

PBT/HDPE 和 PBT/HDPE-g-MAH 共混体系形态和性能研究^{*}

聂景辉 戚嵘嵘 蒋 铨 周持兴

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

茅大联 张 边

(南通星辰合成材料有限公司,南通 226006)

摘要 通过熔融共混制备了聚对苯二甲酸丁二酯/马来酸酐接枝高密度聚乙烯(PBT/HDPE-g-MAH)和PBT/HDPE共混物,研究了共混体系的力学性能、相形态、熔融结晶行为和加工性能。结果表明,单纯加入HDPE对PBT的增韧效果并不理想,而加入HDPE-g-MAH可以提高PBT的冲击强度;HDPE-g-MAH可以改善共混体系的相形态,提高共混体系的相容性,有利于共混物性能的提高。

关键词 聚对苯二甲酸丁二酯 马来酸酐接枝高密度聚乙烯 共混物 相容性

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种具有优良力学性能、电性能、热性能、加工性能,尤其是具有良好综合性能的半结晶性工程塑料。但是PBT对缺口十分敏感,缺口冲击强度低是其作为工程材料的主要缺点。使用合适的增容剂将PBT与聚烯烃共混可以获得所需的相形态,并改善力学性能,为此人们进行了大量的研究^[1]。但是研究重点主要集中于PBT/聚丙烯(PP)共混体系^[1,2],对PBT/聚乙烯(PE)共混体系的研究并不是很深入。高密度聚乙烯(HDPE)是五大通用塑料之一,价廉易得且有很好的冲击性能,将HDPE与PBT共混可以降低PBT的生产成本,提高PBT的缺口冲击强度。但PBT和HDPE因结构上的明显差异而不能相容^[3,4],因此无法通过简单的熔融共混来制得性能优良的PBT/HDPE共混物。解决的方法是在PBT/HDPE共混体系中加入增容剂或在其中一组分中引入可反应的极性基团。笔者采用马来酸酐(MAH)接枝HDPE(HDPE-g-MAH)通过反应熔融共混制备了PBT/HDPE-g-MAH共混物,研究了共混体系的形态与性能的关系,并与PBT/HDPE共混体系进行了比较。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBT: PBT1097,南通星辰合成材料有限公司;

HDPE: HDPE 00952,沙特Yanbet公司;

HDPE-g-MAH: 自制。

1.2 主要仪器与设备

高速混合机: SHR-10A型,张家港市通沙塑料机械有限公司;

双螺杆挤出机: TSE-35型,南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: HTB110X/1型,宁波海天塑料机械有限公司;

电子拉力机: Instron4465型,美国Instron公司;
差示扫描量热仪(DSC): DSC-7型,美国Perkin Elmer公司;

冲击试验机: Universal Pendulum Impact System型,英国Ray-Run公司;

平行板流变仪: Gemini200HR型,英国Bolin公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-2150型,日本日立公司。

1.3 共混物制备

将PBT在120℃下干燥8h,HDPE和HDPE-g-MAH在80℃下干燥4h,按照给定的质量比混合后,在双螺杆挤出机上熔融共混并挤出造粒,粒料经120℃真空干燥后,注塑成所需试样,供测试使用。

1.4 性能测试

(1) 力学性能

拉伸性能按ASTM D 638-91测试;弯曲性能按ASTM D 790-92测试;冲击强度按ASTM D 256-92测试。

(2) 形态观察

将冲击试样的冲击断面镀金处理后,用SEM观察断面形貌。

(3) 共混物DSC分析

在N₂保护下进行DSC测试,将约5mg样品先以50℃/min的升温速率从室温加热至250℃,并保温3min以消除热历史;再以10℃/min的降温速率降温至50℃,然后以10℃/min升温到250℃观察共混体系的结晶行为和熔融行为。

(4) 共混物的加工性能

^{*} 国家自然科学基金重大项目(50390095)

