

(E/VAC)-g-MAH 对 PP/PBT 共混体系的增容改性^{*}

何 慧 杨 波 曾 婕^{**} 丁 超 洪浩群 贾德民

(华南理工大学材料学院, 广州 510640)

摘要 以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,通过熔融接枝法在 Brabender 转矩流变仪中制得马来酸酐接枝(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物[(E/VAC)-g-MAH]。将该接枝物用于增容聚丙烯/聚对苯二甲酸丁二酯(PP/PBT)共混体系。结果表明,在(E/VAC)-g-MAH 的作用下,PP/PBT 共混物的力学性能得到提高,界面形貌得到改善,体系的相容性得到明显增强。

关键词 聚丙烯 聚对苯二甲酸丁二酯 共混体系 马来酸酐接枝(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物 增容改性

聚合物之间的共混改性是制得具有更佳综合性能或独特性能的高分子材料的重要途径之一,高分子材料的许多重要性能如力学性能、阻隔性、加工性、耐热性、阻燃性等均可通过共混改性这一途径加以提高。然而,并不是任何聚合物之间的混合均能达到改性的目的,其中聚合物之间的相容性是影响共混改性效果的一个重要因素。作为聚烯烃主要品种的聚丙烯(PP),由于价格低廉、综合力学性能及加工性能良好,自工业化生产以来发展迅速,被广泛应用于汽车、建材、家电、包装、农业等领域。聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)具有较高的力学强度及耐热性,若将 PP 与 PBT 进行共混,可望制得综合性能良好的聚合物材料,但是由于 PP 与 PBT 各自的结构差异,两者的相容性很差,很难得到界面粘结性良好、形态稳定的共混体系,因此对其进行增容改性则成为研究 PP/PBT 共混体系的首要问题^[1~3]。

笔者采用(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)与马来酸酐(MAH)的接枝共聚物(E/VAC)-g-MAH 作为 PP/PBT 共混体系的增容剂,借助扫描电子显微镜(SEM)等手段研究了该接枝物对 PP/PBT 体系力学性能及形貌结构的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: 2401, 北京燕山石油化工有限公司;

PBT: 1200, 特性粘度 $[\eta] = 0.84 \text{ dL/g}$, 台湾长春公司;

E/VAC: 2803, VAC 含量为 28%, 法国阿托公司;

过氧化苯甲酰(BPO): 分析纯, 广州市新港化工有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 化学纯, 上海化学试剂站中心化工厂。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: STSH-Z30 型, 南京橡塑机械厂;

注塑机: TTI-160F 45 型, 东莞东华机械有限公司;

Brabender 转矩流变仪: PLE-651 型, 德国 Brabender 公司;

SEM: LEO1530VP 型, 德国 LEO 公司。

1.3 试样制备

(1) 材料的预处理 由于 PBT 分子结构中含有酯基, 在有水存在的高温下易水解, 故每次试验之前应将 PBT 在 100℃ 的电热鼓风干燥箱中至少烘 24 h。

(2) 双螺杆反应挤出 将 PP、PBT、增容剂和抗氧化剂按一定的配比混合均匀后, 用双螺杆挤出机进行挤出造粒。挤出机各区温度分别为: I 区 130℃, II 区 220℃, III 区 ~ VIII 区均为 240℃; 机头温度 235℃; 主螺杆转速 100 r/min, 喂料螺杆转速 25 r/min。同法制得不含增容剂的 PP/PBT 粒料。

(3) 试样制备 分别将两种挤出粒料在烘箱中干燥 24 h 以上, 然后用注塑机进行注射成型制得所需试样。

1.4 性能测试

按照 GB/T 1843-1980、GB/T 1040-1992、GB/T 9341-2000 对试样进行冲击性能、拉伸性能、弯曲性能测试;

将冲击试样断面进行喷金处理, 采用 SEM 观察其断面的形貌结构并拍照。

^{*} 国家自然科学基金重点项目(20304003)、广东省自然科学基金项目(020966)

