

PBT 的增韧改性研究进展

魏刚^{1,3} 余燕² 黄锐³

(1. 西华大学材料学院,成都 610039; 2. 西华大学能源与环境学院,成都 610039; 3. 四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要 结合聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的应用、结构与韧性特征,综述了近年来对 PBT 进行增韧改性的各种方法及其对共混物形态结构、力学性能等方面的影响,这些方法包括共聚增韧、弹性体增韧、与聚烯烃共混、核-壳共聚物增韧及热塑性工程塑料增韧等。并指出 PBT 的增韧改性方向是实现 PBT 的强韧化。

关键词 聚对苯二甲酸丁二酯 增韧 改性 强韧化

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种结晶型线形饱和聚酯树脂。PBT 在工业中的一些应用实例显示出其在某些方面无可替代的优越性,现它已成为继聚酰胺(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚甲醛(POM)和改性聚苯醚(MPPO)之后的第五大通用工程塑料,并在许多领域获得了广泛应用。如在电子电气方面,用作接插件、变压器、开关、继电器、节能灯灯座、线圈骨架、电机外壳等;在汽车工业方面,用作挡泥板、点火及加热器开关、马达刷把、保险丝盒、电压调整器、速度表框与齿轮、保险杠、仪表板支架、汽化器泵外壳阀等;在工业配件方面,用作化学泵、水表壳、抽水机外壳、导管、化学废水处理设备配件等;在一般机械方面,用作相机零件、钟表零件、纺织机零件等。近年来,随着 PBT 改性研究的深入,进一步拓宽了 PBT 的应用范围,全球市场需求量已达 35 万~40 万 t/a,年均增长速度高达 6%~8%,大大超过了全世界国民生产总值的增长速度,也超过了工程塑料的平均增长速度^[1]。

1 PBT 的结构与韧性特征

从 PBT 分子结构看,其大分子为线形结构,结构规整,重复结构单元中有活动困难的苯环和极性的酯基,由于苯环和酯基间形成了一个共轭体系,使分子刚性较大,减小了分子链的柔曲性、溶解性和吸水性。极性酯基、羰基的存在增大了分子间作用力,使分子间靠得紧密,分子链刚性加强。酯基使其易于水解而发生断裂,从而影响 PBT 的性能。醚键(—O—)增大链的柔曲性,使链段易绕其两端单键发生内旋转,从而增大 PBT 的溶解性。另外,其结构单元中还有 4 个非极性亚甲基[—CH₂—],比聚对苯二甲酸乙二酯(PET)多 2 个,减小了分子间作用力,分子链的柔曲性和结晶能力均高于 PET,在低温下比 PET 结晶速度快,易于成型加工。

目前,PBT 以其优良的力学性能、电性能、耐热性能及加工性能而得到广泛的应用,但其在某些物理力学性能方面尚存在一些不足,比如,对缺口十分敏感,缺口冲击强度低,这是它作为工程塑料的主要缺点,韧性不足也成为 PBT 推广应用的一大障碍。因此,对 PBT 的增韧改性研究一直是 PBT 高性能化的一个重要内容。

2 PBT 的增韧改性方法

PBT 的增韧改性及其增韧机理的研究一直倍受关注。许多热塑性工程塑料的增韧方法都曾被用来增韧改性 PBT,

其中包括与橡胶、弹性体共混、与商品化的工程级热塑性塑料共混,以及加入增韧剂等。

PBT 的增韧改性可分为化学改性和物理改性两类。化学改性是通过接枝或嵌段共聚的方法改变 PBT 的分子结构,在 PBT 分子中引入柔性链段以起到增韧作用。物理改性是将改性剂与 PBT 共混或复合,使其作为分散相分布在 PBT 连续基体中,利用两组分的部分相容性和适当的界面粘结,改善 PBT 的力学性能和加工性能等,使改性 PBT 兼具两者的特性。