收稿日期: 2004-06-25

用平板硫化机压制直径为 25 mm 的圆片, 在平行板流变仪上进行稳态测试。

2 结果与讨论

2.1 共混物的力学性能

图 1 示出 HDPE-g-MAH 和 HDPE 分散含量对 PBT/HDPE-g-MAH 和 PBT/HDPE 共混物拉伸强度和弯曲强度的影响。由图 1 可见, 共混物的拉伸强度和弯曲强度较纯 PBT 均有所降低, 但 PBT/HDPE-g-MAH 共混物的拉伸强度和弯曲强度均高于 PBT/HDPE 共混物。众所周知, 共混物的拉伸强度和弯曲强度受共混组分之间的分散性和相界面结合力的影响较大, PBT/HDPE 共混物属于不相容体系, 两相之间的界面张力比较大, 因此两相的分散性和结合力都较差, 当试样受到拉伸和弯曲应力作用时, 这种相结构容易形成缺陷而被破坏, 使共混物的拉伸强度和弯曲强度有较大幅度的降低。并且与 PBT 相比较, HDPE 的拉伸强度和弯曲强度较低, 这也同样使共混物的拉伸强度和弯曲强度降低。HDPE-g-MAH 与 PBT 的亲和力比较大, 因而改善了 PBT 与 HDPE 的分散状态和相界面的结合力, 使 PBT/HDPE-g-MAH 共混物的拉伸强度和弯曲强度较 PBT/HDPE 共混物有所提高。

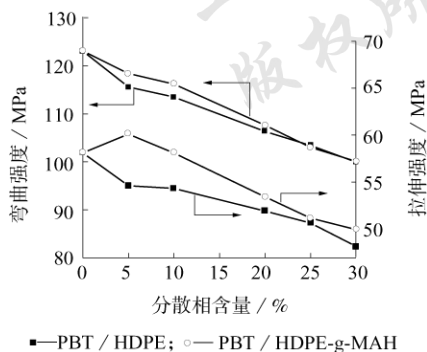


图 1 分散相含量对共混物拉伸强度和弯曲强度的影响

图 2 为分散相含量对 PBT/HDPE-g-MAH 和 PBT/HDPE 共混物缺口冲击强度的影响。由图 2 可知, 随着 HDPE 含量增加, PBT/HDPE 共混物的缺口

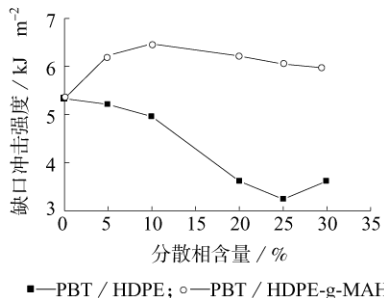
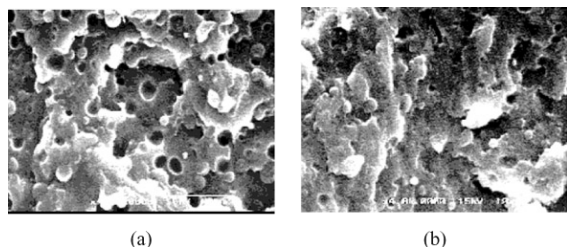


图 2 分散相含量对共混物缺口冲击强度的影响

冲击强度降低, 而 PBT/HDPE-g-MAH 共混物的缺口冲击强度明显高于 PBT/HDPE, 并且 HDPE-g-MAH 含量 10% 左右时冲击强度最高。这是由于 HDPE-g-MAH 与 PBT 共混物的界面亲和力比较好, 当共混物受到冲击时可以吸收冲击能量, 而大量的 HDPE-g-MAH 加入同样会增加两相的不相容性, 使得冲击强度降低^[5]。由图 1 和图 2 可以看出, 在 PBT/HDPE-g-MAH 共混体系中加入 5% 的 HDPE-g-MAH 时共混物的综合性能最好。

2.2 共混物的相形态

图 3 是 PBT/HDPE-g-MAH 共混物和 PBT/HDPE 共混物冲击断面的 SEM 照片。从图 3 可以看出, PBT/HDPE 共混物中 HDPE 相的粒径较大, 而且有许多粒子被拔出后留下的空洞, 相界面光滑清晰, 两相分散极差。HDPE-g-MAH 与 PBT 共混仍然呈现微相分离相形态, 但是与 PBT/HDPE 共混体系相比, HDPE-g-MAH 在基体 PBT 中分散得均匀, 分散相粒径变小, 粒径分布也比较均匀, 共混物界面没有出现大小不均匀的空洞和粒子, 相界面变得模糊。这些现象表明, HDPE-g-MAH 有利于共混体系界面张力的降低, 改善了相间的粘结, 使 HDPE-g-MAH 易于分散于 PBT 基体中, 共混体系的相容性得到显著提高, 从而提高了共混物的冲击性能^[6]。



