

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.09.027

热塑性聚酯改性的研究进展^{*}

杨艳秋¹, 孔玲佩¹, 赵永仙¹, 高建国²

(1. 青岛科技大学, 橡塑材料与工程教育部重点实验室 / 山东省橡塑材料与工程重点实验室, 山东青岛 266042 ;

2. 青岛出入境检验检疫局, 山东青岛 266001)

摘要: 综述了热塑性聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯在工程塑料应用方面改性的研究进展, 分别阐述了聚酯的结晶性能、力学性能以及其它性能的改性等, 并指出其改性存在的问题及其发展前景。

关键字: 改性; 聚对苯二甲酸乙二酯; 聚对苯二甲酸丁二酯; 工程塑料

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)09-0111-04

Developments in Modification of Thermoplastic Polyesters

Yang Yanqiu¹, Kong Lingpei¹, Zhao Yongxian¹, Gao Jianguo²

(1. Key Laboratory of Rubber-Plastics of Ministry of Education / Shandong Provincial Key Laboratory of Rubber-Plastics, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China ; 2. Qingdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266001, China)

Abstract : The research situation of modification methods of polyethylene terephthalate(PET) and polybutylene terephthalate(PBT) in the application of engineering plastics were summarized, the modifying of PET and PBT were mainly focused on their crystalline behavior and mechanical properties. Some other properties including processing performance, flame retardancy were also mentioned. At the same time the existed problems and development prospect of their modification were pointed out.

Keywords : modification ; polyethylene terephthalate ; polybutylene terephthalate ; engineering plastic

热塑性聚酯是由饱和的二元酸和二元醇通过缩聚反应制得的线性聚合物。目前已工业化生产且广泛应用的热塑性聚酯树脂主要包括聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)和聚萘二甲酸乙二酯(PEN)等^[1]。但大规模工业化生产和应用最多的是 PET 和 PBT。PET 由于生产原料多, 生产技术成熟, 生产成本较低, 产品综合性能优良, 熔体成纤性好, 主要用于纺制纤维^[2]。但经过多年的发展, 纤维市场趋于饱和, 拓展 PET 在非纤维领域的应用十分必要。在国外, PET 已被广泛应用于工程塑料^[3]。PBT 具有优异的综合性能, 如结晶度高、可快速成型、耐候性好、摩擦系数低、热变形温度高、电气性能佳、力学性能优良、耐疲劳性好、可以超声波焊接等。PBT 也因此成为继聚酰胺(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚甲醛(POM)、聚苯醚(PPE)之后的第 5 大工程塑料^[4-5]。

PET 作为工程塑料应用时, 其主要缺点之一是结晶速率较慢, 易造成结晶不完善, 模塑周期长, 制品不易脱模, 并有翘曲等缺点。另一方面, PET 分子链中的刚性苯环使其耐冲击性差。此外, PET 较高的结晶温度也为加工带来一定的困难^[6]。未经改性的 PBT 力学性能大多不如其它工程塑料, 主要缺点有结晶收缩率大、尺寸稳定性差; 缺口敏感性差。

针对聚酯工程塑料在使用过程中的上述问题, 对其改

性主要从结晶和力学性能方面进行。

1 对聚酯的结晶性能的改性

Wu Jyh-Horng 等^[7]用双螺杆挤出机制备 PET/PET-1, 4- 环己烷二甲醇酯(PETG)/ 粘土复合材料, 研究了复合体系的相形态和等温结晶动力学。结果表明, 有机粘土在 PET / 粘土、PET/PETG/ 粘土复合材料中均匀分散; 粘土对 PET 的晶体结构并没有影响, PET / 粘土、PET/PETG/ 粘土复合材料的 X 射线衍射峰的形状相同, PETG 与 PET 共混会抑制 PET 的结晶, PET/PETG(质量比为 50 / 50) 共混物的衍射峰强度较 PET / 粘土复合材料及 PET/PETG/ 粘土复合材料的大大降低; 复合材料的结晶度和熔融温度大大提高、等温结晶时间缩短, 这可能是粘土起到了异相成核的作用。

