渐升高, 且接枝率越高, 温度升高越明显。这是因为接枝率高的 POE 与 PBT 反应生成的 POE-co-PBT 共聚物多, 体系粘度增大导致转矩增大, 使机械功转化的热能增加, 共混体

系的温度升高。同时还发现混合后期温度有降低的趋势, 该结果与扭矩随时间变化规律相一致。流变性能测试证明 PBT 的端羧基或端羟基与 POE 的环氧官能团发生了化学反应, 引起体系扭矩、温度的升高。

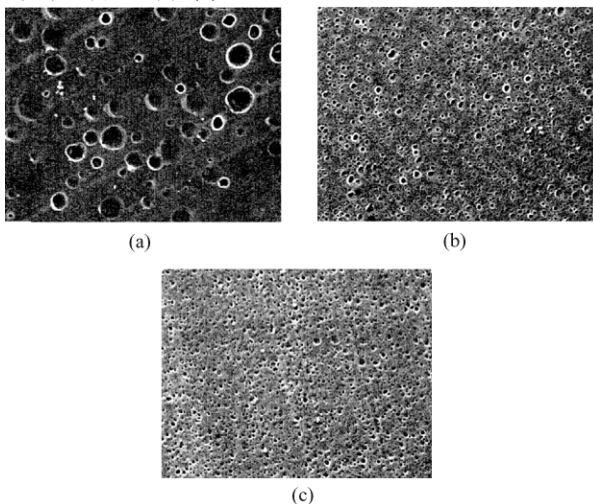


■—PBT/POE; ●—PBT/gPOE-L; ▲—PBT/gPOE-H

图2 共混物温度与混合时间的关系曲线

2.2 共混物的相形态

图3为共混物试样切片的 SEM 照片。从图3a可以看出, 分散相 POE 的粒径尺寸较大, 平均在 5 μm 左右, 并且大小很不均匀, PBT 和 POE 的两相界面清晰、光滑, 是典型的热力学不相容两相体系。从图3b和图3c中可以看出, 随着 POE 接枝率的提高, 分散相 POE 粒径尺寸明显变小, 且在 PBT 基体中分布更加均匀, 这表明 PBT 和 POE 之间的相容性得到了明显的提高。



a—PBT/POE; b—PBT/gPOE-L; c—PBT/gPOE-H

图3 共混物试样切片的 SEM 照片

在熔融共混体系中, 表面张力 (γ)、基体与分散相粘度 (η_b 、 η_d)、分散相粒子尺寸 (d)、剪切速率 (G) 遵循如下关系^[9]:

$$G\eta_b d / \gamma = 4(\eta_d / \eta_b)^\beta \quad (1)$$

式中 β 为常数, 当 $\eta_d / \eta_b > 1$ 时为 0.84, $\eta_d / \eta_b < 1$ 时为 -0.84。

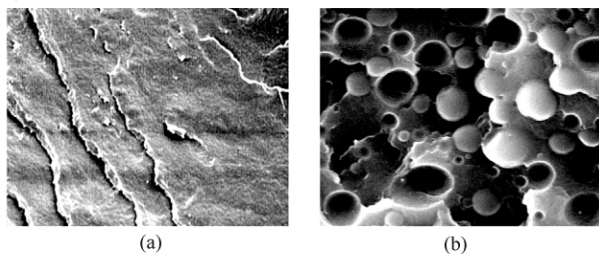
由此可见, 界面张力、共混时的剪切速率和共混

物组分的粘度比是影响分散相粒子尺寸的重要因素。在 PBT 与 gPOE 共混过程中, gPOE 的环氧官能团与 PBT 的端羧基或端羟基可以发生化学反应生成 PBT-co-POE 共聚物, 该共聚物作为一种界面改性剂提高了基体与分散相之间的相容性, 降低了二者之间的界面张力, 从而使分散相的粒子尺寸变小, 形成了一种均匀稳定的分散状态。

2.3 共混物的断裂形貌

高分子材料的力学性能与其断裂形貌有着密切的关系。对于缺口冲击试样, 发生脆性断裂时只在缺口尖端可以观察到应力发白现象, 断裂表面光滑, 没有塑性形变发生; 而韧性断口周围会发生大面积的应力发白, 断面粗糙, 塑性形变范围大。