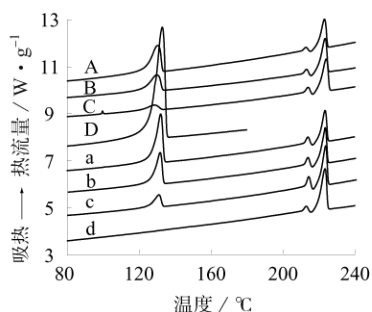
a—PBT/HDPE (90/10); b—PBT/HDPE-g-MAH (90/10)

图 3 PBT/HDPE 共混物和 PBT/HDPE-g-MAH 共混物断面的 SEM 照片

2.3 共混物的 DSC 分析

图 4 为 PBT/HDPE-g-MAH 和 PBT/HDPE 共混物的熔融 DSC 曲线。由图 4 可以看出, 与 PBT/HDPE 共混物相比, PBT/HDPE-g-MAH 共混物的起始熔融温度和熔融温度均降低, 这是由于 HDPE-g-MAH 的 MAH 基团与 PBT 的端基相互反应, 其中部分 PBT 的分子链扩大使得 PBT 分子链运动困难, PBT 结晶更加不完善, 熔限变宽^[7]。

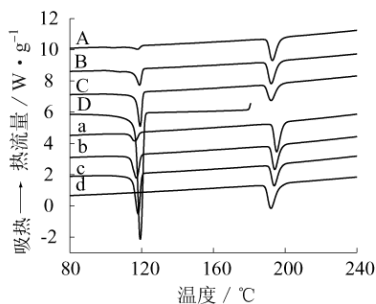
图 5 为 PBT/HDPE-g-MAH 共混物和 PBT/HDPE 共混物的降温 DSC 曲线。从图 5 可以看出, 在 PBT/HDPE 共混体系中, HDPE 的加入使共混体



A—PBT/HDPE-g-MAH (70/30); B—PBT/HDPE-g-MAH (80/20);
C—PBT/HDPE-g-MAH (90/10); D—HDPE-g-MAH;
a—PBT/HDPE (70/30); b—PBT/HDPE (80/20);
c—PBT/HDPE (90/10); d—PBT

图4 PBT/HDPE 共混物和 PBT/HDPE-g-MAH 共混物的熔融 DSC 曲线

系中 PBT 相的结晶温度升高,这是由于 PBT 与 HDPE 不相容互相起了异相成核作用所致;加入 HDPE-g-MAH 使得共混物中 PBT 的结晶温度有所降低,但是仍然比纯 PBT 的结晶温度高,这是由于 HDPE-g-MAH 可以与 PBT 的酯基进行反应,一方面使分子量增加,阻碍了结晶,另一方面由于加入了 HDPE-g-MAH,对 PBT 有异相成核作用,使 PBT 结晶温度有所升高,但由于 HDPE-g-MAH 与 PBT 有相互作用和更好的相容性,导致成核作用不如 HDPE 明显。由试验结果可以看出,HDPE-g-MAH 可以与 PBT 相互反应生成共聚物,结晶变得相对困难,结晶相对不完善,熔限变宽;但是界面相容性的改善,使 HDPE-g-MAH 在 PBT 基体中的分散得更加均匀,有利于 PBT 结晶,使共混物中 PBT 的结晶温度高于纯 PBT^[8-12]。



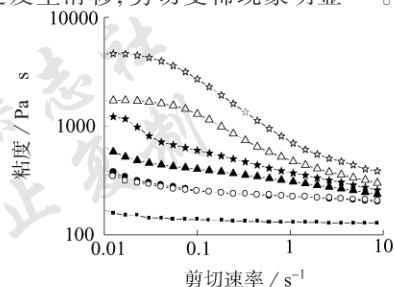
A—PBT/HDPE-g-MAH (70/30); B—PBT/HDPE-g-MAH (80/20);
C—PBT/HDPE-g-MAH (90/10); D—HDPE-g-MAH;
a—PBT/HDPE (70/30); b—PBT/HDPE (80/20);
c—PBT/HDPE (90/10); d—PBT