2.1 共聚增韧

引入第三种单体进行共共聚是 PBT 增韧改性的有效手段之一。据不少专利报道,将其它二羧酸或二醇类结合到 PBT 的高分子链上,可以改善其柔韧性、坚韧性、缺口冲击强度和透明性。如 Ciba-Geigy 公司用 7~30 个碳原子的脂肪类支链二羧酸共聚改性 PBT,其缺口冲击强度提高近 1 倍,同时提高了抗电弧性,降低了成型收缩率。

美国 Du Pont 公司和 GE 公司生产的牌号分别为 Hytre、Lomod 的聚酯是在对苯二甲酸二甲酯(DMT)和丁二醇(BG)中再加入聚四氢呋(PTHF)制成的热塑性聚酯弹性体。当改变 DMT、BG 和 PTHF 三者用量时,可获得不同硬度的弹性体。再用此弹性体对 PBT 进行增韧改性,可提高其冲击强度。也有公司在合成 PBT 时加入适量聚丁二醇或丁烯二醇进行缩聚,以改善 PBT 的热稳定性和缺口敏感性^[2]。

2.2 PBT/弹性体体系

弹性体增韧 PBT 的方法与增韧其它热塑性树脂如聚酰胺(PA)、聚碳酸酯(PC)等时相似,所采用的弹性体往往含有可与基体发生化学反应的官能团。利用弹性体改性仍是 PBT 增韧的主要手段之一。

弹性体增韧受多种因素的影响,与材料有关的因素主要有弹性体的种类、结构、粒径大小及其分布,以及粒子与 PBT 的界面粘结等,目前主要采用的弹性体接枝物有马来酸酐接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM-g-MAH)、马来酸酐接枝(乙烯/辛烯)共聚物(POE-g-MAH)、马来酸酐接枝(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SBS-g-MAH)等。台会文等^[3]

采用原位反应挤出方法制备了 PBT 与 POE 的共混物,研究了 POE 用量、POE 接枝率和加工条件等对材料冲击性能、拉伸性能、热性能及形态结构的影响。阮吉敏等^[4]采用熔融共混法制备了 PBT 与甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 功能化改性 SBS (SBS-g-GMA) 的共混物,并采用傅立叶红外光谱 (FT-IR)、广角 X 衍射 (WAXD)、差示扫描量热法 (DSC)、熔体流动速率 (MFR) 测定等手段对该共混物进行了表征;探讨了熔融共混过程中 PBT 与 SBS-g-GMA 的反应机理,研究了 SBS-g-GMA 对共混物相容性、结晶性能、热性能和流变性能的影响。A. J. Moffet 等^[5]研究了 EPDM-g-GMA 对 PBT 的增韧作用。结果表明,环氧开环反应是提高相容性的主要反应,环氧基主要与 PBT 的端羧基反应,而与端羟基反应的可能性较小。利用这种增容作用,采用动态硫化的方法可以得到 PBT/EPDM-g-GMA 热塑性弹性体。董丽杰等^[6]也根据自由基聚合原理通过熔融反应制备了 EPDM-g-GMA,并研究了 EPDM-g-GMA 对 PBT 的增韧作用及其增韧机理。结果发现,当接枝共聚物的接枝率为 2.3%、分散相粒径约为 0.5 μm 时,共混物的冲击强度可达 49.7 kJ/m^2 。魏刚等^[7]研究了一种新型结构增韧剂——MPOE-g-MAH 对 PBT 的增韧效果,并与普通 POE-g-MAH 增韧剂增韧时进行对比。考察了新型结构增韧剂的组成、用量对共混物力学性能的影响,并结合共混物的室温缺口冲击断面扫描电子显微镜 (SEM) 照片,分析了共混物发生脆-韧转变所对应的微观形貌特征。结果表明,当 PBT/MPOE-g-MAH 共混物中加入质量分数 10% 的 MPOE-g-MAH 时,共混物发生明显的脆-韧转变,而在传统的 PBT/POE-g-MAH 共混物中 POE-g-MAH 的质量分数为 15% 时共混物才发生脆-韧转变。MPOE-g-MAH 增韧 PBT 在性能和成本上具有较大的优势,所得共混物的性价比比较高。吕通建等^[8]采用新型双官能化增韧剂 SWR-6B 对 PBT 及增强 PBT 进行增韧研究,发现随着增韧剂 SWR-6B 用量的增加,PBT 的冲击强度显著提高,当其质量分数为 10% 时,冲击强度达 10 kJ/m^2 ,是纯 PBT 的 2 倍,且 SWR-6B 在改善冲击强度的同时,可使材料仍保持较高的拉伸强度和弯曲弹性模量。