A.S.Joijode 等^[8]研究了沉淀法对回收 PET(r-PET) 结晶性能的影响。首先用沉淀法制得白色沉淀物(p-PET), 随

^{*} 国家自然科学基金项目(51243002, 51373084), 山东省自然科学基金(ZR2010EM025), (国家质量监督检验检疫总局) 公益性行业科研专项(201410083)

联系人: 赵永仙, 教授, 主要从事聚合物结构与性能及改性与应用研究

收稿日期: 2014-06-20

后用溶液浇铸法(向 r-PET 溶液中加入用量为 r-PET 5% 的 p-PET) 制得成核作用产物(nuc-PET),并用熔压法使其成膜。结果表明, p-PET 和 nuc-PET 从熔体冷却时可得到完整的结晶且结晶速率提高,约为 r-PET 的 3 倍。

唐仕东等^[9]研究了离聚物苯乙烯(St)-丙烯酸钠(SAA-Na)和聚乙二醇(PEG)复配物对 PET 结晶性能的影响。结果表明,质量分数为 1% 的 SAA-Na 与质量分数为 5% 的 PEG 复配能够进一步提高 PET 的结晶速率,使熔融结晶温度由 PET/SAA-Na 的 212.8℃ 升高到 216.1℃,冷结晶温度由 119.4℃ 降低到 103.8℃,玻璃化转变温度(T_g)则由 79.4℃ 降低到 66.2℃。

瞿东蕙等^[10]研究了复合成核剂 HCA-1 对 PBT 结晶性能的影响,研究表明,PBT 的结晶温度显著提高,在高降温速率下,PBT 的结晶温度提高 20℃ 以上;在不同降温速率下,PBT 的结晶速率常数均有不同程度的提高。

Yao Xiayin 等^[11]用原位聚合法制备 PBT/SiO₂ 纳米复合材料。结果显示,PBT 链接枝到 SiO₂ 的表面, SiO₂ 在 PBT 相均匀分散,体系的成核密度和球晶密度较纯 PBT 的大且随 SiO₂ 含量的增加而增大,体系等温结晶活化能降低,结晶速率提高,PBT/SiO₂(SiO₂ 质量分数 3%) 复合体系的活化能较 PBT/SiO₂(SiO₂ 质量分数 1%) 的高但其结晶速率也较高。

2 对聚酯的力学性能改性

Park Jin-Gyu 等^[12]将含异氰酸盐的单体(HI)接枝到三元乙丙橡胶(EPDM)上,并将 EPDM, EPDM-g-HI 分别与 PET 熔融共混,得到 PET/EPDM 和 PET/EPDM-g-HI 二元共混物,分别研究了 EPDM 和 EPDM-g-HI 对 PET 力学性能的影响。结果表明, PET/EPDM 共混体系是典型的不相容体系;而在 PET/EPDM-g-HI 共混体系中,分散相的尺寸明显减小,两相局部粘附。这表明在熔融共混的过程中生成了可作为增容剂的 PET-g-EPDM 接枝共聚物。室温下缓慢冷却的 PET/EPDM(质量比 75/25)和 PET/EPDM-g-HI(质量比 75/25)在随后的升温过程中表现不同:后者有冷结晶温度(约 120℃)的出现,前者则没有;熔体冷却时,后者比前者先结晶,其结晶峰较高且窄。随着橡胶相含量的增加, PET/EPDM-g-HI 的冲击强度逐渐提高(质量比 70/30 时有轻微降低),比 PET/EPDM 和 PET 的高。异氰酸基改性的 EPDM 具有增韧 PET 的潜能。

平翔等^[13]研究了 PET 辐射接枝丙烯酸(PET-g-PAA)共聚物对增韧 PET/弹性体共混体系性能的影响,结果表明,接枝物 PET-g-PAA 的添加使 PET/ST-2000 共混体系的韧性提高,其中, ST-2000 为弹性体乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯。当 ST-2000 质量分数分别为 15%