^{**} 现在广州擎天粉末实业有限公司工作

收稿日期: 2004-04-13

2 结果与讨论

2.1 (E/VAC)-g-MAH 的制备及接枝率、接枝效率的测定

在接枝聚合反应中, 应选择半衰期适当的引发剂, 以缩短聚合时间。在聚合温度下, 若半衰期过长, 则在一般聚合时间内引发剂残留率很大, 大部分未分解的引发剂将残留在聚合体系内; 反之, 当半衰期过短时早期即有大量分解, 到聚合后期将无足够的引发剂来保持适当的聚合速率。一般来说, 聚合反应时间要达到反应温度下半衰期的 6~7 倍时反应才进行得比较完全。

综合考虑熔融接枝条件、MAH 易升华、E/VAC 在高温下易交联或降解等因素, 确定 E/VAC 接枝 MAH 的熔融接枝温度为 120℃。查表可知引发剂 BPO 的分解温度(T_d)为 72℃、活化能为 125.6 kJ/mol; DCP 的 T_d 为 113℃、活化能为 171 kJ/mol。引发剂分解速率常数与温度的关系遵循 Arrhenius 经验公式:

$$k = Ae^{-E/RT}$$

式中: k ——分解速率常数;

E ——活化能, kJ/mol;

T ——温度, ℃;

R ——气体常数;

A ——反应系数。

由于反应时间与速率成反比, 可得:

$$\text{对于 BPO, } \frac{t_{120^\circ\text{C}}}{t_{72^\circ\text{C}}} = \frac{k_{345\text{K}}}{k_{393\text{K}}} = \frac{e^{-E/345R}}{e^{-E/393R}}, \text{ 计算可得到}$$

$$t_{120^\circ\text{C}} = 2.85 \text{ min}$$

$$\text{对于 DCP, } \frac{t_{120^\circ\text{C}}}{t_{113^\circ\text{C}}} = \frac{k_{386\text{K}}}{k_{393\text{K}}} = \frac{e^{-E/386R}}{e^{-E/393R}}, \text{ 计算可得到}$$

$$t_{120^\circ\text{C}} = 232.25 \text{ min}$$

从引发剂分解动力学分析, 用 BPO 引发的反应时间为 17~20 min, 较 DCP 合理, 因此笔者选用 BPO 作为引发剂, 并利用转矩流变仪在 120℃ 下引发 E/VAC 接枝 MAH, 转子转速为 50 r/min, 反应时间为 20 min。

称取 1 g 左右 ($m_0 = 1.0260 \text{ g}$) 的 (E/VAC)-g-MAH 至索氏抽提器中, 加热丙酮在 80℃ 下回流 72 h, 取出抽提物在 60℃ 干燥箱内干燥 5 h, 称重得纯化物质质量 $m_1 = 0.9694 \text{ g}$, 然后将其溶于 50 mL 二甲苯, 在 80℃ 下加热回流 18 h, 以酚酞为指示剂, 用氢氧化钠 (NaOH) - 无水乙醇溶液对其滴定, 再用邻苯二甲酸氢钾溶液对 NaOH - 无水乙醇溶液进行标

定。

$$\text{接枝率} = \frac{\text{接枝共聚物中已接枝 MAH 的量}}{\text{接枝共聚物中 E/VAC 的量}} \times 100\%$$

$$\text{接枝效率} = \frac{\text{接枝共聚物中已接枝 MAH 的量}}{\text{加入的接枝 MAH 的量}} \times 100\%$$

根据滴定实验, 得出:

$$\text{已接枝 MAH 的量 } m = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{2 \times 1000} \times 98.06$$

式中: C_{NaOH} ——NaOH - 无水乙醇的浓度, mol/L;

V_{NaOH} ——滴定时所消耗的 NaOH - 无水乙醇溶液的体积, mL。

$$\text{产物接枝率 } G = \frac{m}{m_1 - m} \times 100\%$$

m_1 ——纯化物质质量, g;