2.3 PBT/聚烯烃 (PO) 体系

随着反应性增容剂的出现,制备工程塑料 (如 PA、PC 等) 与 PO [如聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS) 及其多元共聚物] 的共混物日益受到人们的广泛关注。市场上 PO 原料充足、品种多,且价格便宜,在 PBT 中引入 PO 不仅可以降低成本,而且可以改善纯 PBT 在性能上存在的许多不足,为通用工程塑料的高性能化提供了一条行之有效的途径。但由于 PBT 与 PO 的溶解度参数相差较大,二者的相容性差,采用简单共混的方法易产生层状分离现象,不能得到理想的共混效果。因此,解决二者的相容性或相间粘结问题是共混的关键技术。解决的办法是选取合适的增容剂,如加入偶联剂或含有反应性基团的第三组分,或将 PO 制成各种无规、接枝或嵌段共聚物后再与 PBT 共混,可得到分散性较

好、性能优良的 PBT/PO 共混物。

常见的 PBT/PO 共混物使用的反应性增容剂主要有三种类型:① PE-g-MAH 或 PP-g-MAH;② 端基接有环氧基团的改性 PO 或 EPDM,如 PP-g-GMA;③ 含有恶唑啉杂环的 PO。在这方面已经开展了许多研究工作,一般集中于增容剂的选择及对增容作用机理的研究。B. K. Boutevin 等^[9]使用对苯二酰氯、丁二醇和氢化 α - ω 羟基聚异戊二烯合成了乳化剂,并研究了该乳化剂对 PBT/PP 共混物相形态和力学性能的影响。C. Tsai 等^[10]研究了乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯 (E/GMA) 共聚物对 PBT/PP 的相容化作用,证明 E/GMA 共聚物的环氧基团与 PBT 的端羧基发生了反应,形成的 (E/GMA)-g-PBT 有效增容了 PBT/PP 共混物。M. H. Riitta 等^[11]就乙烯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯 (E/EA/GMA) 三元共聚物对 PBT/PP 的增容作用进行了研究。此外,Y. J. Sun 等^[12]使用丙烯酸甲酯 (MA)、丙烯酸 (AA)、GMA 三种单体对 PP 进行官能化改性并研究了它们对 PBT/PP 的增容作用。T. Vainio 等^[13]研究了恶唑啉官能化改性的 PP 对 PBT/PP 的增容作用。项尚林等^[14]采用 LLDPE-g-PCMA 作为反应性增容剂考察了它对 PBT/LLDPE 共混物的增容作用及共混物的力学性能和相形态。高宁等^[15]深入研究了多单体接枝 PP [PP-g-(GMA-co-St)] 共聚物对 PBT/PP 共混物形态结构及力学性能的影响,发现该共聚物对 PBT/PP 共混物起到了良好的增容作用,共混物的相区尺寸显著减小,拉伸强度和冲击强度等力学性能同时得到明显改善,达到了一般弹性体增韧难以达到的既增韧又增强的效果。杨慧丽等^[16]详细研究了 PBT/高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)/HIPS-g-GMA 三元共混物的结晶、形态结构和力学性能,也获得了增韧增强改性的 PBT 共混物。