和 20% 时,共混体系缺口冲击强度分别是纯 PET 的 4.9 倍和 13.5 倍,这说明 ST-2000 中的环氧基团与 PET 的端羧基在熔融加工时发生了开环反应形成了接枝或嵌段共聚物,两相的界面相容性得到改善。向共混体系中加入接枝物时,当 PET-g-PAA 的质量分数为 6%~9% 时, PET/ST-2000/PET-g-PAA 共混体系的缺口冲击强度出现最大值。

王峰等^[14]用熔融接枝法制备聚烯烃热塑性弹性体(POE)接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),将接枝物 POE-g-(GMA-g-St)用于 PBT 的增韧改性,并同 POE 的增韧效果相比较。结果表明,随弹性体用量的增加,共混物的拉伸强度和弯曲强度逐渐下降, POE 几乎不起增韧作用,而 POE-g-(GMA-g-St)对 PBT 具有良好的增韧效果,当其质量分数大于 10% 时共混物的冲击强度随其含量的增加而增大,当其质量分数为 30% 时,共混物的冲击强度为 71.97 kJ/m²。

N. Tomar 等^[15]研究了云母对 PBT/聚丙烯腈-丙烯酸丁酯-St(ABAS)共混体系的增强作用,将未处理与经表面处理的云母分别与 PBT/ABAS 共混挤出,制得 PBT/ABAS/云母复合材料。研究表明,加入云母后,复合材料的标准相对拉伸弹性模量提高了 1.2~2.6 倍,标准相对拉伸强度随云母体积分数的增加先升高后降低,未处理体系与经表面处理体系分别在云母体积分数为 0.07% 和 0.11% 时达到最大值,标准相对断裂伸长率在云母的体积分数为 0.04% 时达到极值随后降低,两体系的冲击强度均降低。

R. Sharma 等^[16]制备了 PBT/St-乙烯-丁烯-St 共聚物(SEBS)及 PBT/SEBS/SEBS-g-MAH 共混物。结果表明, PBT/SEBS 共混体系的断裂伸长率、缺口冲击强度随 SEBS 含量的增加而提高,当其体积分数为 0.38% 时,体系缺口冲击强度为纯 PBT 的 5 倍; PBT/SEBS/SEBS-g-MAH 共混体系的缺口冲击强度也随 SEBS 含量的增加而提高,当其体积分数为 0.38% 时,缺口冲击强度提高到 PBT 的 7.5 倍;两体系的拉伸弹性模量和拉伸强度随 SEBS/SEBS-g-MAH 含量的增加而降低, PBT/SEBS/SEBS-g-MAH 共混体系降低的程度较大。

李海亮等^[17]采用熔融共混法制备了 PBT/纳米 SiO₂ 复合材料,研究了纳米 SiO₂ 对 PBT 力学性能的影响。结果表明,微量的 SiO₂ 对 PBT 起到一定程度的增韧效果,当 SiO₂ 的含量低于 0.1 份时,复合体系的缺口冲击强度随 SiO₂ 含量的增加而增加,继续增加其含量至 0.5 份,在此范围内复合体系的缺口冲击强度随 SiO₂ 含量的增加而降低;在一定的 SiO₂ 含量范围内(0~0.5 份),随 SiO₂ 含量的增加,体系的拉伸强度、弯曲强度、断裂伸长率均有提高且其变化趋势相同,当 SiO₂ 含量大于 0.5 份时其增加趋势均变缓;纳米 SiO₂ 的最佳用量为 0.1 份,此时, PBT 纳米复合材料的拉伸