图 4 为 PBT 及其共混物缺口冲击试样断裂表面的 SEM 形貌。由图 4a 可以看出, PBT 断面比较光滑, 没有发生塑性变形, 是典型的脆性断裂。图 4b 中 PBT/POE 共混物断面也很平整, 断裂方式仍为脆性断裂, 而且断裂表面有许多裸露的 POE 粒子及其脱落后留下的孔穴, 这进一步证明了 PBT/POE 界面粘结强度低, 共混物受到外力冲击时, POE 容易从断面脱离, 达不到理想的增韧效果。与图 4a 和图 4b 不同, 图 4c 明显呈现出韧性断裂的特征, 断裂表面粗糙, 没有裸露的 POE 粒子, PBT 基体沿受力方向发生了塑性流动, 最终导致材料以韧性方式断裂。



(a) PBT; (b) PBT/POE; (c) PBT/gPOE-H

图 4 PBT 及其共混物缺口冲击试样断裂表面的 SEM 形貌

2.4 共混物的力学性能

图 5 为 POE 含量对共混物缺口冲击强度的影响。从图 5 可以看出, 共混物的缺口冲击强度均随

着 POE 含量的增加而提高。PBT/POE 共混物的缺口冲击强度提高趋势不明显, 这是由于 PBT 和 POE 的相容性差, 二者的界面张力大, 界面粘接强度低, 共混物在外力作用下, 基体与分散相容易剥离, 造成缺陷, 导致共混物的力学性能差, 这与前文研究的 PBT/POE 共混物的相形态结构一致。PBT/gPOE-H、PBT/gPOE-L 的缺口冲击强度显著提高, 这是由于加入 POE 进行环氧官能化接枝改性后与 PBT 的端羧基或端羟基可以发生化学反应生成 PBT-co-POE 共聚物, 该共聚物作为一种界面改性剂提高了基体与分散相之间的相容性, 降低了二者之间的界面张力, 提高了共混物的缺口冲击强度。同时发现, 随着 POE 接枝率的增加共混物的缺口冲击强度增加更明显, 这是由于 POE 接枝率增加, 使 POE 相在基体 PBT 中分散得更好, 二者的相容性更好, 因此缺口冲击强度更高。

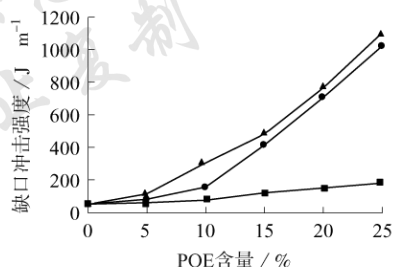


图 5 POE 含量对共混物缺口冲击强度的影响

图 6 为 POE 含量对共混物拉伸强度的影响。从图 6 可以看出, 共混物的拉伸强度随 POE 含量的增加而降低, 这是由 POE 的弹性本质所决定的。在相同的 POE 含量下, PBT/gPOE-H、PBT/gPOE-L 共混物的拉伸强度要高于 PBT/POE 共混物的拉伸强度。这是由于 gPOE 的环氧官能团与 PBT 的端基反应生成 PBT-co-POE 共聚物增强了 PBT 与 POE 之间的界面粘结力, 因而 POE 含量相同的条件下, PBT/gPOE 共混物具有更高的拉伸强度, 而且 gPOE 接枝率越高, 共混物拉伸强度也越大。

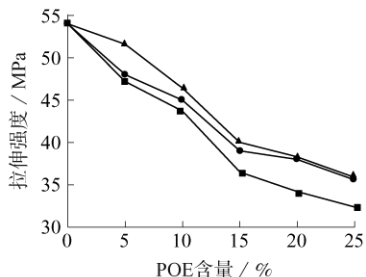


图 6 POE 含量对共混物拉伸强度的影响

3 结论

(1) 采用熔融接枝法制备的环氧官能化 POE 可以成功实现对 PBT 的增韧。流变性能测试表明,与 PBT/POE 共混物相比,PBT/gPOE 共混物具有更高的熔体扭矩和熔体温度,从而证实了 PBT 与 gPOE 之间的界面反应。

(2) SEM 观察结果表明,gPOE 的环氧官能团与 PBT 的端羧基或端羟基发生化学反应生成了 PBT-co-POE 共聚物,这种共聚物作为界面改性剂降低了 PBT 与 POE 之间的界面张力,使 POE 在 PBT 基体中分散均匀。与 PBT/POE 共混物相比,PBT/gPOE 共混物呈现明显的韧性断裂特征。

(3) 力学性能测试表明,gPOE 的引入显著提高了 PBT 的缺口冲击强度,成功实现了对 PBT 的增韧。

参考文献

1 Mark H F, Bikales N M, Overberger C G, et al. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering(Vol12) . New York: Wiley, 1986.