2.4 PBT/核-壳聚合物体系

最初的核-壳结构聚合物是由 Rohm & Hass 公司开发的用于聚氯乙烯 (PVC) 冲击改性的 (甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯) 共聚物 (MBS)。后来逐渐应用于工程塑料的增韧改性。核-壳聚合物可用作高聚物共混改性的增韧剂,亦可用作增强剂,这种改性剂可显著改善 PBT 的低温冲击性能。据文献[17]报道,如果单独将 PBT 和 MBS 进行二元共混,由于聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 与 PBT 的相容性不好,核壳粒子在基体中分散不均,且与基体的粘结强度差,共混效果不理想。若采用 PC 作为增容剂,可改善 PBT 与 MBS 的界面粘结。由于 PC 在 PBT 中分散较好,且与 PMMA 的相容性好,PC 的加入能显著改善共混物的微观结构。由于 PC 与 PMMA 及 PBT 的界面张力有较大差别,三者共混时,PC 趋于把 MBS 包覆起来,形成“信封”式结构,同时 MBS 在基体中得到良好的分散。加入质量分数 10%~15% 的 PC 和 10%~20% 的 MBS 可使 PBT 的缺口冲击强度由 38 J/m 提高到 1 kJ/m 左右,增韧效果显著。

为了提高增韧效果,Rohm & Hass 公司还开发出专用于 PBT 增韧改性的 Paraloid EXL 3600 系列核-壳聚合物,其核

层聚合物不含有反应基团, 而壳层聚合物含有可与 PBT 反应的官能团, 以提高它与 PBT 的界面相容性。汪晓东等^[18]采用一种牌号为 Paraloid EXL 3360 的丙烯酸丁酯(BA) / 甲基丙烯酸甲酯(MMA) / AA 核 - 壳结构聚合物与 PBT 共混制备了超韧共混物, 考察了共混物的熔融和结晶行为。

2.5 PBT/热塑性工程塑料体系

将 PBT 与热塑性工程塑料如 PET、PA、PC、(丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯) 共聚物(ABS) 共混可以在改善韧性的同时保持相当的强度、弹性模量和耐热性。在这种体系中若只简单地二元共混, 其增韧效果并不理想, 通常需加入第三组分(官能化弹性体或反应性增容剂) 才能获得较高的韧性。

K. Chiou 等^[19]研究发现, 对于不相容的 PBT 与 PA6 的共混, 多官能团的环氧树脂(EP) 如四缩水甘油基二苯甲烷(TGDDM) EP 是一种良好的反应性增容剂, 在反应过程中 EP 作为一种有效的增容剂, 可降低分散相相畴的尺寸, 从而大大提高 PBT/PA6 共混物的力学性能。J An 等^[20]以 E-44 EP 为增容剂, 在 PBT/PA6(100/20) 中加入体积分数 3% 的 E-44 EP 时, 其缺口冲击强度可提高 5 倍。赵梓年等^[21]以 PS 接枝橡胶为增容剂, 研究了增容剂用量对 PBT/PA6 共混物力学性能的影响。结果表明, 当加入 15 份增容剂时, 共混物的冲击强度有较大幅度提高, 达到最大值(80 kJ/m²), 而拉伸强度降幅较小。J. S. Wu 等^[22]深入研究了 PBT/PC 共混物的断裂韧性和增韧机理。另有文献报道^[23], 将 PBT 与 ABS 共混, 能较大幅度提高 PBT 的室温冲击强度, 降低其脆韧转变温度, 同时使共混物保持良好的拉伸强度、耐热性及耐化学药品性能。对 PBT/ABS 共混物进行反应增容后, 不仅能进一步提高其力学性能, 而且能克服因二元共混物相形态结构不稳定造成的对加工条件依赖性较大的缺陷, 改善共混物的加工性能。