强度比纯 PBT 提高 12%,断裂伸长率提高 100%,缺口冲击强度提高 10%,弯曲强度提高 5%,综合力学性能最好。夏胜利^[18]通过两步法制备 PBT/EPDM-g-MAH/nano-CaCO₃ 复合材料,以达到既增韧又增强 PBT 的目的。研究表明,复合引发法制备的接枝物对复合材料具有较强的增韧作用,可使 PBT/EPDM-g-MAH/nano-CaCO₃ 复合材料的缺口冲击强度明显提高,在接枝聚合物的质量分数为 30% 的条件下,PBT/EPDM-g-MAH/nano-CaCO₃ 复合材料的缺口冲击强度是 PBT 材料的 15 倍左右。

G. S. Deshmukh 等^[19]将乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯-丙烯酸正丁酯(乙烯-GMA-nBA)三元共聚物与 PBT/短玻纤(SGF)(SGF 的质量分数为 30%)复合材料熔融共混制得三元复合材料。结果表明,PBT/SGF 复合材料的拉伸强度比纯 PBT 提高约 23%,冲击强度提高 20%;随着三元共聚物含量的增加,复合材料的冲击强度逐步提高,拉伸强度、断裂伸长率降低,含质量分数 5% 三元共聚物的复合体系其冲击强度比纯 PBT 提高约 50%;PBT/SGF 的断面呈脆性,当三元共聚物质量分数大于 3% 时,随着其含量的增加,断面向断裂韧性转变;质量分数为 5% 三元共聚物可以作为增韧剂使 PBT/SGF 复合体系达到刚性和韧性的平衡。

张志军等^[20]研究了增容剂 POE-g-GMA 和钛酸钾偶联剂活化处理的钛酸钾晶须 (PTW) 对 PBT/PET 共混合金的力学和摩擦性能的影响。结果表明,合金的相容性得到改善,冲击强度和拉伸强度提高;摩擦系数和磨损降低,耐磨性提高;按 PBT/PET/POE-g-GMA/PTW/其它加工助剂质量比为 41/41/6/10/2,可制得综合性能优良的高强耐磨合金材料。

3 对聚酯的其它性能的改性

A. Granado 等^[21]在制备 PET/聚氨基醚 (PAE) 的二元共混物时为降低 PAE 的降解,预先向 PET 中加入质量分数为 20% 的 PBT。结果表明,PET/PBT 共混物的熔融温度比纯 PET 低 10℃。

K. Soon 等^[22]将部分合成的氟云母与 PET 熔融共混制备纳米复合材料,并将其挤出成片进行双向拉伸。透射电子显微镜分析表明,双向拉伸使云母类晶团聚体更易取向且剥离程度改善;复合材料的模量随着云母含量的增加而提高,拉伸比为 2 或 2.5 时增强效果较好,拉伸比为 3 时模量的提高不明显,储能模量在温度高于 T_g 时有显著提高;拉伸前后,复合材料的阻隔性能(阻氧性)较纯 PET 都有提高。

Liu Peng 等^[23]合成无卤含磷阻燃剂 DOPO-MAH,并通过熔融共混制备 PBT/DOPO-MAH 复合材料,研究了复合材料的阻燃性、特性黏度、热力学性能及力学性能。研究表明,DOPO-MAH 的质量分数为 10% 和 15% 时,其

极限氧指数 (LOI) 从 20.9% 分别增加至 25.6% 和 25.8%,当其质量分数为 20% 时,阻燃等级为 UL 94 V-0 级;加入 DOPO-MAH 后,熔融共混过程中的转矩在达到最小值后缓慢增加,共混物的特性黏度同转矩有相似的变化,这可能是 DOPO-MAH 中的酰胺基团与 PBT 中的羟基发生了反应;随着 DOPO-MAH 含量的增加,复合材料的放热峰温度值降低且结晶温度和结晶度较 PBT 低;复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量都有较大的提高,断裂伸长率却有很大程度的降低。DOPO-MAH 既可以作为 PBT 的阻燃剂也可以作为扩链剂,PBT/DOPO-MAH 复合材料因其好的综合性能具有较大潜力。