2 Van Berkel R W M, Van Hartigsveldt E A A, Van der Sluijs C L. Handbook of Thermoplastics. New York: Marcel Dekker, 1997.

3 Arostegui A, Gaztelumendi M, Nazabal J. Toughened poly (butylene terephthalate) by blending with a metallocenic poly(ethylene-octene) copolymer. Polymer, 2001, 42: 9 565

4 Arostegui A, Nazabal J. Compatibilization of a poly(butylene terephthalate) /poly(ethylene-octene) copolymer blends with different amounts of an epoxy resin. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91: 260

5 Arostegui A, Nazabal J. Stiffer and super-tough poly(butylene terephthalate) based blends by modification with phenoxy and maleated poly (ethylene-octene) copolymers. Polymer, 2003, 44: 239

6 Wang X H, Zhang H X, Wang Z G, et al. Toughening of poly(butylene terephthalate) with epoxidized ethylene propylene diene rubber. Polymer, 1997, 38: 1 569

7 Takashi A, Greco R, Ragosta G, et al. Strain recovery mechanism of PBT/rubber thermoplastic elastomer. Polymer, 1999, 40: 3 657

8 Majumdar B, Paul D R. Polymer Blends(Vol1) . New York: Wiley, 2000.

9 Wu S. Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects. Polym Eng Sci, 1987, 27: 335

TOUGHENING OF POLY(BUTYLENE TEREPHTHALATE) WITH EPOXY-FUNCTIONALIZED ETHYLENE-OCTENE COPOLYMER

Xu Xinyu¹, Bao Xiaoxian¹, Gui Yu¹, Sun Shulin², Yang Haidong¹, Zhang Huixuan^{1, 2}

(1. Institute of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

ABSTRACT Poly (butylene terephthalate) (PBT) blends with ethylene-octene copolymer (POE) and epoxy-functionalized ethylene-octene copolymer (gPOE) were prepared with twin-screw extruder. The rheological, morphological and mechanical properties of these blends were studied. Results showed that chemical reactions between the epoxy groups of gPOE and hydroxyl and (or) carboxyl groups of PBT had taken place and PBT-co-POE copolymer were formed, the copolymer decreased interfacial tension between PBT and POE and induced uniform dispersion of POE in PBT matrix. Fracture morphology indicated that PBT/gPOE blends fractured in ductile mode, while PBT/POE fractured in brittle mode. Mechanical tests showed that PBT/gPOE blends had much higher notched impact strength than PBT, and supper-tough PBT was obtained.

KEYWORDS epoxy-functionalized, ethylene-octene copolymer, toughen, PBT

长春应化所开发新型塑料膜材料

据悉,一种可有效防护家电、汽车、建材等不受侵蚀、污染和划伤的新型塑料膜材料近日由中科院长春应化所研发成功,并已完成中试和试生产。

中科院长春应化所采用三层或多层熔体共挤吹膜的绿色环保制备工艺,成功地研制出高性能、低成本,包括保护膜、包装膜和粘接膜在内的膜制品,其力学性能、阻水蒸气性能、阻隔氧性能等均达到国外同类产品的先进水平,在保护体上无残留,无转移,生产工艺无污染。为了使该膜制品尽快产业化,长春应化所又成功开发出与膜材料组成相适应的加工工艺和方法,并在江苏、北京、安徽、浙江等地的 10 多个大型企业的工业生产设备上进行了中试和试生产,所得的膜产品性能完全达到了使用要求。为该产品的工业化生产提

供了有效的工艺和技术。(汪志)

新型海洋石油钻探高压软管面世

一种广泛用于海洋石油钻探的无限长度高压软管,日前在河北景县宏广橡塑金属制品有限公司研制开发成功。

目前,我国石油工业用的无限长度海洋钻探高压软管大多还依靠进口。由河北景县宏广橡塑金属制品有限公司研制生产的这一新产品具有使用压力大、耐温性能好、弯曲韧性强、不变形等特点,其爆破压力达 86 MPa。在 -40 ~120℃ 内不老化、不龟裂。同时由于采用了聚氨酯和尼龙材料,产品的绝缘性好、抗静电,韧性也大大增强,避免了弯曲、打死折现象的发生,使用寿命比同类产品提高 2 倍以上。特别是在生产过程中,该公司通过对设备的技术革新,解决了无限长度给生产带来的难题,满足了石油钻探的需求。(魏双林)