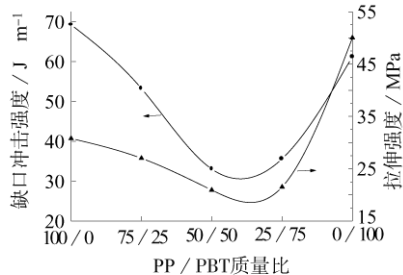
$$\text{产物接枝效率 } g = \frac{m}{m_0 - m_1 + m} \times 100\%$$

m_0 ——接枝产物的质量, g。

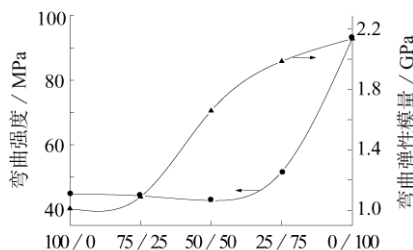
连续三次实验测得, $C_{\text{NaOH}} = 0.1982 \text{ mol/L}$, 滴运用去 $V_{\text{NaOH}} = 1.02 \text{ mL}$, 接枝物的接枝率为 1.03%, 接枝效率为 14.9%。

2.2 PP/PBT 共混物的力学性能

PP/PBT 共混物为典型的热力学不相容体系。由于不相容共混体系两相界面粘结力差, 界面张力大, 共混物的力学性能反而比各均聚物低。图 1 为 PP/PBT 共混物的悬臂梁缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量与共混体系组成的关系曲线。从图 1 可以看出, 除弯曲弹性模量随 PBT 用量的增加而呈上升趋势外, 缺口冲击强度、拉伸强度和



(a)



(b)

图 1 不同配比的 PP/PBT 共混物的力学性能

弯曲强度均呈先下降后上升趋势。由混合法可知,对于指定特性 P , 共混后 $P = P_1 \phi_1 + P_2 \phi_2$, 其中, P_1 、 P_2 分别为组分 1、2 的相应特性; ϕ_1 、 ϕ_2 分别为相应组分的体积分数。这种简单的加和性只是一种理想状态,大多数不相容聚合物共混体系并不满足这种条件^[4]。对于 PP/PBT 共混体系而言,力学性能均不符合混合法则,这正是 PP、PBT 两种聚合物热力学不相容的宏观性能的表现。

表 1 为三种不同配比的 PP/PBT 共混体系加入 4 份增容剂 (E/VAC)-g-MAH 后其力学性能的变化情况。

表 1 (E/VAC)-g-MAH 对 PP/PBT 共混体系力学性能的影响				
材 料	缺口冲击强度 / $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性 模量 / GPa
PP/PBT (25/75)	35.6	21.5	51.6	1.956
PP/PBT/(E/VAC)-g-MAH (25/75/4)	39.5	24.7	50.3	1.756
PP/PBT (50/50)	33.1	20.9	42.7	1.665
PP/PBT/(E/VAC)-g-MAH (50/50/4)	36.3	21.1	41.1	1.520
PP/PBT (75/25)	53.3	27.0	44.1	1.665
PP/PBT/(E/VAC)-g-MAH (75/25/4)	71.5	28.6	45.4	1.105

从表 1 可以看出,加入 (E/VAC)-g-MAH 后,PP/PBT 共混物的缺口冲击强度相对于未增容前均有所提高,特别是质量比为 75/25 的 PP/PBT 共混物的缺口冲击强度比增容前提高了 34.3%,优于纯 PP、纯 PBT 各自的缺口冲击强度,而共混体系的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量较之未增容前相差不大。

图 2 示出增容剂 (E/VAC)-g-MAH 用量对 PP/PBT (75/25) 共混体系的力学性能的影响。由图 2 可以看到,随着 (E/VAC)-g-MAH 含量的增加,PP/PBT 共混体系的拉伸强度和弯曲强度总体上稍有降低,但是其缺口冲击强度却得到大幅度的提高,最大可达 90 J/m ,比未加入增容剂前提高了 69%,比纯 PBT 提高了 46.9%。从图 2 还可看出,当增容剂用量在 6 份之前其缺口冲击强度增加的幅度较大,而后继续增加 (E/VAC)-g-MAH 的用量时,缺口冲击强度还有所提高,但增大的趋势趋于平缓。