陈秀宇等^[24]研究了抗氧剂、阻燃剂、增韧剂对增强阻燃 PBT 抗黄变性能的影响,结果表明,含硫抗氧剂在改善增强阻燃 PBT 抗黄变的效果方面比亚磷酸酯抗氧剂显著,酚类抗氧剂 Irganox245 和含硫抗氧剂 Naugard412S 的复配可以有效地改善阻燃 PBT 的抗黄变性;PBT 树脂基体黏度越高,增强阻燃 PBT 的抗黄变性越好;多官能团助剂的加入可以有效地提高增强阻燃 PBT 体系的抗热氧化性;加入处理的增韧剂可有效地降低增强阻燃 PBT 的端羧基浓度,从而提高其抗黄变性。

4 结语

综上所述,研究人员对 PET 与 PBT 在工程塑料应用方面已经做了大量的改性研究,出现了很多新的改性研究方法,改性后材料的性能都有不同程度的提高,但改性材料的实际应用情况却不乐观;纳米改性技术能赋予材料很多特殊的性能,其需不断得到研究,同时其改性机理需要进一步探究;高性能化、高功能化、高附加值依然是热塑性聚酯材料发展的方向。

参考文献

- [1] 刘正英,等.工程塑料改性技术[M].北京:化学工业出版社,2007.
Liu Zhengying, et al. Technology of modified engineering plastics[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2007.
- [2] 徐阳,等.纺织学报,2012,33(9):1-5.
Xu Yang, et al. Journal of Textile Research, 2012, 33(9):1-5.
- [3] 魏家瑞,等.热塑性聚酯及其应用[M].北京:化学工业出版社,2011.
Wei Jiarui, et al. Thermoplastic polyester and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2011.
- [4] Yin Ligang, et al. Polymer International, 2009, 58(8):919-926.
- [5] Kazuhiro H, et al. Polymer Engineering and Science, 2008, 48(6):1207-1213.
- [6] Chen Xudong, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2007,

- 105(5):3 069–3 076.
- [7] Wu Jyh-Horng, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(1):487–497.
- [8] Joijode A S, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2013, 298(11):1 190–1 200.
- [9] 唐仕东,等. 化工学报, 2011, 62(12):3 569–3 574.
Tang Shidong, et al. CIESC Journal, 2011, 62(12):3 569–3 574.
- [10] 瞿东蕙,等. 塑料工业, 2011, 39(2):83–86.
Qu Donghui, et al. China Plastics Industry, 2011, 39(2):83–86.
- [11] Yao Xiayin, et al. Polymer Engineering and Science, 2009, 49(4):799–807.
- [12] Park Jin-Gyu, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(12):2 227–2 233.
- [13] 平翔,等. 中国核科学技术进展报告, 2009, 1(8):180–185.
Ping Xiang, et al. Progress Report on China Nuclear Science and Technology, 2009, 1(8):180–185.
- [14] 王峰,等. 塑料工业, 2011, 39(11):41–44.
Wang Feng, et al. China Plastics Industry, 2011, 39(11):41–44.
- [15] Tomar N, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(2):672–681.
- [16] Sharma R, et al. Polymer Engineering and Science, 2013, 53(10):2 242–2 253.
- [17] 李海亮,等. 塑料, 2007, 36 (1):47–50.
Li Hailiang, et al. Plastics, 2007, 36 (1):47–50.
- [18] 夏胜利. 塑料科技, 2013, 41(12):52–56.
Xia Shengli. Plastics Science and Technology, 2013, 41(12):52–56.
- [19] Deshmukh G S, et al. Polymer Composites, 2012, 33(1):58–67.
- [20] 张志军,等. 塑料工业, 2013, 41(7):40–43.
Zhang Zhijun, et al. China Plastics Industry, 2013, 41(7):40–43.
- [21] Ainhua G, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289(11): 997–1 003.
- [22] Soon K, et al. Polymer Engineering and Science, 2012, 52(3):532–548.
- [23] Liu Peng, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(2):1 301–1 307.
- [24] 陈秀宇,等. 南开大学学报: 自然科学版, 2011, 44(4):72–76.
Chen Xiuyu, et al. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis, 2011, 44(4):72–76.