图5 PBT/HDPE 共混物和 PBT/HDPE-g-MAH 共混物的降温 DSC 曲线

2.4 共混物的加工性能

图6为共混物的粘度随剪切速率的双对数变化曲线。从图6可以看出,在低剪切速率下,PBT/

HDPE-g-MAH 共混物的粘度比 PBT/HDPE 共混物和 PBT 的大,这是由于 HDPE-g-MAH 可以与 PBT 发生反应生成共聚物,使体系分子量增加,从而增加了共混体系的粘度^[12]。由于共混物中 PBT 和 HDPE 呈现不相容的两相,当剪切速率较大时,破坏了共混物界面之间的粘结,出现明显的剪切变稀^[13]。当 HDPE 和 HDPE-g-MAH 含量为 10% 时, PBT/HDPE-g-MAH 共混物和 PBT/HDPE 共混物的粘度相差不是很大,这是由于 HDPE-g-MAH 含量不能起到有效的增容作用,当共混体系中的 HDPE 和 HDPE-g-MAH 含量增加时,由于 HDPE 的粘度较 PBT 的大,在低剪切速率时共混体系的粘度比纯 PBT 的大,随着剪切速率的增加,PBT 与分散相在两相界面处发生滑移,剪切变稀现象明显^[14]。



■—PBT; ●—PBT/HDPE(90/10); ▲—PBT/HDPE(80/20);
★—PBT/HDPE(70/30); ○—PBT/HDPE-g-MAH(90/10);
△—PBT/HDPE-g-MAH(80/20); ☆—PBT/HDPE-g-MAH(70/30)

图6 剪切速率对 PBT/HDPE 共混物和 PBT/HDPE-g-MAH 共混物粘度的影响

3 结论

HDPE-g-MAH 可以提高共混体系中 PBT 与 HDPE 的相容性,降低界面张力,使得 HDPE 在共混体系中的分散更加均匀,进而使共混物的缺口冲击强度提高。HDPE-g-MAH 中的 MAH 基团可以与 PBT 的端基反应,改变共混物中 PBT 相的熔融结晶行为和流变性能,改善共混物的相形态,提高共混物的力学性能。PBT/HDPE-g-MAH 共混体系可降低 PBT 的成本,扩大 PBT 的应用范围。

参考文献

- Utracki L A. Polymer Blend Handbook. Volume 1. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- 刘佑习,张有勇,冯汇,等. 离聚物 Surlyn 对 PBT/PP 共混体系的力学性能及形态结构的影响. 功能高分子学报, 1997, 10(4): 498
- Nabi S D, Jog J P. Compatibilization of PBT/polyolefin blends: Mechanical and dynamic mechanical properties. Advances in Polymer Technology, 2000, 19(1): 41
- Pesneau I, Cassagnau P, Michel A. Morphology monitoring of PE/PBT

blends by reactive processing. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(14) : 3 568

5 李锦春, 俞强, 林明德. PBT/PP-g-MAH 共混体系的形态结构及力学性能. 现代塑料加工与应用, 1996, 8(1) : 18

6 高宁, 叶苗, 张景春, 等. 多单体接枝聚丙烯对 PBT/PP 共混体系的形态结构及力学性能影响研究. 高分子学报, 2001, 14(6) : 711

7 Yang L Y, Smith T G. Melting and solidification behavior of blends of high density polyethylene with poly(butylene terephthalate) . Polymer Engineering and Science, 1993, 33(21) : 1 426

8 Kang T K, Kim Y. Properties of poly(butylene terephthalate) /functionalized polyolefin blends. Polymer Engineering and Science, 1997, 37(3) : 603

9 张鹰, 陈瑞珠, 欧玉春, 等. EAA-g-PEOX 对 PBT/PP 共混体系增容作用的研究. 塑料工业, 1999, 27(5) : 8

10 齐宏进, 杨向新, 郭宪英, 等. PBT/PP/PP-MAH 三元共混体结晶性质的研究. 合成纤维工业, 1999, 22(2) : 10

11 Wilfong D L. Effects of sorbed caprolactam on the crystallinity, morphology, and deformation behavior of polyetheretherketone and poly(phenylene sulfide) . Polymer Composites, 1989, 10(2) : 92