2.3 PP/PBT 共混物的形貌结构

图 3 为不同组成的 PP/PBT 共混物冲击断面形貌结构的 SEM 照片。大家都知道,当共混体系中两种聚合物组分的极性和内聚能密度接近时,在熔融

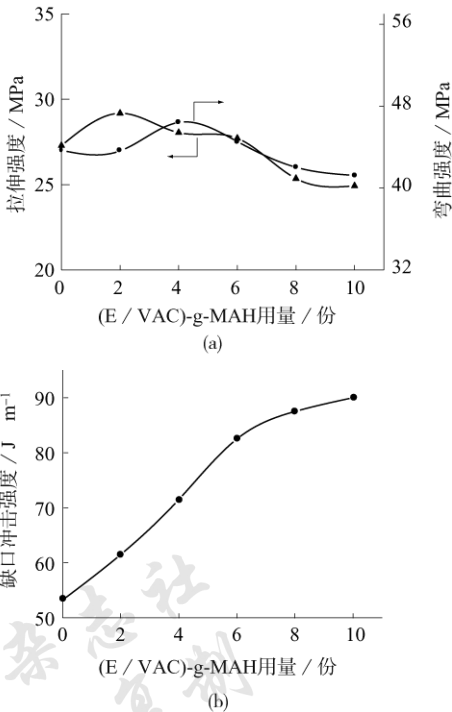


图 2 (E/VAC)-g-MAH 用量对 PP/PBT 共混体系力学性能的影响

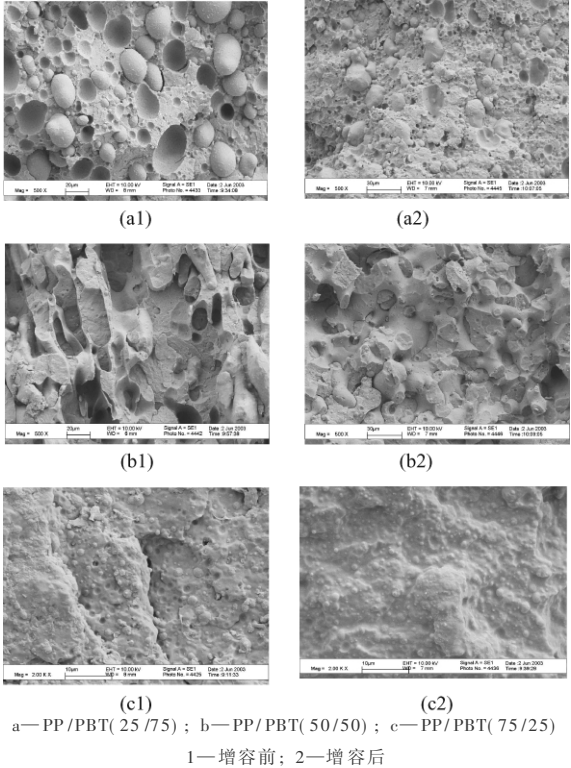


图 3 PP/PBT 共混体系增容前后形貌结构的 SEM 照片

共混过程中,用量多的组分容易形成连续相,用量少的组分容易形成分散相;当两种组分用量接近时,根据粒子体积的理论堆积值推算可知,两种组分的体积分数为 26% ~74% 时,共混体系易发生相的逆转^[5]。此时如果其中一组分的极性远高于另一组

分, 则极性大的组分就会发生缔合。在这种情况下, 极性大、内聚能密度高的组分就会形成分散相。对于不相容的 PP/PBT 共混体系, 从形态特征上反映出 PP 与 PBT 呈明显的两相相分离结构, 两相间界面十分清晰, 分散相颗粒大小不均匀, 表面光滑, 且易从基体中脱落并形成空洞(见图 3a1、b1、c1)。从图 3 还可发现, 随着 PBT 在共混体系中含量的增加, 分散相颗粒逐渐增大。这样的形态结构导致了共混物在应力作用下应力来不及传递就将不相容的两相剥离分开, 使其缺口冲击强度、拉伸强度和弯曲强度都降低。

而在用 (E/VAC)-g-MAH 增容改性的 PP/PBT 共混体系中, 分散相粒径变小, 空洞明显减少, 两相界面模糊, 分散相浸没在连续相基体中, 两相结合变得紧密(见图 3a2、b2、c2), 这表明 PP/PBT 共混物的相容性在 (E/VAC)-g-MAH 的作用下得到了明显改善。