3 结语

目前关于 PBT 的增韧改性研究主要集中在聚烯烃弹性

体的功能化及其增韧效果、共混物的相形态等方面, 或侧重选用合适的增容剂, 采用刚性热塑性树脂(包括聚烯烃、热塑性工程塑料) 增韧 PBT。弹性体增韧虽然可显著地提高 PBT 的缺口冲击强度, 但却使其拉伸强度和弹性模量等大幅降低; 而刚性热塑性树脂增韧体系在保持 PBT 较高强度的同时, 韧性的提高幅度有限。因此, 开展 PBT 的增韧增强改性研究, 实现 PBT 的强韧化, 拓宽其应用范围, 在某些场合取代昂贵的特种工程塑料, 具有重要的理论价值和实际意义。

参考文献

- 1 罗毅, 等. 中国塑料, 1998, 12(1): 9
- 2 黄锐. 塑料工程手册. 北京: 机械工业出版社, 1996. 339
- 3 台会文, 等. 河北工业大学学报, 1999, 28(2): 29
- 4 阮吉敏, 等. 华东理工大学学报, 1997, 23(3): 339
- 5 Moffet A J, et al. Polym Eng & Sci, 1992, 32(1): 1
- 6 董丽杰, 等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2): 104
- 7 魏刚, 等. 中国塑料, 2003, 17(9): 29
- 8 吕通建, 等. 塑料工业, 2004, 32(2): 18
- 9 Boutevin B K, et al. J Polym Bulletin, 1995, 34: 117
- 10 Tsai C, et al. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 321
- 11 Riitta M H, et al. J Appl Polym Sci, 1995, 57: 573
- 12 Sun Y J, et al. Polymer, 1996, 37: 4119
- 13 Vainio T, et al. J Appl Polym Sci, 1997, 63: 883
- 14 项尚林, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(8): 13
- 15 高宁, 等. 高分子学报, 2001(6): 711
- 16 杨慧丽, 等. 塑料加工应用, 2002, 24(3): 1
- 17 Hobbs S Y, et al. Polymer, 1988, 29: 1598
- 18 汪晓东, 等. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 92
- 19 Chiou K, et al. J Polym Sci: Part B, 2000, 38: 23
- 20 An J, et al. J Appl Polym Sci, 1996, 60: 1803
- 21 赵梓年, 等. 现代塑料加工应用, 2001, 13(3): 13
- 22 Wu J S, et al. J Mater Sci, 1993, 28: 3373, 6167
- 23 任华, 等. 中国塑料, 2001, 15(11): 6

DEVELOPMENT OF TOUGHENING MODIFICATION OF POLY (BUTYLENE TEREPHTHALATE) RESIN

Wei Gang^{1,3}, Yu Yan², Huang Rui³

(1. College of Mat. Sci. & Eng., Xihua University, Chengdu 610039, China; 2. College of Energy & Environment,

Xihua University, Chengdu 610039, China; 3. College of Polym. Sci. & Eng., Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT Combining with applications, structure and toughness characteristic of poly(butylene terephthalate) (PBT) resin, methods of toughening modification and their influences on microstructure and mechanical properties of PBT blends in recent years were reviewed. These methods included toughening by means of copolymerization, elastomer toughening, blending with polyolefin, core-shell copolymer toughening and engineering thermoplastics toughening. It was also proposed that toughening modification of PBT was aimed at its toughening and reinforcing effect.

KEYWORDS poly(butylene terephthalate), toughening, modification, toughening and reinforcing effect

《工程塑料应用》杂志社更改电话、传真号码通知

自 2005 年 5 月 21 日起, 《工程塑料应用》杂志社原电话号码 0531-5816706 取消, 更改后的电话、传真号码为: 社长、主编室: 0531-85878278; 编辑部: 0531-85878057; 广告出版发行部: 0531-85878223; 网络光盘部: 0531-85878224 传真: 0531-85947355, 85878224