12 张师军, 尹华, 余鼎生. LLDEP-g-GMA 对 PET/LLDPE 性能的影响. 工程塑料应用, 2003, 31(10) : 2

13 Yang J H, Shi D, Gao Y, et al. Rheological properties and morphology of compatibilized poly(butylene terephthalate) /linear low-density polyethylene alloy. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(1) : 206

14 Van Puyvelde P, Oommen Z, Koets P, et al. Effect of reactive compatibilization on the interfacial slip in nylon6/EPR blends. Polymer Engineering and Science, 2003, 43(1) : 71

STUDY ON MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF PBT/HDPE AND PBT/HDPE-g-MAH BLENDS

Nie Jinghui, Qi Rongrong, Jiang Li, Zhou Chixing
(School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Mao Dalian, Zhang Bian
(Nantong Xingchen Synthetic Material Co. Ltd. , Nantong 226006, China)

ABSTRACT The PBT/HDPE-g-MAH and PBT/HDPE blends were prepared by using a co-rotating twin-screw extruder. The mechanical properties, morphology, melting and crystalline behavior, and rheological properties were studied. The results showed that the impact strength was improved with the addition of HDPE-g-MAH, while HDPE had little toughening effect on PBT. HDPE-g-MAH improved the morphology and compatibility of the blends, which was of benefit to increase the properties.

KEYWORDS PBT, HDPE-g-MAH, blend, compatibility

2004 年及 2005 年塑料橡胶行业展览会(部分) 一览表

举办时间	展会名称	展会地点
2004 年 10 月 16 日 - 18 日	第五届乐清模具设备及塑料机械展览会	乐清市体育馆
2004 年 10 月 16 日 - 19 日	第五届泉州国际橡塑工业模具技术机床展览会	福建晋江 SM 国际展览中心
2004 年 10 月 20 日 - 22 日	2004 年江西国际塑料、橡胶工业展览会	江西省体育展览中心
2004 年 10 月 24 日 - 26 日	2004 年中国江苏橡塑工业展览会	南京国际展览中心
2004 年 10 月 26 日 - 29 日	第四届上海国际橡塑工业展览会	上海新国际展览中心
2004 年 10 月 28 日 - 30 日	2004 河北·黄骅首届国际机床、模具及塑料工业展览会	黄骅模具城展厅
2004 年 10 月 29 日 - 31 日	第四届中国塑料交易会	台州市国际会展中心
2004 年 10 月 29 日 - 31 日	2004 中国(中山·小榄) 塑胶工业及机床模具展览会	中山·小榄工业展览中心
2004 年 11 月 2 日 - 5 日	2004 年长三角橡塑工业(无锡) 博览会	无锡新体育会展中心
2004 年 11 月 5 日 - 8 日	第六届中国塑料博览会	中国塑料城(浙江余姚)
2004 年 11 月 10 日 - 13 日	第六届东莞国际机械及原料展	广东现代国际展览中心
2004 年 11 月 18 日 - 21 日	2004 中国(苏州) 国际机床模具及塑胶工业展览会	苏州国际博览中心
2004 年 12 月 3 日 - 5 日	2004 上海国际塑料橡胶工业展览会	上海国际展览中心
2004 年 12 月 8 日 - 10 日	2004 中国(温州) 国际塑料工业展览会	温州国际会展中心
2004 年 12 月 8 日 - 10 日	第二届塑料、橡胶机械及原料展览会	中国国际展览中心
2004 年 12 月 7 日 - 10 日	中国(广州) 国际化工、橡塑设备展览会	广州国际会议展览中心
2005 年 3 月 9 日 - 12 日	2005 华南国际塑料橡胶展览会	深圳高交会展览中心
2005 年 3 月 10 日 - 12 日	2005 哈尔滨第二届国际塑料橡胶工业展览会	哈尔滨国际会展体育中心
2005 年 3 月 31 日 - 4 月 2 日	2005 江苏橡塑工业展览会	南京国际展览中心
2005 年 4 月 23 日 - 26 日	2005 第二届中国国际塑料机械博览会	宁波市国际会议展览中心
2005 年 6 月 21 日 - 24 日	第十九届中国国际塑料橡胶工业展览会	广州国际会议展览中心
2005 年 7 月 13 日 - 16 日	第八届亚太国际橡塑工业展览会	上海新国际博览中心
2005 年 7 月 13 日 - 16 日	2005 第 4 届中国国际工程塑料工业展览会	上海新国际博览中心