3 结论

(1) 采用熔融接枝法, 以过氧化苯甲酰为引发剂, 在 Brabender 转矩流变仪中制得 (E/VAC)-g-MAH, 接枝反应时间 20 min, 温度 120℃, 转子转速为 50 r/min, 所得产物的接枝率达 1.03%, 接枝效率为 14.9%。

(2) (E/VAC)-g-MAH 能有效改善 PP/PBT 共混体系的相容性, 提高界面粘结强度, 改善界面分散状态; 在共混物拉伸强度、弯曲强度降低不大的情况下其缺口冲击强度得到明显提高。当 (E/VAC)-g-MAH 用量为 4~6 份时, 共混物的综合力学性能最佳。

(3) PP/PBT 共混体系为典型的热力学不相容体系, 其断面形貌表现为典型的两相相分离结构, 界面粘结力差, 界面张力大, 在全组成配比范围内, 体系的冲击强度、拉伸强度和弯曲强度不符合简单的混合法则。

参考文献

- 1 Zhang A, Zhang B Y, Feng Z L. Compatibilization by main-chain thermotropic liquid crystalline ionomer of blends of PBT/PP. J Appl Polym Sci, 2002, 85 (5): 1110
- 2 Cartier H, Hu G H. Compatibilization of polypropylene and poly(butylene terephthalate) blends by reactive extrusion: Effects of the molecular structure of a reactive compatibilizer. J mater Sci, 2000, 35 (8): 1985
- 3 Sun Y J, Hu G H, Lambla M. In-situ compatibilization of polypropylene and poly(butylene terephthalate) polymer blends by one-step reactive extrusion. Polymer, 1996, 37 (18): 4119
- 4 Kryszewski M. Polymer Blends, Martuscelli M and Palumbo R. New York: Ed Plenum Press, 1980.
- 5 邓本诚, 李俊山. 橡胶塑料共混改性. 北京: 中国石化出版社, 1996.

COMPATIBILIZATION OF PP/PBT BLENDING SYSTEM BY (E/VAC)-g-MAH

He Hui, Yang Bo, Zeng Jie, Ding Chao, Hong Haoqun, Jia Demin

(College of Materials Science & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT With benzoyl peroxide (BPO) as an initiator, the graft copolymerization of ethylene/vinyl acetate copolymer (E/VAC) with maleic anhydride (MAH) was investigated by melt grafting in Brabender plasticorder. The graft copolymer (E/VAC)-g-MAH was used as a compatibilizer in PP/PBT blending system. The results showed that (E/VAC)-g-MAH could enhance the compatibility of PP/PBT blending system: a decrease of the dispersed phase particle size and a good adhesion between PP and PBT, while the mechanical properties of PP/PBT blending system were improved.

KEYWORDS polypropylene, poly(butylene terephthalate), blending system, (E/VAC)-g-MAH, compatibilization

高桥石化公司建 20 万 t/a ABS 生产装置

目前, 我国已成为世界上最大的 ABS 树脂消费国, 2002 年总需求量达 215 万 t, 其中进口量为 163 万 t。为缓解国内 ABS 树脂的需求压力, 高桥石化公司引进国际先进技术, 在上海漕泾化学工业区建设 20 万 t/a ABS 生产装置, 项目总投资为 15.6 亿元, 将于今年 10 月开工建设, 计划于 2006 年 3 月建成投产。

该项目是引进世界上最先进的 ABS 生产技术, 采用美国 Dow 化学公司的连续本体法工艺, 具有工艺技术先进、生产流程短、占地面积小、投资低、污染少、装置规模经济等特点。用此工艺生产的 ABS 产品色泽纯正, 有很好的自着色

能力, 产品质量及加工性能优良, 可替代进口 ABS 产品。

(郑宁来)

大型国产双工位塑料中空机问世

近日秦川机床集团研制成功了我国最大规格的双工位塑料中空机 SCJ50BX2, 并已顺利通过用户验收。

这种双工位塑料中空机是瞄准蓬勃发展的我国汽车及零部件市场而开发研制的高效、节能、环保新产品, 主要用来为高档轿车生产提供中空塑料配件。该产品的研制成功标志着该集团在为汽车及零部件工业提供高效加工装备方面, 在继 SCJ500X6 多层共挤中空机之后, 又使我国国产塑机迈进一步。

(秦岭)