2014 年 8 月份塑料市场点评

表 1 示出 2014 年 8 月份国内塑料市场涨跌榜。

表 1 2014 年 8 月份塑料市场涨跌榜

产品	月初价格 / (元·t ⁻¹)	月末价格 / (元·t ⁻¹)	涨跌幅 / %
薄膜级 PE-LD	12 650	12 500	-1.19
拉丝级 PP	11 550	11 550	0.00
注塑级 PP	11 550	11 700	1.30
通用塑料 注塑级 PE-HD	12 000	11 800	-1.67
拉丝级 PE-HD	12 700	12 400	-2.36
薄膜级 PE-LLD	11 900	11 550	-2.94
电石法 5 型 PVC	6 014	6 019	0.08
ABS	14 200	14 100	-0.70
PS	12 250	11 950	-2.45
PA66	22 850	22 700	-0.66
PMMA CM205	16 400	17 100	4.27
工程塑料 PA6	18 900	18 800	-0.53
PC 1100	17 575	17 800	1.30
POM M90	9 550	9 650	1.05
PET	9 500	9 400	-1.05

1 PVC

正如 7 月预测, 8 月份 PVC 供需基本面无明显变化, 整体延续弱势平稳状态, 主流报价变化不大。其中, 华南市场因货源紧张, 自月中开始报价陆续窄幅上行; 华东、华北货源充裕, 整体报价仍是阴跌为主。月底, 受华南涨价及部分西北 PVC 生产企业报价调涨带动, 华东市场报价企稳, 华北、华中市场局部报价跟随小涨。

2 聚烯烃

本月国内聚烯烃市场先抑后扬, 中上旬下游需求启动缓慢, 加上煤制烯烃产品的冲击及上游库存高企, 石化企业降

价促销为主。下旬, 随着“金九银十”需求旺季即将启动, 低位拿货力度逐渐加大, 上游库存迅速下降, 生产企业趁机调涨出厂价, 市场小幅跟涨。月底对比月初价格, 拉丝级 PP 收稳, 注塑级 PP 以 1.3% 的涨幅成为聚烯烃本月唯一环比上涨的品种; 其余聚烯烃品种下跌幅度为 1.19%~2.94%, 其中薄膜级 PE-LLD 以 2.94% 的跌幅排名聚烯烃跌幅榜首位。

3 PC

8 月 PC 市场内外盘联袂上行。承接上月底炒涨热情, 成本高, 加之帝人、台化停车检修利好, 市场迫切追涨心态释放, 市场报盘拉升。但需求跟进有限, 实盘高位放量一般。中旬港口货物陆续到港, 华东市场滞涨整理, 华南市场更是让利低价出货, 市场窄幅阴跌 50~100 元 / t。但下旬企业新一轮报盘继续拉涨, 场内看涨预期增浓, 市场稳中上行。部分现货紧俏助推, 月价格调涨 1 500 元 / t 之高。(卓创资讯)

PTFE 助自行车减震器制造商解决液压油泄露问题

高端减震器采用液压减震技术, 即需要一个密封件 (滑动圈) 来防止液压油泄露。这个滑动圈还必须具备高度耐磨性, 与铝轴保持柔和的接触, 除同轴度外还能自润滑。自行车零部件制造商测试了圣戈班密封件的 Rulon J 滑动圈, 取得积极成果。这种滑动圈采用聚四氟乙烯 (PTFE) 塑料, 其经过工程设计, 能够很好地与铝制表面配合。它的摩擦性能使其通用于密封圈和轴承。在目前市场上能够买到的 PTFE 滑动圈中, 圣戈班的滑动圈所具备的摩擦系数是最低的, 消除了启动 / 停车过程时的粘滑现象。

华盛顿特区最新 7000 系列火车的转向架也采用了相同的 PTFE 塑料。(中聚网)